



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée
à l'Université de Metz

pour obtenir le titre de

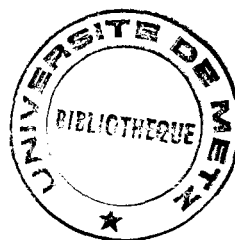
DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

(Mention Génie Physique et Mécanique)

par

Mohammed IBN CHAIKH

ETUDES EN SPECTROSCOPIE COMPTON DES MOLECULES ET DES SOLIDES



Soutenue le 1^{er} juillet 1987 devant la commission d'examen :

Président : M. J.B. GRUN, Directeur de Recherches, Strasbourg I

Examineurs : M. G. CARABATOS-NEDELEC, Professeur, Metz
M. N.K. HANSEN, Professeur associé, Nancy I
M. B. STEBE, Professeur, Metz
M. C. TAVARD, Professeur, Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19870085
Cote	S/M3 87/4
Loc	Magasin

A la mémoire de mon grand père

A mes parents

A mes frères et soeurs

Le présent travail a été effectué dans le Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions sous la direction de Monsieur le Professeur C. TAVARD. Qu'il me soit permis ici de le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'aide et l'appui qu'il m'a toujours apporté.

A Monsieur J.B.GRUN directeur de Recherches à l'université Louis Pasteur à Strasbourg, j'exprime ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter la présidence de ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs les Professeurs C. CARABATOS-NEDELEC et B. STEBE de l'université de Metz et N.K. HANSEN de l'université de Nancy I qui ont accepté de juger ce travail.

Une application dans la dernière partie de cette étude a été réalisée grâce au programme de Mme F. GASSER, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également E.F. FEDDI pour son soutien et son amitié.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du laboratoire pour leur aide et leur sympathie.

Je tiens enfin à remercier M. P. SENOT et Mlle S. MUSIO pour leur importante contribution à la réalisation de ce mémoire.

PLAN

Introduction	4
I Aspects historiques de la diffusion Compton	6
II Théorie quantique des collisions	9
1- Description d'un processus de collision	
a- Cas d'un système isolé	10
b- Cas de l'interaction de deux corps	14
c- Matrice $\mathcal{T}$ (ou de transition)	16
d- Matrice S de Heisenberg et relation avec $\mathcal{T}$	17
2- Probabilité de transition et section efficace de diffusion	19
3- Collision électron-atome (ou molécule)	25
a- Section efficace totale	26
b- Section efficace différentielle	27
c- Remarque	27
4- Approximation de Born	28
5- Force d'oscillateur généralisée	31
6- Règles de Somme	
III Diffusion Compton	34
1- Approximation de l'impulsion, concept du profil Compton	36
2- Corrections à l'approximation de l'impulsion	38
IV Applications	
1- Rappels concernant l'atome d'hydrogène	45
2- Molécule d'hydrogène : développement d'un formalisme moléculaire et applications	50
3- Défaut Compton pour des structures solides : développement d'un formalisme de calcul en modèle de Sommerfeld	65
V Conclusions	78
VI Appendices	

Introduction

Lorsqu'une particule incidente généralement sans structure (photon, électron, atome, ions,...) vient frapper une cible constituée par une particule possédant ou non une structure interne, elle subit en général une interaction qui conduit à observer sa trajectoire de diffusion. Au cours de ce processus, la cible peut rester dans son état initial (il s'agira alors de chocs élastiques) où elle peut être portée à un état excité si l'énergie incidente est assez élevée (il s'agira alors de chocs inélastiques). Dans certains cas, la cible peut être dissociée en certains fragments. La plus simple de ces dernières situations consiste en l'ionisation d'une cible atomique ou moléculaire avec émission d'un électron éjecté.

