



**HAL**  
open science

# Ionisation et défaut Compton : étude de structures moléculaires

Myriam Roeth

► **To cite this version:**

Myriam Roeth. Ionisation et défaut Compton : étude de structures moléculaires. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1995. Français. NNT : 1995METZ002S . tel-01776869

**HAL Id: tel-01776869**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776869v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

1821665

**UNIVERSITE DE METZ**  
INSTITUT DE PHYSIQUE - ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Génie Physique et Mécanique

présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ**

par

**Myriam ROETH**

**Sujet : Ionisation et défaut Compton : étude de structures moléculaires**

Soutenue le 20 Janvier 1995 devant la commission d'examen :

<b>Professeur J. HANSEN</b>	<b>Université de METZ</b>
<b>Professeur J. HUGEL</b>	<b>Université de METZ</b>
<b>Professeur C. LECOMTE</b>	<b>Université de NANCY I (rapporteur)</b>
<b>Professeur G. LOUPIAS</b>	<b>Université de PARIS VI (rapporteur)</b>
<b>Professeur C. TAVARD</b>	<b>Université de METZ (Directeur de thèse)</b>
<b>Docteur F. GASSER</b>	<b>Université de METZ (Directeur de thèse)</b>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1995/125
Cote	S/M <sub>3</sub> 95/2
LOC	Magasin

# Remerciements

*Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physique Moléculaire et des collisions de l'université de Metz sous la direction commune du Docteur F. Gasser et du Professeur C. Tavad. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde reconnaissance pour m'avoir guidée tout au long de cette étude.*

*Mes remerciements vont également à Madame G. Loupias, Professeur à l'université de Paris VI et à Monsieur C. Lecomte, Professeur à l'université de Nancy I pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et d'en être les rapporteurs.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur J. Hanssen et Monsieur le Professeur J. Hugel d'avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.*

*Je ne saurais oublier Mademoiselle D. Fristot et Monsieur E. Cappelaere pour le soutien amical qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail.*

*Je formule également mes remerciements à Monsieur P. Senot pour l'assistance technique qu'il m'a apporté durant mon travail de thèse et à Monsieur P. Sierputowicz qui a assuré avec beaucoup de soins et d'efficacité une partie de la frappe de ce mémoire.*

*A mes amis de l'institut de Physique et de Chimie et plus particulièrement à L. Lang (pour ces tuyaux en informatique), j'exprime ma sincère et amicale gratitude pour le soutien cordial qu'ils m'ont apporté.*

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>I Introduction</b>	<b>1</b>
<b>II Théorie générale des collisions</b>	<b>3</b>
II.1 Description d'un processus de collision . . . . .	3
II.1.1 Phase de préparation . . . . .	4
II.1.2 Phase d'interaction . . . . .	6
II.1.3 Phase finale . . . . .	7
II.2 Probabilité de transition . . . . .	9
II.3 Section efficace de diffusion . . . . .	12
II.4 Effets de l'antisymétrisation des fonctions d'onde . . . . .	13
II.5 Approximation de Born . . . . .	14
II.6 Application au cas des cibles moléculaires . . . . .	15
II.7 Force d'oscillateur généralisée . . . . .	18
II.8 Règles de somme . . . . .	19
II.9 Diffusion des rayons X par des atomes ou des molécules . . . . .	20
<b>IIIDiffusion Compton par impact d'électrons</b>	<b>23</b>
III.1 Aspects historiques de la diffusion Compton . . . . .	23
III.1.1 Effet Compton et approximation de l'impulsion . . . . .	23
III.1.2 Existence d'un défaut Compton . . . . .	28
III.2 Approximation de l'impulsion . . . . .	30
III.3 Défaut Compton . . . . .	33

<b>IV Développement d'un formalisme moléculaire</b>	<b>39</b>
IV.1 Rappels concernant l'atome d'hydrogène . . . . .	40
IV.2 Fonctions d'onde utilisées pour décrire la molécule d'hydrogène . . . . .	41
IV.3 Grandeurs directionnelles, grandeurs isotropes . . . . .	44
IV.4 Profils impulsionnels . . . . .	47
IV.5 Défaut Compton de l'hydrogène moléculaire . . . . .	50
IV.5.1 Expression du défaut . . . . .	50
IV.5.2 Méthodologie du calcul des intégrales multicentriques intervenant dans l'expression du défaut . . . . .	52
IV.5.3 Calcul du défaut Compton directionnel . . . . .	55
IV.5.4 Interaction biélectronique . . . . .	64
<b>V Discussions</b>	<b>67</b>
V.1 Comparaison des différentes fonctions d'onde . . . . .	67
V.2 Etude des différents termes constituant le défaut Compton de l'hydrogène moléculaire . . . . .	72
V.3 Etude de l'anisotropie du défaut et du profil Compton de l'hydrogène moléculaire . . . . .	76
V.4 Effet d'une liaison chimique sur le défaut et sur le profil Compton de l'hydrogène moléculaire . . . . .	81
V.5 Confrontation théorie-expérience . . . . .	87
<b>VI Conclusion</b>	<b>94</b>
<b>A Relation entre les matrices S et T</b>	<b>96</b>
<b>B Développement de l'opérateur de Born : <math>e^{it(X+C\mu)}</math></b>	<b>99</b>
<b>C Formulation des différents termes <math>\Delta V_{CD}^E</math></b>	<b>101</b>
C.1 Cas où la molécule est orientée parallèlement à la direction du transfert d'impulsion . . . . .	102
C.1.1 Termes $\Delta V_{BB'}^A$ , et $\Delta V_{AA'}^B$ . . . . .	102
C.1.2 Termes $\Delta V_{AB'}^A$ , et $\Delta V_{AB}^B$ . . . . .	103

C.1.3	Termes $\Delta V_{BA'}^A$ et $\Delta V_{BA'}^B$ . . . . .	104
C.2	Cas où la molécule est orientée perpendiculairement à la direction de transfert d'impulsion . . . . .	105
C.2.1	Terme $\Delta V_{BB'}^A$ . . . . .	105
C.2.2	Termes $\Delta V_{AB'}^A$ et $\Delta V_{BA'}^A$ . . . . .	106

## Introduction

La distribution des vitesses des électrons dans une cible peut être atteinte par une étude de la diffusion inélastique d'électrons ou de rayonnement X ou  $\gamma$ . Ces techniques s'appliquent aussi bien aux systèmes en phase gazeuse (atomes et molécules isolées) qu'aux liquides et aux solides. Lorsque les conditions de l'approximation de Born sont remplies, la théorie quantique permet d'interpréter ces expériences à l'aide d'un formalisme commun. Dans ce travail, nous expliciterons plus particulièrement les caractéristiques du processus de diffusion inélastique d'électrons, qui nous ont servi de support à une comparaison théorie-expérience.

Les mesures de sections efficaces doublement différentielles de diffusion (en angles et en pertes d'énergie) dans les conditions qui conduisent à l'ionisation de la cible s'interprètent, soit en termes de régime dipolaire de choc, à faibles angles de diffusion, soit dans le cadre d'un formalisme de type Compton, à plus grands angles. Dans cette seconde situation, les spectres Compton associés à la distribution des vitesses des électrons de la cible présentent un intérêt fondamental pour la connaissance des structures électroniques des cibles, pour l'interprétation des effets de la liaison chimique dans les molécules et les solides ou encore pour l'étude des électrons de conduction dans les métaux et les alliages.

Pour des énergies incidentes comprises entre 1 et 50 keV, les spectres expérimentaux

sont généralement analysés en termes de choc binaire et à l'aide de l'approximation de l'impulsion. Cette approximation consiste à admettre que l'énergie transférée à l'un des électrons de la cible, au cours de la diffusion, est beaucoup plus grande que son énergie de liaison dans la cible, si bien que cette dernière joue un rôle secondaire.

Il existe cependant des différences entre les spectres expérimentaux et les calculs impulsionnels. Ces différences appelées défauts Compton, se manifestent en premier lieu par la présence d'une asymétrie dans le spectre expérimental et donc par un déplacement de la position du maximum du spectre par rapport aux prédictions du modèle impulsionnel. Ce déplacement, qui représente quelques eV dans le spectre d'énergie des éléments légers, peut correspondre à quelques keV pour l'ionisation d'une couche K d'un élément lourd.

Afin de tenir compte de ces effets et en donner une interprétation physique, une théorie a été développée ; son efficacité a été vérifiée dans le cas de cibles hydrogéoïdes. Dans le cas de l'hélium, cette théorie permet de reproduire de façon très satisfaisante les mesures expérimentales du défaut.

L'objectif de ce présent travail est d'étendre ce modèle à la description des expériences de diffusion Compton par des cibles moléculaires.

La première partie de ce travail développe les éléments de la théorie générale des collisions. Dans la seconde partie, le profil Compton généralisé est défini et la méthodologie permettant d'obtenir une série de termes correctifs à l'approximation de l'impulsion y est décrite. Dans la troisième partie, le calcul du premier terme correctif est entrepris dans le cas de l'hydrogène moléculaire. Ce terme résulte des interactions électrostatiques post-collisionnelles entre l'ion restant et l'électron éjecté. Il dépend donc de l'orientation que possède la molécule par rapport à la direction du transfert d'impulsion. Deux situations extrêmes seront plus particulièrement étudiées. Elles correspondent au cas où la molécule est orientée parallèlement ou bien perpendiculairement au transfert d'impulsion. La dernière partie est consacrée à l'interprétation des résultats. Une étude de l'importance du défaut sur l'anisotropie des profils ainsi qu'une étude des effets de la liaison chimique sur le défaut Compton y sont également proposées.

---

---

# Théorie générale des collisions

## II.1 Description d'un processus de collision

Dans cette partie seront examinés les aspects théoriques [1, 2] d'une collision ne faisant intervenir que deux corps (par exemple un électron ou un proton et une molécule). Ces deux corps seront supposés initialement isolés et dans des états quantiques déterminés. Ils sont alors mis en présence l'un de l'autre et évoluent vers des états quantiques finaux différents des états initiaux. Les principes généraux relatifs à ce type d'interaction pourraient se transposer à la description de l'interaction photon-électron [3]. L'évolution au cours du temps du système formé d'un électron incident et d'une molécule cible, est décrite par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\psi(\vec{r}, t)) = H(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.1})$$

où  $\psi$  représente la fonction d'onde du système,  $H$  le hamiltonien du système et  $\vec{r}$  l'ensemble des positions des particules qui le composent.

Cette évolution peut être décomposée en trois phases distinctes :

- Une phase de préparation entre  $-\infty$  et  $-t_0$ .  
Les deux corps étant séparés et n'interagissant pas, le hamiltonien du système,

$$H(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}), \quad (\text{II.2})$$

décrit les comportements individuels du projectile et de la cible, supposés connus.

- Une phase d'interaction entre  $-t_0$  et  $t_0$ .

Il s'établit une interaction entre les deux corps qui peut être modélisée par un potentiel  $V(r, t)$ . Le hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}) + V(r, t). \quad (\text{II.3})$$

- Une phase finale entre  $t_0$  et  $+\infty$ .

Les produits issus de la collision (c'est à dire l'électron diffusé, la cible et l'électron éjecté s'il y a ionisation) n'interagissent plus et sont finalement analysés par les détecteurs. Le hamiltonien du système se réduit à nouveau à un hamiltonien  $H'_0$  sans interaction entre particules finales.

$$H(\vec{r}, t) = H'_0(\vec{r}). \quad (\text{II.4})$$

Le choix de l'origine des temps, correspond à l'instant du recouvrement maximal des deux paquets d'ondes associés à chacun des deux corps, les instants  $-t_0$  et  $t_0$  correspondent à un recouvrement nul.

### II.1.1 Phase de préparation

Pour cette phase, les deux corps, projectile et cible sont très éloignés et supposés indépendants. Le hamiltonien du système se décompose alors en :

$$H_0 = H_c + H_p \quad (\text{II.5})$$

où  $H_c$  et  $H_p$  sont respectivement le hamiltonien de la cible et du projectile. L'équation aux valeurs propres, associée à cet hamiltonien est :

$$H_0 \chi_i = E_i \chi_i \quad (\text{II.6})$$

où  $\chi_i$  est la fonction d'onde du système, qui peut être représentée par le produit des fonctions d'onde de chacun des corps :

$$\chi_i = \chi_p \chi_c \quad (\text{II.7})$$

$\chi_p$  et  $\chi_c$  obéissent aux équations aux valeurs propres suivantes :

$$H_p \chi_p = E_p \chi_p \quad (\text{II.8})$$

$$H_c \chi_c = E_c \chi_c \quad (\text{II.9})$$

Le mouvement des deux corps étant décomposé, en faisant intervenir les caractéristiques de leurs centres de masses respectifs, il est possible de poser :

$$\chi_p = \frac{e^{i\vec{q}_p \cdot \vec{r}_p}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} g_p \quad (\text{II.10})$$

$$\chi_c = \frac{e^{i\vec{q}_c \cdot \vec{r}_c}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} g_c \quad (\text{II.11})$$

où  $\frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}$  représente l'état propre du centre de masse du corps considéré,  $g_p$  et  $g_c$  décrivent les états internes de la particule incidente et de la cible.

La superposition de tous les états solutions de l'équation (II.6) reste aussi un état propre du système, on peut donc écrire la solution sous la forme d'un paquet d'ondes, que l'on note  $X_i$  et défini par :

$$X_i = \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) \chi_i \quad (\text{II.12})$$

où  $A$  est le poids des états propres  $\chi_i$ .

L'évolution de ce système au cours de la première phase est décrite par la fonction d'onde  $\psi_0(\vec{r}, t)$ ,

$$\psi_0(\vec{r}, t) = e^{\frac{-iH_0 t}{\hbar}} X_i, \quad (\text{II.13})$$

solution de l'équation de Schrödinger (II.1) dépendant du temps, dont les  $X_i$  forment les états stationnaires.

### II.1.2 Phase d'interaction

Le potentiel  $V(\vec{r}, t)$  étant maintenant établi, le hamiltonien du système prend en compte cette interaction et s'écrit :

$$H = H_0 + V . \quad (\text{II.14})$$

La fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$ , caractérisant l'évolution du système au cours de cette phase, solution de l'équation (II.1) est :

$$\psi(\vec{r}, t) = C e^{\frac{-iHt}{\hbar}} . \quad (\text{II.15})$$

La constante d'intégration  $C$  est déterminée grâce aux conditions de continuité en  $t = -t_0$ , ce qui permet d'écrire  $\psi(\vec{r}, t)$  ainsi :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{\frac{-iH(t+t_0)}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t_0}{\hbar}} X_i \quad (\text{II.16})$$

$$= e^{\frac{-iHt}{\hbar}} \Gamma \quad (\text{II.17})$$

Une formulation de  $\Gamma$  est obtenue en introduisant l'opérateur d'évolution :

$$U(t, t') = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{-iHt}{\hbar}} e^{\frac{iHt'}{\hbar}} e^{\frac{-iH_0 t'}{\hbar}} . \quad (\text{II.18})$$

qui vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t'} U(t, t') = \frac{i}{\hbar} V(t) U(t, t') . \quad (\text{II.19})$$

$\Gamma$  a alors pour expression :

$$\Gamma = U(0, -t_0) X_i . \quad (\text{II.20})$$

En tenant compte de la condition  $U(t, t) = 1$ , l'intégration de l'équation (II.19), nous donne :

$$U(t, -t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-t_0}^t dt' U(t, t') V(t') \quad (\text{II.21})$$

avec

$$V(t') = e^{\frac{iH_0 t'}{\hbar}} V e^{\frac{-iH_0 t'}{\hbar}} \quad (\text{II.22})$$

$\Gamma$  peut être réécrit sous la forme :

$$\Gamma = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-t_0}^0 dt' U(0, t') V(t')\right) X_i \quad (\text{II.23})$$

soit

$$\Gamma = X_i - \frac{i}{\hbar} \int_{-t_0}^0 dt' e^{\frac{it'(H-E_i)}{\hbar}} V X_i \quad (\text{II.24})$$

Or  $\Gamma$  n'est pas défini lorsque  $t_0$  tend vers  $-\infty$ , c'est pourquoi on introduit un terme d'amortissement  $e^{-\eta t}$  suivant la méthode de Gell-Mann et Goldberger [4] (équivalent à la mise en oeuvre de paquets d'onde décrivant le système dans la voie d'entrée ou de sortie). Finalement  $\Gamma$  s'écrit :

$$\Gamma = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Gamma(i\eta) \quad (\text{II.25})$$

avec

$$\Gamma(i\eta) = X_i - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\frac{it'(H-E_i-i\eta)}{\hbar}} V X_i \quad (\text{II.26})$$

soit après intégration sur la variable  $t'$  :

$$\Gamma(i\eta) = X_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V X_i \quad (\text{II.27})$$

L'opérateur

$$G = \frac{1}{E_i + i\eta - H} \quad (\text{II.28})$$

représente la fonction de Green associée à  $H$ .

### II.1.3 Phase finale

La troisième phase de la collision peut nécessiter l'introduction d'un nouveau hamiltonien  $H'_0$  décrivant individuellement les produits issus de la collision. Le hamiltonien total est alors supposé se séparer en

$$H = H'_0 + V', \quad (\text{II.29})$$

avec de nouveaux états propres  $\chi_f$  tels que :

$$H'_0 \chi_f = E_f \chi_f \quad (\text{II.30})$$

Cette situation se produit notamment dans le cas où projectile <sup>ou</sup> et cible peuvent échanger des particules.

Par analogie avec (II.13), la fonction d'onde  $\psi'_0(\vec{r}, t)$  décrivant l'évolution du système au cours de cette phase est :

$$\psi'_0(\vec{r}, t) = e^{-\frac{iH'_0 t}{\hbar}} \chi_f. \quad (\text{II.31})$$

Le hamiltonien  $H'_0$  et le potentiel  $V'$  peuvent être introduits dans les expressions illustrant la phase d'interaction par l'intermédiaire de l'identité :

$$\frac{1}{E_i + i\eta - H} = \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} \left( 1 + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H} \right) \quad (\text{II.32})$$

L'expression (II.27) de  $\Gamma$  devient :

$$\Gamma(i\eta) = X_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} \left( V + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \right) X_i \quad (\text{II.33})$$

$$= X_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} T X_i \quad (\text{II.34})$$

Cette dernière expression permet de définir la matrice de transition (ou matrice de diffusion)  $T$  :

$$T = V + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \quad (\text{II.35})$$

La matrice d'Heisenberg  $S$  définie par

$$S = U'(t, 0)U(0, -t_0) \quad (\text{II.36})$$

où

$$U'(t, 0) = e^{\frac{iH'_0 t}{\hbar}} e^{-\frac{iH t}{\hbar}} \quad (\text{II.37})$$

permet d'introduire dans l'expression de la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$  (II.17) caractérisant la phase d'interaction, le hamiltonien  $H'_0$  et les états initiaux  $X_i$  :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{iH'_0 t}{\hbar}} S X_i \quad (\text{II.38})$$

Les matrices S et T permettent ainsi de coupler les états initiaux et finaux du système et d'accéder aux probabilités de transition et donc à la section efficace. De nombreuses relations existent entre S et T dont :

$$\langle \chi_f | S | \chi_i \rangle = \delta_{if} - 2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle \quad \text{Voir Appendice A.} \quad (\text{II.39})$$

## II.2 Probabilité de transition

La méthodologie utilisée [3, 5] est spécifique à l'interaction avec une particule chargée. Une description sensiblement différente, bien que conduisant à des concepts communs s'applique à la diffusion de photons [6].

Dans ce qui suit, toutes les expressions seront données en unités atomiques de Hartree pour lesquelles  $\hbar = 1$ , la charge de l'électron  $e = 1$ , sa masse au repos  $m_0 = 1$ , le rayon de Bohr  $a = 1$  et l'unité d'énergie  $\frac{e^2}{a} = 2Rydberg$ . Pour les sections efficaces de diffusion, une conversion éventuelle dans le système MKSA peut s'effectuer, en fin de calcul, au niveau du facteur multiplicatif de Rutherford ou de Mott pour des chocs électrons-molécules ou au niveau du facteur de Thomson dans le cas de rayons X.

La probabilité de transition vers un état final  $\chi_f$  s'écrit en utilisant la matrice S d'Heisenberg :

$$P_{i \rightarrow f} = | \langle \chi_f | S | \chi_i \rangle |^2 . \quad (\text{II.40})$$

La relation (II.39) conduit à une formulation de la probabilité de transition faisant apparaître la conservation de l'énergie totale du système :

$$P_{i \rightarrow f} = | 2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle |^2 . \quad (\text{II.41})$$

Afin de simplifier la description du choc, l'étude peut être poursuivie dans le référentiel du centre de masses des deux particules, défini par les relations suivantes :

$$\mu = \frac{m_p m_c}{m_p + m_c} \text{ est la masse réduite du système.} \quad (\text{II.42})$$

$m_p$  et  $m_c$  sont respectivement les masses de la particule incidente et de la cible. La masse de l'électron est toujours très inférieure à la masse de la cible (qu'elle soit atomique ou moléculaire). Aussi la masse réduite du système correspond à la masse de l'électron :

$$\mu = m_p = 1.u.a . \quad (II.43)$$

•

$$\vec{R} = \frac{m_p \vec{r}_p + m_c \vec{r}_c}{m_p + m_c} \text{ est la position du centre de masses du système.} \quad (II.44)$$

$\vec{r}_p$  et  $\vec{r}_c$  sont respectivement les positions des centres de masses de la particule incidente et de la cible dans le repère lié au laboratoire.

•

$$\vec{r}_0 = \vec{r}_p - \vec{r}_c \text{ est la position relative de l'électron incident par rapport à la cible.} \quad (II.45)$$

•

$$\vec{P}_i = m_p \vec{v}_p + m_c \vec{v}_c \text{ est l'impulsion initiale totale du système.} \quad (II.46)$$

$\vec{v}_p$  et  $\vec{v}_c$  sont respectivement les vitesses des centres de masse de la particule incidente et de la cible dans le repère lié au laboratoire.

•

$$\vec{k}_i = \mu (\vec{v}_p - \vec{v}_c) \text{ est l'impulsion initiale relative de l'électron incident.} \quad (II.47)$$

Dans ce référentiel, il est possible de séparer le mouvement du centre de gravité et ainsi de faire apparaître les caractéristiques du mouvement relatif.

• L'état initial  $\chi_i$ , défini par les expressions (II.7) et (II.11) s'écrit alors :

$$\chi_i = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{P}_i \cdot \vec{R} + \vec{k}_i \cdot \vec{r}_0)} g_p g_c \quad (II.48)$$


---

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{P}_i \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0} \varphi_i \quad (\text{II.49})$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{P}_i \cdot \vec{R}} \psi_i \quad (\text{II.50})$$

où  $\psi_i$  est un état qui ne dépend pas de  $\vec{R}$ . Les états propres finaux  $\chi_f$  s'écriront de manière analogue.

- Le hamiltonien H caractérisant la phase d'interaction devient :

$$H = -\frac{\vec{\nabla}_R^2}{2M} + H' \quad (\text{II.51})$$

$$= -\frac{\vec{\nabla}_R^2}{2M} - \frac{\vec{\nabla}_0^2}{2\mu} + K + V \quad (\text{II.52})$$

où  $M = m_p + m_c$  est la masse totale du système et  $H'$  est le hamiltonien décrivant les états internes des deux corps.  $E'_i$  et  $E'_f$  représentent respectivement les énergies propres associées à cet hamiltonien.

$$H' \psi_i = E'_i \psi_i \quad (\text{II.53})$$

$$H' \psi_f = E'_f \psi_f \quad (\text{II.54})$$

$$(\text{II.55})$$

Ces transformations permettent d'intégrer sur  $\vec{R}$ , les éléments de la matrice T :

$$\langle \chi_f | T | \chi_i \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{R} e^{i\vec{R} \cdot (\vec{P}_i - \vec{P}_f)} \langle \psi_f | V + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H' + \frac{P^2}{2M}} V | \psi_i \rangle \quad (\text{II.56})$$

$$= \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) T_{if} \quad (\text{II.57})$$

Cette dernière relation montre explicitement que les seules transitions possibles sont celles qui conservent l'impulsion totale du système.

La probabilité de transition s'écrit alors en fonction du flux  $F$  de particules incidentes [3] :

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} F \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |T_{if}|^2 . \quad (\text{II.58})$$

### II.3 Section efficace de diffusion

Il est d'usage de présenter les mesures expérimentales de probabilité de transition sous la forme d'une section efficace de diffusion dont la définition suit :

Si  $F$  est un flux monoénergétique et homogène de particules incidentes qui entre en collision avec une cible gazeuse composée de  $N_C$  particules identiques, si  $N_D$  le nombre de particules diffusées par unité de temps, et si la pression du gaz est suffisamment faible pour qu'il n'y ait qu'un seul choc par particule, la section efficace de diffusion est alors définie par :

$$\sigma = \frac{N_d}{N_c F} . \quad (\text{II.59})$$

Elle est reliée à la probabilité de transition  $P_{i \rightarrow f}$  par la relation [1, 2] :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{P_{i \rightarrow f}}{F} , \quad (\text{II.60})$$

La relation (II.58) permet d'exprimer la section efficace en fonction de l'élément de matrice  $T_{if}$  :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |T_{if}|^2 \quad (\text{II.61})$$

En tenant compte de la dégénérescence en orientation [1] de la particule diffusée, la section efficace de diffusion devient :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_f \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |T_{if}|^2 \quad (\text{II.62})$$

où  $\vec{k}_f$  est l'impulsion de l'électron diffusé.

La section efficace totale est obtenue en sommant toutes les transitions possibles qui conservent l'énergie totale :

$$\sigma_T = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \left[ \sum_f \int \right] \int d\vec{k}_f \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |T_{if}|^2 \quad (\text{II.63})$$

Le symbole  $\left[ \sum_f \int \right]$  signifie une somme étendue à tout le spectre des états discrets et continus de la cible.

De l'expression (II.62) découle la notion de section efficace différentielle.

Sachant que  $dk_f = k_f^2 dk_f d\Omega_f$ , on peut définir :

- la section efficace simplement différentielle :

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega_f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \left[ \sum_f \int \right] \int dk_f k_f^2 \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |T_{if}|^2 . \quad (\text{II.64})$$

Elle décrit la distribution angulaire de l'électron diffusé.

- La section efficace doublement différentielle associée à la perte d'énergie :

$$\frac{d^2\sigma_T}{d\Omega_f d\left(\frac{k_f^2}{2}\right)} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \left[ \sum_f \int \right] k_f \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |T_{if}|^2 . \quad (\text{II.65})$$

Elle représente la distribution en énergie et en angle de l'électron diffusé.

Les effets relativistes qui se manifestent aux vitesses élevées des électrons incidents ( $\frac{1}{2}mv^2 \geq 50\text{keV}$ ) seront négligés ou pris en compte au niveau de la confrontation théorie-expérience [3].

## II.4 Effets de l'antisymétrisation des fonctions d'onde

Un problème spécifique à la diffusion des électrons est dû à l'indiscernabilité des électrons incidents et l'électrons cibles. Aussi il faut tenir compte des échanges possibles entre l'électron incident et ceux de la cible [2]. L'antisymétrisation des états propres  $\chi_i$  et  $\chi_f$  conduit alors à une matrice de transition dont les éléments s'écrivent :

$$T_{if} = \langle \psi_f | T | \psi_i \rangle - N \langle Q_{01} \psi_f | T | \psi_i \rangle = T_{if}^{direct} - N T_{if}^{échange} \quad (II.66)$$

où  $Q_{01}$  représente l'opérateur permutation de l'électron incident et du premier électron de la cible.

La section efficace de diffusion,

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_f \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) | T_{if}^{direct} - N T_{if}^{échange} |^2, \quad (II.67)$$

se décompose en un terme de diffusion direct, un terme de diffusion avec échange et un terme croisé qui provient de l'interférence entre la diffusion directe et la diffusion avec échange.

Aux petits angles de diffusion et aux grandes vitesses de l'électron incident, le terme d'échange est négligeable [7]. Dans un but de simplification, nous supposons ces conditions dorénavant remplies et nous limiterons notre étude à la section efficace de diffusion directe :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_f \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) | T_{if}^{direct} |^2. \quad (II.68)$$

## II.5 Approximation de Born

La matrice  $T$  définie par l'équation (II.35) peut être développée en série de puissances de  $V$ . En effet la matrice  $T$  s'écrit à l'aide de la fonction de Green,

$$G = \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0}, \quad (II.69)$$

$$T = V + V G T. \quad (II.70)$$

Par itérations successives, on obtient alors :

$$T = V + V G V + V G V G V + \dots + V [G V]^n + \dots \quad (II.71)$$

Dans les conditions de l'approximation de Born [8], l'énergie de la particule incidente est grande devant l'énergie de liaison des électrons de la cible. Le développement (II.71)

converge alors rapidement et peut se réduire à la prise en compte du premier terme. Dans ces conditions, la section efficace s'écrit finalement :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_f \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f) |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 . \quad (\text{II.72})$$

## II.6 Application au cas des cibles moléculaires

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [9], il est en outre possible de dissocier dans la cible le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet le mouvement des électrons est généralement beaucoup plus rapide que celui des noyaux et met en oeuvre des énergies (cinétique et potentielle) plus importantes que celles impliquées dans les vibrations interatomiques.

Les conditions expérimentales d'étude des mécanismes ionisants ne permettent pas la résolution des niveaux d'énergie vibrationnels. Dans ces conditions, seul le mouvement des électrons sera pris en compte, les noyaux étant supposés fixes.

Le potentiel d'interaction  $V$  entre un électron et une cible moléculaire s'écrit :

$$V = \sum_i \frac{-Z_i}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} + \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_\mu|} \quad (\text{II.73})$$

où  $Z_i$  est la charge du  $i^{\text{ème}}$  noyau de la cible.  $\vec{r}_0$ ,  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_\mu$  représentent respectivement les positions de l'électron incident, du  $i^{\text{ème}}$  noyau et du  $\mu^{\text{ème}}$  électron de la cible.

L'élément de matrice  $\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$  peut alors être évalué, d'après (I.48) et (II.50) :

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle = \frac{-1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}_0 e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_0} \langle \varphi_f | \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_\mu|} | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.74})$$

Il est commode de définir le transfert d'impulsion  $\vec{k}$  au cours du choc par :

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f . \quad (\text{II.75})$$

Après utilisation de la transformation de Bethe [10],

$$\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}_0 \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} = \frac{1}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} , \quad (\text{II.76})$$

et intégration sur les coordonnées de l'électron incident,  $\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$  s'écrit :

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle = \frac{-1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{k^2} \langle \varphi_f | \sum_i Z_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} - \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle. \quad (\text{II.77})$$

Dans le cadre de l'approximation de Born, la section efficace différentielle (II.64) devient :

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega_f} = \frac{4}{k^4} \left[ \sum_f \int \right] \int dk_f \frac{k_f^2}{k_i} \left| \langle \varphi_f | \sum_i Z_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} - \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{k_f^2}{2} - \frac{k_i^2}{2} + E'_f - E'_i\right) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_f). \quad (\text{II.78})$$

Le terme  $\frac{4}{k^4}$  est la section efficace de Rutherford pour la diffusion d'un électron par un électron libre initialement au repos.

La prise en compte des effets vibrationnels et rotationnels s'opérerait par une moyenne de  $\left| \langle \varphi_f | \sum_i Z_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} - \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \right|^2$  sur les positions  $\vec{r}_i$  des noyaux.

La section efficace doublement différentielle (II.65) donne la répartition spectrale en énergie, celle-ci est caractérisée par un pic élastique ( $k_f = k_i$ ) et par des composantes inélastiques ( $k_f \neq k_i$ ) qui nous intéressent plus particulièrement dans cet exposé.

Du fait de l'orthogonalité des fonctions d'ondes électroniques  $|\varphi_i\rangle$  et  $|\varphi_f\rangle$ , le terme nucléaire  $\sum_i Z_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$  ne contribue qu'à la composante élastique. Aussi la section efficace doublement différentielle de diffusion inélastique s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma_{\text{Inélastique}}}{d\Omega_f d\left(\frac{k_f^2}{2}\right)} = \frac{4}{k^4} \frac{k_f}{k_i} \left[ \sum_f \int \right] \left| \langle \varphi_f | \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{k_f^2}{2} - \frac{k_i^2}{2} + E'_f - E'_i\right). \quad (\text{II.79})$$

La relation de fermeture  $\left[ \sum_f \int \right] |\varphi_f\rangle \langle \varphi_f| = 1$  conduit à une formulation équivalente de (II.79),

$$\frac{d^2\sigma_{\text{Inélastique}}}{d\Omega_f d\left(\frac{k_f^2}{2}\right)} = \frac{4}{k^4} \frac{k_f}{k_i} \langle \varphi_i | \sum_{\nu=1}^N e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_\nu} \delta\left(\frac{k_f^2}{2} - \frac{k_i^2}{2} + E'_f - E'_i\right) \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle, \quad (\text{II.80})$$

qui présente l'intérêt de ne faire intervenir que l'état initial de la cible.

En utilisant le couple de variables indépendantes :  $\frac{k^2}{2}$  et  $\Delta E = \frac{k_i^2}{2} - \frac{k_f^2}{2}$  perte d'énergie de la particule incidente, la section efficace doublement différentielle s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\Delta E} = \frac{8\pi}{k_i^2 k^4} \langle \varphi_i | \sum_{\nu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\nu} \delta(K - E'_i - \Delta E) \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.81})$$

L'élément de matrice :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \langle \varphi_i | \sum_{\nu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\nu} \delta(K - E'_i - \Delta E) \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.82})$$

reflète la structure interne de la cible. Il est appelé facteur de diffusion inélastique.

En phase liquide ou gazeuse, les particules cibles ont une orientation aléatoire autour de la direction de  $\vec{k}$ . La section efficace doublement différentielle (II.79) ne dépend alors que du module de  $\vec{k}$  ce qui équivaut à remplacer l'élément de matrice au carré  $|\langle \varphi_f | \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle|^2$  par sa moyenne sur la direction de  $\vec{k}$ . La section efficace doublement différentielle est fonction des  $\varepsilon_f(k)$  :

$$\varepsilon_f(k) = \left[ \left| \langle \varphi_f | \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \right|^2 \right]_{\text{Moyenne sur } \Omega_k} \quad (\text{II.83})$$

A la place des variables indépendantes  $\theta$  et  $\frac{k_f^2}{2}$ , accessibles à l'expérience, on peut choisir le couple de variables,  $\frac{k^2}{2}$  et  $\frac{k_f^2}{2}$ , mieux adaptés à une formulation théorique des processus de diffusion.

Avec :

$$2\pi \sin \theta d\theta = \frac{2\pi}{k_i k_f} d\left(\frac{k^2}{2}\right), \quad (\text{II.84})$$

la section efficace doublement différentielle s'écrit finalement :

$$\frac{d^2\sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\left(\frac{k_f^2}{2}\right)} = \frac{8\pi}{k_i^2 k^4} \left[ \sum_f \int \right] \varepsilon_f(k) \delta\left(\frac{k_f^2}{2} - \frac{k_i^2}{2} + E'_f - E'_i\right). \quad (\text{II.85})$$

## II.7 Force d'oscillateur généralisée

L'élément  $\varepsilon_f(k)$  (II.83) est aussi proportionnel à la force d'oscillateur généralisée (F.O.G.) introduite par Bethe [10] et définie par :

$$f_{if}(k) = \frac{2\Delta E_f}{k^2} \varepsilon_f(k) \quad (\text{II.86})$$

La force d'oscillateur généralisée caractérise une transition inélastique subie par la cible étudiée. Elle est une généralisation de la force d'oscillateur optique  $f$  qui est proportionnelle à la section efficace d'absorption par l'atome d'un photon d'énergie  $\Delta E_f$ . En développant en série l'exponentielle de (II.83), on peut montrer [11] que :

$$\lim_{k \rightarrow 0} f(k) = f, \quad (\text{II.87})$$

Cette équation relie directement l'étude des collisions inélastiques d'électrons rapides et la photoabsorption.

Dans le cas de l'ionisation, la perte d'énergie  $\Delta E = \frac{k_i^2}{2} - \frac{k_f^2}{2}$  n'est plus une variable quantifiée, mais peut prendre continuellement toutes les valeurs supérieures au premier seuil d'ionisation. Il convient alors d'introduire la densité de force d'oscillateur généralisée par unité de perte d'énergie :

$$\frac{df(k, \Delta E)}{d\Delta E} = \left[ \sum_{f \neq i} \int \right] \frac{2\Delta E_f}{k^2} \varepsilon_f(k) \delta(\Delta E_f - \Delta E). \quad (\text{II.88})$$

La somme est étendue à tous les états excités du spectre discret et continu, le pic élastique étant exclu ( $\Delta E = 0$ ).

Une combinaison des équations (II.85) et (II.88), permet d'obtenir l'expression suivante de la section efficace doublement différentielle :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\Delta E} = \frac{4\pi}{k_i^2} \frac{1}{k^2 \Delta E} \frac{df(k, \Delta E)}{d\Delta E}. \quad (\text{II.89})$$

Cette dernière expression définit expérimentalement la force d'oscillateur généralisée.

Inokuti et Platzmann [12] ont montré que la représentation de la force d'oscillateur généralisée  $\frac{df(k, \Delta E)}{d\Delta E}$  en fonction de  $\Delta E$  et de  $\frac{k^2}{2}$  définit une surface, appelée surface

de Bethe, contenant toutes les informations nécessaires associées au comportement de la cible sous l'impact d'un électron.

## II.8 Règles de somme

Les règles de somme sont les moments d'ordre  $n$  en énergie de la distribution représentant la force d'oscillateur généralisée :

$$S(n, k) = \left[ \sum_{f \neq i} \int \right] (\Delta E_f)^n f(k) \quad (\text{II.90})$$

où la sommation est étendue à tous les états excités du spectre discontinu et l'intégration relative aux états du continuum. Elles sont calculées dans le cadre de l'approximation de Born en négligeant les effets d'échange entre l'électron incident et ceux de la cible.

Certains moments ont des valeurs remarquables et sont liés à des propriétés physiques de la cible.

- Le moment d'ordre 0 conduit au résultat général :

$$S(0, k) = \left[ \sum_{f \neq i} \int \right] f(k) = N \quad (\text{II.91})$$

où  $N$  est le nombre d'électrons de la cible.

Il constitue la règle de somme de Bethe [10], dont Bohr [13] avait soupçonné l'existence dès 1913, se basant sur des arguments classiques : dans une collision rapide impliquant un système classique à  $N$  particules, l'énergie absorbée par le système est la même que celle absorbée par  $N$  particules libres. Bohr a alors supposé que ceci devait rester vrai comme moyenne statistique dans un système quantique. Ce qui s'écrit dans nos notations :

$$\left[ \sum_{f \neq i} \int \right] \Delta E_f \varepsilon_f(k) = N \frac{k^2}{2}, \quad (\text{II.92})$$

cette équation est identique à la relation (II.91).

La règle de somme de Bethe n'est que la généralisation de celle de Thomas, Kuhn et Reiche qui correspond à la limite  $k \rightarrow 0$ . Elle présente un grand intérêt pour les expérimentateurs car elle permet de placer sur une échelle absolue l'ensemble des spectres expérimentaux mesurés à transfert d'impulsion  $k$  fixé.

- Le moment d'ordre -1 est proportionnel à la section efficace différentielle de diffusion inélastique :

$$S(-1, k) = \frac{2}{k^2} \left[ \sum_{f \neq i} \int \right] \varepsilon_f(k) \quad (\text{II.93})$$

$$= \frac{k_i^2 k^2}{4\pi} \frac{d\sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right)} \quad (\text{II.94})$$

La relation de fermeture permet encore d'écrire :

$$S(-1, k) = \frac{2}{k^2} \left( N + \langle \varphi_i | \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu})} | \varphi_i \rangle - \left| \langle \varphi_i | \sum_{\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\mu}} | \varphi_i \rangle \right|^2 \right) \quad (\text{II.95})$$

Cette expression est à un facteur  $\frac{2}{k^2}$  près, le facteur de diffusion incohérente  $S_{inc}(k)$  dans l'approximation de Walter et Hartree [14] :

$$S(-1, k) = \frac{2}{k^2} S_{inc}(k) . \quad (\text{II.96})$$

## II.9 Diffusion des rayons X par des atomes ou des molécules

Dans un cadre non relativiste, l'interaction entre l'électron cible et le rayonnement électromagnétique peut être décrite par le hamiltonien :

$$H_{int} = \frac{-e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \quad (\text{II.97})$$

où  $\vec{p}$  est la quantité de mouvement de l'électron,  $e$  sa charge,  $m$  sa masse au repos.  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\vec{A}$  représente le potentiel vecteur de l'onde plane représentant l'onde plane incidente.

Lorsque l'énergie du photon incident est grande devant l'énergie de liaison de l'électron dans la cible (ou encore, lorsque la longueur d'onde correspondante est faible devant les dimensions de la cible) le terme  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  devient négligeable.

La section efficace doublement différentielle en énergie et en angle s'écrit alors [6] :

$$\frac{d^2\sigma}{dE_f d\Omega} = \sum_f \frac{1}{2} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T \frac{E_f}{E_i} (1 + \cos^2\theta) \left| \langle \psi_f | \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II.98})$$

où  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies des photons incidents et diffusés,  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  leurs vecteurs d'onde respectifs,  $\psi_i$  et  $\psi_f$  les fonctions d'ondes des états initial et final du système.  $\vec{k}$  représente le transfert d'impulsion.  $\vec{r}_i$  représente le vecteur position du  $i^{\text{ieme}}$  électron de la cible.

La sommation dans l'expression (II.98) est effectuée sur tous les états finaux conservant l'énergie totale du système. La quantité  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T$  représente le facteur Thomson caractérisant la diffusion d'un photon polarisé par un électron libre.  $\theta$  est l'angle de diffusion, le terme  $\frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)$  apparaissant dans le cas d'un faisceau de photon non polarisés.

En terme de force d'oscillateur généralisée, cette dernière relation devient :

$$\frac{d^2\sigma}{dE_f d\Omega} = \frac{1}{2} \frac{k^2}{2\Delta E} \frac{E_f}{E_i} (1 + \cos^2\theta) \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T \frac{df(k, \Delta E)}{d\Delta E} \quad (\text{II.99})$$

où  $\Delta E$  représente la perte d'énergie subie par le photon incident.

Ce rappel des éléments essentiels de la théorie générale des collisions nous aura permis

d'obtenir, dans les conditions de la première approximation de Born, une formulation (II.81) de la section efficace doublement différentielle de diffusion dans laquelle se séparent les effets purement collisionnels et le comportement structural de la cible, propriété partiellement entrevue lors de l'étude du concept de force d'oscillateur généralisée. Il nous reste à montrer au cours des chapitres suivants, que ce comportement structural peut encore s'exprimer, en termes de spectroscopie Compton, en termes de profil et de défaut Compton.

---

## Diffusion Compton par impact d'électrons

### III.1 Aspects historiques de la diffusion Compton

#### III.1.1 Effet Compton et approximation de l'impulsion

La découverte et l'interprétation de l'effet Compton, c'est à dire le déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde du rayonnement incident diffusé par la matière, ont joué un rôle fondamental dans le développement de la physique moderne. En effet, la diffusion Compton aura permis d'établir la preuve de la nouvelle théorie corpusculaire de la lumière.

Bien avant Compton lui même, Eve [15] en 1904, observa pour la première fois un "adoucissement" d'un faisceau incident de rayons  $\gamma$  diffusés sous un angle non nul. Mais aucune interprétation du processus de diffusion n'en avait été fournie.

Ultérieurement, Florance [16] en 1910 et Gray [17] en 1913 établirent que la diffusion s'accompagne d'un accroissement de la longueur d'onde, dépendant de l'angle de diffusion mais indépendant de la cible choisie. Les rayons  $\gamma$  furent ensuite abandonnés au profit des rayons X permettant des mesures plus précises.

Ce n'est qu'en 1922 qu'A.H. Compton [18], utilisant le spectromètre récemment découvert par Bragg, a pu mesurer d'une manière précise la variation de la longueur d'onde subie par des rayons X diffusés inélastiquement à angle fixe. L'année suivante il en donne

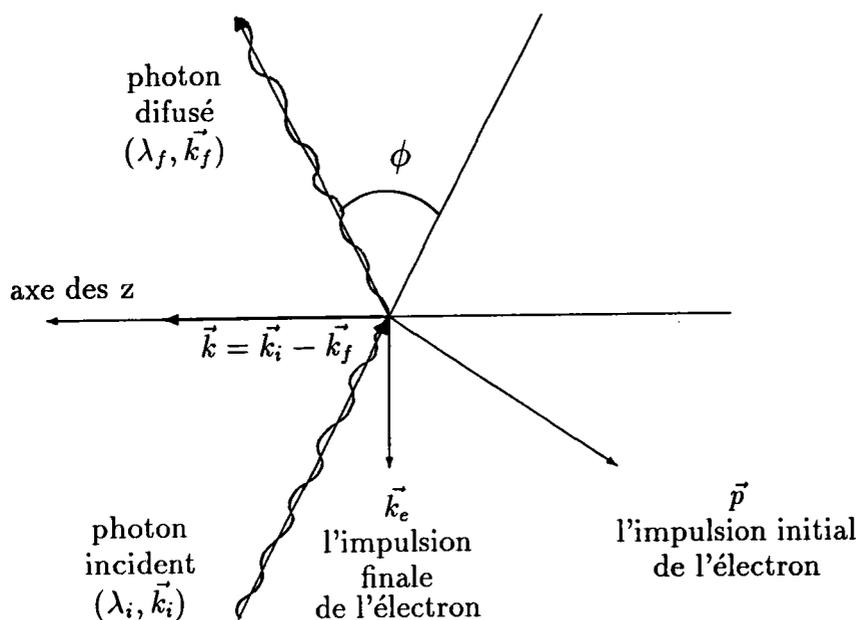


Figure III.1:

[19], à peu près en même temps que Debye [20], une interprétation basée sur la théorie quantique d'Einstein et aboutissant à la relation :

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{III.1})$$

qui exprime la variation de la longueur d'onde entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ .

Compton [21] poursuit ces expériences et met en évidence un élargissement de la raie diffusée. Ross [22] est le premier à émettre l'idée que l'impulsion initiale de l'électron diffusant dans la cible est en rapport avec l'élargissement observé. Jauncey [23] met cette idée en oeuvre pour établir une théorie utilisant le modèle semi-classique de l'atome de Bohr-Sommerfeld. L'hypothèse fondamentale qui ressort de son analyse est que l'interaction entre le photon et l'électron a lieu pendant un temps très court durant lequel l'électron cible voit un potentiel invariable : c'est le fondement de l'approximation de l'impulsion.

Mais ce n'est qu'en 1929 qu'une explication du mécanisme de l'élargissement est généralement acceptée, lorsque DuMond [24] introduit le concept de l'élargissement de la

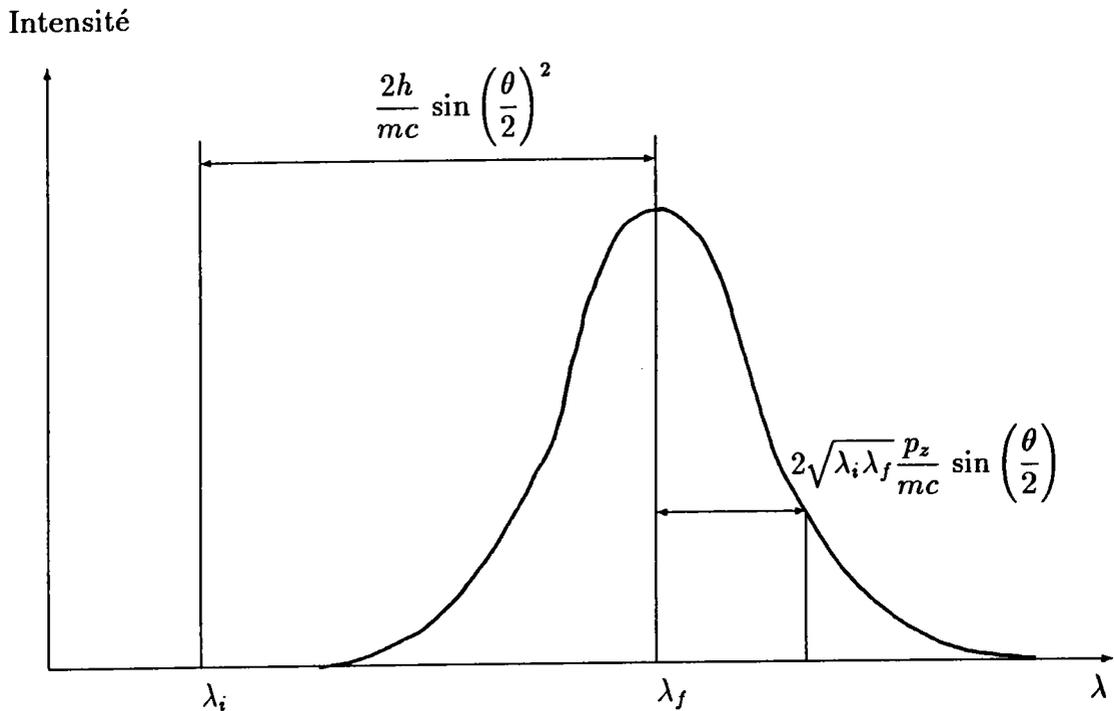


Figure III.2: Profil Compton typique

raie Compton par effet Döppler résultant du mouvement des électrons dans la cible, et indépendant du modèle atomique. La prise en compte du mouvement des électrons introduit un second terme dans la relation de Compton (III.1). Ce terme est proportionnel à  $p_z$ , la projection de l'impulsion initiale  $\vec{p}$  de l'électron sur la direction de vecteur de diffusion  $\vec{k}$ , et telque :

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2\sqrt{\lambda_i \lambda_f} \frac{p_z}{mc} \sin \frac{\theta}{2} . \quad (\text{III.2})$$

Pour la première fois, se manifeste la possibilité d'accéder à la connaissance de la distribution des vitesses des électrons dans la cible.

En effet, la probabilité pour un électron de posséder une composante de vitesse  $p_z$  s'obtient par intégration de la densité de vitesse  $\rho(p_x, p_y, p_z)$  dans un plan  $p_z = \text{constante}$  :

$$J(p_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \rho(p_x, p_y, p_z) . \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas d'une distribution isotrope des vitesses, DuMond [24] montre que la probabilité  $J(p_z)$  peut s'écrire sous la forme :

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{|q|}^{+\infty} dp \frac{I(p)}{p} \quad (\text{III.4})$$

où  $I(p) = 4\pi p^2 \rho(p)$  est la densité radiale de distribution de vitesses. La quantité  $J(q)$  définit ainsi un concept nouveau où profil Compton, caractéristique de la distribution des vitesses des électrons présents dans la cible avant leur éjection.

La densité radiale de la cible peut alors être obtenue par différentiation du profil Compton. En effet :

$$I(p) = 2p \left| \frac{dJ(q)}{dq} \right|_{q=p} \quad (\text{III.5})$$

Parallèlement les théoriciens abordent le problème du calcul des fonctions d'onde, pour en déduire les distributions des vitesses des électrons dans les cibles. Ansi Hicks [25] calcule pour la première fois, en 1937 les profils Compton de l'hydrogène et de l'hélium, à partir de fonctions d'onde variationnelles de Hylleras. Ces calculs théoriques s'avèrent être en excellent accord avec les mesures expérimentales sur l'hélium de DuMond et Kirkpatrick [26].

A la même époque, Jauncey [27] montre théoriquement que la distribution en énergie des électrons diffusés reflète la distribution des vitesses des électrons dans la cible en analogie avec le profil Compton des photons diffusés. Hughes et Mann [28] en apportent la preuve expérimentale par des mesures sur l'hydrogène et l'hélium, en bon accord avec celles obtenues par diffusion de rayons X [26]. Hughes et Al. [29] poursuivent ces expériences de diffusion d'électrons sur des molécules comme le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

Entre 1941 et 1942 Coulson et Duncanson [30] entreprennent le calcul des distributions des vitesses de quelques molécules simples. Au moyen de la transformation de Fourier, ils traduisent dans l'espace des vitesses les fonctions d'onde écrites sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Malheureusement, Coulson et Duncanson n'ont à leur disposition que les résultats expérimentaux de Hughes [28] pour valider leur théorie. Or l'accord entre leurs résultats et ces mesures expérimentales n'est pas satisfaisant. Ce désaccord fut attribué par Duncanson [31] à un trop grand taux de diffusion multiple, c'est à dire de collisions successives. La complexité du problème de la diffusion multiple découragea toute nouvelle étude expérimentale par impact d'électrons pendant plus de trente ans.

Cette difficulté se manifestent aussi en diffusion des rayons X, les mesures furent arrêtées, après que Kappeler [32] en 1936 ait observé un élargissement du profil Compton du lithium en phase solide beaucoup trop grand par rapport aux prévisions théoriques. En outre l'imprécision des mesures expérimentales, liée à l'utilisation des enregistrements photographiques ne justifie plus alors le développement de cette technique pour l'étude de la structure électronique des cibles.

Malgré l'inactivité expérimentale, les théoriciens poursuivent leurs investigations. En 1950, Coulson et March [33] appliquent le modèle statistique de Thomas-Fermi à une évaluation du profil Compton de quelques éléments simples, puis de solides. Plus tard, en 1963, Kilby [34] prend en compte, dans le calcul des distributions des vitesses, les corrélations électron-électron et montre que ces corrélations produisent un élargissement du profil.

Les expériences de diffusion Compton par rayon X reprennent en 1965 sous l'impulsion de R. Weiss d'une part et de Cooper et Leake d'autre part [35]. Ces auteurs publient deux mesures indépendantes du profil Compton du lithium, cette fois en bon accord avec les calculs théoriques.

Les études de diffusion de rayons  $\gamma$  connaissent un nouvel essor à partir de 1970 à la suite d'améliorations notables dans les dispositifs de mesures [36]. Elles remplacent peu à peu celles utilisant des rayons X. En effet l'énergie des rayons  $\gamma$  utilisés (de 15 à 150 keV) est beaucoup plus importante que celle des rayons X et permet ainsi d'étudier des systèmes plus lourds.

La renaissance de la diffusion par impact d'électrons est, quant à elle, due aux travaux théoriques de Tavad et Bonham [3, 5] et aux expériences de Bonham [37] qui mesura le spectre de perte d'énergie d'électron de 25 keV diffusés par un jet de gaz dilué (hydrogène, hélium, néon et argon). Les améliorations qu'apportent Wellenstein et Bonham [45] à cette méthode expérimentale, permet d'atteindre une résolution bien meilleure que dans le cas de photons (rayons X et  $\gamma$ ). Les dispositifs de comptage utilisés permettent d'atteindre une grande précision statistique. Le comportement du facteur de Rutherford à faible  $k$  rend en outre ce type de mesures sur des cibles gazeuses

---

très rapide. Cependant, les effets d'échanges propres à la diffusion des électrons et les problèmes de diffusion multiples limitent l'utilisation de cette technique.

Actuellement, ces techniques connaissent un grand intérêt et des développements variés. Théoriciens et expérimentateurs s'intéressent ainsi aux cibles solides telles que : Ca [38], Au et Pb [41], Cu [40], Zn et Cd [42], Ag [43]. Il subsiste pour ces cas certains désaccords entre théorie et expérience, notamment lors de l'étude de l'anisotropie des profils Compton [44] (c'est à dire la différence entre les profils Compton de deux directions cristallographiques différentes d'un échantillon).

### III.1.2 Existence d'un défaut Compton

Dès 1934, Ross et Kirkpatrick [46] observent sur les profils Compton expérimentaux du beryllium et du carbone un déplacement Compton moins important que celui prévu par DuMond (III.2). Ils attribuent cette modification du déplacement Compton au recul que subit l'ion restant lors de l'éjection d'un électron. Ces mesures sont en bon accord avec les calculs de Bloch [47] pour qui le " défaut Compton " est dû aux effets de liaison des électrons dans la cible. De telles interprétations conduisent à un défaut toujours négatif, dépendant de l'énergie de liaison et de l'énergie de l'électron incident. En fait ce déplacement est dit négatif lorsqu'il s'opère dans la direction du seuil d'ionisation. Il est positif, dans le cas inverse, lorsqu'il s'observe dans la direction des pertes d'énergie croissantes. Des défauts Compton des deux types ont été observés et leur origine physique est expliquée dans la suite. Leur détermination suppose la détermination rigoureuse préalable du centre du profil Compton.

Faute d'expériences précises, l'existence même de ce défaut fut mis en doute durant de longues années. Ce n'est qu'en 1977, grâce au progrès réalisés par l'expérience, aux améliorations des techniques de comptage, aux mesures plus précises des angles de diffusion, que l'existence de ce défaut est incontestablement établie par Weiss, Cooper et Holt [48] sur le polyéthylène, le lithium et le beryllium.

Selon eux, ce défaut résulte de l'impulsion de recul transférée aux autres électrons de la cible, "les électrons spectateurs", pendant la collision, à travers leur répulsion coulombienne. Ils en déduisent un terme correctif inversement proportionnel à la distance entre l'électron éjecté et les électrons spectateurs, ce terme dépendant également de

---

l'angle de diffusion et de l'énergie de l'électron incident. Mais ce modèle ne permet pas d'expliquer le défaut positif observé sur le néon et l'azote.

D'un point de vue expérimental, Lahmam-Bennani [49] a pu s'assurer que le défaut Compton n'est pas d'origine expérimentale. Rueckner, Barlas et Wellenstein [50] ont entrepris une étude systématique de tous les facteurs dont pourrait dépendre le défaut. Ils en ont conclu que le défaut ne dépend pas de l'énergie incidente à transfert d'impulsion constant mais que celui-ci est en relation avec la valeur du transfert d'impulsion et avec l'énergie d'ionisation des couches dont sont issus les électrons éjectés.

Dans le cadre de l'approximation de Born, le calcul exact du profil Compton pour des cibles hydrogénéoïdes fut entrepris par Eisenberger et Platzmann [51] d'une part et par Bloch et Mendelsohn [52] d'autre part. Les premiers ont calculé les profils pour des états 1s avec différentes charges  $Z$  du noyau, et ont trouvé un défaut négatif qui augmente avec  $Z$ . Les seconds, en utilisant un état excité du potentiel hydrogénéoïde comme état final de la cible, ont obtenu dans le cas d'électrons 1s et 2s, un défaut négatif et dans le cas d'électrons 2p, un défaut positif.

Pour des cibles à plusieurs électrons et afin de tenir compte des corrélations électroniques, Mendelsohn et Bloch [55] ont représenté l'état final de la cible par une fonction d'onde hydrogénéoïde exacte mais avec une charge nucléaire effective  $Z^*$  à paramétrer. Currat, De Cicco et Weiss [53] ainsi que Wong, Mendelsohn, Grossman et Wellenstein [54] ont proposé de représenter l'état final de la cible par une fonction d'onde à un électron des états excités du continuum, évaluée dans l'état fondamental du potentiel de Hartree-Fock-Slater de l'ion restant. Ces deux dernières théories mettent en évidence un défaut négatif pour des électrons dans un état s et un défaut positif pour des électrons dans un état p. En utilisant une méthode de champ auto-cohérent, dans le cas du carbone, Issolah et al. [56] ont pu mettre en évidence un déplacement du pic Compton et une variation de hauteur du maximum par rapport aux valeurs impulsioneelles. Une autre approche consiste en une discrétisation, par une méthode de coordonnées complexes [57], des états du continuum de la cible atteints à l'issue du choc ionisant.

Afin d'éviter la description complexe de l'état final de la cible, F.Gasser et C.Tavard [58] ont proposé un modèle mettant en oeuvre un développement de l'opérateur de Born

---

par un procédé de type perturbation. La méthodologie de ce traitement sera détaillée dans la suite de cet exposé, mon travail consistant à adapter ce modèle à des structures moléculaires.

## III.2 Approximation de l'impulsion

L'approximation de l'impulsion est le modèle le plus simple permettant l'interprétation des résultats expérimentaux et la détermination des densités des vitesses des électrons dans la cible. De nombreux auteurs se sont attachés à lui donner une formulation quantique [3, 5, 51] et à en étudier la validité.

Les hypothèses fondamentales de cette approximation consistent à supposer que :

- Le processus d'interaction n'implique qu'un seul des électrons de la cible, d'où le nom de "choc binaire" souvent donné à cette approximation.
- L'énergie transférée à l'un des électrons de la cible, au cours de la diffusion, est beaucoup plus grande que son énergie de liaison, si bien que cette dernière peut être négligée. Il en résulte aussi que les énergies d'échange interne sont également négligeables et justifient l'approximation de choc binaire. La durée du choc est corrélativement très courte comparée à la période moyenne d'un électron sur son orbite. Ainsi la structure électronique apparaît figée et l'électron cible voit un potentiel constant durant le temps de l'interaction.

L'expression classique définissant le profil Compton, introduite par DuMond (III.3) :

$$J(p_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \rho(p_x, p_y, p_z) \quad (\text{III.6})$$

(la direction du transfert d'impulsion  $\vec{k}$  étant choisie comme axe des  $z$ ),

peut être reliée à la section efficace doublement différentielle (II.81) par un raisonnement faisant appel à la mécanique quantique.