Le présent travail concerne tout particulièrement de tels phénomènes étudiés par spectroscopie de diffusion où l'on détecte le spectre des pertes d'énergie de la particule diffusée. Les expériences de diffusion constituent une méthode d'investigation de grande intérêt en études de la structure de la matière. L'analyse théorique des phénomènes de choc est donc d'une importance fondamentale. Or seuls un petit nombre de problèmes de diffusion admettent des solutions analytiques exactes. En général ces problèmes exigent des méthodes approchées particulières adaptées au genre du problème considéré. Pour des énergies incidentes correspondant à quelques dizaines de fois l'énergie d'ionisation d'une couche donnée, la description des spectres observés relève de la première approximation de Born. Sous cette approximation, le cas de l'atome d'hydrogène fournit l'intéressante situation de permettre un calcul exact de la section efficace de diffusion inélastique.

Une autre approximation ultérieure très importante, dite approximation de l'impulsion, permet de relier la section efficace de diffusion du second ordre (différentielle en angle et en énergie de la particule diffusée) à un concept quantique fondamental lié directement à la densité d'impulsions des électrons de la cible, encore appelé profil Compton. Lorsque les conditions d'application de cette deuxième approximation ne sont plus vérifiées, une différence ou défaut Compton est observée entre le calcul impulsional et le spectre expérimental .

Une théorie a été développée pour rendre compte de ces effets et en donner une interprétation physique. Elle a été appliquée dans le cas des cibles atomiques en conduisant à des accords tout à fait satisfaisants avec l'expérience.

Le présent travail se propose d'aborder le cas des cibles moléculaires ou solides, pour lesquelles les calculs sont beaucoup plus complexes.

Une première partie de ce travail rappellera la théorie générale des collisions. Dans la seconde partie, l'approximation de l'impulsion est discutée et le profil Compton ainsi que les corrections à cette approximation.

La deuxième partie expose un traitement moléculaire qui sera appliqué à la molécule H_2 et dont les résultats seront comparés aux mesures existantes ayant mis en évidence l'existence du défaut Compton. Ce défaut, dont on sait aujourd'hui qu'il résulte de l'interaction post-collisionnelle entre l'électron éjecté et l'ion restant, existe également pour les solides. Un modèle de calcul simple en est développé ici. Une première application du calcul du défaut Compton est rapportée pour l'aluminium, dont la structure électronique présente des caractéristiques intéressantes pour l'étude du défaut et pour lequel existent des mesures expérimentales.

I- Aspects historiques de la diffusion Compton

L'expérience fondamentale dite "de diffusion Compton" a été faite par A. H. Compton en 1921. En utilisant le spectromètre de Bragg, il a pu mesurer d'une manière précise la variation de longueur d'onde $\Delta\lambda$ subie par des rayons X diffusés inélastiquement à angle fixe. Ensuite, en se basant sur la théorie relativiste d'Einstein, il a pu donner une interprétation à ses résultats aboutissant à la relation suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \theta/2$$

et donnant la variation de longueur d'onde entre l'onde incidente et l'onde diffusée, en fonction de l'angle de diffusion θ . Cette relation a été trouvée en même temps et indépendamment par Debye [2], ainsi qu'en attestant divers travaux sur les aspects historiques de cette discipline [3]. Les expériences ultérieures de Compton [4] montrent également un élargissement de la raie diffusée, élargissement attribué par Ross à la vitesse de l'électron diffusant dans la cible. Cette idée est exploitée par Jau-ncey [5] qui, utilisant le modèle de Bohr-Sommerfeld a pu avancer une hypothèse essentielle, à savoir que l'interaction entre le photon et l'électron a lieu pendant un temps très court durant lequel l'électron "voit" un potentiel constant : c'est le fondement de l'approximation de l'impulsion. Ce n'est finalement qu'en 1929 que Du Mond [6] donne une explication satisfaisante et une formulation générale de l'élargissement de la raie par effet Doppler résultant de la distribution des vitesses des électrons dans la cible.

Il existe un effet similaire à l'effet Compton, qui se manifeste lors de l'impact d'électrons sur des atomes et des molécules. Cette effet est

signalé dès 1932 par Klemperer [7], qui observe des profils Compton sur des films métalliques, mais ne peut interpréter les résultats obtenus.