En effet, après avoir exprimé la conservation de l'énergie sous la forme :

$$\delta(K - E'_i - \Delta E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{it(K - E'_i - \Delta E)}, \quad (\text{III.7})$$

le facteur de diffusion inélastique (II.82) s'écrit :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \varphi_i | \sum_{\nu=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu} e^{it(K - E'_i - \Delta E)} \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.8})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-it\Delta E} \langle \varphi_i | \sum_{\nu=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu} \sum_{\mu=1}^N \underbrace{e^{itK} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\mu} e^{-itK}} | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.9})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-it\Delta E} \langle \varphi_i | \sum_{\nu=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu} \sum_{\mu=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_\mu(t)} | \varphi_i \rangle. \quad (\text{III.10})$$

La variable  $t$  peut être interprétée comme un temps,  $\vec{r}_\mu(t)$  représente alors la position à l'instant  $t$  du  $\mu^{\text{ème}}$  électron de la cible. Les propriétés de commutation nous permettent d'écrire  $\vec{r}_\mu(t)$  sous la forme :

$$\vec{r}_\mu(t) = \vec{r}_\mu + it [K, \vec{r}_\mu] + \frac{(it)^2}{2!} [K, [K, \vec{r}_\mu]] + \dots \quad (\text{III.11})$$

$$= \vec{r}_\mu + it(-\vec{\nabla}_\mu) - \frac{t^2}{2} \vec{\nabla}_\mu(U) + \dots \quad (\text{III.12})$$

où  $U$  est l'énergie potentielle de la cible et  $-\vec{\nabla}_\mu(U)$  représente l'accélération agissant sur le  $\mu^{\text{ème}}$  électron de la cible. Les hypothèses liées à l'approximation de l'impulsion permettent de négliger dans cette dernière expression (III.12) les termes d'ordre supérieur à 1 en  $t$ .

$$\vec{r}_\mu(t) = \vec{r}_\mu + it(-\vec{\nabla}_\mu) \quad (\text{III.13})$$

L'électron subissant la collision est traité comme s'il était libre, mais avec une vitesse initiale apparaissant sous la forme de l'opérateur de quantité de mouvement  $\vec{p}_\mu = -i\vec{\nabla}_\mu$ . Pour simplifier les expressions, on utilisera dans la suite l'opérateur  $C_\mu = \vec{k} \cdot \vec{p}_\mu = -i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_\mu$ , qui fait donc intervenir la projection de  $\vec{p}_\mu$  sur la direction de  $\vec{k}$ . Il reste à prendre en compte les conséquences de l'hypothèse impulsionnelle de choc, soit classiquement en considérant que la quantité de mouvement de l'électron s'accroît de  $\frac{\vec{k}}{2}$  (passage de la valeur 0 à la valeur  $\vec{k}$  au cours du choc), soit en prenant

en compte la non-commutation de  $\vec{r}_\mu$  et  $\vec{r}_\nu$ .

En vertu des propriétés de commutation de  $\vec{r}_\mu$  et  $\vec{r}_\nu$  :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu(t)} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_\mu - t\nabla_\mu)} \quad (\text{III.14})$$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} e^{itC_\mu} e^{it\frac{k^2}{2}}, \quad (\text{III.15})$$

le facteur de diffusion inélastique (III.10) devient :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \langle \varphi_i | e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu)} \delta\left(\frac{k^2}{2} - \Delta E + C_\mu\right) | \varphi_i \rangle. \quad (\text{III.16})$$

Lorsque le transfert d'impulsion  $\vec{k}$  est grand, les termes  $e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu)}$  pour lesquels  $\mu \neq \nu$  ont un comportement oscillatoire et sont rapidement négligeables devant les termes pour lesquels  $\mu = \nu$ , ce qui équivaut à notre hypothèse de choc purement binaire entre l'électron incident et chaque électron de la cible. (avec des énergies d'échange interne négligeables comparées à  $\frac{k^2}{2}$ ) La contribution des termes d'échange interne ( $\mu \neq \nu$ ) [5, 62] ne devient importante qu'aux petits angles de diffusion et doit alors être prise en compte.

Dans ces conditions, le facteur de diffusion inélastique(III.16) se réduit à :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \sum_{\mu=1}^N \langle \varphi_i | \delta\left(\frac{k^2}{2} - \Delta E + C_\mu\right) | \varphi_i \rangle. \quad (\text{III.17})$$

Il peut également être évalué dans l'espace des vitesses. Puisque la fonction d'onde initiale de la cible est définie dans cet espace par :

$$\chi_i(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3N}{2}}} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \prod_{\nu=1}^N e^{i\vec{p}_\nu \cdot \vec{r}_\nu} \varphi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (\text{III.18})$$

il se met sous la forme :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \sum_{\mu=1}^N \langle \chi_i(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) | \delta\left(\frac{k^2}{2} - \Delta E + \vec{k} \cdot \vec{p}_\mu\right) | \chi_i(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \rangle. \quad (\text{III.19})$$

Il est alors possible de faire apparaître explicitement la densité des électrons dans la cible,  $\rho(\vec{p})$  définie [3] par :

$$\rho(\vec{p}) = \langle \chi_i(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) | \delta(\vec{p} - \vec{p}_\mu) | \chi_i(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \rangle . \quad (\text{III.20})$$

dans l'expression de la section efficace doublement différentielle (II.81) :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\Delta E} = \frac{8\pi}{k_i^2 k^4} \int d\vec{p} \rho(\vec{p}) \delta\left(\frac{k^2}{2} - \Delta E + \vec{k} \cdot \vec{p}\right) , \quad (\text{III.21})$$

soit en utilisant le paramètre de Compton :

$$q = \frac{1}{k} \left( \Delta E - \frac{k^2}{2} \right) , \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\Delta E} = \frac{8\pi}{k_i^2 k^4} \int d\vec{p} \rho(\vec{p}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - kq) . \quad (\text{III.23})$$

En choisissant la direction du transfert d'impulsion  $\vec{k}$  comme axe des z, la section efficace doublement différentielle est alors proportionnelle au profil Compton (III.3) définie par DuMond :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\Delta E} = \frac{8\pi}{k_i^2 k^5} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \rho(p_x, p_y, q) \quad (\text{III.24})$$

$$= \frac{8\pi}{k_i^2 k^5} J(q, \vec{u}) . \quad (\text{III.25})$$

avec  $\vec{u} = \frac{\vec{k}}{k}$

### III.3 Défaut Compton

Des différences entre les spectres expérimentaux et les profils calculés dans l'approximation de l'impulsion ont été observées [48]. Elles se manifestent par un déplacement de la position du maximum du profil et par une variation de la hauteur du pic. Ce déplacement peut être soit positif s'il se fait vers les grandes pertes d'énergie, soit négatif dans le cas contraire.

Ces faits nous obligent à redéfinir le spectre Compton en remplaçant la relation (III.25) par une relation valable dans le cadre de l'approximation de Born [5, 59] :

$$J(q, \vec{k}) = \frac{k_i^2 k^5}{8\pi} \frac{d^2 \sigma_{\text{Inélastique}}}{d\left(\frac{k^2}{2}\right) d\Delta E}. \quad (\text{III.26})$$

A partir de la section efficace doublement différentielle (II.81) exprimée dans l'approximation de Born, le spectre Compton peut se définir par :

$$J(q, \vec{k}) = k \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \langle \varphi_i | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_\nu} \delta(K - E'_i - \Delta E) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} | \varphi_i \rangle, \quad (\text{III.27})$$

expression qui se réduit à celle (III.25) du profil Compton sous les conditions impulsionnelles précédentes. Compte tenu de l'identité :

$$\delta(K - E'_i - \Delta E) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\mu} \delta\left(K - E'_i - \Delta E + \frac{k^2}{2} - i\vec{k}\cdot\vec{\nabla}_\mu\right), \quad (\text{III.28})$$

ce profil Compton généralisé peut s'écrire :

$$J(q, \vec{k}) = k \sum_{\nu=1}^N \sum_{\mu=1}^N \langle \varphi_i | e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)} \delta\left(K - E'_i - \Delta E + \frac{k^2}{2} - i\vec{k}\cdot\vec{\nabla}_\mu\right) | \varphi_i \rangle. \quad (\text{III.29})$$

Enfin et dans une première évaluation des effets correctifs, le choc sera considéré comme purement binaire, les termes pour lesquels  $\mu \neq \nu$  seront négligés.

A l'aide d'une représentation temporelle, le profil Compton généralisé se réduit à :

$$J(q, \vec{k}) = \frac{k}{2\pi} \sum_{\mu=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{itqk} F_\mu(t, \vec{k}) \quad (\text{III.30})$$

avec

$$\begin{aligned} F_\mu(t, \vec{k}) &= \langle \varphi_i | e^{it(K - E'_i - i\vec{k}\cdot\vec{\nabla}_\mu)} | \varphi_i \rangle \\ &= \langle \varphi_i | e^{it(X + C_\mu)} | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

$q$  étant le paramètre usuel en diffusion Compton (III.22).

Toute la difficulté du calcul réside dans le fait que les opérateurs  $X = K - E'_i$  et  $C_\mu = -i\vec{k}\cdot\vec{\nabla}_\mu$  ne commutent pas.

Un développement de  $F_\mu(t, \vec{k})$  en fonction de  $X$  peut être obtenu, en utilisant la relation exacte suivante (démonstration en appendice B) :

$$e^{it(X + C_\mu)} = e^{itC_\mu} \left[ 1 + i \int_0^t dt' e^{it'C_\mu} X e^{it'(X + C_\mu)} \right] \quad (\text{III.32})$$

et par itérations successives,  $F_\mu(t, \vec{k})$  se met sous la forme :

$$F_\mu(t, \vec{k}) = \langle \varphi_i | e^{itC_\mu} \left[ 1 + i \int_0^t dt' e^{it'C_\mu} X e^{it'(X+C_\mu)} \right] | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.33})$$

$$\begin{aligned} &= \langle \varphi_i | e^{itC_\mu} [1 + i \int_0^t dt_1 X(t_1) + \dots + \\ &+ i^n \int_0^t dt_1 X(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 X(t_2) \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n X(t_n) + \dots] | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

où  $X(t)$  est l'opérateur

$$\begin{aligned} X(t) &= e^{-itC_\mu} X e^{itC_\mu} \\ &= e^{-itC_\mu} (K - E'_i) e^{itC_\mu} \\ &= e^{-itC_\mu} \left( \sum_{\mu=1}^N \left( \frac{-1}{2} \Delta_\mu \right) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\mu, \dots, \vec{r}_N) - E'_i \right) e^{itC_\mu} \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Comme l'opérateur de déplacement  $e^{itC_\mu}$  commute avec l'opérateur d'énergie cinétique  $\sum_{\mu=1}^N \frac{-1}{2} \Delta_\mu$  et avec  $E'_i$ , l'opérateur  $X(t)$  se réduit à la variation d'énergie potentielle de la cible au cours du temps, lorsque le  $\mu^{\text{ème}}$  électron subit le choc Compton.

$$X(t) = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\mu + \vec{k}t, \dots, \vec{r}_N) - U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\mu, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{III.36})$$

Le profil Compton généralisé, c'est à dire la transformée de Fourier de  $F_\mu(t, \vec{k})$ , s'écrit alors sous la forme d'une série de termes alternativement symétriques et antisymétriques en  $q$ .

$$J(q, \vec{k}) = J^0(q, \vec{u}) + J^1(q, \vec{k}) + \dots + J^n(q, \vec{k}) + \dots \quad (\text{III.37})$$

avec

$$J^0(t, \vec{u}) = \frac{k}{2\pi} \sum_{\mu=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-itqk} F_\mu^0(t, \vec{k}) \quad (\text{III.38})$$

$$\text{où } F_\mu^0(t, \vec{k}) = \langle \varphi_i | e^{-itC_\mu} | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.39})$$

$$J^1(t, \vec{k}) = \frac{k}{2\pi} \sum_{\mu=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-itqk} F_{\mu}^1(t, \vec{k}) \quad (\text{III.40})$$

$$\text{où } F_{\mu}^1(t, \vec{k}) = i \int_0^t dt_1 \langle \varphi_i | e^{-itC_{\mu}} X(t_1) | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.41})$$

.  
.  
.

$$J^n(t, \vec{k}) = \frac{k}{2\pi} \sum_{\mu=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-itqk} F_{\mu}^n(t, \vec{k}) \quad (\text{III.42})$$

$$\text{où } F_{\mu}^n(t, \vec{k}) = i^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \varphi_i | e^{-itC_{\mu}} X(t_1) X(t_2) \dots X(t_n) | \varphi_i \rangle \quad (\text{III.43})$$

Le premier terme de ce développement  $J^0(q, \vec{u})$ , correspond au profil dans l'approximation de l'impulsion. Les termes suivants en sont les corrections.

La contribution des termes antisymétriques permet d'expliquer le déplacement du maximum du pic Compton. Celle des termes symétriques, permet d'expliquer la variation de la hauteur du maximum.

Les hypothèses impulsionnelles de choc permettent de transcrire la représentation temporelle en une description spatiale de l'éjection. En effet dans une représentation spatiale, après les changements de variable  $\vec{R} = \vec{k}t$ ,  $\vec{R}_1 = \vec{k}t_1$ , ...,  $\vec{R}_n = \vec{k}t_n$ , ..., chaque terme  $J^n(q, \vec{k})$  est proportionnel à  $\left(\frac{1}{k}\right)^n$  et peut s'écrire :

$$J^n(q, \vec{k}) = \left(\frac{1}{k}\right)^n \mathcal{J}^n(q, \vec{u}) \quad (\text{III.44})$$

où  $\vec{u} = \frac{\vec{k}}{k}$  est le vecteur unitaire de la direction du transfert d'impulsion. Chacun des termes  $\mathcal{J}^n(q, \vec{u})$  devient une fonction caractéristique directionnelle, de la structure électronique de la cible.

Le premier terme du développement (III.40), c'est à dire le profil impulsionnel est indépendant de la norme du transfert d'impulsion  $\vec{k}$  mais dépend de sa direction :

$$\mathcal{J}^0(q, \vec{u}) = J^0(q, \vec{u})$$

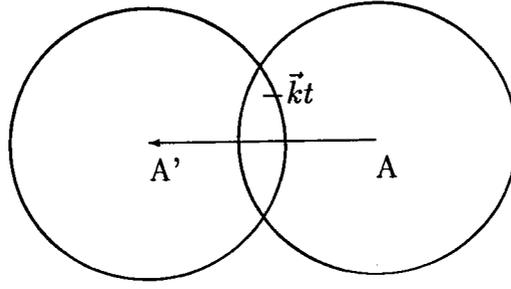


Figure III.3:

$$= \frac{1}{\pi} \sum_{\mu=1}^N \int_0^{+\infty} dR \cos qR S_{\mu}(R, \vec{u}) \quad (\text{III.45})$$

avec  $S_{\mu}(R, \vec{u}) = \langle \varphi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{\mu}, \dots, \vec{r}_N) | \varphi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{\mu} + \vec{R}, \dots, \vec{r}_N) \rangle$  .(III.46)

Dans l'approximation de l'impulsion, l'électron éjecté subit une translation de  $\vec{R} = \vec{k}t$ , pendant un temps  $t$  postérieur au choc. De façon équivalente, nous pouvons considérer que ce sont les orbitales qui sont translatées de  $A\vec{A}' = -\vec{R}$ . Dans l'espace des positions, les fonctions  $S(R, \vec{u})$  représentent ainsi les intégrales d'auto-recouvrement entre deux orbitales  $\varphi_i$  dont l'une est déplacée de  $-\vec{R} = -\vec{k}t$  (voir figure III.3).

Par l'intermédiaire d'une transformée de Fourier, le premier terme correctif  $J^1(q, \vec{k})$  est lié dans l'espace des positions, à la grandeur  $\Delta V_{\mu}(R, \vec{u})$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^1(q, \vec{u}) &= kJ^1(q, \vec{k}) \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{\mu=1}^N \int_0^{+\infty} dR \sin qR \Delta V_{\mu}(R, \vec{u}) \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta V_{\mu}(R, \vec{u}) &= \int_0^R dR_1 \langle \varphi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{\mu}, \dots, \vec{r}_N) | U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{\mu} + \vec{R}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &\quad - U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{\mu}, \dots, \vec{r}_N) | \varphi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{\mu} + \vec{R}, \dots, \vec{r}_N) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

$\Delta V_{\mu}(R, \vec{u})$  prend en compte l'interaction post-collisionnelle entre l'électron éjecté et

l'ion restant.

La validité de ce modèle a été testée dans le cas de cibles hydrogénoïdes [58, 60], seul cas où le calcul exact, dans l'approximation de Born, est possible. Ce modèle a également été appliqué à l'étude des gaz rares (hélium, néon). Dans le cas de l'hélium [61], la comparaison avec l'expérience [50] s'est avérée excellente. Ces résultats encourageants m'ont permis d'envisager l'extension de la méthode à des structures électroniques plus complexes : celle des molécules.

---

## Développement d'un formalisme moléculaire : Calcul du défaut de l'hydrogène moléculaire

Le but de ce travail est d'obtenir une première évaluation du défaut Compton dans le cas d'une cible moléculaire par le traitement perturbatif proposé. Ainsi pourront être dégagées les caractéristiques fondamentales de l'éjection d'un électron lors de l'ionisation Compton d'une cible moléculaire. Le choix de la molécule à étudier s'est tout naturellement porté sur l'hydrogène moléculaire,  $H_2$ . Ce choix présente plusieurs avantages. En premier lieu, cette molécule a fait l'objet d'études expérimentales précises, notamment les travaux de Barlas, Rueckner et Wellenstein [63]. De plus les caractéristiques de cette molécule dans son état fondamental peuvent être décrites par des fonctions d'onde simples [64, 65, 66]. Enfin les effets d'une liaison chimique sur le défaut Compton pourront être étudiés en comparant les résultats obtenus sur l'hydrogène moléculaire avec ceux obtenus sur d'autres diffuseurs à deux électrons tel que l'atome d'hélium ou deux atomes libres d'hydrogène.

Nous avons montré que le profil Compton généralisé se décompose (III.37) en une série de termes alternativement symétriques et antisymétriques en  $q$  et dont le premier terme correspond au profil dans l'approximation de l'impulsion.

Nous nous limiterons au calcul de la première correction antisymétrique,  $J^1(q, \vec{k})$  qui suffit généralement à expliquer l'asymétrie expérimentalement observée.

Une des principales difficultés est l'évaluation des intégrales d'énergie potentielle multicentriques qui interviennent dans le calcul du défaut Compton de la molécule. Les différentes étapes de calcul sont décrites dans le paragraphe (IV.5).

## IV.1 Rappels concernant l'atome d'hydrogène

Dans le cas où la cible est un atome libre d'hydrogène, son état initial peut être représenté par une fonction d'onde  $1s$  de Slater :

$$1s(\vec{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta r} \quad (\text{IV.1})$$

avec un paramètre d'écran  $\zeta = 1$ .

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, la distribution de charge est sphérique, le profil Compton est une grandeur isotrope. Il s'écrit dans l'approximation de l'impulsion :

$$J^0(q) = \frac{8\zeta^5}{3\pi} \frac{1}{(\zeta^2 + q^2)^3} \quad (\text{IV.2})$$

Le défaut  $J^1(q, \vec{k})$  est lui aussi isotrope :

$$\begin{aligned} J^1(q, \vec{k}) &= J^1(q, k) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} dR \sin(qR) \Delta V(R) \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

avec

$$\Delta V(R) = \int_0^R dR_1 \langle 1s(\vec{r}) | U(\vec{r} + \vec{R}_1) - U(\vec{r}) | 1s(\vec{r} + \vec{R}) \rangle \quad (\text{IV.4})$$

$U$  représente l'énergie potentielle de la cible qui dans le cas, se réduit à l'interaction électron-noyau :

$$U(\vec{r}) = \frac{-Z}{|\vec{r}|}, \quad (\text{IV.5})$$

$|\vec{r}|$  étant la distance de l'électron au noyau et  $Z$  la charge nucléaire de l'atome d'hydrogène ( $Z = 1$ ).

$$\Delta V(R) = -Z \int_0^R dR_1 \langle 1s(\vec{r}) | \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}|} | 1s(\vec{r} + \vec{R}) \rangle \quad (\text{IV.6})$$

En utilisant les coordonnées ellipsoïdales et après intégration sur la variable  $R_1$ ,  $\Delta V(R)$  devient [58] :

$$\Delta V(R) = -Z \left\{ \left[ -x^2 - 2x + \left( \frac{x^2}{3} + x + 1 \right) (\gamma + \ln 2x) \right] e^{-x} - \left( \frac{x^2}{3} - x + 1 \right) E_i(-2x) e^x \right\} \quad (\text{IV.7})$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler  $\gamma = 0,5772156649\dots$  et  $x = \zeta R$ .

En posant  $Q = \frac{q}{\zeta}$ , le défaut  $J^1(Q, k)$ , c'est à dire la transformée de Fourier de  $\Delta V(R)$  s'écrit :

$$J^1(Q, k) = \frac{16ZQ}{3\pi k\zeta} \frac{1}{(1+Q^2)^3} \left( \frac{3}{4} - \frac{\arctan Q}{Q} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Les diverses expressions relatives à l'espace des impulsions apparaissent ainsi notablement plus simple que leurs transformées de Fourier inverses (espace des positions), dont l'interprétation physique est toutefois plus aisée.

## IV.2 Fonctions d'onde utilisées pour décrire la molécule d'hydrogène

Dans cette première approche et afin de décrire de manière simple la partie spatiale de la fonction d'onde de la cible nous avons choisi d'utiliser les trois fonctions d'onde suivantes, caractérisant  $H_2$  dans son état fondamental :

- La plus ancienne d'entre elles, celle obtenue par Wang [66] :

$$\phi_H(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] \quad (\text{IV.9})$$

est purement covalente. Elle revient à localiser chacun des deux électrons de la molécule sur l'un des sites en A ou en B. (S représente le recouvrement entre les deux orbitales atomiques de Slater  $\langle 1s_A | 1s_B \rangle$ ). L'énergie de dissociation de la molécule obtenue à partir de cette fonction d'onde est de 3,782 eV alors que la

	Wang [66]	Coulson [64]	Weinbaum [65]
fonction d'onde $\phi(1, 2)$	$N\phi^{co}(1, 2)$	$N[\phi^{co}(1, 2) + \phi^{io}(1, 2)]$	$N[c\phi^{co}(1, 2) + \phi^{io}(1, 2)]$ $c = 3,9$
Coefficient de normalisation N	$\frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}}$	$\frac{1}{2(1 + S)}$	$\frac{1}{\sqrt{2(4cS + (1 + c^2)(1 + S^2))}}$
Paramètre d'écran $\zeta$ en u.a	1,166	1,197	1,193
Distance interatomique $R_0$ en u.a	1,406	1,383	1,42
Energie de dissociation en eV	-3,783	-3,489	-4,023

Tableau IV.1: Caractéristiques des différentes fonctions d'onde utilisées

valeur déterminée expérimentalement est de 4,75 eV.

- La fonction d'onde de Coulson  $\phi_C(1, 2)$  [64] est le simple produit d'orbitales moléculaires individuelles  $\varphi$ :

$$\phi_C(1, 2) = \varphi(1)\varphi(2) \quad (\text{IV.10})$$

Les orbitales  $\varphi$  sont obtenues par la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques 1s, centrés en A et B.

$$\varphi(1) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [1s_A(1) + 1s_B(1)] \quad (\text{IV.11})$$

La fonction d'onde  $\phi(1, 2)$  peut être décomposée en deux parties :

▷ une partie purement covalente :  $\phi^{co}(1, 2) = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)$

▷ une partie purement ionique :  $\phi^{io}(1, 2) = 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)$ . Cette fonction  $\phi^{io}$  correspond au cas où les deux électrons de la molécule sont portés par le même noyau. Ainsi :

$$\phi_C(1, 2) = \frac{1}{2(1+S)} [\phi^{io}(1, 2) + \phi^{co}(1, 2)] \quad (\text{IV.12})$$

- La fonction d'onde de Weinbaum [65] est une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde  $\phi^{io}(1, 2)$  et  $\phi^{co}(1, 2)$  :

$$\phi_W(1, 2) = A\phi^{co}(1, 2) + B\phi^{io}(1, 2), \quad (\text{IV.13})$$

Les constantes A et B sont calculées par la méthode variationnelle. Weinbaum a obtenu une énergie de dissociation de 4,024 eV avec  $\frac{A}{B} = c = 3,9$ .

Cette dernière fonction d'onde présente l'avantage de tenir partiellement compte des effets de corrélations.

Dans la suite de cet exposé, les résultats obtenus à l'aide de ces trois fonctions d'onde seront comparés. Ces trois fonctions peuvent d'ailleurs s'écrire sous la forme générale :

	Wang	Coulson	Weinbaum
$N_c$	$\frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}$	$\frac{1}{2(1+S)}$	$\frac{1}{\sqrt{2(4cS + (1+c^2)(1+S^2))}}$
$N_i$	0	$\frac{1}{2(1+S)}$	$\frac{c}{\sqrt{2(4cS + (1+c^2)(1+S^2))}}$

Tableau IV.2:

$$\phi(1,2) = N_C \phi^{co}(1,2) + N_i \phi^{io}(1,2) \quad (\text{IV.14})$$

$$= N_C [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] + N_i [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)]$$

$$\text{(voir table IV.2)} \quad (\text{IV.15})$$

### IV.3 Grandeurs directionnelles, grandeurs isotropes

Le profil Compton généralisé (III.30)

$$J(q, \vec{k}) = \frac{k}{2\pi} \sum_{\mu=1}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{itqk} \langle \varphi_i | e^{it(X+C_\mu)} | \varphi_i \rangle, \quad (\text{IV.16})$$

dépend de l'orientation de la molécule par rapport au transfert d'impulsion. En effet, comme le montrent les expressions (III.37) et (III.44),

$$J(q, \vec{k}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\frac{1}{k}\right)^n \mathcal{J}^n(q, \vec{u}) \quad \text{avec} \quad \vec{u} = \frac{\vec{k}}{k}, \quad (\text{IV.17})$$

le profil Compton généralisé est non seulement fonction de la norme  $k$  du transfert d'impulsion mais il dépend aussi de sa direction par l'intermédiaire du vecteur  $\vec{u}$ . Les profils sont donc directionnels.

Puisqu'en phase gazeuse, les molécules possèdent une orientation aléatoire, la grandeur

expérimentalement accessible est un profil moyen. Ce dernier s'obtient en moyennant le profil directionnel sur toutes les orientations possibles de la molécule dans l'espace. Il faut donc intégrer le profil directionnel sur les angles  $\theta$  et  $\varphi$ , définissant l'orientation de la molécule dans l'espace.

Ce calcul relativement simple, dans le cas impulsional, devient assez compliqué pour les termes correctifs. Aussi une approximation a été utilisée pour l'estimation des profils moyennés.

Dans le cadre de l'approximation de l'impulsion, le profil directionnel, d'après la relation (III.4), s'écrit :

$$J^0(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{|q|}^{+\infty} dp p \rho(\vec{p}) \quad (\text{IV.18})$$

où  $\rho(\vec{p})$  représente la densité d'impulsion de la cible. L'orientation de la molécule n'intervenant que dans la densité d'impulsion, il suffit de moyennner cette dernière pour obtenir le profil isotrope.

$$\langle J^0(q) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{|q|}^{+\infty} dp p \langle \rho(\vec{p}) \rangle \quad (\text{IV.19})$$

avec

$$\langle \rho(\vec{p}) \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \rho(\vec{p}) . \quad (\text{IV.20})$$

La fonction d'onde caractérisant l'état initial de la cible, construite par la méthode LCAO-MO, fait intervenir des orbitales moléculaires, combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\varphi_{\text{moléculaire}}(\vec{r}) = N \left[ \varphi_{\text{atomique}}(\vec{r}) + \varphi_{\text{atomique}}(\vec{r} + \vec{R}_0) \right] , \quad (\text{IV.21})$$

$R_0$  étant la distance interatomique.

La densité d'impulsion  $\rho(\vec{p})$  est obtenue en élevant au carré la transformée de Fourier de l'orbitale moléculaire :

$$\chi_{\text{moléculaire}}(\vec{p}) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{r} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \varphi_{\text{moléculaire}}(\vec{r}) \quad (\text{IV.22})$$

et

$$\rho(\vec{p}) = | \chi_{\text{moléculaire}}(\vec{p}) |^2 . \quad (\text{IV.23})$$

Elle s'écrit aussi en fonction de la transformée de Fourier de l'orbitale atomique  $\chi_{atomique}(\vec{p})$  :

$$\rho(\vec{p}) = 2N |\chi_{atomique}(\vec{p})|^2 [1 + \cos \vec{p} \cdot \vec{R}_0] . \quad (IV.24)$$

$|\chi_{atomique}(\vec{p})|^2$  représente alors la densité d'impulsion électronique de l'atome isolé. Cette distribution sphérique est une grandeur isotrope.

$$|\chi_{atomique}(\vec{p})|^2 = |\chi_{atomique}(p)|^2 \quad (IV.25)$$

La dépendance angulaire de  $\rho(\vec{p})$  n'apparaît plus que dans le terme  $\cos \vec{p} \cdot \vec{R}_0$ . La densité moyenne d'impulsion s'écrit alors :

$$\langle \rho(\vec{p}) \rangle = 2N |\chi_{atomique}(p)|^2 \left[ 1 + \frac{\sin(pR_0)}{pR_0} \right] . \quad (IV.26)$$

Pour de petites valeurs de  $pR_0$ , le rapport  $\frac{\sin(pR_0)}{pR_0}$  peut être développée [70] de manière à faire apparaître les projections de  $\vec{p}$  sur les deux directions perpendiculaires au transfert d'impulsion (indices x et y) et sur la direction parallèle au transfert d'impulsion :

$$\frac{\sin(pR_0)}{pR_0} \simeq \frac{1}{3} (\cos(p_x R_0) + \cos(p_y R_0) + \cos(p_z R_0)) \quad (IV.27)$$

La densité d'impulsion devient :

$$\langle \rho(\vec{p}) \rangle = \frac{2N}{3} |\chi_{atomique}(p)|^2 [3 + \cos(p_x R_0) + \cos(p_y R_0) + \cos(p_z R_0)] \quad (IV.28)$$

avec

$$\chi_{atomique}(p) = \frac{2\sqrt{2}\zeta^{\frac{5}{2}}}{(\zeta^2 + p^2)^2} \quad (IV.29)$$

L'expression (IV.28) est supposée s'appliquer valablement sur tout le domaine de valeurs de p puisque pour de grandes valeurs de p,  $\chi_{atomique}(p)$  tend vers zéro.

Par conséquent, le profil impulsif isotrope peut être approximé par la somme pondérée de deux grandeurs directionnelles, l'une étant obtenue lorsque l'axe de la molécule est orienté parallèlement au transfert d'impulsion, l'autre lorsque l'axe est orienté perpendiculairement au transfert d'impulsion, avec des poids respectifs de  $\frac{1}{3}$  et

$\frac{2}{3}$ .

## IV.4 Profils impulsionnels

Les deux électrons de la molécule jouant des rôles identiques, l'expression (III.46) du profil impulsionnel directionnel peut être simplifiée et se réduit à deux fois la transformée de Fourier d'une fonction  $S(R, \vec{u})$  représentant l'auto-recouvrement de l'orbitale moléculaire  $\phi$ :

$$J^0(q, \vec{u}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dR \cos(qR) S(R, \vec{u}) \quad (\text{IV.30})$$

avec

$$S(R, \vec{u}) = \langle \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \phi(\vec{r}_1 + \vec{R}, \vec{r}_2) \rangle. \quad (\text{IV.31})$$

A partir de l'expression (IV.15) de la fonction d'onde  $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , le recouvrement  $S(R, \vec{u})$  se décompose en une somme de recouvrements,

$$S_{CD} = \langle 1s_C | 1s_D \rangle, \quad (\text{IV.32})$$

entre deux orbitales atomiques, l'une étant centrée sur la position initiale d'un des deux noyaux ( $C = A$  ou  $B$ ) et l'autre étant centrée sur la position à l'instant  $t$  de l'un ou de l'autre noyau ( $D = A'$  ou  $B'$ ). Le mouvement de l'électron éjecté étant relatif par rapport aux noyaux, il est équivalent de considérer ici que ce sont les noyaux, centres des orbitales atomiques, qui sont déplacés au cours du choc. A l'instant  $t$ , les noyaux  $A$  et  $B$  auront subi une translation de  $\vec{A}\vec{A}' = \vec{B}\vec{B}' = -\vec{R} = -\vec{k}t$ .

$S(R, \vec{u})$  s'écrit alors :

$$S(R, \vec{u}) = C_1 (S_{AA'} + S_{BB'}) + C_2 (S_{AB'} + S_{BA'}) \quad (\text{IV.33})$$

avec

$$C_1 = N_i^2 + 2N_i N_C S + N_C^2 \quad (\text{IV.34})$$

$$C_2 = N_i^2 S + 2N_i N_C + N_C^2 S \quad (\text{IV.35})$$

Les recouvrements ou fonctions d'autocorrélation spatiale  $S_{CD}$  ont été tabulés par Root-haan [71] et donnent dans le cas d'une orbitale  $1s$  de Slater :

$$S_{CD} = S(\zeta d) = \left( \frac{1}{3} \zeta^2 d^2 + \zeta d + 1 \right) e^{-\zeta d}, \quad (\text{IV.36})$$

$d$  représentant la distance entre les centres C et D des deux orbitales considérées.  $S(R, \vec{u})$  s'écrit en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe de la molécule et la direction du transfert d'impulsion :

$$S(R, \vec{u}) = 2C_1 S(R) + C_2 \left[ S(\zeta | \vec{R} + \vec{R}_0 |) + S(\zeta | \vec{R} - \vec{R}_0 |) \right] \quad (\text{IV.37})$$

La transformée de Fourier de cette dernière expression représente le profil impulsionnel pour la direction définie par l'angle  $\theta$  :

$$J^0(q, \vec{u}) = 4C_1 J_{\text{atomique}}^0(q) + \frac{2}{\pi} C_2 \int_0^{+\infty} dR \cos(qR) \left[ S(\zeta | \vec{R} + \vec{R}_0 |) + S(\zeta | \vec{R} - \vec{R}_0 |) \right] \quad (\text{IV.38})$$

où  $J_{\text{atomique}}^0(q)$  correspond au profil impulsionnel de l'atome d'hydrogène (IV.2).

Nous nous intéressons ici à deux orientations particulières de la molécule :

- l'une pour laquelle l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion, ce qui correspond à un angle  $\theta$  nul, le profil impulsionnel s'écrivant :

$$J_{\parallel}^0(q, \vec{u}) = 4J_{\text{atomique}}^0(q) (C_1 + C_2 \cos(qR_0)) \quad (\text{IV.39})$$

- et l'autre pour laquelle l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion, et qui correspond à un angle  $\theta$  de  $\frac{\pi}{2}$ , le profil impulsionnel s'écrivant :

$$J_{\perp}^0(q, \vec{u}) = 4 \left\{ C_1 J_{\text{atomique}}^0(q) + \frac{1}{\pi} C_2 \int_0^{+\infty} dR \cos(qR) S\left(\zeta \sqrt{R^2 + R_0^2}\right) \right\} \quad (\text{IV.40})$$

Quant au profil impulsionnel isotrope, il est obtenu en moyennant l'expression (IV.38) sur toutes les orientations  $\theta$  possibles de la molécule dans l'espace :

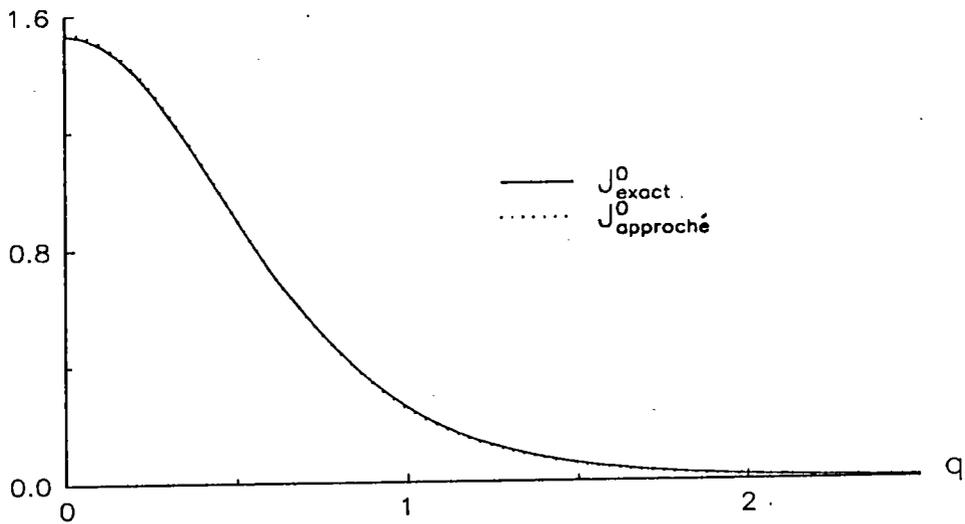


Figure IV.1: Profils impulsionnels isotropes

$$J^0_{exact}(q) = 4C_1 J^0_{atomique}(q) + \frac{2}{\pi} C_2 \int_0^{+\infty} dR \cos(qR) \frac{1}{\zeta^2 R R_0} \left\{ \left( \frac{1}{3} x^3 + 2x^2 + 5x + 5 \right) e^{-x} - \left( \frac{1}{3} y^3 + 2y^2 + 5y + 5 \right) e^{-y} \right\} \quad (IV.41)$$

avec

$$x = \zeta |R - R_0| \quad \text{et} \quad y = \zeta (R + R_0) \quad (IV.42)$$

Afin de tester la validité de l'approximation précédente, nous avons comparé, figure IV.1, le profil isotrope approché

$$J^0_{approché}(q) = \frac{1}{3} J^0_{\parallel}(q, \vec{u}) + \frac{2}{3} J^0_{\perp}(q, \vec{u}), \quad (IV.43)$$

avec celui obtenu par le calcul exact de la moyenne (IV.41), en utilisant la fonction d'onde de Coulson.

L'excellent accord observé entre les deux profils, nous permet d'envisager la généralisation de l'utilisation de cette approximation au premier terme correctif du défaut.

## IV.5 Défaut Compton de l'hydrogène moléculaire

### IV.5.1 Expression du défaut

Les deux électrons étant dans des états identiques, la première correction  $J^1(q, \vec{k})$  s'écrit d'après (III.47) et (III.48):

$$J^1(q, \vec{k}) = \frac{1}{k} \mathcal{J}^1(q, \vec{u}) \quad (\text{IV.44})$$

avec

$$\mathcal{J}^1(q, \vec{u}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dR \sin(qR) \Delta V(R, \vec{u}) \quad (\text{IV.45})$$

et

$$\Delta V(R, \vec{u}) = \int_0^R dR_1 \langle \phi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | U(\vec{r}_1 + \vec{R}_1, \vec{r}_2) - U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \phi_i(\vec{r}_1 + \vec{R}, \vec{r}_2) \rangle. \quad (\text{IV.46})$$

Ce terme résulte des interactions électrostatiques post-collisionnelles entre l'électron éjecté et l'ion restant, et dépend de l'orientation de la molécule par rapport à la direction du transfert d'impulsion.

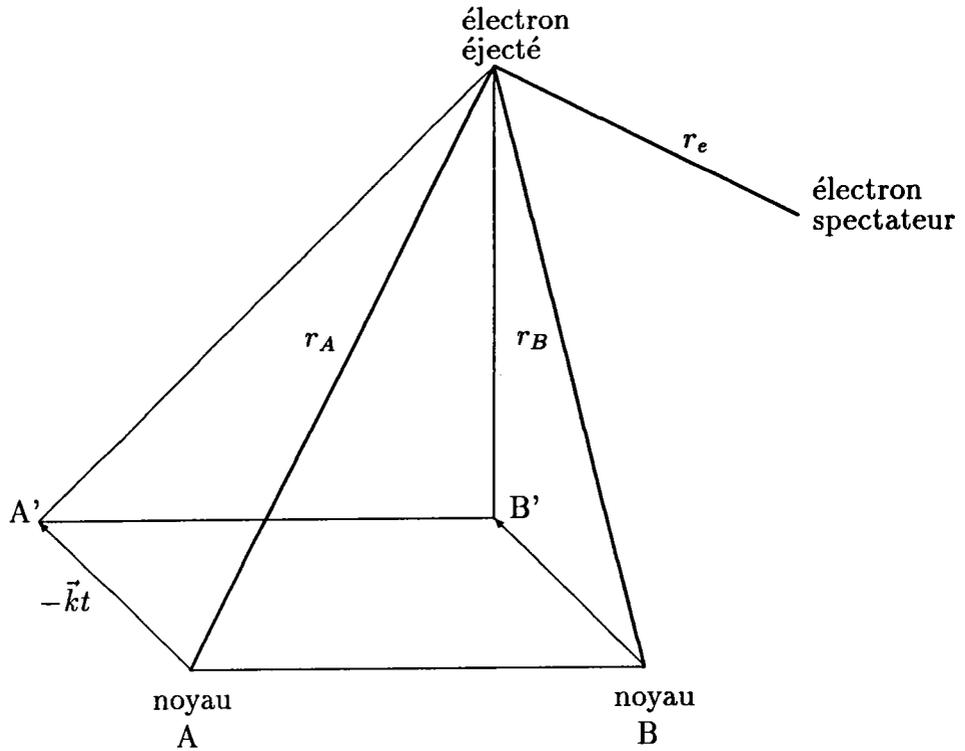
$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  représente le potentiel auquel est soumis l'électron éjecté :

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{-Z}{r_A} + \frac{-Z}{r_B} + \frac{1}{r_e} \quad (\text{IV.47})$$

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_e$  représentent les distances entre l'électron éjecté et respectivement les noyaux A et B et l'électron spectateur.  $Z$  est la charge nucléaire.

Dans un premier temps, nous ne tiendrons pas compte de l'interaction électron-électron. Le potentiel  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  se réduit alors à :

$$U(\vec{r}_1) = \frac{-Z}{r_A} + \frac{-Z}{r_B} \quad (\text{IV.48})$$



En développant la fonction d'onde,  $\Delta V(R, \vec{u})$  (IV.46) se décompose en huit termes :

$$\begin{aligned} \Delta V(R, \vec{u}) = & C_1 \Delta V_{AA'}^A + C_1 \Delta V_{AA'}^B + C_1 \Delta V_{BB'}^A + C_1 \Delta V_{BB'}^B \\ & + C_2 \Delta V_{AB'}^A + C_2 \Delta V_{AB'}^B + C_2 \Delta V_{BA'}^A + C_2 \Delta V_{BA'}^B \end{aligned} \quad (\text{IV.49})$$

où

$$\Delta V_{CD}^A = -Z \int_0^R dR_1 \langle 1s_C | \frac{1}{|\vec{r}_A + \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_A|} | 1s_D \rangle \quad (\text{IV.50})$$

$$\Delta V_{CD}^B = -Z \int_0^R dR_1 \langle 1s_C | \frac{1}{|\vec{r}_B + \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_B|} | 1s_D \rangle \quad (\text{IV.51})$$

et avec

$$C_1 = N_i^2 + 2N_i N_C S + N_C^2 \quad (\text{IV.52})$$

$$C_2 = N_i^2 S + 2N_i N_C + N_C^2 S \quad (\text{IV.53})$$

Les termes  $\Delta V_{AA'}^A$ , et  $\Delta V_{BB'}^B$ , ne font intervenir qu'un seul noyau. Ils sont égaux au terme isotrope  $\Delta V(R)$ , expression (IV.7), obtenu dans le cas de l'atome d'hydrogène.

Les autres termes font intervenir les deux noyaux et donc des intégrales à deux ou trois centres qui peuvent ne pas être alignés.

Le processus général de calcul est développé dans le paragraphe suivant.

### IV.5.2 Méthodologie du calcul des intégrales multacentriques intervenant dans l'expression du défaut

Les différents termes, (IV.50) à (IV.51), font intervenir deux intégrales de la forme :

$$I = \langle 1s_{F_1} | \frac{1}{r_P} | 1s_{F_2} \rangle \quad (\text{IV.54})$$

où  $F_1$  représente la position initiale d'un des deux noyaux ( $F_1 = A$  ou  $B$ ),  $F_2$  la position à l'instant  $t$  de l'un ou de l'autre noyau ( $F_2 = A'$  ou  $B'$ ).  $r_P$  est la distance de l'électron à l'un des noyaux au temps  $t=0$  ou au temps  $t_1$ .

Dans la suite de cet exposé, nous utiliserons les coordonnées ellipsoïdales [67] définies par les relations :

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{\rho} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{\rho} \quad (\text{IV.55})$$

$r_1, r_2, r_P$  représentent les distances entre l'électron et respectivement le foyer  $F_1$  et  $F_2$  et le point P.  $\rho$  est la distance entre les deux foyers (voir figure IV.2).

$(\xi, \eta, \varphi)$  et  $(\xi_P, \eta_P, \varphi_P)$  sont respectivement les coordonnées ellipsoïdales de l'électron et du point P.

L'intégrale I s'écrit :

$$I = \frac{\zeta^3 \rho^3}{8\pi} \int_1^{+\infty} d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\zeta\rho\xi(\xi^2 - \eta^2)} \frac{1}{r_P}. \quad (\text{IV.56})$$

Il est alors possible de développer  $\frac{1}{r_P}$  sur une base de polynômes de Legendre [68] :

$$\frac{1}{r_P} = \frac{2}{\rho} \sum_{i=0}^{+\infty} \sum_{j=0}^i D_{ij} P_i^j(\xi_P) Q_i^j(\xi) P_i^j(\eta_P) P_i^j(\eta) \cos j(\varphi - \varphi_P) \quad \xi_P < \xi \quad (\text{IV.57})$$

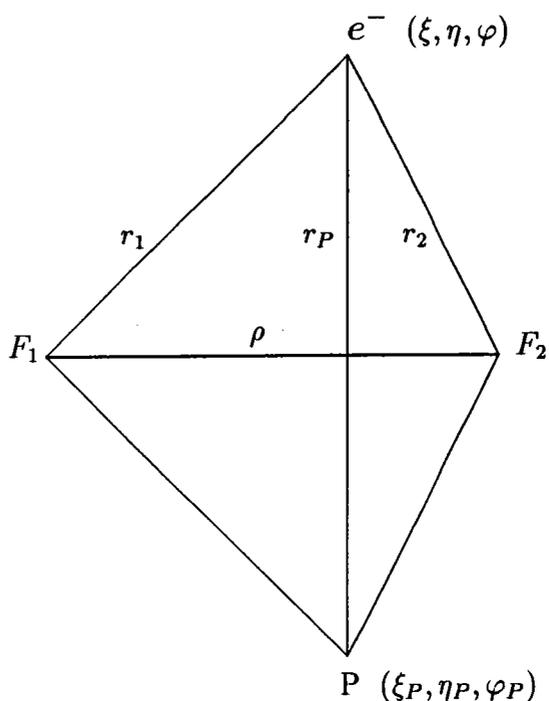


Figure IV.2: Représentation géométrique des différentes grandeurs intervenant dans les intégrales de type I

$$\frac{1}{r_P} = \frac{2}{\rho} \sum_{i=0}^{+\infty} \sum_{j=0}^i D_{ij} P_i^j(\xi) Q_i^j(\xi_P) P_i^j(\eta_P) P_i^j(\eta) \cos j(\varphi - \varphi_P) \quad \xi_P > \xi \quad (\text{IV.58})$$

avec

$$D_{ij} = (-1)^j \epsilon_j \frac{2i+1}{2} \left( \frac{\pi(i-j)}{\pi(i+j)} \right)^2 \quad \text{et} \quad \begin{cases} \epsilon_j = 1 & \text{si } j = 0 \\ \epsilon_j = 2 & \text{si } j \neq 0 \end{cases} \quad (\text{IV.59})$$

Puisque :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \cos j(\varphi - \varphi_P) = \begin{cases} 2\pi & \text{si } j = 0 \\ 0 & \text{si } j \neq 0, \end{cases} \quad (\text{IV.60})$$

seul les termes pour lesquels  $j = 0$ , donnent après intégration sur  $\varphi$ , une contribution non nulle. L'expression IV.56 se réduit alors à une simple sommation sur  $i$ .

Or d'après une propriété des fonctions de Legendre d'ordre 0, [69] :

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} d\eta (\xi^2 - \eta^2) P_i(\eta) &= 12P_2(\xi) \quad \text{si } i = 0 \\ &= \frac{-4}{15} \quad \text{si } i = 2 \\ &= 0 \quad \text{si } i \neq 0 \text{ et } i \neq 2 \end{aligned} \quad (\text{IV.61})$$

Par conséquent, l'intégration sur  $\eta$  simplifie encore I :

$$\begin{aligned} I &= \frac{\zeta^3 \rho^2}{3} \left\{ \int_1^{\xi_P} d\xi e^{-\zeta \rho \xi} [P_2(\xi)P_0(\xi)Q_0(\xi_P)P_0(\eta_P) - P_2(\xi)Q_2(\xi_P)P_2(\eta_P)] \right. \\ &\quad \left. + \int_{\xi_P}^{+\infty} d\xi e^{-\zeta \rho \xi} [P_2(\xi)P_0(\xi_P)Q_0(\xi)P_0(\eta_P) - P_2(\xi_P)Q_2(\xi)P_2(\eta_P)] \right\} \quad (\text{IV.62}) \end{aligned}$$

$P_0(x)$ ,  $P_2(x)$ ,  $Q_0(x)$  et  $Q_2(x)$  sont les fonctions de Legendre telles que :

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 & Q_0(x) &= \ln \frac{x+1}{x-1} \\ P_2(x) &= \frac{3x^2 - 1}{2} & Q_2(x) &= -3x + P_2(x)Q_0(x) \end{aligned} \quad (\text{IV.63})$$

L'intégration de l'expression (IV.62) sur  $\xi$  conduit à une formulation analytique de I, ne dépendant plus que des coordonnées ellipsoïdales du point P,  $\xi_P$  et  $\eta_P$ , et du paramètre  $x = \zeta \rho$ , soit :

$$I = I(\rho, \xi_P, \eta_P) \quad (\text{IV.64})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\rho} \left\{ P_2(\eta_P) \left[ 3\xi_P S(x) - (3\xi_P + x) e^{-x\xi_P} \right] - x e^{-x\xi_P} \right. \\ &\quad \left. + [1 - P_2(\xi_P)P_2(\eta_P)] [S(x)(Q_0(\xi_P) + E_i[-x(\xi_P - 1)])] \right. \\ &\quad \left. - S(-x)E_i[-x(\xi_P + 1)] \right\} \quad (\text{IV.65}) \end{aligned}$$

avec

$$S(x) = \left( \frac{1}{3}x^2 + x + 1 \right) e^{-x} \quad (\text{IV.36})$$

### IV.5.3 Calcul du défaut Compton directionnel

Chaque terme  $\Delta V_{CD}^A$  et  $\Delta V_{CD}^B$  intervenant dans l'expression (IV.49) correspond à la différence entre deux contributions de type énergétique :

$$\Delta V_{CD}^A = -Z (V_{CD}'^A - V_{CD}^A) \quad (IV.66)$$

$$\Delta V_{CD}^B = -Z (V_{CD}'^B - V_{CD}^B) \quad (IV.67)$$

$V_{CD}^A$ ,  $V_{CD}'^A$ ,  $V_{CD}^B$ ,  $V_{CD}'^B$  font intervenir une intégrale de la forme I (IV.54), et ont pour expressions :

$$V_{CD}^A = \int_0^R dR_1 \langle 1s_C | \frac{1}{|r_A^-|} | 1s_D \rangle = R I(\rho, \xi_A, \eta_A) \quad (IV.68)$$

$$V_{CD}^B = \int_0^R dR_1 \langle 1s_C | \frac{1}{|r_B^-|} | 1s_D \rangle = R I(\rho, \xi_B, \eta_B) \quad (IV.69)$$

et

$$V_{CD}'^A = \int_0^R dR_1 \langle 1s_C | \frac{1}{|r_A^- + \vec{R}_1|} | 1s_D \rangle = \int_0^R dR_1 I(\rho, \xi_P, \eta_P) \quad (IV.70)$$

$$V_{CD}'^B = \int_0^R dR_1 \langle 1s_C | \frac{1}{|r_B^- + \vec{R}_1|} | 1s_D \rangle = \int_0^R dR_1 I(\rho, \xi_Q, \eta_Q) \quad (IV.71)$$

où  $(\xi_A, \eta_A)$ ,  $(\xi_B, \eta_B)$  sont les coordonnées ellipsoïdales respectivement du point A et du point B,  $(\xi_P, \eta_P)$  celles du point P, occupant toutes les positions entre A et A' et celles du point Q, occupant toutes les positions entre B et B'.  $\rho$  est la distance entre les deux foyers (C et D).

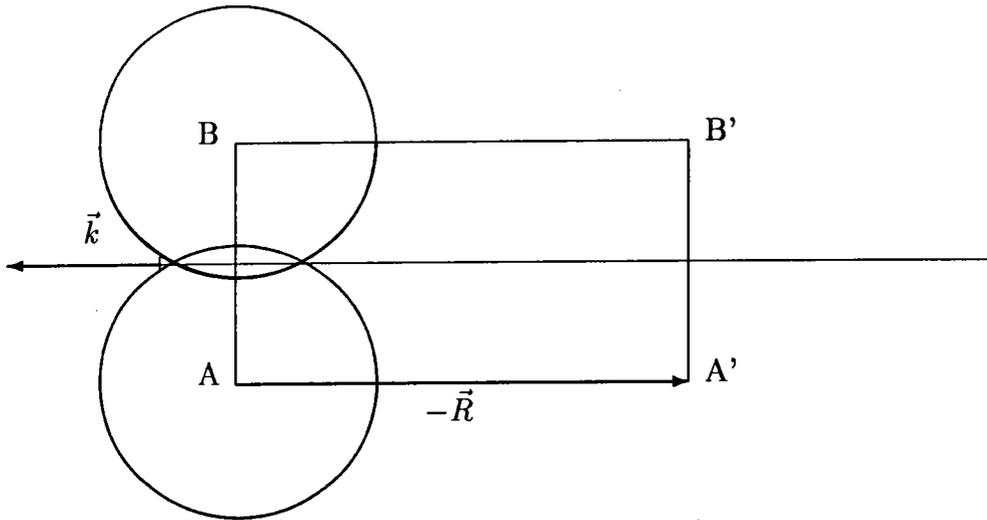
Pour chacun des termes, les différentes coordonnées ellipsoïdales ainsi que la distance  $\rho$  doivent être exprimées en fonction des grandeurs :  $\vec{R}_0$ ,  $\vec{R}$  et  $\vec{R}_1$ . Elles dépendent de l'orientation de la molécule par rapport à la direction du transfert d'impulsion. Seul le terme  $\Delta V_{AA'}^A = \Delta V_{BB'}^B = \Delta V(R)$  est indépendant de  $\vec{R}_0$  et son expression a été donnée plus haut (IV.7).

Nous nous intéressons à deux orientations particulières de la molécule :

- Lorsque l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion.

- Lorsque l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion.

a) Cas où l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion



Sous des conditions impulsionnelles de choc, la trajectoire de l'électron éjecté est rectiligne et uniforme. A l'instant  $t_1$ , l'électron a subi une translation  $\vec{k}t_1$  ou de manière équivalente, les noyaux A et B ont été déplacé de  $-\vec{k}t_1$ . Aussi la variation moyenne d'énergie potentielle subit par l'électron est la même qu'il soit éjecté d'une orbitale centrée sur le noyau A ou sur le noyau B. Dans ce cas, les deux noyaux interviennent de façon symétriques. D'où les égalités suivantes :

$$\Delta V_{BB'}^A = \Delta V_{AA'}^B \quad (\text{IV.72})$$

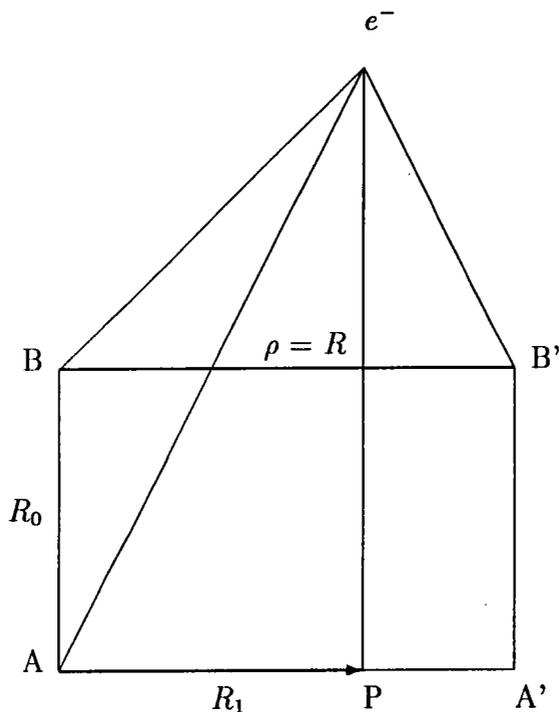
$$\Delta V_{AB'}^A = \Delta V_{BA'}^B \quad (\text{IV.73})$$

$$\Delta V_{BA'}^A = \Delta V_{AB'}^B \quad (\text{IV.74})$$

Pour ces trois termes, les coordonnées ellipsoïdales du point A et du point P et la distance  $\rho$  seront précisés dans la suite.

1. Terme  $\Delta V_{BB'}^A = \Delta V_{AA'}^B$

La distance entre les foyers est  $\rho = R$ , et pour les coordonnées ellipsoïdales, on a :

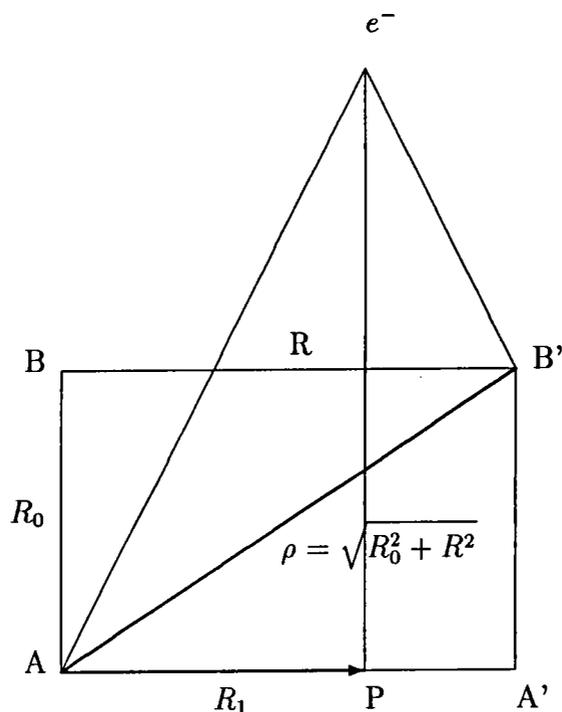


$$\begin{cases} AB = R_0 \\ AB' = \sqrt{R_0^2 + R^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_A = \frac{1}{\rho} \left( R_0 + \sqrt{R_0^2 + R^2} \right) \\ \eta_A = \frac{1}{\rho} \left( R_0 - \sqrt{R_0^2 + R^2} \right) \end{cases} \quad (\text{IV.75})$$

$$\begin{cases} PB = \sqrt{R_0^2 + R_1^2} \\ PB' = \sqrt{R_0^2 + (R - R_1)^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = \frac{1}{\rho} \left( \sqrt{R_0^2 + R_1^2} + \sqrt{R_0^2 + (R - R_1)^2} \right) \\ \eta_P = \frac{1}{\rho} \left( \sqrt{R_0^2 + R_1^2} - \sqrt{R_0^2 + (R - R_1)^2} \right) \end{cases} \quad (\text{IV.76})$$

2. Terme  $\Delta V_{AB'}^A = \Delta V_{BA'}^B$

La distance entre les foyers est  $\rho = \sqrt{R^2 + R_0^2}$ , et pour les coordonnées ellipsoïdales, on a :



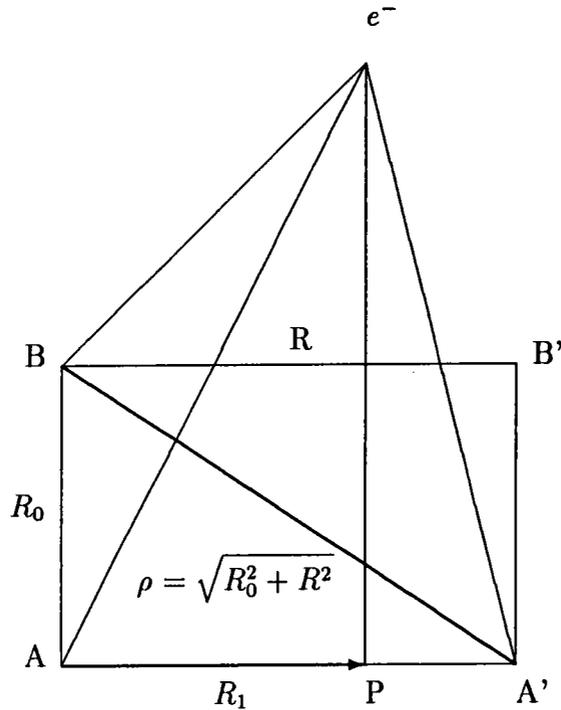
$$\begin{cases} AA = 0 \\ AB' = \rho \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_A = 1 \\ \eta_A = 1 \end{cases} \quad (\text{IV.77})$$

$$\begin{cases} PA = R_1 \\ PB' = \sqrt{R_0^2 + (R - R_1)^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = \frac{1}{\rho} \left( R_1 + \sqrt{R_0^2 + (R - R_1)^2} \right) \\ \eta_P = \frac{1}{\rho} \left( R_1 - \sqrt{R_0^2 + (R - R_1)^2} \right) \end{cases} \quad (\text{IV.78})$$

### 3. Terme $\Delta V_{BA'}^A = \Delta V_{AB'}^B$

La distance entre les foyers est  $\rho = \sqrt{R^2 + R_0^2}$ , et pour les coordonnées ellipsoïdales, on a :

$$\begin{cases} AB = R_0 \\ AA' = R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_A = \frac{R_0 + R}{\rho} \\ \eta_A = \frac{R_0 - R}{\rho} \end{cases} \quad (\text{IV.79})$$



$$\begin{cases} PB = \sqrt{R_0^2 + R_1^2} \\ PA' = R - R_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = \frac{1}{\rho} \left( \sqrt{R_1^2 + R_0^2} + R - R_1 \right) \\ \eta_P = \frac{1}{\rho} \left( \sqrt{R_1^2 + R_0^2} - R + R_1 \right) \end{cases} \quad (\text{IV.80})$$

Les coordonnées ellipsoïdales et  $\rho$  étant exprimées en fonction de  $R$ ,  $R_0$  et  $R_1$  dans l'expression (IV.65), il suffit d'intégrer sur la variable  $R_1$  pour obtenir une formulation analytique des termes  $\Delta V_{CD}^E$  (voir appendice C). Seul le terme  $\Delta V_{BB'}^A$  est numérique.