Entre 1938 et 1941, les premières expériences importantes de spectroscopie électronique ont été réalisées par Hughes et Mann [8]. Elles montrent que la distribution en énergie des électrons diffusés traduit la distribution des impulsions des électrons de la cible, situation tout à fait analogue à celle du spectre Compton des photons diffusés. L'interprétation de ces résultats s'est avérée difficile du fait des effets de diffusion multiple, ainsi également que des effets d'échange particuliers à cette technique et liés à l'indiscernabilité des électrons. Pour ces raisons, la technique s'est trouvée abandonnée et n'est réapparue qu'une trentaine d'années plus tard.

Une première théorie quantique de la diffusion Compton électronique est due aux travaux de C. Tavard et R. A. Bonham [9,10], initiant ainsi dès 1968 de nouvelles recherches dans ce domaine. L'amélioration des conditions de détection par techniques de comptage, réalisée par Wellenstein et Bonham [11], permet d'atteindre une précision bien meilleure que dans le cas des photons. Les corrections dues à l'échange limitent l'utilisation de cette technique aux angles de diffusion inférieurs à 15° . L'élimination des effets de diffusion multiple exige aussi de travailler sur des milieux très dilués. Cette technique de diffusion Compton électronique, réalisée avec des électrons incidents et diffusés rapides, peut également être appliquée à l'étude des structures denses (liquides, solides), mais l'interprétation des mesures correspondantes reste un problème difficile résultant de la multiplicité des processus mis en jeu (diffusion et ionisation multiples, rétrodiffusion....).

Des mesures de profils Compton font apparaître par la suite un défaut du déplacement Compton. En fait le spectre Compton n'est pas exactement reproduit par le modèle impulsional. Une dissymétrie apparaît dans ce spectre, d'où résulte un déplacement du maximum observé par rapport aux prédictions du modèle impulsional. Ce phénomène a été observé dès 1934 par Ross et Kirkpatrick [12] sur le beryllium et le carbone. Ils attribuent ce défaut aux effets de liaison des électrons dans la cible. A l'époque plusieurs auteurs ont tenté de confirmer l'existence du défaut Compton. Cependant de tels travaux ont été arrêtés, à cause de l'absence de mesures suffisamment précises. Ils ne reprennent réellement que vers 1977, après notamment les travaux de Weiss et al [13] qui démontrent indiscutablement l'existence d'un "défaut Compton".

Ce dernier effet a reçu ces dernières années de considérables attentions par les expérimentateurs. Des mesures très précises de défaut Compton ont été effectuées notamment par Wellenstein et al [14] et Lahmam-Bennani et al [15] pour la molécule d'hydrogène, l'hélium, le néon et l'ammoniac. Certains des résultats expérimentaux pour les cibles les plus simples ont été confirmés théoriquement par Bloch et Mendelsohn [16], à l'aide d'une fonction d'onde hydrogénoïde exacte décrivant la trajectoire d'éjection dans le champ coulombien d'une charge nucléaire Z^* effective : c'est la théorie dite "hydrogénoïde effective". Une autre explication du défaut Compton par des expressions analytiques très simples et une approche perturbative a été donnée par F. Gasser et C. Tavard [17], qui sera rappelée dans le chapitre III et que prolonge ici notre travail.

II THEORIE QUANTIQUE DES COLLISIONS

Cette partie expose d'une manière générale le principe du calcul de sections efficaces des collisions inélastiques entre deux corps quelconques. Dans ces situations se produit un transfert d'énergie de l'un des deux corps à l'autre et par conséquent changement de leurs états quantiques. Dans une expérience de collisions, il est de convention de distinguer la particule incidente, généralement sans structure interne particulière, et la particule-cible. Entre autres intérêts d'une telle expérience figurent :

- l'étude de mécanismes réactionnels d'un système-cible excité.
- l'étude de la structure interne de cette cible.

Les unités atomiques de Hartree seront utilisées tout au long de ce travail.

II-1 Description d'un processus de collision

Pour décrire un phénomène de collision, il est essentiel de distinguer en fonction du temps trois phases distinctes.

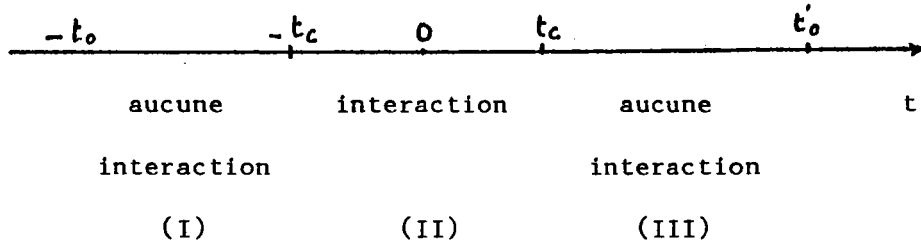
- Dans une première phase (ou phase de préparation des corps), les deux corps sont séparés et n'interagissent pas. En termes de fonctions d'onde, les deux paquets d'ondes associés à chacun des corps ne se recouvrent pas.

- Dans la deuxième phase (ou phase d'interaction), les deux corps entrent en interaction, c'est à dire que leurs paquets d'ondes se recouvrent. Le choix le plus commode d'une origine des temps pour la descrip-

tion du processus correspond à l'instant où le recouvrement est maximum.

Dans la troisième phase, les deux corps sont de nouveau séparés et se dirigent vers les détecteurs pour être analysés.

Cette situation peut être résumée par le schéma suivant :



-a- Cas d'un système isolé

Soit un corps (isolé) localisé à un certain instant (t) dans un volume V_0 . Un système complet de fonctions propres de son hamiltonien K_1 est tel que

$$K_1 \chi_{a,\vec{q}} = E_{a,\vec{q}} \chi_{a,\vec{q}} , \quad (\text{II-a-1})$$

où $E_{a,\vec{q}}$ est l'énergie du corps dans l'état (a,q) .

Parmi les observables qui commutent avec K_1 , figure l'opérateur quantité de mouvement totale $\vec{P}_{op}$ tel que

$$\vec{P}_{op} \chi_{a,\vec{q}} = \vec{q} \chi_{a,\vec{q}} . \quad (\text{II-a-2})$$

L'application de l'opérateur déplacement $D = \exp(-i\vec{P}_{op} \cdot \vec{\lambda})$ à $\chi_{a,\vec{q}}$ conduit à :

$$D^{-1} \chi_{a,\vec{q}} = \exp(i\vec{q} \cdot \vec{\lambda}) \chi_{a,\vec{q}} ,$$

à partir de l'équation (II-a-2), il est donc possible d'écrire $\chi_{a,\vec{q}}$ sous la forme :

$$\chi_{a,\vec{q}} = \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} g_a . , \quad (\text{II-a-3})$$

où $\vec{r}$ représente le vecteur position, et g_a est une fonction décrivant l'état interne du corps isolé, normée et satisfaisant à la condition $D^{-1} g_a = g_a$. Par exemple, si le corps est un électron, g_a sera le spin de cet électron ; pour une molécule, g_a décrit les mouvements électroniques (vibrations, rotations,....). Il convient souvent de choisir $\vec{r}$ comme coordonnées du centre de masse du corps.

Pour localiser le corps isolé dans un volume v_0 , il faut construire un paquet d'ondes.

$$\chi_{a,\vec{p}} = (2\pi)^{-3/2} \int a(\vec{q}-\vec{p}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} g_a d^3q, \quad (\text{II-a-4})$$

où $a(\vec{q}-\vec{p})$ représente les poids respectifs des états propres $\chi_{a,\vec{q}}$, si on définit l'amplitude de distribution spatiale du paquet d'ondes par

$$G(\vec{r}) = \int a(\vec{q}) \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) d^3q. \quad (\text{II-a-5})$$

L'équation (II-a-4) s'écrira sous la forme suivante :

$$\chi_{a,\vec{p}} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{p}\cdot\vec{r}) g_a G(\vec{r}) = \chi_{a,\vec{p}} G(\vec{r}). \quad (\text{II-a-6})$$