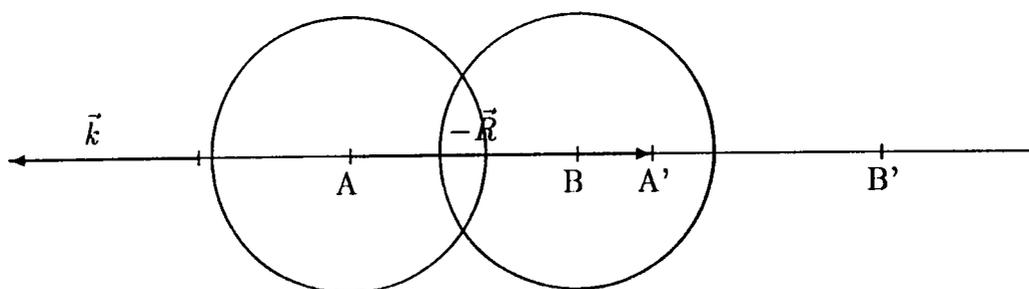
b) Cas où l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion

Lorsque l'électron est éjecté de l'orbitale centrée en A, il s'éloigne tout de suite du noyau B. Par contre lorsque l'électron est éjecté de l'orbitale centrée en B, il commence par se rapprocher du noyau A. Contrairement au cas précédent, les deux noyaux jouent des rôles différents. La dynamique du choc entraîne une dissymétrie. Cependant du fait de la moyenne sur les positions prises par les deux noyaux au cours du temps, les égalités suivantes sont vérifiées :

$$V_{BB'}^{IA} = V_{AA'}^{IB} \quad (IV.81)$$

$$V_{AB'}^{IA} = V_{AB'}^{IB} \quad (IV.82)$$

$$V_{BA'}^{IA} = V_{BA'}^{IB} \quad (IV.83)$$



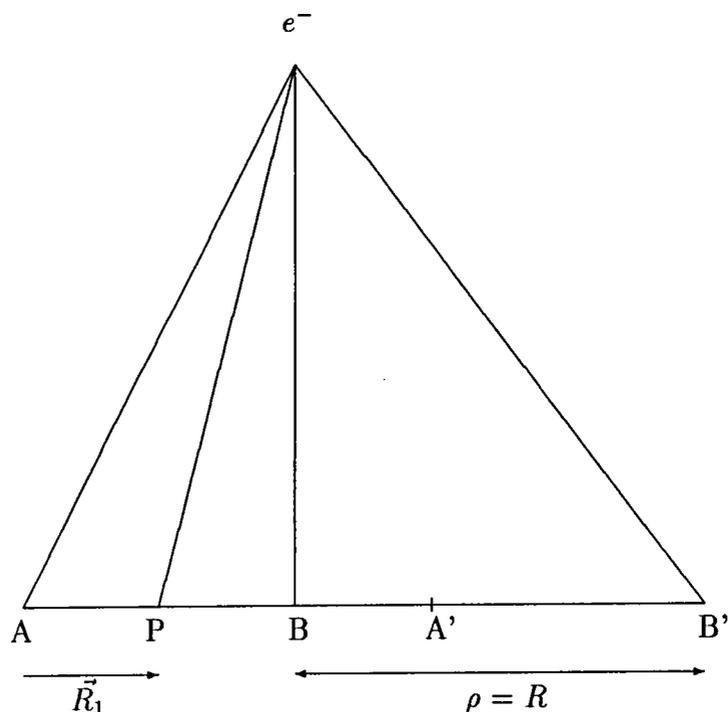
Encore une fois, il nous faut exprimer les différentes coordonnées ellipsoïdales et la distance  $\rho$  en fonction des grandeurs  $R_0$ ,  $R_1$  et  $R$ .

1. Termes  $\Delta V_{BB'}^A$  et  $\Delta V_{AA'}^B$

La distance entre les foyers est  $\rho = R$ . Pour les coordonnées ellipsoïdales on a

- Pour le point A :

$$\begin{cases} AB = R_0 \\ AB' = R + R_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_A = \frac{2R_0 + R}{\rho} \\ \eta_A = -1 \end{cases} \quad (IV.84)$$



• Pour le point B :

$$\triangleright \text{si } R < R_0 : \begin{cases} BA = R_0 \\ BA' = R_0 - R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_B = \frac{2R_0 - R}{\rho} \\ \eta_B = 1 \end{cases} \quad (\text{IV.85})$$

$$\triangleright \text{si } R > R_0 : \begin{cases} BA = R_0 \\ BA' = R - R_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_B = 1 \\ \eta_B = \frac{2R_0 - R}{\rho} \end{cases} \quad (\text{IV.86})$$

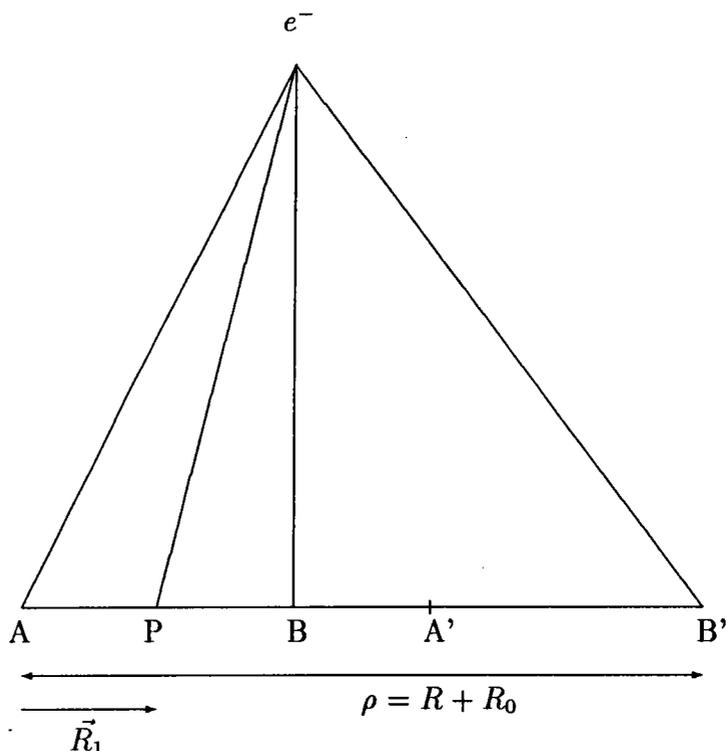
• Pour le point P :

$$\triangleright \text{si } R_1 < R_0 : \begin{cases} PB = R_0 - R_1 \\ PB' = R + R_0 - R_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = \frac{2R_0 - 2R_1}{\rho} + 1 \\ \eta_P = -1 \end{cases} \quad (\text{IV.87})$$

$$\triangleright \text{si } R_1 > R_0 : \begin{cases} PB = R_1 - R_0 \\ PB' = R + R_0 - R_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = 1 \\ \eta_P = \frac{2R_1 - 2R_0}{\rho} - 1 \end{cases} \quad (\text{IV.88})$$

2. Termes  $\Delta V_{AB}^A$ , et  $\Delta V_{AB}^B$ 

La distance entre les foyers est  $\rho = R + R_0$ , et pour les coordonnées ellipsoïdales, on a :



- Pour le point A :

$$\begin{cases} AA = 0 \\ AB' = \rho \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_A = 1 \\ \eta_A = -1 \end{cases} \quad (\text{IV.89})$$

- Pour le point B :

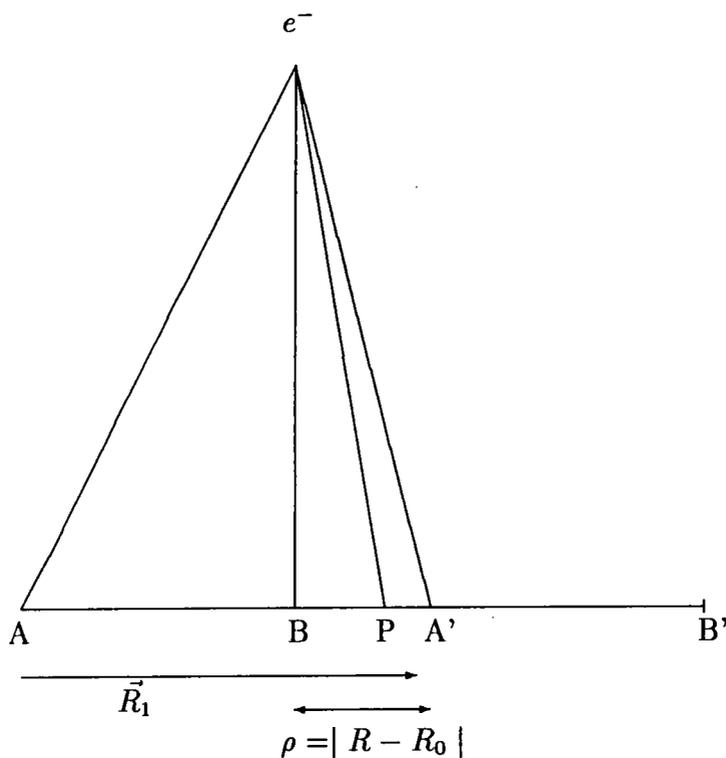
$$\begin{cases} BA = R_0 \\ BB' = R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_B = 1 \\ \eta_B = \frac{R_0 - R}{\rho} \end{cases} \quad (\text{IV.90})$$

- Pour le point P :

$$\begin{cases} PA = R_1 \\ PB' = \rho - R_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = 1 \\ \eta_P = \frac{2R_1}{\rho} - 1 \end{cases} \quad (\text{IV.91})$$

3. Termes  $\Delta V_{BA'}^A$  et  $\Delta V_{BA'}^B$

La distance entre les foyers est  $\rho = |R - R_0|$ .



• Pour le point A :

$$\begin{cases} AB = R_0 \\ AA' = R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_A = \frac{R_0 + R}{\rho} \\ \eta_A = 1 \end{cases} \quad (\text{IV.92})$$

• Pour le point B :

$$\triangleright \text{si } R < R_0 : \begin{cases} BB = 0 \\ BA' = R_0 - R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_B = 1 \\ \eta_B = -1 \end{cases} \quad (\text{IV.93})$$

$$\triangleright \text{si } R > R_0 : \begin{cases} BB = 0 \\ BA' = R - R_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_B = 1 \\ \eta_B = -1 \end{cases} \quad (\text{IV.94})$$

- Pour le point P :

$$\triangleright \text{ si } R_1 < R_0 : \begin{cases} PB = R_0 - R_1 \\ PA' = R - R_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = \frac{R_0 + R - 2R_1}{\rho} \\ \eta_P = -1 \end{cases} \quad (\text{IV.95})$$

$$\triangleright \text{ cas où } R_1 > R_0 : \begin{cases} PB = R_1 - R_0 \\ PA' = R - R_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_P = 1 \\ \eta_P = \frac{2R_1 - R_0 - R}{\rho} \end{cases} \quad (\text{IV.96})$$

Les coordonnées ellipsoïdales et  $\rho$  étant exprimées en fonction de  $R$ ,  $R_0$  et  $R_1$  dans l'expression (IV.65), il suffit d'intégrer sur la variable  $R_1$  pour obtenir une formulation analytique des termes  $\Delta V_{CD}^E$  (voir appendice C).

Les transformées de Fourier de ces différents termes pour les deux orientations s'écrivent :

$$\mathcal{J}_{CD}^{1A} = \frac{4C_i}{\pi} \int_0^{+\infty} dR \sin(qR) \Delta V_{CD}^A \quad (\text{IV.97})$$

$$\mathcal{J}_{CD}^{1B} = \frac{4C_i}{\pi} \int_0^{+\infty} dR \sin(qR) \Delta V_{CD}^B \quad (\text{IV.98})$$

avec

$$\begin{aligned} C_i &= C_1 \quad \text{si } CD = AA' \quad \text{ou } CD = BB' \\ C_i &= C_2 \quad \text{si } CD = AB' \quad \text{ou } CD = BA' \end{aligned} \quad (\text{IV.99})$$

A l'exclusion des termes  $\mathcal{J}_{AA'}^{1A}$  et  $\mathcal{J}_{BB'}^{1B}$ , ces différentes transformées de Fourier seront calculées numériquement et leur somme correspond au défaut directionnel de la molécule d'hydrogène.

#### IV.5.4 Interaction biélectronique

La contribution électronique s'écrit :

$$\mathcal{J}_{\text{électronique}}^1(q, \vec{u}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dR \sin(qR) \Delta V_{\text{électronique}}(R, \vec{u}) \quad (\text{IV.100})$$

avec

$$\Delta V_{\text{électronique}}(R, \vec{u}) = \langle \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \int_0^R dR_1 [U_e(\vec{r}_1 + \vec{R}_1, \vec{r}_2) - U_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] | \phi(\vec{r}_1 + \vec{R}, \vec{r}_2) \rangle . \quad (\text{IV.101})$$

$$U_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{IV.102})$$

représente alors l'interaction électron-électron.

La quantité  $\Delta V_{\text{électronique}}(R, \vec{u})$  peut-être décomposée en une somme de termes  $I_{CD,EF}$  faisant intervenir jusqu'à quatre centres différents.

$$I_{CD,EF} = \langle 1s_C(1)1s_E(2) | \int_0^R dR_1 [U_e(\vec{r}_1 + \vec{R}_1, \vec{r}_2) - U_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] | 1s_D(1)1s_F(2) \rangle \quad (\text{IV.103})$$

avec

$$\begin{aligned} C &= A \text{ ou } B \\ D &= A' \text{ ou } B' \\ E &= A \text{ ou } B \\ F &= A \text{ ou } B \end{aligned}$$

La complexité de ces différents termes nous a contraint à l'utilisation d'une approximation qui consiste à remplacer le potentiel réel par un potentiel effectif  $V^*$

$$V^* = \frac{-Z^*}{r_A} + \frac{-Z^*}{r_B} . \quad (\text{IV.104})$$

La charge nucléaire effective  $Z^*$  tient alors compte de l'effet d'écrantage. Elle est obtenue à partir de l'énergie potentielle d'ionisation de la molécule. Cette énergie est calculée d'une part en utilisant le potentiel exacte (IV.47) de la cible et d'autre part en utilisant le potentiel effectif  $V^*$ . La charge effective est déterminée en égalant ces deux expressions.

$$\langle \phi(1, 2) | V_T | \phi(1, 2) \rangle = \langle \phi(1, 2) | V^* | \phi(1, 2) \rangle . \quad (\text{IV.105})$$

Au temps  $t=0$  ou  $R = R_1 = 0$ , cette valeur est exactement celle prise par l'énergie potentielle moyenne intervenant dans les expressions.

fonction d'onde de	$Z^*$ en u.a.
Coulson	0,65385
Weinbaum	0,6608
Wang	0.6741

Tableau IV.3: Charges effectives

En réalité la charge effective varie en fonction du temps, aussi notre approximation est d'autant mieux vérifiée que la durée de l'interaction est faible, c'est à dire que le transfert d'impulsion est grand.

Pour les différentes fonctions d'onde utilisées, les valeurs des charges effectives sont indiquées dans le tableau IV.3

---

---

## Discussions

### V.1 Comparaison des différentes fonctions d'onde

Dans un premier temps, les figures V.1 et V.2 permettent de comparer les profils impulsionsnels de  $H_2$  obtenus à l'aide des trois fonctions d'onde : celles de Wang [66], de Coulson [64] et de Weinbaum [65]. La molécule est supposée orientée soit parallèlement, soit perpendiculairement à la direction de  $\vec{k}$ . Pour l'orientation parallèle (figure V.1), le calcul avec la fonction d'onde de Wang et ceux avec les fonctions d'onde de Coulson et Weinbaum coïncident presque partout. Les seuls écarts notables sont observés pour les petites valeurs de  $q$ , dans le cas perpendiculaire (figure V.2).

Le tableau V.1 permet de comparer les profils impulsionsnels isotropes obtenus à l'aide de ces trois fonctions d'onde avec celui obtenu en utilisant une fonction d'onde plus précise : la fonction d'onde d'interaction de configuration construite par Liu [72]. En utilisant cette dernière fonction d'onde, Smith et al. [73] obtiennent le meilleur profil impulsionsnel moyen (le plus proche des valeurs expérimentales).

Des trois fonctions d'onde que nous avons utilisées pour calculer les profils impulsionsnels isotropes, et comme on pouvait s'y attendre à partir de considérations énergétiques, c'est la fonction d'onde de Weinbaum qui donne les résultats les plus proches du meilleur calcul. Cependant, il faut noter que les écarts entre les trois fonctions d'onde restent faibles.

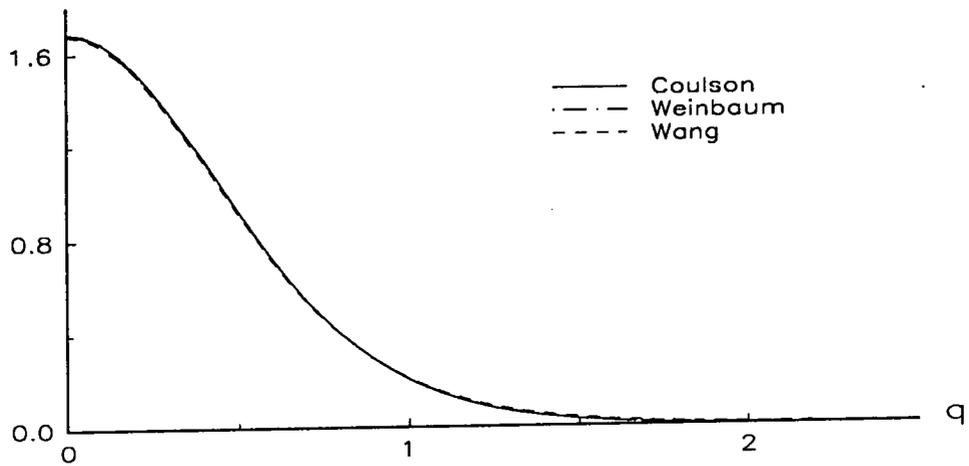


Figure V.1: Profils impulsionnels  $J^0(q, \vec{u})$  pour différentes fonctions d'onde dans le cas où l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion

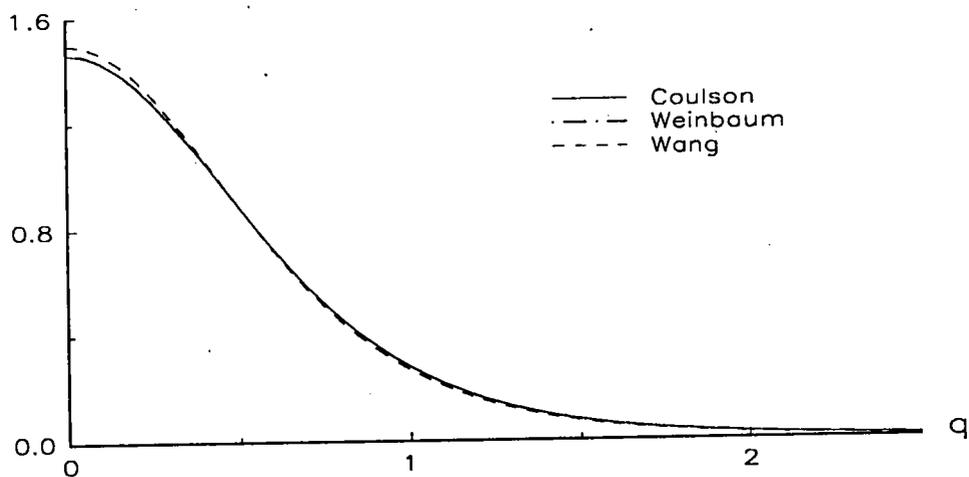


Figure V.2: Profils impulsionnels  $J^0(q, \vec{u})$  pour différentes fonctions d'onde dans le cas où l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion

q	Liu	Wang	Coulson	Weinbaum
0	1,532	1,558	1,540	1,537
0,1	1,496	1,521	1,505	1,502
0,2	1,395	1,417	1,405	1,402
0,3	1,244	1,262	1,256	1,254
0,4	1,068	1,080	1,080	1,078
0,5	0,886	0,892	0,897	0,895
0,6	0,715	0,716	0,724	0,723
0,7	0,565	0,561	0,570	0,569
0,8	0,439	0,432	0,440	0,440
0,9	0,337	0,328	0,335	0,335
1	0,257	0,247	0,252	0,253
1,2	0,148	0,138	0,140	0,141
1,4	0,085	0,078	0,077	0,078
1,6	0,049	0,043	0,043	0,044
1,8	0,029	0,025	0,024	0,025
2	0,017	0,015	0,014	0,015
2,5	0,005	0,005	0,005	0,005
3	0,002	0,002	0,002	0,002

Tableau V.1: Profils impulsionnels isotropes obtenus à l'aide de différentes fonctions d'onde

Sur les figures V.3 et V.4 sont représentés les défauts obtenus en ne tenant compte que de la contribution nucléaire pour les orientations parallèle et perpendiculaire.

Dans le cas perpendiculaire (figure V.4), les courbes obtenues à l'aide des fonctions d'onde de Coulson et de Weinbaum sont confondues. Quant à la fonction d'onde de Wang, elle donne des résultats sensiblement inférieurs.

Des écarts apparaissent dans le cas de l'orientation parallèle (figure V.3). Les fonctions d'onde de Coulson et de Weinbaum donnent des résultats assez proches. Dans le cas de la fonction d'onde de Wang, le défaut est plus faible, en particulier au voisinage de l'extremum ( $q \approx 0,5$ ).

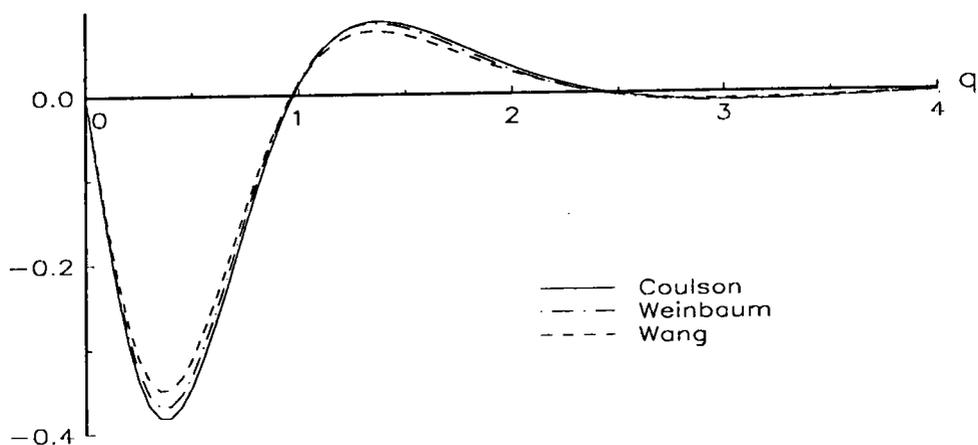


Figure V.3: Défauts  $\mathcal{J}^1(q, \vec{u})$  pour différentes fonctions d'onde dans le cas où l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion

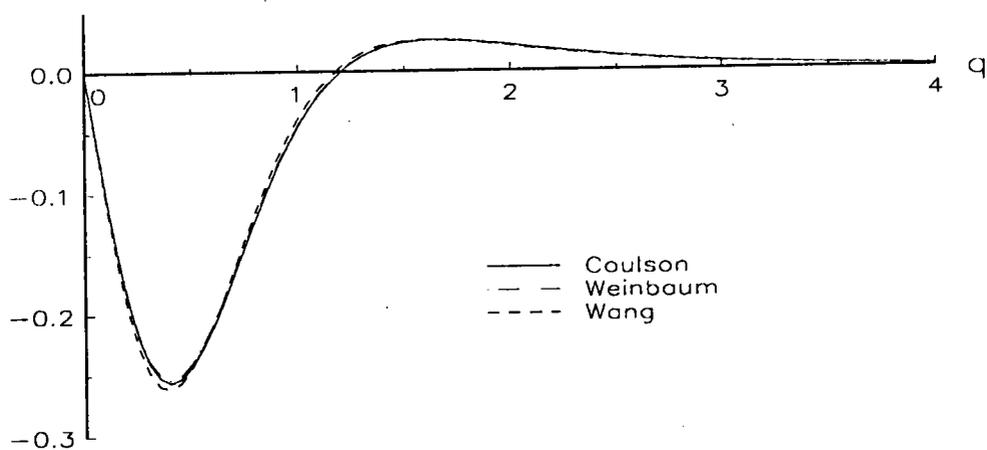


Figure V.4: Défauts  $\mathcal{J}^1(q, \vec{u})$  pour différentes fonctions d'onde dans le cas où l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion

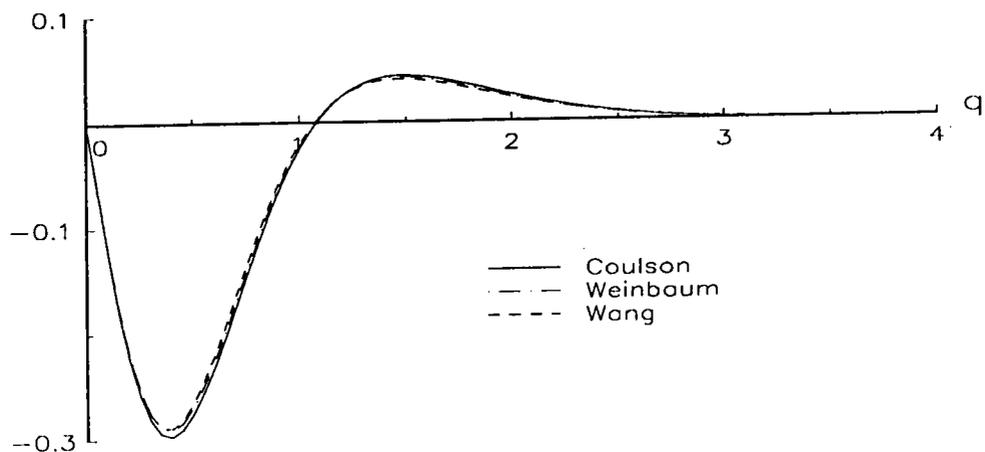


Figure V.5: Défauts  $\mathcal{J}^1(q)$  isotropes pour différentes fonctions d'onde

Pour les défauts isotropes (figure V.5), nous constatons que les écarts entre les différents calculs sont très faibles. Nous pouvons noter que la courbe obtenue à l'aide de la fonction d'onde de Weinbaum est toujours comprise entre les deux autres courbes. Cette situation est liée au degré de covalence de la fonction d'onde considérée. En effet la fonction d'onde de Wang qui correspond au défaut le plus faible, est purement covalente. Pour la fonction d'onde de Coulson qui correspond au défaut le plus important, la partie ionique et la partie covalente sont d'égale importance. Dans le cas de la fonction d'onde de Weinbaum, la partie covalente est 4 fois plus importante que la partie ionique. L'importance du défaut selon la fonction d'onde varie dans le même sens que l'énergie potentielle  $V_{E-N}$  d'interaction électron-noyau (voir tableau V.2).  $V_{E-N}$  correspond exactement à l'énergie potentielle moyenne intervenant dans les expressions de la contribution nucléaire du défaut, au temps  $t=0$  ou  $R = R_1 = 0$ .

Il est intéressant de remarquer que l'utilisation de la fonction d'onde de Weinbaum entraîne peu de modifications du défaut, bien qu'elle permet d'améliorer considérablement la valeur de l'énergie de dissociation de la molécule (15% de plus que la valeur déterminée à partir de la fonction d'onde de Coulson).

	Wang	Coulson	Weinbaum
$V_{E-N}$ en u.a.	-1,779	-1,822	-1,806
Energie de dissociation de la molécule en eV	3,782	3,48	4,024

Tableau V.2:

Cette étude aura montré que l'utilisation de la fonction d'onde de Coulson, de Weinbaum ou celle de Wang, dans le calcul des profils impulsionnels et des défauts Compton n'entraîne que de très faibles variations des résultats sauf pour le défaut dans le cas parallèle.

Dans la suite de cet exposé, nous utiliserons pour les différents calculs la fonction d'onde de Coulson.

## V.2 Etude des différents termes constituant le défaut Compton de l'hydrogène moléculaire

Dans cette partie, seules les contributions nucléaires seront prises en compte.

La quantité  $\Delta V(R, \vec{u})$  (IV.49) fait intervenir des intégrales du type :

$$\Delta V_{CD}^E = \langle 1s_C | \int_0^R dR_1 U^E(t_1) | 1s_D \rangle \quad \text{avec } C = A \text{ ou } B \text{ et } D = A' \text{ ou } B' \quad (\text{V.1})$$

et avec

$$U^E(t_1) = \frac{-Z}{|\vec{r}_E + \vec{R}_1|} - \frac{-Z}{|\vec{r}_E|} \quad \text{avec } E = A \text{ ou } B. \quad (\text{V.2})$$

$U^E(t_1)$  représente la variation d'énergie potentielle de électron éjecté dans le champ

du noyau E à l'instant  $t_1$ . A cet instant, l'électron a subit une translation  $\vec{k}t_1$  ou de manière équivalente, les noyaux A et B ont été déplacé de  $-\vec{k}t_1$ . Les différents termes  $\Delta V_{CD}^E$  peuvent être interprétés comme une moyenne de  $U^E(t_1)$  sur toutes les positions prises par le noyau, pendant le temps t. De plus, une moyenne quantique est effectuée entre deux orbitales dont l'une est centrée sur la position initiale d'un des deux noyaux de la molécule et pour l'autre sur la position au temps t, du même noyau ou de l'autre.

Le comportement de ces différents termes est donc régit par deux effets différents :

- Un effet énergétique lié à la variation d'énergie potentielle de la cible et proportionnel à la charge nucléaire Z
- Un effet géométrique lié au recouvrement entre les orbitales concernées.

a) Cas où la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion.

La figure V.6 représente pour l'orientation parallèle, les différents termes  $\Delta V_{CD}^E$  intervenant dans l'expression (IV.49) de  $\Delta V(R, \vec{u})$ . Selon que l'électron éjecté subit le potentiel du noyau A ou du noyau B, les quantités  $\Delta V_{CD}^A$  et  $\Delta V_{CD}^B$  sont négatives ou positives. Une explication du signe de ces termes pourra être trouvée quantitativement à l'aide de figures simples. Intéressons nous par exemple aux termes  $\Delta V_{BB'}^A$ , et  $\Delta V_{AA'}^B$ . Sur la figure V.8, les recouvrements  $S_{AA'}$  et  $S_{BB'}$  sont schématisés par les aires hachurées de signe positif, correspondant à l'intersection de deux sphères identiques définies à partir du rayon moyen de l'orbitale 1s et centrées en A et en A' pour le recouvrement  $S_{AA'}$  et en B et en B' pour le recouvrement  $S_{BB'}$ .