Le paquet d'onde $\chi_{a,\vec{p}}$ doit être normé

$$\langle \chi_{a,\vec{p}} | \chi_{a,\vec{p}} \rangle = 1, \quad (\text{II-a-7})$$

ce qui implique

$$\int |a(\vec{q}-\vec{p})|^2 d^3q = 1 \quad (\text{II-a-8})$$

et

$$\int |G(\vec{r})|^2 d^3r = (2\pi)^3. \quad (\text{II-a-9})$$

Nous serons concernés uniquement par des paquets d'ondes de grande extension (à l'échelle microscopique). Nous supposons que cette extension est grande devant la longueur d'onde associée $\lambda = h/p$ (ou encore l'étalement spectral est très inférieur à la précision à laquelle on réalise la mesure macroscopique de $\vec{p}$). L'état propre (II-a-6) du corps isolé peut être donc

représenté par une onde plane. En outre, nous adopterons dans toute la suite, et sauf exception dans le cas où la présence des constantes physiques est importante pour la discussion et la compréhension de certaines équations, le système des unités atomiques de Hartree ($\hbar=1$, $e=1$, a_0 (rayon de Bohr)=1, m_0 (masse de l'électron au repos)=1 et l'unité atomique d'énergie correspond ainsi à $27,21 \text{ eV} = 2 \text{ Rydbergs}$).

L'évolution dans le temps du système isolé (contenant un seul corps) est décrite par une fonction d'onde dépendante du temps $\phi_a(t)$, solution de l'équation de Schrödinger :

$$i \partial \phi_a(t) / \partial t = K_1 \phi_a(t) , \quad (\text{II-a-10})$$

qui s'intègre formellement

$$\phi_a(t) = \exp(-it K_1) \chi_a , \quad (\text{II-a-11})$$

soit encore

$$\phi_a(t) = (2\pi)^{3/2} \int d^3q \alpha(\vec{q}-\vec{p}) \exp((i/\hbar)(\vec{q} \cdot \vec{r} - \varepsilon_{a,\vec{q}}(t))) g_a , \quad (\text{II-a-12})$$

où $\varepsilon_{a,\vec{q}}$ est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie interne du système dans l'état (a,q) . Dans le cas d'un système non relativiste de masse M

$$\varepsilon_{a,\vec{q}} = q^2/2M + \varepsilon_a . \quad (\text{II-a-13})$$

En posant $\vec{e} = \vec{q}-\vec{p}$, et en développant l'énergie $\varepsilon_{a,\vec{q}}$ en série de Taylor de $\vec{e}$

$$\varepsilon_{a,\vec{q}} = \varepsilon_{a,\vec{p}} + \vec{e} \cdot \vec{\nabla}_p \varepsilon_{a,\vec{p}} + 1/2 \sum_i \sum_j e_i e_j \frac{\partial^2 \varepsilon_{a,\vec{p}}}{\partial p_i \partial p_j} \quad (\text{II-a-14})$$

l'expression (II-a-12) se transforme en :

$$\phi_a(t) = (2\pi \hbar)^{3/2} \exp((i/\hbar)(\vec{e} \cdot \vec{r} - \varepsilon_{a,\vec{p}}(t))) g_a \quad (\text{II-a-15})$$

$$\begin{aligned} & \times \int d^3e \alpha(\vec{e}) \exp((i/\hbar)\vec{e} \cdot (\vec{r} - \vec{v}t)) (1 - (it/2\hbar)e_i e_j \frac{\partial^2 \varepsilon_{a,\vec{p}}}{\partial p_i \partial p_j} + \dots) \\ & = \exp((-it/\hbar)\varepsilon_{a,\vec{p}}) \chi_{a,\vec{p}} (1 + (it/\hbar) \frac{\partial^2 \varepsilon_{a,\vec{p}}}{\partial p_i \partial p_j} \nabla_i \nabla_j + \dots) G(\vec{r} - \vec{v}t) \end{aligned}$$

Ce résultat est obtenu en supposant que $(t/\epsilon \hbar) \epsilon_i \epsilon_j \partial^2 \epsilon_{a,\beta} / \partial p_i \partial p_j \ll 1$, notons également que la vitesse de groupe du paquet d'ondes est définie comme $\vec{v} = \vec{\nabla}_p \epsilon_{a,\beta}$. En première approximation, on peut écrire:

$$\phi_a(t) = \exp(i \epsilon_{a,\beta} t / \hbar) \chi_{a,\beta} G(\vec{r} - \vec{v}t) . \quad (\text{II-a-16})$$

Dans cette approximation, le paquet d'onde se déplace avec une vitesse constante, et son étalement spatial ne change pas beaucoup au cours du temps.