Il apparait alors que la point A se trouve toujours plus éloigné de la zone de recouvrement BB' qu'un point quelconque du segment AA'. Nous en déduisons immédiatement que

$$|V_{BB'}^A| > |V_{BB'}^B| \quad (V.3)$$

Aussi, la différence  $\Delta V_{BB'}^A$ , est négative. Par contre, le point B se trouve plus proche de la zone de recouvrement AA' qu'un point quelconque du segment BB'. D'où

$$|V_{AA'}^B| < |V_{AA'}^A| \quad (V.4)$$

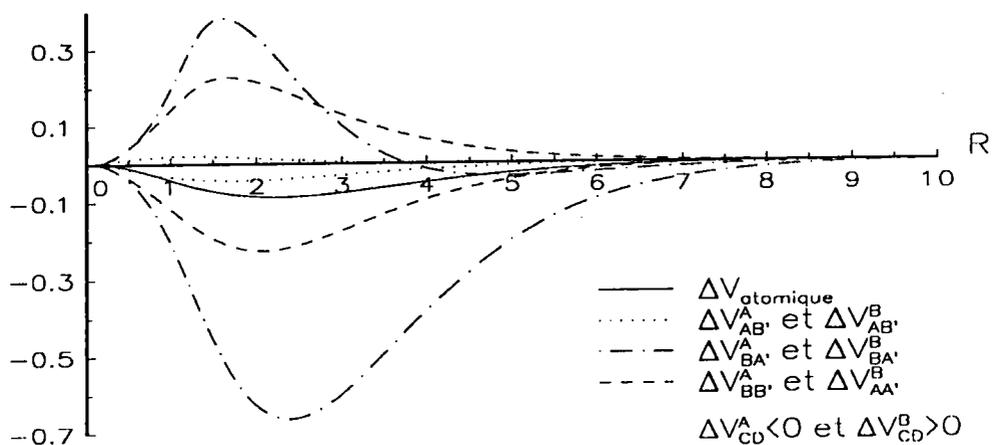


Figure V.6: Termes  $\Delta V_{CD}^E$  dans le cas où l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion

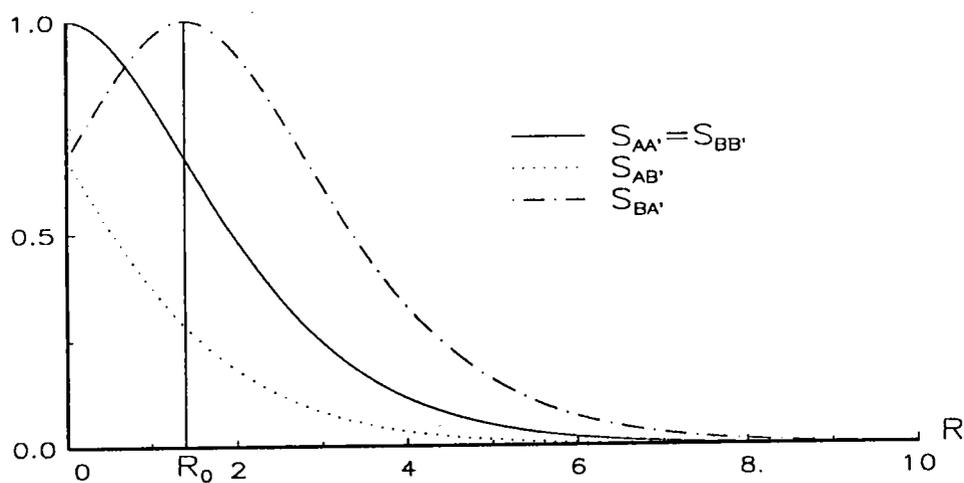


Figure V.7: Recouvrements  $S_{CD}$  dans le cas où l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion

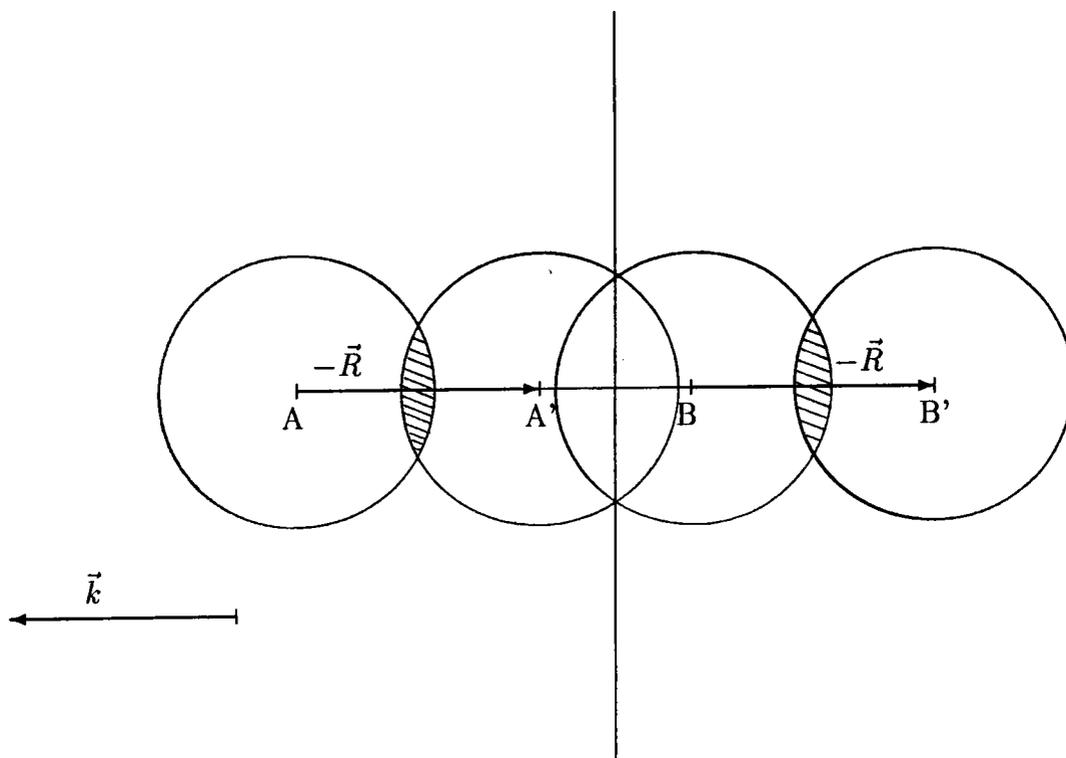


Figure V.8:

ce qui correspond à une différence  $\Delta V_{AA'}^B$ , positive.

Le même raisonnement permet d'expliquer les signes des autres termes.

Du point de vue de l'électron éjecté, la variation de son énergie potentielle à l'instant  $t_1$  dépend de l'orbitale d'éjection. Par rapport au sens de  $\vec{k}$ , lorsque l'électron est éjecté de la deuxième orbitale, il s'éloigne tout de suite du premier noyau, alors que lorsqu'il est éjecté de la première orbitale, il commence par se rapprocher du deuxième noyau.

L'importance ces différents termes  $\Delta V_{CD}^E$  dépend également de l'extension spatiale du recouvrement  $S_{CD}$  correspondant. En effet, les figures V.7 et V.6 montrent que les termes  $\Delta V_{CD}^E$  sont d'autant plus important que l'étendue du recouvrement  $S_{CD}$  correspondant est grande.

Les recouvrements  $S_{AB'}$  et  $S_{BA'}$  peuvent être déduit par translation, du cas purement atomique  $S_{AA'}$ . En effet, une translation de ce recouvrement de  $-R_0$  ( $R_0$  représentant la distance interatomique) permet d'obtenir le recouvrement  $S_{AB'}$ . Une translation de

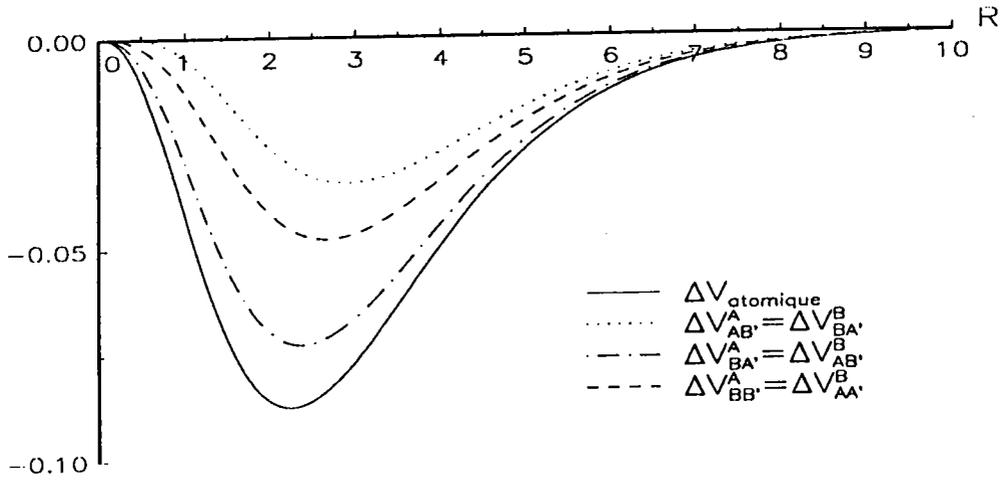


Figure V.9: Termes  $\Delta V_{CD}^E$  dans le cas où l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion

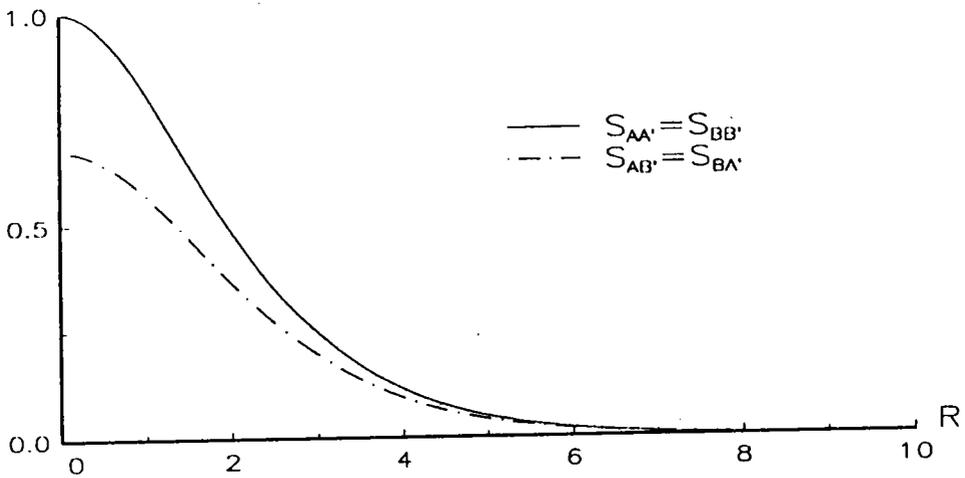


Figure V.10: Recouvrements  $S_{CD}$  dans le cas où l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion

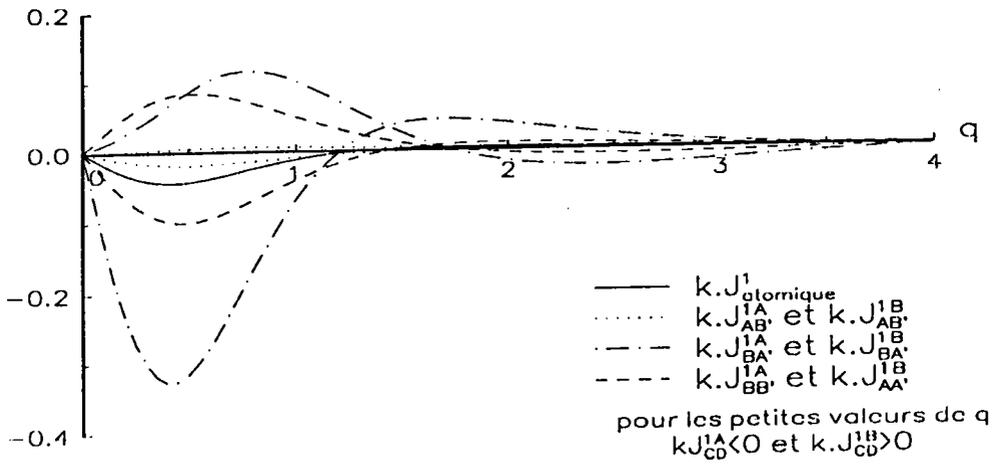


Figure V.11: Termes  $J_{CD}^{1E}$  dans le cas où l'axe de la molécule est orientée parallèlement au transfert d'impulsion

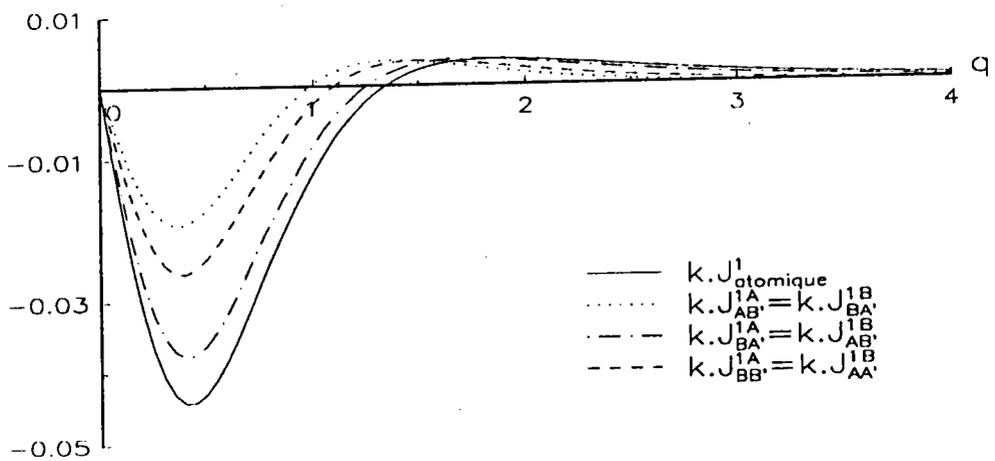


Figure V.12: Termes  $J_{CD}^{1E}$  dans le cas où l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion

$+R_0$  donne le recouvrement  $S_{BA'}$ . Par conséquent,  $S_{BA'}$  présente un recouvrement maximum pour  $R = R_0$ , c'est à dire lorsque l'orbitale déplacée centrée sur le noyau A' se confond avec celle centrée sur le noyau B. L'étendue spatiale de ce recouvrement est beaucoup plus importante que celles des autres recouvrements intervenants. Les grandes valeurs de R possibles dans ce cas, autorisent une grande variation de l'énergie. Aussi les termes  $\Delta V_{BA'}^A$  et  $\Delta V_{BA'}^B$  correspondant sont plus importants que les autres termes.

b) Cas où la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion.

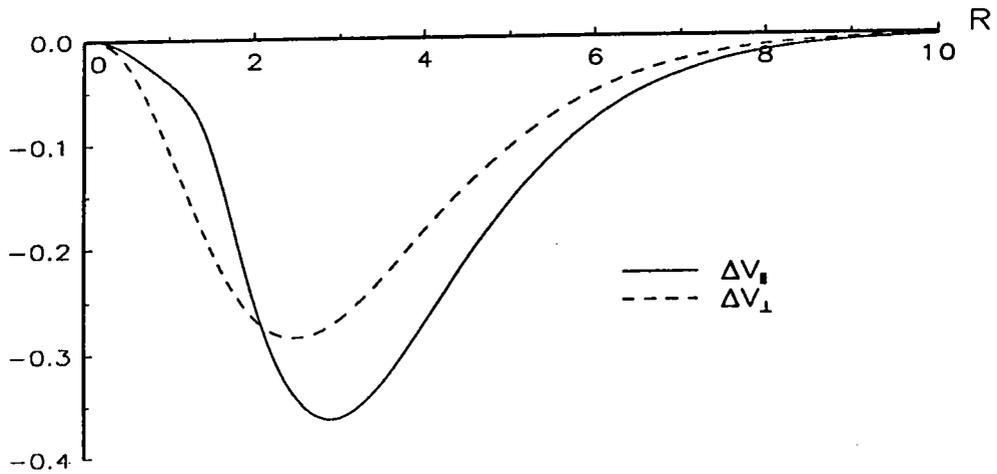
Lorsque l'axe de la molécule est orientée perpendiculairement au transfert d'impulsion (figures V.9 et V.10), que l'électron soit éjecté de l'orbitale centrée en A ou en B, sa situation par rapport aux deux noyaux est symétrique. Il subit moins l'influence de l'atome auquel il n'appartient pas. Aussi c'est le terme purement atomique qui est le plus important.

Enfin les figures V.11 et V.12 représentent les transformées de Fourier  $\mathcal{J}_{CD}^{1E}$  de ces termes. L'importance relative de chaque terme est conservée.

Nous avons pu constater que les différences de comportement du défaut, dans les deux directions, dépendent de deux facteurs : un facteur énergétique (la variation d'énergie potentielle de la cible) et un facteur géométrique (l'extension spatiale du recouvrement entre les orbitales concernées).

### V.3 Etude de l'anisotropie du défaut et du profil Compton de l'hydrogène moléculaire

La figure V.13 représentant la quantité  $\Delta V(R, \vec{u})$  pour les deux orientations étudiées, permet de mettre en évidence une anisotropie du défaut. Pour des valeurs supérieures à 2.u.a, la quantité  $\Delta V(R, \vec{u})$  est plus importante pour l'orientation parallèle que pour l'orientation perpendiculaire. Si certains termes, dans le cas de l'orientation parallèle, se compensent en parties ( $\Delta V_{CD}^A < 0$  et  $\Delta V_{CD}^B > 0$ ), l'importance de l'un d'entre eux,

Figure V.13:  $\Delta V(R, \vec{u})$  directionnels

$\Delta V_{BA'}^A$  (figure V.6) est suffisante pour l'emporter. Cette anisotropie entre les orientations parallèle et perpendiculaire se retrouve au niveau du défaut,  $\mathcal{J}^1(q, \vec{u})$  (figure V.14).

La figure V.15 montre l'anisotropie du profil impulsional. Il est intéressant de comparer, cette anisotropie à celle du défaut. Aussi, sur les figures V.16 et V.17, nous avons représenté :  $\Delta J^0 = J_{||}^0(q, \vec{u}) - J_{\perp}^0(q, \vec{u})$  l'anisotropie du profil impulsional,  $\Delta J^1 = J_{||}^1(q, \vec{k}) - J_{\perp}^1(q, \vec{k})$  l'anisotropie du défaut et  $\Delta J = \Delta J^0 + \Delta J^1$  qui représente l'anisotropie du "profil corrigé", pour une valeur du transfert d'impulsion de 2 u.a.. Cette valeur du transfert d'impulsion correspond à une énergie transférée à la cible 3,5 fois plus grande que son énergie d'ionisation.

La valeur maximale de l'anisotropie du défaut obtenu en ne tenant compte que de l'interaction électron-noyau, figure V.16, représente environ 30% de la valeur maximale de l'anisotropie du profil impulsional.

La prise en compte de l'interaction biélectronique par l'intermédiaire d'une charge effective  $Z^* = 0.65385u.a.$ , figure V.17 entraîne une diminution de l'anisotropie du défaut. Cependant la valeur maximale de  $\Delta J^1$  est de l'ordre de 20% de la valeur maximale de l'anisotropie du profil impulsional.

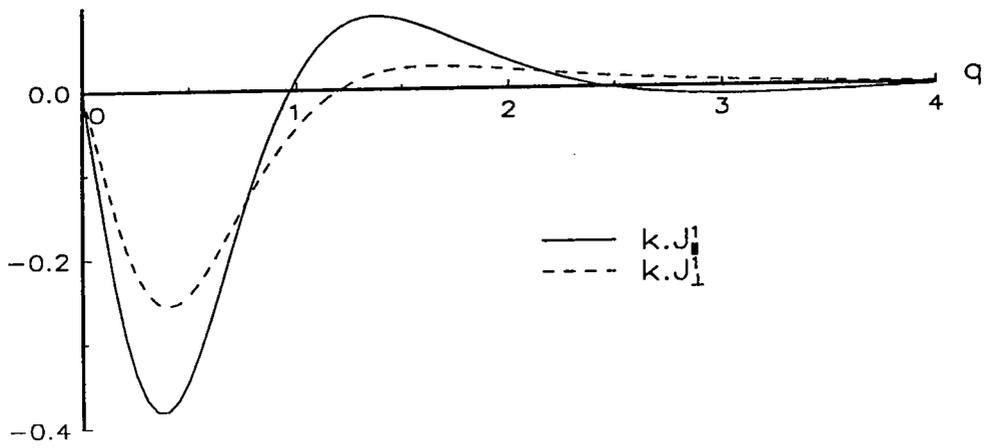


Figure V.14: Défauts directionnels

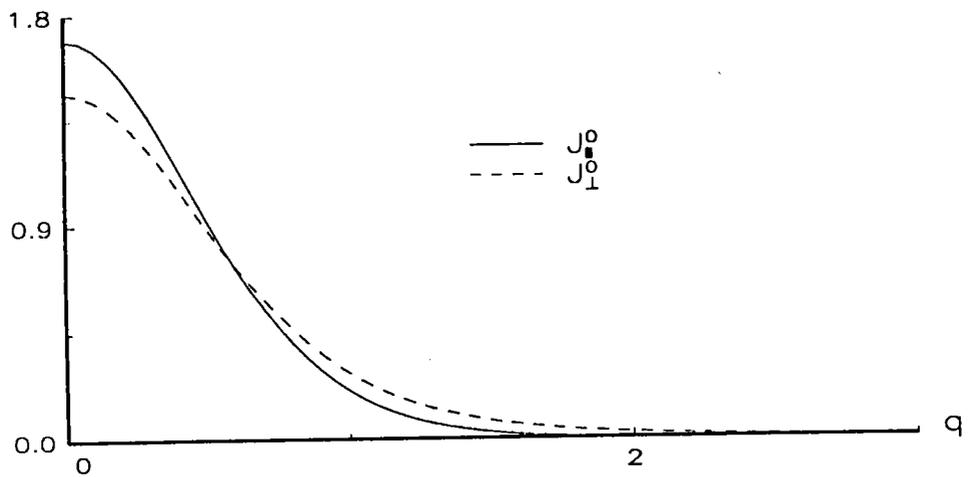


Figure V.15: Profils impulsionnels directionnels

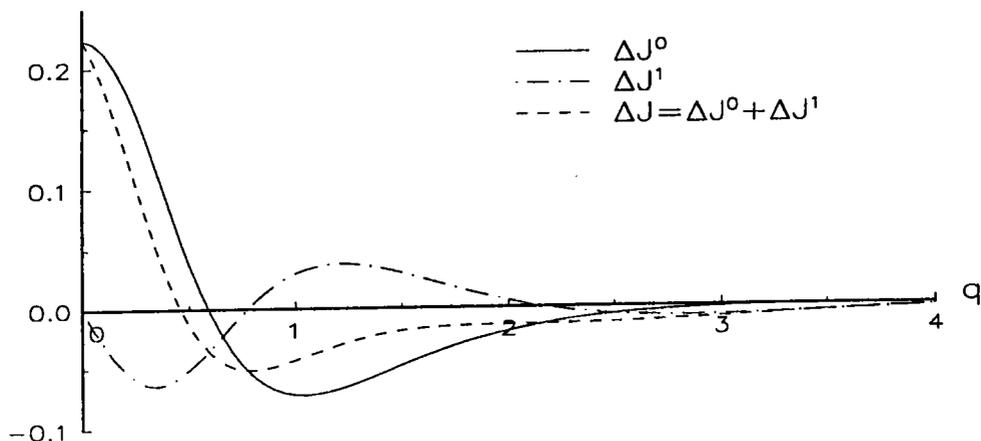


Figure V.16: Anisotropie à  $k=2$  u.a,  $\Delta J^1$  étant obtenu en ne tenant compte que de l'interaction électron-noyau

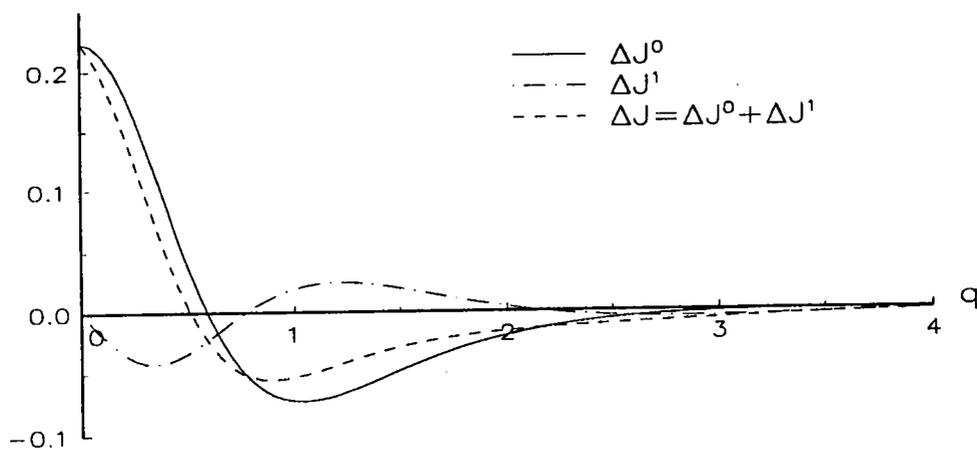


Figure V.17: Anisotropie à  $k=2$  u.a,  $\Delta J^1$  étant obtenu en tenant compte de l'interaction électron-électron

La prise en compte du premier terme correctif, nous permet de connaître l'allure de l'anisotropie du profil "corrigé" (courbes représentant  $\Delta J$ ) (figures V.16 et V.17).

Une correction en amplitude de cette anisotropie s'obtiendrait en calculant le deuxième terme correctif, proportionnel à  $\frac{1}{k^2}$ .

Les modifications qu'entraîne la prise en compte du défaut se traduisent par une diminution de l'anisotropie globale et par un déplacement du noeud de la courbe  $\Delta J$  vers les petites valeurs de  $q$ .

La comparaison entre l'anisotropie du profil impulsional et celle du défaut, nous aura permis de mettre l'accent sur l'importance du défaut dans l'étude de l'anisotropie des profils Compton à faible transfert d'impulsion.

## V.4 Effet d'une liaison chimique sur le défaut et sur le profil Compton de l'hydrogène moléculaire

Dans cette partie, seront étudiés les effets d'une liaison chimique sur le défaut et le profil Compton en comparant les résultats obtenus pour l'hydrogène moléculaire à ceux obtenus pour deux autres diffuseurs à deux électrons à savoir l'atome d'hélium et deux atomes d'hydrogène isolés. Ces trois cibles peuvent être considérées comme un assemblage de deux atomes d'hydrogène. Pour la molécule  $H_2$ , les deux atomes sont placés à une distance finie l'un de l'autre égale à  $R_0$  la distance interatomique. Si cette distance devient infinie, les deux atomes n'interagissent pas, nous sommes alors en présence de deux atomes libres d'hydrogène. L'atome d'hélium, quant à lui, correspond à la superposition des deux atomes, (cette fois, la distance  $R_0$  est nulle) .

De plus, nous nous intéresserons uniquement aux grandeurs isotropes. Les deux cibles atomiques étudiées sont à symétrie sphérique, les profils impulsionsnels et les défauts sont par conséquent isotropes. Par contre, pour la molécule, nous utiliserons l'approximation décrite précédemment (IV.38) afin d'obtenir des grandeurs isotropes.

### a) Etude de la contribution nucléaire

Dans un premier temps, nous négligerons l'interaction biélectronique dans le cas de  $H_2$  et He.

---

Les fonctions d'onde représentant l'état initial de ces cibles sont du type 1s de Slater. En effet, les deux cibles atomiques sont représentées par une orbitale 1s de Slater. Dans le cas de la molécule, la fonction d'onde utilisée (fonction d'onde de Coulson) est une combinaison linéaire de deux orbitales 1s de Slater. Ces différentes fonctions d'onde font intervenir des paramètres d'écran  $\zeta$  différents (voir tableau V.3). Or une augmentation du paramètre d'écran entraîne une contraction de la densité de charge dans l'espace réel. Ce qui se traduit dans l'espace réciproque par un étalement en  $q$  de la courbe représentant le défaut. La figure V.18 montre que l'étalement en  $q$  de la courbe  $\mathcal{J}^1(q)$  est d'autant plus important que la valeur du paramètre d'écran correspondant est grand. Afin d'éliminer ces effets liés au paramètre d'écran, nous utiliserons des variables universelles :  $x = \zeta R$  dans l'espace réel et  $Q = \frac{q}{\zeta}$  dans l'espace réciproque.

Les deux électrons des cibles étudiées jouant des rôles équivalents, le défaut s'écrit :

$$\mathcal{J}^1(Q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dx \sin(Qx) \Delta V(x), \quad (\text{V.5})$$

$\Delta V(x)$  faisant intervenir l'énergie potentielle de la cible. Les caractéristiques des trois cibles sont reprises dans le tableau V.3.

Le défaut peut aussi s'écrire :

$$\mathcal{J}^1(Q) = \frac{Z}{\zeta} j^1(Q). \quad (\text{V.6})$$

Dans le cas des cibles atomiques, le défaut  $j^1(Q)$  est proportionnel à un défaut  $j_{1s}^1(Q)$

$$j_{1s}^1(Q) = \frac{16}{3\pi} \frac{Q}{(1+Q^2)^3} \left( \frac{3}{4} - \frac{\arctan Q}{Q} \right) \quad (\text{V.7})$$

caractéristique de l'orbitale 1s et indépendant des considérations énergétiques, le coefficient de proportionnalité étant égal au nombre d'électron de la cible.

$$j_{H+H}^1(Q) = j_{He}^1(Q) = 2.j_{1s}^1(Q) \quad (\text{V.8})$$

Dans le cas de la molécule, il est possible de faire apparaître dans l'expression du défaut  $j_{H_2}^1(Q)$  la quantité  $j_{1s}^1(Q)$  caractéristique de l'orbitale 1s. En effet

Cible	$H + H$	$H_2$	$He$
Fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$	$\sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$ $\zeta = 1$	$\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} (e^{-\zeta r_A} + e^{-\zeta r_B})$ $\zeta = 1,197$	$\sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$ $\zeta = \frac{27}{16}$
Potentiel de la cible $U(\vec{r})$	$\frac{-Z}{r}$ $Z = 1$	$\frac{-Z}{r_A} + \frac{-Z}{r_B}$ $Z = 1$	$\frac{-Z}{r}$ $Z = 2$
Recouvrement $S(\zeta R)$	$S(\zeta R)$ (IV.36)	$\frac{1}{3} S_{\parallel}(\zeta R, \vec{u}) + \frac{2}{3} S_{\perp}(\zeta R, \vec{u})$ (IV.37)	$S(\zeta R)$ (IV.36)
$\Delta V(\zeta R)$	$\Delta V(\zeta R)$ (IV.7)	$\frac{1}{3} \Delta V_{\parallel}(\zeta R, \vec{u}) + \frac{2}{3} \Delta V_{\perp}(\zeta R, \vec{u})$ (Appendice C)	$\Delta V(\zeta R)$ (IV.7)
Profil impulsionnel	$2J^0(q)$ (IV.2)	$\frac{1}{3} J_{\parallel}^0(q, \vec{u}) + \frac{2}{3} J_{\perp}^0(q, \vec{u})$ (IV.39) et (IV.40)	$2J^0(q)$ (IV.2)
Défaut $\mathcal{J}^1(q)$	$2kJ^1(\frac{q}{\zeta}, k, \zeta)$ (IV.8)	$\frac{1}{3} \mathcal{J}_{\parallel}^1(q, \vec{u}) + \frac{2}{3} \mathcal{J}_{\perp}^1(R, \vec{u})$ (IV.45)	$2kJ^1(\frac{q}{\zeta}, k, \zeta)$ (IV.8)
$\frac{Z}{\zeta}$	1	0.835	1.185
Charge effective $Z^*$		0.65385	1.375

Tableau V.3: Caractéristiques des cibles à deux électrons

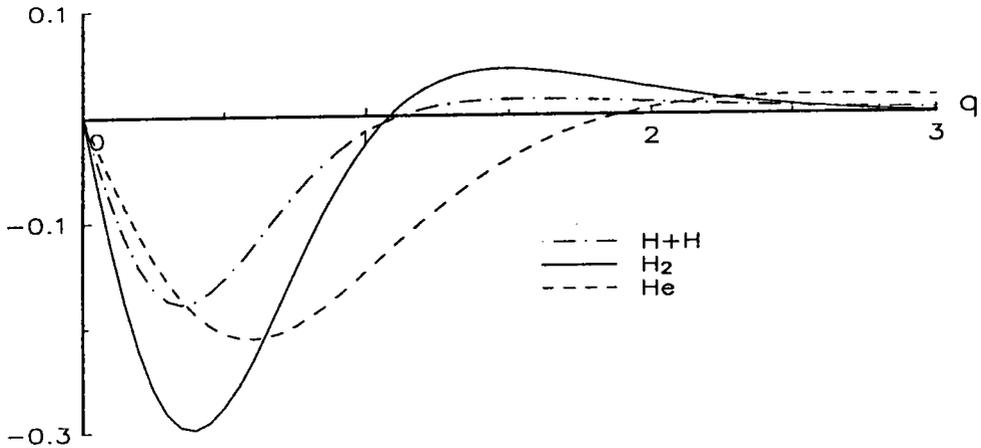


Figure V.18: Défaut  $\mathcal{J}^1(q)$  pour différents diffuseurs à deux électrons

$$j_{H_2}^1(Q) = 4 \cdot j_{1s}^1(Q) + j_{Liaison}^1(Q, R_0) = 2 \cdot j_{H+H}^1(Q) + j_{Liaison}^1(Q, R_0) \quad (V.9)$$

le coefficient 4 étant dû au fait que la molécule possède 2 électrons et 2 noyaux.