Pour un système constitué de deux corps non interagissants, une généralisation de l'expression (II-a-6) est donc possible, et conduit à

$$\chi_a = \chi_{a_1} \chi_{a_2} = \left[\frac{e^{i \vec{q}_1 \cdot \vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} g_{a_1} \right] \times \left[\frac{e^{i \vec{q}_2 \cdot \vec{r}_2}}{(2\pi)^{3/2}} g_{a_2} \right] , \quad (\text{II-a-17})$$

les indices (1) et (2) sont attribués respectivement à chacun des corps (1) et (2).

Lorsque les corps 1 et 2 sont deux particules identiques ou qu'ils contiennent des particules identiques, l'équation (II-a-17) doit être symétrisée.

L'hamiltonien du système des deux corps non interagissants est $K = K_1 + K_2$

et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$K \chi_a = E_a \chi_a , \quad (\text{II-a-18})$$

avec

$$E_a = \epsilon_{a_1, q_1} + \epsilon_{a_2, q_2} . \quad (\text{II-a-19})$$

Les deux paquets d'ondes doivent être construits pour chacun des corps, avec des poids respectifs $a_1(\vec{q}_1 - \vec{p}_1)$ et $a_2(\vec{q}_2 - \vec{p}_2)$ tels que,

$$G_1(\vec{r}_1) = \int d^3p \, a_1(\vec{p}) e^{i \vec{p} \cdot \vec{r}_1} , \quad (\text{IIa-20})$$

$$G_2(\vec{r}_2) = \int d^3p \, a_2(\vec{p}) e^{i \vec{p} \cdot \vec{r}_2} .$$

Le paquet d'ondes du système s'écrit donc :

$$\chi_a = \int d^3q_1 d^3q_2 a_1(\vec{q}_1 - \vec{p}_1) a_2(\vec{q}_2 - \vec{p}_2) \chi_a, \quad (\text{II-a-21})$$

que l'on peut écrire sous la forme condensée suivante :

$$\chi_a = \int d^3q_1 d^3q_2 A(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \chi_a. \quad (\text{II-a-22})$$

Par analogie, le comportement dans le temps du système est décrite par la fonction d'onde

$$\phi_a(t) = \exp(-itK) \chi_a = G_1(\vec{r}_1 - \vec{v}_1 t) G_2(\vec{r}_2 - \vec{v}_2 t) \chi_{\vec{a}} e^{-itE_{\vec{a}}}, \quad (\text{II-a-23})$$

avec

$$\chi_{\vec{a}} = \chi_{a, \vec{p}_1, \vec{p}_2}; \vec{v}_1 = \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} E_{a, \vec{p}_1}; \vec{v}_2 = \vec{\nabla}_{\vec{p}_2} E_{a, \vec{p}_2} \text{ et } E_{\vec{a}} = E_{a, \vec{p}_1} + E_{a, \vec{p}_2}. \quad (\text{II-a-24})$$

En l'absence d'interaction, $\phi_a(t)$ correspondrait à χ_a à l'instant $t=0$.

L'utilisation de cette solution est en fait limitée à la description du système aux instants antérieurs à $(-t_c)$.

b- Cas de l'interaction de deux corps

Dans la phase d'interaction (de $-t_c$ à t_c), le nouvel hamiltonien du système s'écrit :

$$H = K + V \quad (\text{II-b-1})$$

K étant l'hamiltonien du système non perturbé et V l'énergie potentielle d'interaction.

L'évolution au cours du temps du système en interaction est régie par :

$$i \partial \psi(t) / \partial t = H \psi(t), \quad (\text{II-b-2})$$

où $\psi(t)$ représente la fonction d'onde du système à l'instant t compris entre $-t_c$ et t_c .