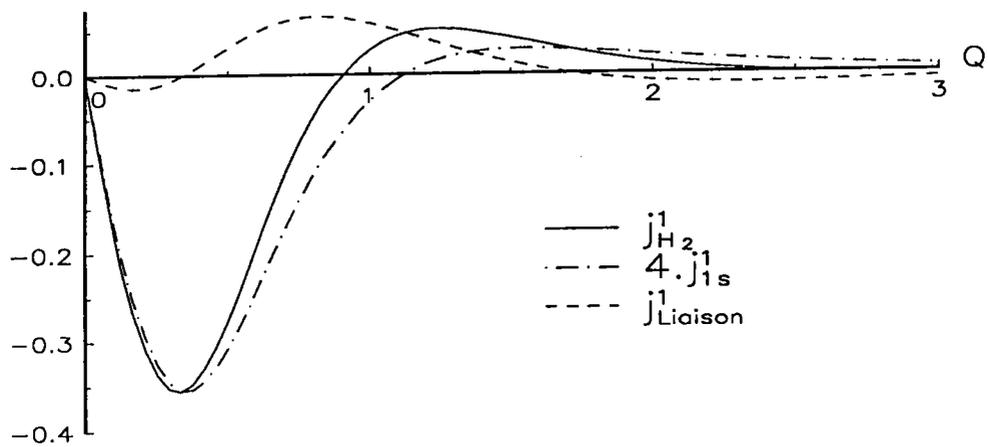
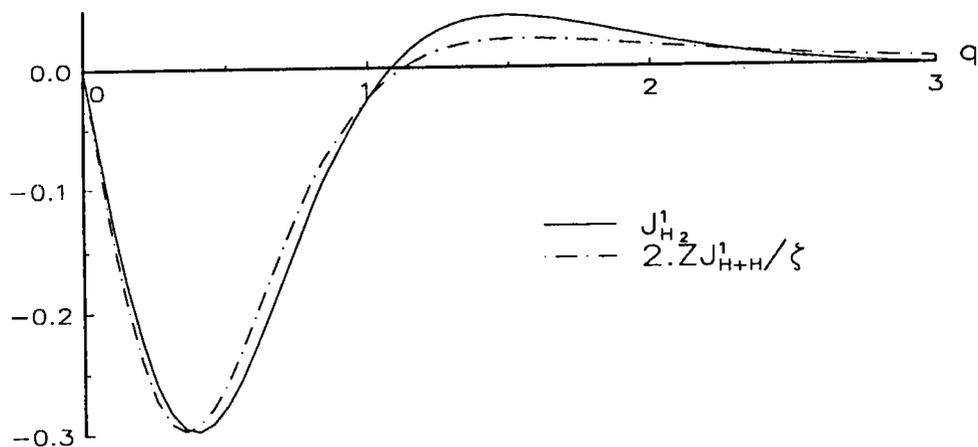
$j_{Liaison}^1(Q, R_0)$  représente alors la contribution de la liaison au défaut Compton (Il est obtenu à partir des termes  $\mathcal{J}_{CD}^{1E}$ , (IV.97) et (IV.98), faisant intervenir les deux noyaux).

La figure V.19 montre alors quantitativement l'effet de la liaison chimique sur le défaut Compton. Ce n'est que sur un domaine réduit de valeurs de  $Q$  ( $0.5 < Q < 1.5$ ) que la contribution de la liaison n'est pas négligeable, entraînant essentiellement un déplacement du noeud.

Aussi une approximation du défaut Compton de l'hydrogène moléculaire consisterait à considérer que le défaut Compton de  $H_2$  est proportionnel au défaut Compton  $\mathcal{J}_{H+H}^1(q)$  de deux atomes d'hydrogène isolés.

Sur la figure V.20, le défaut  $\mathcal{J}_{H_2}^1(q)$  de l'hydrogène moléculaire est comparé à la fonction  $\frac{2Z}{\zeta} \mathcal{J}_{H+H}^1(q)$ . Nous constatons alors que  $\frac{2Z}{\zeta} \mathcal{J}_{H+H}^1(q)$  est peu différent du défaut Compton de l'hydrogène moléculaire.

#### b) Défaut Compton total

Figure V.19: Effet de la liaison sur le défaut Compton de  $H_2$ Figure V.20: Approximation du défaut Compton de  $H_2$

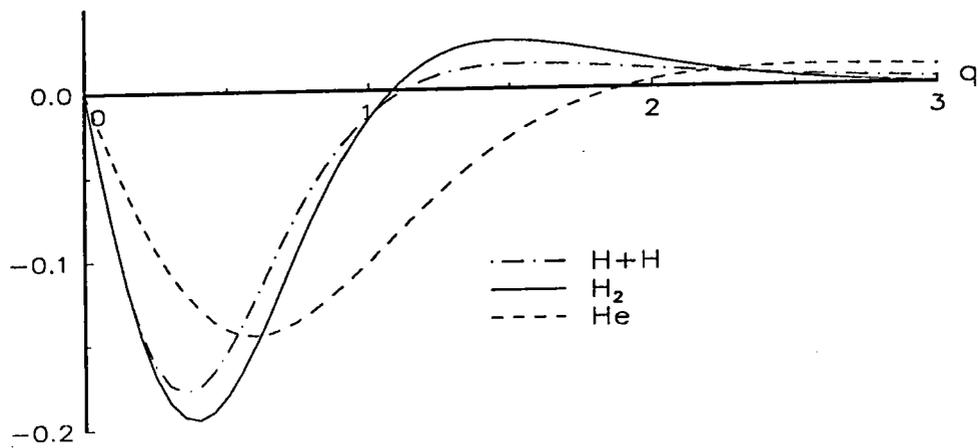


Figure V.21: Défaut total pour différents diffuseurs à deux électrons

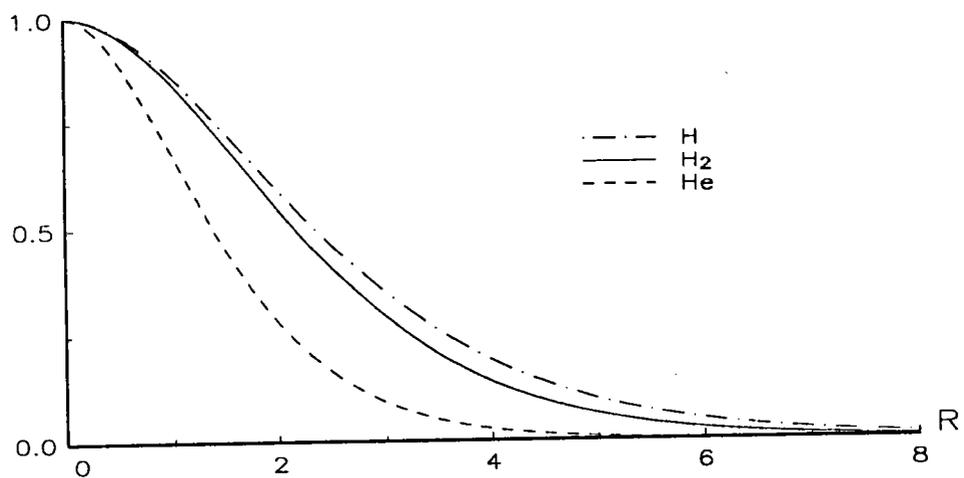


Figure V.22: Recouvrement  $S(R)$  pour différents diffuseurs à deux électrons

Dans cette partie, l'interaction biélectronique sera prise en compte par l'intermédiaire d'une charge effective ( $Z^*$  valant 0.65385u.a. dans le cas de  $H_2$  et 1.375u.a. dans le cas de He.)

Nous avons pu constater précédemment que le comportement du défaut Compton résultait de deux facteurs différents : un énergétique, l'autre géométrique. D'un point de vue géométrique, nous avons mis en évidence, précédemment, une corrélation entre l'étendue spatiale du recouvrement et l'importance du défaut correspondant. La comparaison des défauts des trois cibles, figure V.21, et de leurs recouvrements respectifs, figure V.22 montre qu'au défaut le moins important correspond également le recouvrement ayant l'extension spatiale la plus faible. Pour la molécule d'hydrogène et pour les deux atomes isolés d'hydrogène, les étendues spatiales de leurs recouvrements respectifs sont voisines, les défauts correspondants sont eux aussi peu différents.

L'examen de nos résultats aura permis de montrer que le défaut moyen total  $\mathcal{J}_{H_2}^1(Q)$  de l'hydrogène moléculaire peut être approximé par  $2\frac{Z^*}{Z} \mathcal{J}_{H+H}^1(Q)$  où  $\mathcal{J}_{H+H}^1(Q)$  représente le défaut Compton de deux atomes isolés d'hydrogène et où la charge effective  $Z^*$  prend en compte l'interaction biélectronique. L'utilisation de  $Z^*$  est justifié par la suite.

## V.5 Confrontation théorie-expérience

Barlas, Rueckner et Wellenstein [63] ont réalisé avec une grande précision des mesures du profil Compton isotrope de plusieurs corps simples, notamment celui de l'hydrogène moléculaire. Le tableau V.4 reproduit les valeurs qu'ils ont obtenu pour les deux côtés du profil (dans la direction du seuil d'ionisation  $q < 0$  et dans le sens des pertes d'énergie croissantes  $q > 0$ ), pour un transfert d'impulsion de 7.2 u.a.

De ces valeurs expérimentales, il est possible d'extraire la partie antisymétrique du défaut expérimental :

$$J_{exp}^A(q, k) = \frac{J(q, k) - J(-q, k)}{2} \quad (V.10)$$

q	$J(-q, k)$	$J(q, k)$	$J_{exp}^A(q, k) = \frac{J(q, k) - J(-q, k)}{2}$
0	$1,532 \pm 0,006$	$1,532 \pm 0,006$	0
0,25	$1,352 \pm 0,005$	$1,295 \pm 0,005$	$-0,0285 \pm 0,005$
0,5	$0,881 \pm 0,005$	$0,821 \pm 0,005$	$-0,0300 \pm 0,005$
0,75	$0,520 \pm 0,004$	$0,485 \pm 0,004$	$-0,0175 \pm 0,004$
1	$0,268 \pm 0,003$	$0,254 \pm 0,003$	$-0,0070 \pm 0,003$
1,5	$0,065 \pm 0,002$	$0,068 \pm 0,002$	$0,0015 \pm 0,002$
2	$0,019 \pm 0,001$	$0,021 \pm 0,002$	$0,0010 \pm 0,002$
2,5	$0,006 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,001$	$0,0005 \pm 0,001$

Tableau V.4: Défaut  $J^1(q, k)$  expérimental à  $k=7,2u.a$ 

Pour cette valeur élevée du transfert d'impulsion, la série (III.37) des termes correctifs converge probablement rapidement et seul le premier terme antisymétrique est important. Nous allons donc le comparer à l'expérience.

La figure V.23 présente le défaut expérimental  $J_{exp}^A$  et le défaut  $J^1(q)$  calculé d'une part en ne tenant compte que de l'interaction électron-noyau et d'autre part en tenant compte l'interaction électron-électron de façon approchée. Cette prise en compte se fait par l'intermédiaire d'une charge effective calculée comme il l'a été décrit dans le paragraphe (IV.5.4). Avec la fonction d'onde de Coulson, cette charge effective a pour valeur 0,65385 u.a. Notre calcul reproduit correctement le défaut expérimental. Cependant sa valeur semble être sous-estimée.

Dans le cas plus simple de l'hélium, l'approximation de la charge effective peut être comparée au calcul exact [61], (figures V.24 et V.25). Dans ce cas, deux fonctions d'onde différentes ont été utilisées : la fonction d'onde 1s de Slater (figure V.24) et la

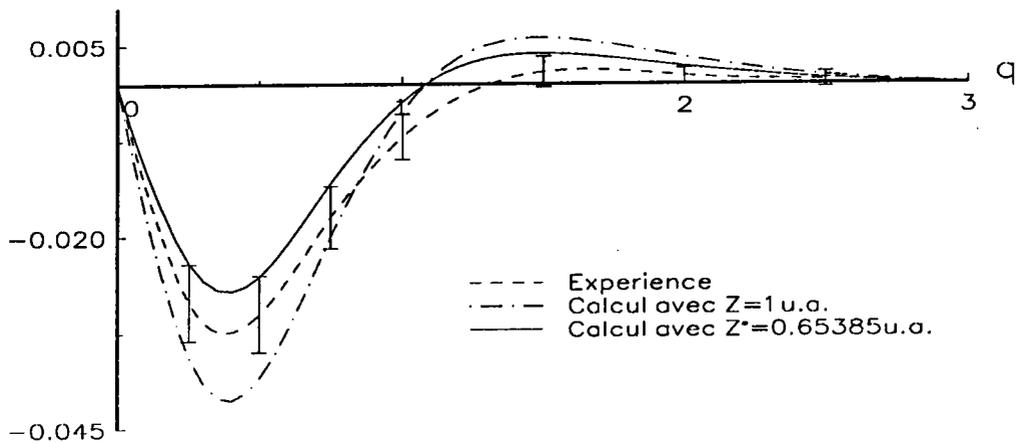


Figure V.23: Défaut expérimental et défauts calculés, pour  $k=7,2$  u.a.

fonction d'onde Open-shell [74] (figure V.25) tenant compte en partie des corrélations électroniques. Dans le cas de la fonction d'onde simple de Slater, (figure V.24) l'approximation de la charge effective permet d'obtenir un défaut très proche de sa valeur exacte. Mais cette fonction d'onde trop simple ne donne pas un excellent accord avec l'expérience dans tout le domaine de  $q$ .

L'utilisation de la fonction d'onde plus complexe (figure V.25) permet de réduire l'écart entre les valeurs expérimentales et celle calculées de manière exactes. Mais dans ce cas, l'approximation de la charge effective représente de manière moins satisfaisante le potentiel complexe auquel est soumis l'électron cible.

Aussi, dans le cas de l'hydrogène moléculaire, la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de façon approchées, (figure V.23) est imputable d'une part à la fonction d'onde utilisée et d'autre part au choix d'une valeur constante  $Z^*$  de la charge effective.

Rueckner, Barlas et Wellenstein [50] ont également pu mesurer le déplacement  $\delta q$  du maximum du pic Compton de l'hydrogène moléculaire en fonction de la valeur du transfert d'impulsion. Pour les trois fonctions d'ondes utilisées, nous avons évalué numériquement la valeur de ce déplacement en fonction de  $k$ . Le tableau V.5 permet de

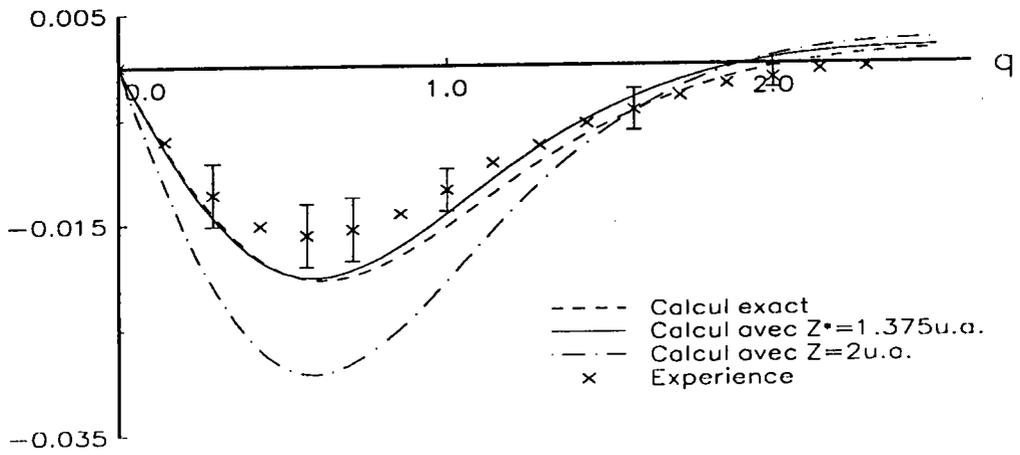


Figure V.24: Défaut de l'hélium obtenu à l'aide d'une fonction d'onde de Slater, pour  $k=7,2$  u.a.

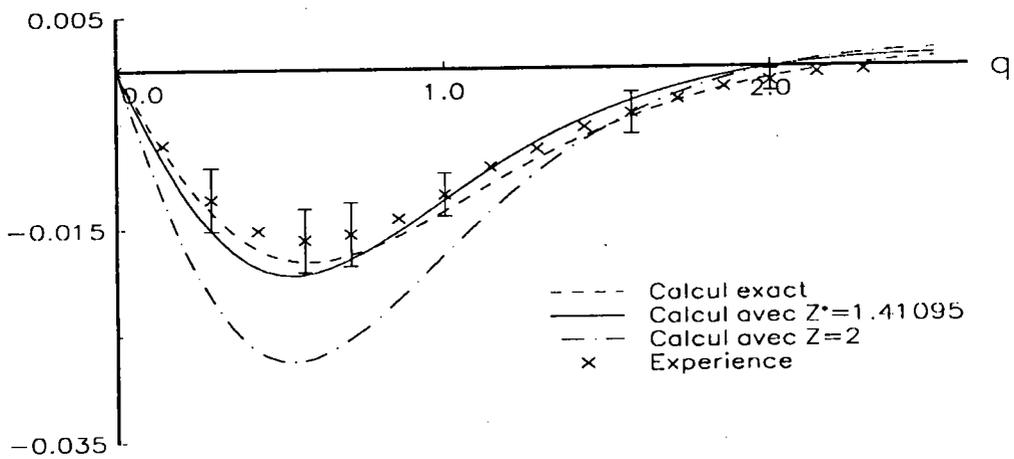


Figure V.25: Défaut de l'hélium obtenu à l'aide d'une fonction d'onde Open-shell, pour  $k=7,2$  u.a.

k	$\delta q$ expérimentale [50]	$\delta q$ Coulson	$\delta q$ Weinbaum	$\delta q$ Wang
12,4	-0,012 $\pm$ 0,007	-0,009	-0,009	-0,009
10,7	-0,015 $\pm$ 0,008	-0,011	-0,010	-0,011
8,9	-0,014 $\pm$ 0,003	-0,013	-0,012	-0,013
8	-0,019 $\pm$ 0,004	-0,015	-0,015	-0,014
7,1	-0,015 $\pm$ 0,003	-0,017	-0,016	-0,016
6,3	-0,017 $\pm$ 0,002	-0,019	-0,019	-0,018
5,4	-0,022 $\pm$ 0,002	-0,021	-0,021	-0,021
4,5	-0,023 $\pm$ 0,002	-0,026	-0,025	-0,025
3,2	-0,030 $\pm$ 0,002	-0,036	-0,035	-0,035

Tableau V.5: Déplacement  $\delta q$  du maximum du pic Compton

comparer nos résultats à l'expérience [50]. Que l'on utilise la fonction d'onde de Coulson, de Weinbaum ou de Wang, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans ce qui précède, nous avons constaté que le défaut Compton de l'hydrogène moléculaire peut être représenté par  $\frac{2Z^*}{\zeta} \mathcal{J}_{H+H}^1(q)$  où  $\mathcal{J}_{H+H}^1(q)$  est le défaut Compton de deux atomes d'hydrogène isolés. La figure V.26 permet de comparer cette approximation à l'expérience. L'accord subsiste en particulier pour les valeurs de  $q$  inférieures à 0.5u.a. et supérieures à 1u.a..

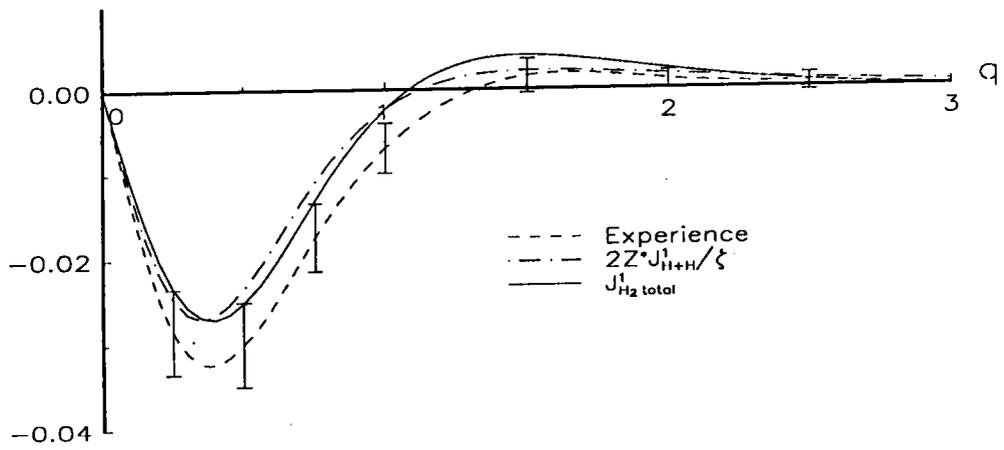


Figure V.26: Défaut expérimental et défaut approché, pour  $k=7,2$  u.a.

---

## Conclusion

Le principal objectif de ce travail a été de calculer une première correction  $J^1(q, \vec{k})$  au profil impulsional pour représenter le spectre Compton de la molécule d'hydrogène. Ce premier terme antisymétrique suffit à expliquer le décalage observé expérimentalement du maximum du pic. Cette correction résulte des interactions électrostatiques post-collisionnelles entre l'électron éjecté et l'ion restant. Elle dépend alors de l'orientation que possède la molécule dans l'espace par rapport à la direction du transfert d'impulsion.  $J^1(q, \vec{k})$  a été décomposé en deux contributions : une contribution ne tenant compte que des interactions électron-noyau et dont le calcul exact a été effectué, et une contribution résultant de l'interaction biélectronique. Cette dernière contribution a nécessité l'utilisation d'une approximation.

L'étude détaillée de la contribution liée à l'interaction électron-noyau nous a montré que le comportement du défaut dépend de deux effets : un effet énergétique lié à la variation d'énergie potentielle de l'électron sur sa trajectoire d'éjection et un effet géométrique lié à l'importance de l'étendue spatiale du recouvrement entre les orbitales concernées.

L'étude des défauts Compton obtenus pour deux orientations particulières de la molécule (l'axe de la molécule étant orienté soit parallèlement soit perpendiculairement au transfert d'impulsion) nous a permis de mettre en évidence l'importance de l'anisotropie du

défaut. En effet dans le cas de l'orientation parallèle, le défaut Compton est au voisinage de l'extremum, 1.5 fois plus grand que le défaut obtenu dans le cas de l'orientation perpendiculaire. Pour un transfert d'impulsion de  $k=2u.a.$  et en tenant compte de l'interaction biélectronique par l'intermédiaire d'une charge effective, la valeur maximale l'anisotropie du défaut représente environ 20% de la valeur maximale de l'anisotropie du profil impulsional.

Aussi la prise en compte de ce terme correctif dans l'étude de l'anisotropie des spectres Compton entraîne, aux faibles valeurs du transfert d'impulsion, une diminution de l'anisotropie  $\Delta J$  par rapport aux prédictions impulsionales et un déplacement du noeud de la courbe  $\Delta J$  vers les petites valeurs de  $q$ .

La comparaison des défauts Compton isotropes associés à autres cibles isoélectroniques ( $H_2$ , He, H+H) montre que le défaut Compton de l'hélium est inférieur à ceux des deux autres cibles étudiées, ces deux derniers défauts étant d'importance voisine. Les différences observées sont essentiellement un effet du paramètre d'écran.

Par ailleurs, une comparaison du défaut Compton  $\mathcal{J}_{H_2}^1(q)$  de l'hydrogène moléculaire avec celui  $\mathcal{J}_{H+H}^1(q)$  de deux atomes isolés d'hydrogène, dont l'expression est simple et connue, nous a conduit à conclure que  $\mathcal{J}_{H_2}^1(q)$  peut être approximé par  $2\frac{Z^*}{\zeta} \mathcal{J}_{H+H}^1(q)$ . Une généralisation de cette approximation à des cibles à plus grand nombre d'électrons nécessiterait une vérification préalable.

Afin de décrire l'état initial de la cible, nous avons utilisé diverses fonctions d'onde simples de type LCAO-MO. L'interaction électron-électron a été approximée par une charge effective constante  $Z^*$ , calculée à partir de l'énergie potentielle d'ionisation de la molécule. Néanmoins nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience. Des améliorations seront apportées ultérieurement à ce calcul, notamment en utilisant une fonction d'onde plus précise et en prenant en compte de manière plus réaliste l'interaction biélectronique.

Plusieurs auteurs [70, 38, 75] ont pu calculer, en utilisant la méthode LCAO, les profils impulsionnels directionnels et isotropes de plusieurs cibles moléculaires et solides. Aussi dans l'avenir, il serait intéressant d'adapter notre formalisme au calcul des défauts correspondants.

---

## Relation entre les matrices S et T

Nous voulons démontrer ici la relation suivante :

$$\langle \chi_f | S | \chi_i \rangle = \delta_{if} - 2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle . \quad (\text{A.1})$$

La matrice de Heisenberg, définie par la relation II.36 et l'expression II.27 de  $\Gamma$ , nous permettent d'écrire :

$$S X_i = e^{-iH_0 t} e^{iH t} \Gamma . \quad (\text{A.2})$$

D'après l'expression II.27 et en utilisant la définition II.12 du paquet d'onde  $X_i$ ,  $\Gamma$  devient :

$$\Gamma = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) \left( \chi_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \chi_i \right) . \quad (\text{A.3})$$

Or on peut remarquer que :

$$(H - E_i) \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \chi_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \chi_i \right) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( (H - E_i) \chi_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H} (H - E_i) V \chi_i \right) \quad (\text{A.4})$$

$$= V \chi_i - V \chi_i \quad (\text{A.5})$$

$$= 0 \quad (\text{A.6})$$

d'où  $\Gamma$  est un état propre du Hamiltonien  $H$ .

$$H \Gamma = E_i \Gamma \quad (\text{A.7})$$

L'expression A.2 devient :

$$S X_i = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) e^{i(H'_0 - E_i)t} \gamma \quad (\text{A.8})$$

avec

$$\gamma = \chi_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \chi_i \quad (\text{A.9})$$

$$= \chi_i + \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} T \chi_i \quad (\text{A.10})$$

d'après II.34.

En introduisant les états finaux  $\chi_f$ ,  $\gamma$  s'écrit :

$$\gamma = \chi_i + \sum_f \frac{\chi_f}{E_i + i\eta - E_f} \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle \quad (\text{A.11})$$

et par conséquent :

$$S X_i = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) e^{i(H'_0 - E_i)t} \left( \chi_i + \sum_f \frac{\chi_f}{E_i + i\eta - E_f} \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle \right) . \quad (\text{A.12})$$

En projetant sur les états propres  $\chi_f$ , on constate que le premier terme de l'expression ci-dessus ne donne une contribution que si l'état  $\chi_f$  est un des états  $\chi_i$  à partir desquels on a construit le paquet d'onde  $X_i$ .

De plus cette expression est indépendante du temps, or lorsqu'on considère un instant  $t$  très grand,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^{i(E_f - E_i)t}}{E_f - (E_i + i\eta)} = 2\pi i \delta(E_i - E_f) . \quad (\text{A.13})$$

D'où finalement :

$$\langle \chi_f, S X_i \rangle = \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) (\delta_{if} - 2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle) . \quad (\text{A.14})$$

Les éléments de la matrice S auront pour expression :

$$\langle \chi_f | S | \chi_i \rangle = \delta_{if} - 2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle . \quad (\text{A.15})$$

---

## Développement de l'opérateur de Born :

$$e^{it(X+C_\mu)}$$

L'opérateur de Born peut se mettre sous la forme :

$$e^{it(X+C_\mu)} = e^{itC_\mu} e^{-itC_\mu} e^{it(X+C_\mu)} \quad (\text{B.1})$$

$$= e^{itC_\mu} U(t) \quad (\text{B.2})$$

L'opérateur  $U(t) = e^{-itC_\mu} e^{it(X+C_\mu)}$  est unitaire et vérifie les propriétés suivantes :

$$U(0) = 1 \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{dU(t)}{dt} = iX(t)U(t) \quad (\text{B.4})$$

avec

$$X(t) = e^{-itC_\mu} X e^{itC_\mu} \quad (\text{B.5})$$

En intégrant l'équation différentielle B.4,  $U(t)$  s'écrit :

$$U(t) = 1 + i \int_0^t dt' X(t') U(t'), \quad (\text{B.6})$$

ce qui conduit à l'expression suivante de l'opérateur de Born

$$e^{it(X+C_\mu)} = e^{itC_\mu} \left( 1 + i \int_0^t dt' e^{-it'C_\mu} X e^{it'(X+C_\mu)} \right) \quad (\text{B.7})$$



---

## Formulation des différents termes $\Delta V_{CD}^E$

Pour simplifier les différentes expressions, nous utiliserons les notations suivantes :

$$x = \zeta R \quad (C.1)$$

$$x_0 = \zeta R_0 \quad (C.2)$$

$$x_1 = \zeta R_1 \quad (C.3)$$

$$x_s = \zeta(R + R_0) \quad (C.4)$$

$$x_d = \zeta |R - R_0| \quad (C.5)$$

$$x_r = \zeta \sqrt{R^2 + R_0^2} \quad (C.6)$$

$$x_m = \zeta \left( \sqrt{R^2 + R_0^2} - R \right) \quad (C.7)$$

$$(C.8)$$

et

$$Sr(y) = \frac{y^2}{3} + y + 1 \quad (C.9)$$

$$F_1(y, a, b) = \frac{1}{2} \left\{ (y-b)^2 E_i[a(y-b)] - b^2 E_i[-ab] + \frac{e^{-ab}}{a^2} [-1 - ab + e^{ay} (1 - a(y-b))] \right\} \quad (C.10)$$

$$F_2(y, a, b) = \frac{1}{2} \left\{ (y-b)^3 E_i[a(y-b)] + b^3 E_i[-ab] + \frac{e^{-ab}}{a^3} [a^2 b^2 + 2ab + 2 + e^{ay} (-a^2(y-b)^2 + 2a(x-b) - 2)] \right\} \quad (C.11)$$

## C.1 Cas où la molécule est orientée parallèlement à la direction du transfert d'impulsion

### C.1.1 Termes $\Delta V_{BB'}^A$ et $\Delta V_{AA'}^B$

$$\Delta V_{BB'}^A = V_{BB'}'^A - V_{BB'}^A \quad (\text{C.12})$$

$$\Delta V_{AA'}^B = V_{AA'}'^B - V_{AA'}^B \quad (\text{C.13})$$

avec

1.

$$\begin{aligned} V_{BB'}^A = \frac{-Z}{k} \frac{1}{x^2} \left\{ \left[ Sr(x) \left[ 3x^2 + 6xx_0 - 6(x_0^2 + xx_0) \left( \ln \frac{x_s}{x_0} + E_i[-2x_0] \right) \right] \right. \right. \\ \left. \left. - e^{-2x_0} [2x^3 + 3x^2 + 6xx_0] \right] e^{-x} + 6Sr(-x) (x_0^2 + xx_0) E_i[-2x_s] e^x \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

2.  $\triangleright$  dans le cas où  $x < x_0$

$$\begin{aligned} V_{AA'}^B = \frac{-Z}{k} \frac{1}{x^2} \left\{ Sr(x) \left[ -3x^2 + 6xx_0 - 6(x_0^2 - xx_0) \left( \ln \frac{x_0}{x_d} + E_i[-2x_d] \right) \right] e^{-x} \right. \\ \left. + [6Sr(-x) (x_0^2 - xx_0) E_i[-2x_0] - e^{-2x_0} [2x^3 - 3x^2 + 6xx_0]] e^x \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

$\triangleright$  dans le cas où  $x > x_0$

$$\begin{aligned} V_{AA'}^B = \frac{-Z}{k} \frac{1}{x^2} \left\{ [x^3(x+1) + 6(x_0^2 - xx_0)(x(x+2) - Sr(x)(\gamma + \ln 2x))] e^{-x} \right. \\ \left. + 6Sr(-x) (x_0^2 - xx_0) E_i[-2x] e^x \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

3.

$$V_{BB'}^A = \frac{-Z}{k} \left( \frac{e^{-x}}{x^3} T_1 + \frac{e^x}{x^3} T_2 \right) \quad (\text{C.17})$$

$\triangleright$  dans le cas où  $x < x_0$

$$T_1 = Sr(x) \left[ (-x^3 + 3xx_0^2) \ln \frac{x_d}{x_s} - 2x_0^3 \ln \frac{x_s x_d}{x_0^2} - 6F_2(x, 2, x_0) + 6xF_1(x, 2, x_0) + 4x^2 x_0 \right] + \frac{e^{-2x_0}}{2} [2x^3 + 3x^2 + 3x + 6xx_0] \quad (C.18)$$

$$T_2 = 6Sr(-x) [F_2(x, 2, x_s) + xF_1(x, 2, x_s)] - \frac{e^{-2x_0}}{2} [2x^3 - 3x^2 + 3x + 6xx_0] \quad (C.19)$$

▷ dans le cas où  $x > x_0$

$$T_1 = Sr(x) \left[ x^3 \ln \frac{x_s}{x} - (2x_0^3 + 3x_0^2 x) \ln \frac{x_s}{x_0} - 6F_2(x_0, 2, x_0) + 6xF_1(x_0, 2, x_0) + (x^3 + 2x_0^3 - 3x_0^2 x) (\gamma + \ln 2x) + 2xx_0 x_s - \frac{3x}{2} \right] + \frac{e^{-2x_0}}{2} (2x^3 + 3x^2 + 3x + 6xx_0) + x^3 \left( x_d(x+1) - \frac{1}{2} \right) - x(x+2)(x^3 + 2x_0^3 - 3x_0^2 x) \quad (C.20)$$

$$T_2 = Sr(-x) \left[ 6(F_2(x_0, 2, x_s) + xF_1(x_0, 2, x_s)) - (x^3 + 2x_0^3 - 3x_0^2 x) E_i[-2x] \right] \quad (C.21)$$

### C.1.2 Termes $\Delta V_{AB'}^A$ et $\Delta V_{AB'}^B$

$$\Delta V_{AB'}^A = V_{AB'}'^A - V_{AB'}^A \quad (C.22)$$

$$\Delta V_{AB'}^B = V_{AB'}'^B - V_{AB'}^B \quad (C.23)$$

avec

1.

$$V_{AB'}^A = \frac{-Z}{k} [x(x_s + 1)e^{-x_s}] \quad (C.24)$$

2.

$$V_{AB'}^B = \frac{-Z}{k} \frac{1}{x_s^2} \left\{ [x_s^3(x_s + 1) - 6xx_0(x_s(x_s + 2) - Sr(x_s)(\gamma + \ln 2x_s))] e^{-x_s} - 6xx_0 Sr(-x_s) E_i[-2x_s] e^{x_s} \right\} \quad (C.25)$$

3.

$$V_{AB'}^A = \frac{-Z}{k} \left\{ \left( \frac{x^3 + 3x^2x_0}{x_s^3} \right) \left[ [Sr(x_s)(\gamma + \ln 2x_s) - x_s(x_s + 2)] e^{-x_s} - Sr(-x_s)E_i[-2x_s]e^{x_s} \right] + x(x_s + 1)e^{-x_s} \right\} \quad (C.26)$$

### C.1.3 Termes $\Delta V_{BA'}^A$ et $\Delta V_{BA'}^B$

$$\Delta V_{BA'}^A = V_{BA'}^A - V_{BA'}^A \quad (C.27)$$

$$\Delta V_{BA'}^B = V_{BA'}^A - V_{BA'}^B \quad (C.28)$$

avec

 1.  $\triangleright$  dans le cas où  $x < x_0$ 

$$V_{BA'}^A = \frac{-Z}{k} \frac{x}{x_d^3} \left\{ Sr(x_d) \left[ -6xx_0 \left( \ln \frac{x_0}{x} + E_i[-2x] \right) + 3x_dx_s \right] e^{-x_d} + 6xx_0Sr(-x_d)E_i[-2x_0]e^{x_d} - x_d(3x_s + 2x_d^2)e^{-x_s} \right\} \quad (C.29)$$

 $\triangleright$  dans le cas où  $x > x_0$ 

$$V_{BA'}^A = \frac{-Z}{k} \frac{x}{x_d^3} \left\{ Sr(x_d) \left[ -6xx_0 \left( \ln \frac{x}{x_0} + E_i[-2x_0] \right) + 3x_dx_s \right] e^{-x_d} + 6xx_0Sr(-x_d)E_i[-2x]e^{x_d} - x_d(3x_s + 2x_d^2)e^{-x_s} \right\} \quad (C.30)$$

2.

$$V_{BA'}^B = \frac{-Z}{k} \left[ x(x_d + 1)e^{-x_d} \right] \quad (C.31)$$

3.

$$V_{BA'}^A = \frac{-Z}{k} \frac{1}{x_d^3} \left( e^{-x_d}T_1 + e^{x_d}T_2 + \frac{1}{2}x_d(3x_s + 2x_d^2 + 3)e^{-x_s} \right) \quad (C.32)$$

 $\triangleright$  dans le cas où  $x < x_0$

$$T_1 = \frac{-1}{2}x_d^3 + Sr(x_d) \left[ (x^3 - 3x^2x_0) \ln \frac{x_d}{x} - (x_0^3 - 3x_0^2x) \ln \frac{x_d}{x_0} - 6F_2(x, 2, x) + 6x_d F_1(x, 2, x) + x_d \left( 2xx_0 - \frac{3}{2} \right) \right] \quad (\text{C.33})$$

$$T_2 = 6Sr(-x_d) [F_2(x, 2, x_0) + x_d F_1(x, 2, x_0) E_i[-2x_0]] \quad (\text{C.34})$$

▷ dans le cas où  $x > x_0$

$$T_1 = \frac{-1}{2}x_d^3 - x_d^4 + Sr(x_d) \left[ -(x^3 - 3x^2x_0) \ln \frac{x_d}{x} + (x_0^3 - 3x_0^2x) \ln \frac{x_d}{x_0} - 6F_2(x_0, 2, x_0) + 6x_d F_1(x_0, 2, x_0) + x_d \left( 2xx_0 - \frac{3}{2} \right) + x_d^3 (\gamma + \ln 2x_d) \right] \quad (\text{C.35})$$

$$T_2 = Sr(-x_d) [6(F_2(x_0, 2, x) + x_d F_1(x_0, 2, x)) - x_d^3 E_i[-2x_d]] \quad (\text{C.36})$$

## C.2 Cas où la molécule est orientée perpendiculairement à la direction de transfert d'impulsion

### C.2.1 Terme $\Delta V_{BB'}^A$

$$\Delta V_{BB'}^A = \frac{-Z}{k} \left( -T_1 + \frac{1}{x} \int_0^x dx_1 T_2 \right) \quad (\text{C.37})$$

avec

$$T_1 = \frac{3e^{-x}}{x^2} Sr(x) \left[ x_0^2 \left( \ln \left( \frac{x_0 + x_r + x}{x_0 + x_r - x} \right) + E_i[-(x_0 + x_r - x)] \right) + x(x_r - 2x_0) \right] - \frac{3x_0^2 e^x}{x^2} Sr(-x) E_i[-(x_0 + x_r + x)] - \frac{e^{-(x_0+x_r)}}{x} (2x^2 + 3x_0^2 - 6x_0 + 3x_r(1 - x_0)) \quad (\text{C.38})$$

$$T_2 = \frac{3}{x^2} [-2x_1^2 + 2x_1 + x_0^2] \left\{ Sr(x) e^{-x} \left( \ln \left( \frac{\sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} + x}{\sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} - x} \right) + E_i \left[ - \left( \sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} - x \right) \right] \right) - Sr(-x) e^x E_i \left[ - \left( \sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} + x \right) \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left[ 1 + \frac{3}{x^2} \left( x_1^2 - x x_1 + x_0^2 - \sqrt{(x_0^2 + x_1^2)(x_0^2 + (x - x_1)^2)} \right) \right] \left\{ \frac{3}{x} Sr(x) e^{-x} \right. \\
 & \left. \left( \sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} \right) - e^{-\left( \sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} \right)} \left[ \frac{3}{x} \left( \sqrt{x_0^2 + x_1^2} \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} \right) + x \right] \right\} - x e^{-\left( \sqrt{x_0^2 + x_1^2} + \sqrt{x_0^2 + (x - x_1)^2} \right)} \quad (C.39)
 \end{aligned}$$

### C.2.2 Termes $\Delta V_{AB'}^A$ et $\Delta V_{BA'}^A$

$$\Delta V_{AB'}^A = \frac{-Z}{k} \left( I_1 - x(x_r + 1)e^{-x_r} \right) \quad (C.40)$$

$$\Delta V_{BA'}^A = \frac{-Z}{k} \left( I_1 - \frac{x}{x_r^5} I_2 \right) \quad (C.41)$$

avec

$$\begin{aligned}
 I_1 = & \frac{e^{-x_r}}{x_r^3} Sr(x_r) \left[ T_1 + \frac{3x_0^2}{2x_r} \left( x_0^2 - 2x^2 \right) \ln \left( \frac{x_r + x}{x_0} \right) + 3x x_r - 2x^2 - 2x x_0 \right] \\
 & - \frac{e^{x_r}}{x_r^3} Sr(-x_r) T_2 - \frac{1}{x_r^4} T_3 \quad (C.42)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 = & Sr(x_r) \left[ 9x^2 x_0 \left( \ln \left( \frac{x_s + x_r}{x_s - x_r} \right) + E_i[-(x_s - x_r)] \right) + 3x_r x_s (x_r^2 - 3x x_0) \right] e^{-x_r} \\
 & - x_r \left[ 2x_r^4 + 3x_0^3 + 3x^3 - 3x x_0 (2x_0 + 2x + x_r^2) \right] e^{-x_s} \\
 & - 9x^2 x_0^2 Sr(-x_r) E_i[-(x_s + x_r)] e^{x_r} \quad (C.43)
 \end{aligned}$$

et avec

$$\begin{aligned}
 T_1 = & 9x^2 \left[ 1 - \frac{x^2}{x_r^2} \right] [c_1(x_r) - c_1(-x_r) + x_0 d_2(-x_r)] - 3x x_0 \left[ 2 - \frac{3x^2}{x_r^2} \right] [2(c_2(x_r) \\
 & - c_2(-x_r)) + x_0 d_3(-x_r)] + x_0^2 \left[ 1 - \frac{3x^2}{x_r^2} \right] [3(c_3(x_r) - c_3(-x_r)) \\
 & + x_0 d_4(-x_r)] + \frac{x^3}{3} \left[ 4 - \frac{3x^2}{x_r^2} \right] E_i[-(x_s + x_r)] \quad (C.44)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_2 = & x^3 \left[ 4 - \frac{3x^2}{x_r^2} \right] [E_i[-(x_s + x_r)] - d_1(x_r)] + 9x^2 x_0 \left[ 1 - \frac{x^2}{x_r^2} \right] d_2(x_r) \\
 & - 3x x_0^2 \left[ 2 - \frac{3x^2}{x_r^2} \right] d_3(x_r) + x_0^3 \left[ 1 + \frac{3x^2}{x_r^2} \right] d_4(x_r) \quad (C.45)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_3 = & [2x_r^4 + 3x^3 - 6x x_0^2] a_1 - 3x_0 [4x^2 - 2x_0^2 + x x_r^2] a_2 - 3 [2x^2 - x_0^2 + x x_r^2] b_1 \\
 & + 3x_0 [3x + x_r^2] [b_2 + x_0 a_3] \quad (C.46)
 \end{aligned}$$

$$a_0 = E_i[-x_m] - E_i[-x_0] \quad (\text{C.47})$$

$$a_1 = \frac{x_0 e^{-x}}{2} \left\{ e^{-x_m} \left[ \frac{x_0}{x_m} + \frac{1}{x_0} \right] - e^{-x_0} \left[ 1 + \frac{1}{x_0} \right] + x_0 a_0 \right\} \quad (\text{C.48})$$

$$a_2 = \frac{x_0 e^{-x}}{4} \left\{ e^{-x_m} \left[ \frac{x_0^2(1-x_m)}{2x_m^2} - \frac{1+x_m}{x_0^2} \right] - e^{-x_0} \left[ \frac{1-x_0}{2} - \frac{1+x_0}{x_0^2} \right] - \frac{x_0^2}{2} a_0 \right\} \quad (\text{C.49})$$

$$a_3 = \frac{-a_1}{4} + \frac{x_0 e^{-x}}{8} \left\{ e^{-x_m} \left[ \frac{x_0^3(2-x_m+x_m^2)}{6x_m^3} + \frac{2+2x_m+x_m^2}{x_0^3} \right] - e^{-x_0} \left[ \frac{2-x_0+x_0^2}{6} + \frac{2+2x_0+x_0^2}{x_0^3} \right] + \frac{x_0^3}{6} a_0 \right\} \quad (\text{C.50})$$

$$b_1 = \frac{x_0^2 e^{-x}}{4} \left\{ e^{-x_m} \left[ \frac{x_0^2(1-x_m)}{2x_m^2} + \frac{1+x_m}{x_0^2} \right] - e^{-x_0} \left[ \frac{1-x_0}{2} + \frac{1+x_0}{x_0^2} \right] - \left[ \frac{x_0^2}{2} + 2 \right] a_0 \right\} \quad (\text{C.51})$$

$$b_2 = \frac{x_0^2 e^{-x}}{8} \left\{ e^{-x_m} \left[ \frac{x_0^3(2-x_m+x_m^2)}{6x_m^3} - \frac{2+2x_m+x_m^2}{x_0^3} + \frac{x_0}{x_m} - \frac{1}{x_0} \right] - e^{-x_0} \left[ \frac{2-x_0+x_0^2}{6} - \frac{2+2x_0+x_0^2}{x_0^3} + 1 - \frac{1}{x_0} \right] + \frac{x_0}{6} (x_0^2 + 6) a_0 \right\} \quad (\text{C.52})$$

$$b_3 = \frac{x_0^2 e^{-x}}{16} \left\{ e^{-x_m} \left[ \frac{x_0^4(6-2x_m+x_m^2-x_m^3)}{24x_m^4} + \frac{6+6x_m+3x_m^2+x_m^3}{x_0^4} \right] - e^{-x_0} \left[ \frac{6-2x_0+x_0^2-x_0^3}{24} + \frac{6+6x_0+3x_0^2+x_0^3}{x_0^4} \right] + \frac{48-x_0^4}{24} a_0 \right\} \quad (\text{C.53})$$

$$c_1(y) = \frac{x_0}{2} \left\{ \left[ \frac{x_0}{x_m} - \frac{x_m}{x_0} + \frac{x_0}{x+y} + \frac{x+y}{x_0} \right] \ln(x_r+y) - \frac{x_0}{x+y} \ln\left(\frac{x_m}{x_0}\right) - \left[ \frac{x_0}{x+y} - \frac{x+y}{x_0} \right] \ln(x_s+y) + \frac{x_m}{x_0} - 1 \right\} \quad (\text{C.54})$$

$$c_2(y) = \frac{x_0}{8} \left\{ \left[ \frac{x_0^2}{x_m^2} + \frac{x_m^2}{x_0^2} - \frac{x_0^2}{(x+y)^2} + \frac{(x+y)^2}{x_0^2} \right] \ln(x_r+y) + \frac{x_0^2}{(x+y)^2} \ln\left(\frac{x_m}{x_0}\right) - \left[ 2 - \frac{x_0^2}{(x+y)^2} - \frac{(x+y)^2}{x_0^2} \right] \ln(x_s+y) + \frac{x_0^2}{(x+y)x_m} + \frac{(x+y)x_m}{x_0^2} - \frac{x_m^2}{2x_0^2} - \frac{x_0}{x+y} - \frac{x+y}{x_0} + \frac{1}{2} \right\} \quad (\text{C.55})$$

$$c_3(y) = \frac{-c_1(y)}{4} + \frac{x_0}{24} \left\{ \left[ \frac{x_0^3}{x_m^3} - \frac{x_m^3}{x_0^3} + \frac{x_0^3}{(x+y)^3} - \frac{(x+y)^3}{x_0^3} \right] \ln(x_r+y) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{x_0^3}{(x+y)^3} \ln\left(\frac{x_m}{x_0}\right) - \left[ \frac{x_0^3}{(x+y)^3} - \frac{(x+y)^3}{x_0^3} \right] \ln(x_s+y) + \frac{x_m^3}{3x_0^3} \\
& + \frac{x_0^3}{2(x+y)x_m^2} - \frac{(x+y)x_m^2}{2x_0^3} - \frac{x_0^3}{(x+y)^2x_m} + \frac{(x+y)^2x_m}{x_0^3} \\
& + \left. \frac{x_0^2}{(x+y)^2} - \frac{(x+y)^2}{x_0^2} - \frac{x_0}{2(x+y)} + \frac{x+y}{2x_0} - \frac{1}{3} \right\} \quad (C.56)
\end{aligned}$$

$$d_1(y) = E_i[-(x_s+y)] - E_i[-(x_r+y)] \quad (C.57)$$

$$d_2(y) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{x+y}{x_0} - \frac{x_0}{x+y} \right] d_1(y) - \frac{x_0}{x+y} a_0 e^{-(x+y)} + \frac{e^{-(x_s+y)}}{x_0} - \frac{e^{-(x_r+y)}}{x_0} \right\} \quad (C.58)$$

$$\begin{aligned}
d_3(y) = & \frac{1}{4} \left\{ \left[ \frac{x_0^2}{(x+y)^2} + \frac{x_0^2}{x+y} \right] a_0 e^{-(x+y)} + \left[ \frac{x_0^2}{(x+y)^2} + \frac{(x+y)^2}{x_0^2} - 2 \right] d_1(y) \right. \\
& - \left. \left[ \frac{2x+y-x_r-1}{x_0^2} - \frac{x_0^2}{(x+y)x_m} \right] e^{-(x_r+y)} \right. \\
& + \left. \left[ \frac{x-x_0+y-1}{x_0^2} - \frac{x_0}{x+y} \right] e^{-(x_s+y)} \right\} \quad (C.59)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_4(y) = & \frac{-3}{4} d_2(y) - \frac{1}{8} \left\{ \left[ \frac{x_0^3}{(x+y)^3} + \frac{x_0^3}{(x+y)^2} + \frac{x_0^3}{2(x+y)} \right] a_0 e^{-(x+y)} + \left[ \frac{x_0^3}{(x+y)^3} \right. \right. \\
& - \left. \frac{(x+y)^3}{x_0^3} \right] d_1(y) + \left[ \frac{x_0^3}{(x+y)^2x_m} - \frac{x_0^3}{2(x+y)x_m^2} + \frac{x_0^3}{2(x+y)x_m} \right. \\
& + \left. \frac{(x+y)(2x+y-x_r-1) + x_m^2 + 2x_m + 2}{x_0^3} \right] e^{-(x_r+y)} - \left[ \frac{x_0^2}{(x+y)^2} \right. \\
& + \left. \frac{x_0^2}{2(x+y)} - \frac{x_0}{2(x+y)} + \frac{(x+y)(x+y-x_0-1) + 2 + 2x_0 + x_0^2}{x_0^3} \right] e^{-(x_s+y)} \left. \right\} \quad (C.60)
\end{aligned}$$

# References

- [1] M. L. Goldberger and K.M. Watson, "Collision Theory", (John Wiley & Sons, Inc., New York, (1964)).
  
- [2] J. C. Joachain, "Quantum Collision Theory", (North Holland. comp., Amsterdam, (1975)).
  
- [3] C. Tavard, R. A. Bonham, J. Chem. Phys., **50**, 1736, (1969).
  
- [4] M. Gell-Mann, M. L. Goldberger, Phys. Rev., **91**, 398, (1953).
  
- [5] R. A. Bonham, C. Tavard, J. Chem. Phys., **59**, 4691, (1973).
  
- [6] C. Tavard, Cah. Phys., **195**, 400, (1966).
  
- [7] R. A. Bonham, M. Fink, "High Energy Electron Scattering", (Van Nostrand Reinhold comp., New York, (1974)).
  
- [8] M. Born, Z. Physik., **37**, 863, (1926).
  
- [9] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
  
- [10] H. A. Bethe, Ann. Physik., **5**, 325, (1930).

- [11] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297, (1971).
- [12] M. Inokuti, R. L. Platzmann, IV<sup>th</sup> IPEAC, *Abstr. of Papers*, (Science Boobcrafters, Hastings on Hudson, New York, (1965)), 408.
- [13] N. Bohr, *Phil. Mag.*, **25**, 10, (1913).
- [14] I. Waller, D. R. Hartree, *Pro. Roy. Soc.*, **A124**, 119, (1929).
- [15] A.S. Eve, *Phil. Mag.*, **8**, 669, (1904).
- [16] D.C.H. Florance, *Phil. Mag.*, **20**, 921, (1910).
- [17] J.A. Gray, *Phil. Mag.*, **26**, 611, (1913).
- [18] A.H. Compton, *Phys. Rev.*, **21**, 207, (1923).
- [19] A.H. Compton, *Phys. Rev.*, **21**, 483, (1923).
- [20] P.P. Debye, *Phys. Zeit.*, **24**, 161, (1923).
- [21] A.H. Compton, *Phys. Rev.*, **22**, 409, (1923).
- [22] P.A. Ross, D.L. Webster, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **11**, 56, (1925).
- [23] G.E.M. Jauncey, *Phys. Rev.*, **24**, 204, (1924).  
G.E.M. Jauncey, *Phys. Rev.*, **25**, 314, (1925).  
G.E.M. Jauncey, *Phys. Rev.*, **25**, 723, (1925).
-

- [24] J.W.M. DuMond, *Phys. Rev.*, **33**, 643, (1929).
- [25] B. Hicks, *Phys. Rev.*, **52**, 436, (1937).
- [26] J.W.M. DuMond, H.A. Kirkpatrick, *Phys. Rev.*, **52**, 419, (1937).
- [27] G.E.M. Jauncey, *Phys. Rev.*, **50**, 326, (1936).
- [28] A.L. Hughes, M.M. Mann, *Phys. Rev.*, **53**, 50, (1938).
- [29] A.L. Hughes, H.A. Starr, *Phys. Rev.*, **55**, 343, (1939).  
A.L. Hughes, T. Enns, *Phys. Rev.*, **60**, 345, (1941).
- [30] C.A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **37**, 55, (1941).  
C.A. Coulson, W.E. Duncanson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **37**, 67, (1941).  
C.A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **37**, 74, (1941).  
W.E. Duncanson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **37**, 97, (1941).  
W.E. Duncanson, C.A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **37**, 406, (1941).  
W.E. Duncanson, C.A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **38**, 100, (1942).
- [31] W.E. Duncanson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **39**, 180, (1943).
- [32] H. Kappeler, *Ann. der Physik*, **27**, 129, (1936).
- [33] C.A. Coulson, N.H. March, *Proc. Phys. Soc.*, **A63**, 367, (1950).  
N.H. March, *Proc. Phys. Soc.*, **67**, 9, (1954).
- [34] G.E. Kilby, *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 530, (1963).
-

- [35] M. Cooper, J.A. Leake, R.J. Weiss, *Phil. Mag.*, **12**, 797, (1965).
- [36] P. Eisenberger, W.A. Reed, *Phys. Rev.*, **A5**, 2085, (1972).  
J. Felsteiner, R. Fox, S. Kahane, *Phys. Lett.*, **33A**, 442, (1970).
- [37] H. Schmoranzner, R.C. Ulsh, R.A. Bonhan, J. Ely, *J. Chem. Phys.*, **59**, 152, (1973).
- [38] O. Aikala, *Phil. Mag.*, **31**, 935, (1975).  
O. Aikala, *Phil. Mag.*, **33**, 603, (1976).
- [39] P. Pattison, J.R. Schneider, *J. Phys.*, **B12**, 4013, (1979).
- [40] G.E.W. Bauer, J.R. Schneider, *Z. Phys.*, **B54**, 17, (1983).  
G.E.W. Bauer, J.R. Schneider, *Phys. Rev. Letters*, **52**, 2061, (1984).
- [41] P. Pattison, J.R. Schneider, *J. Phys.*, **B12**, 4013, (1979).
- [42] S. Perkkiö, B.K. Sharma, S. Manninen, T. Paakkari, B.L. Ahuja, *Phys. Stat. Sol.*, **B168**, 657, (1991).
- [43] A. Anderjczuk, L. Dobrzynski, J. Kwiatkowska, F. Maniawski, S. Kaprzyk, A. Bansil, E. Zukowski, M.J. Cooper, *Phys. Rev.*, **B48**, 15552, (1993).
- [44] B.K. Panda, *Phys. Stat. Sol.*, **B172**, 597, (1992).
- [45] H.F. Wellenstein, R.A. Bonhan. *Phys. Rev.*, **A7**, 1568, (1973).
- [46] P.A. Ross, P. Kirkpatrick, *Phys. Rev.*, **46**, 688, (1934).
-

- [47] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **46**, 674, (1934).
- [48] R. J. Weiss, M.J. Cooper, R.S. Holt, *Phil. Mag.*, **36**, 193, (1977).
- [49] A. Lahmam-Bennani, Thèse d'Etat, Orsay, (1978).  
A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, H.F. Wellenstein, *Chem. Phys. Letters*, **60**, 411, (1979).  
A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, H.F. Wellenstein, M. Rouault, *Chem. Phys. Letters*, **60**, 411, (1979).  
A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, M. Rouault, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1838, (1983).
- [50] W.H.E. Ruechner, A.D. Barlas, H.F. Wellenstein, *Phys. Rev.*, **A18**, 895, (1978).
- [51] P. Eisenberger, P.M. Platzman. *Phys. Rev.*, **A2**, 415, (1970).
- [52] B.J. Bloch, L.B. Mendelsohn, *Phys. Rev.*, **A9**, 129, (1974).
- [53] R. Currat, P.D. De Cicco, R.J. Weiss, *Phys. Rev.*, **B4**, 4256, (1977).
- [54] T.C. Wong, L.B. Mendelsohn, H. Grossman, H.F. Wellenstein, *Phys. Rev.*, **A26**, 181, (1982).
- [55] L.B. Mendelsohn, B.J. Bloch, *Phys. Rev.*, **A12**, 551, (1975).
- [56] A. Issolah, B. Levy, A. Beswick, G. Louprias, *Phys. Rev.*, **A38**, 4509, (1988).
- [57] P. Froelich, W. Weyrich, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5669, (1984).  
P. Froelich, W. Weyrich, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2305, (1985).
-

- [58] F. Gasser, C. Tavard, *J. Chem. Phys.*, **78**, 342, (1981).  
F. Gasser, C. Tavard, *J. Chem. Phys.*, **78**, 487, (1981).  
F. Gasser, C. Tavard, *J. Chem. Phys.*, **79**, 771, (1982).  
F. Gasser, C. Tavard, *Phys. Rev.*, **A27**, 177, (1983).
- [59] B. Williams, "Compton Scattering", (Mc Graw Hill, New York, (1977)).
- [60] F. Gasser, M. Roeth, *Z. Naturforsch.*, **48a**, 257, (1991).
- [61] F. Gasser, communication privée.
- [62] C. Tavard, *J. Chimie. Phys.*, **66**, 1330, (1969).
- [63] A.D. Barlas, W.H.E. Ruechner, H.F. Wellenstein, *J. Phys.*, **B11**, 3381, (1978).
- [64] S. Wang, *Phys. Rev.*, **31**, 579, (1928).
- [65] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.*, **1**, 593, (1933).
- [66] W. Heitler, F. London, *Z. Physik*, **44**, 455, (1927).
- [67] M. Abramowitz, I.A. Stegun, "Handbook of mathematical functions", (Dover Publication, Inc., New York, (1965)), page 752.
- [68] Y. Sugiura, *Z. Physik*, **45**, 484, (1927).
- [69] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, "Table of integrals, series and products", (Academic Press., New York, (1965)).
-

- [70] P.W. Thulstrup, *J. Chem. Phys.* **65**, 3386, (1976).
- [71] C.C.J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19**, 1445, (1951).
- [72] J.W. Liu, *J. Chem. Phys.* **59**, 1988, (1973).
- [73] V.H. Smith, A.J. Thakkar, J.W. Liu, B. Liu, R.E. Brown, *J. Chem. Phys.* **67**, 3676, (1977).
- [74] J.N. Silverman, O. Platas, F.A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1402, (1960).
- [75] P. Kaijser, V. Smith, *Adv. Quant. Chem.*, **10**, 37, (1975).
-