En tenant compte des conditions aux limites, l'intégration de l'équation (II-b-2) donne :

$$\psi(t) = \exp(-i(t+t_0)H) \exp(it_0K) \chi_a, \quad (\text{II-b-3})$$

solution dont on vérifie qu'elle se raccorde à $\phi_a(-t_0)$ à l'instant $-t_0$. Après introduction de l'opérateur (unitaire) d'évolution

$$U(0, -t_0) = \exp(-it_0H) \exp(it_0K). \quad (\text{II-b-4})$$

L'expression (II-b-3) devient :

$$\psi(t) = \exp(-itH) U(0, -t_0) \chi_a = \exp(-itH) \Gamma^+, \quad (\text{II-b-5})$$

avec

$$\Gamma^+ = U(0, -t_0) \chi_a = \psi(0). \quad (\text{II-b-6})$$

Le signe (+) signifie ici que la collision est décrite selon le déroulement naturel des temps, à partir de l'instant $-t_0$ (schéma précédent).

L'opérateur $U(0, -t_0)$ qui vérifie d'après (II-b-2) l'équation aux dérivées partielles

$$i \partial U(t, -t_0) / \partial t = V(t) U(t, -t_0), \quad (\text{II-b-7})$$

peut s'écrire avec $V(t') = e^{it'K} V e^{-it'K}$, sous la forme suivante :

$$U(0, -t_0) = 1 - i \int_{-t_0}^0 dt' U(0, t') V(t') = 1 - i \int_{-t_0}^0 dt' e^{it'H} V e^{-it'K}. \quad (\text{II-b-8})$$

Il en résulte immédiatement que :

$$\begin{aligned} \Gamma^+ &= \chi_a - i \int_{-t_0}^0 dt' \exp(it'H) \cdot V \cdot \exp(-it'K) \chi_a \\ &= \chi_a - i \int d^3q_1 d^3q_2 A(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) \int_{-t_0}^0 dt' \exp(it'(H - E_a)) V \chi_a. \end{aligned} \quad (\text{II-b-9})$$

L'utilisation de paquets d'ondes limités dans l'espace et dans le temps permet finalement de conclure [18] que ce résultat est indépendant de $|t_0|$ (pour $|t_0| \gg |t_c|$) et que la limite $(-t_0)$ peut être prise égale à $-\infty$.

Alternativement, on pourrait considérer que : $\Gamma^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Gamma^+(i\eta)$,

$$\Gamma^+(i\eta) = X_a - i \int d^3q_1 d^3q_2 A(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \int_{-\infty}^0 dt' e^{it'(H-E_a-i\eta)} V X_a, \quad (\text{II-b-10})$$

expression dans laquelle l'introduction d'un terme "d'amortissement" $\exp(\eta t)$ équivaut pour les temps négatifs au choix d'une forme particulière de paquets d'ondes [18]. L'intégration sur la variable t' donnerait alors formellement :

$$\Gamma^+(i\eta) = (1 + (E_a + i\eta - H)^{-1} V) X_a. \quad (\text{II-b-11})$$

où l'opérateur $(E_a + i\eta - H)^{-1}$ représente la fonction de Green associée à l'hamiltonien H .

c- Matrice $\mathcal{T}$ (ou de transition)

Il reste à décrire la phase finale de la collision dans laquelle les produits sont à nouveau séparés après avoir évolué vers de nouveaux états propres correspondant à un hamiltonien K' , et qui résulteraient ainsi d'une réaction de type $A+B \longrightarrow C+D$ dans laquelle les produits initiaux seraient différents des produits finaux.

Une nouvelle énergie potentielle d'interaction correspondrait alors à :

$$V' = H - K',$$

où K' représenterait le nouvel hamiltonien du système dont les nouveaux états propres vérifient :

$$K' X'_b = E_b X'_b. \quad (\text{II-c-1})$$

Par analogie avec l'expression (II-a-11), on trouve que :

$$\phi'_b(t) = \exp(-itK') X'_b. \quad (\text{II-c-2})$$

On peut alors écrire identiquement l'expression (II-b-11) en

$$(E_a + i\eta - H)^{-1} = (E_a + i\eta - K')^{-1} (1 + V'(E_a + i\eta - H)^{-1} V), \quad (\text{II-c-3})$$

de sorte que

$$\Gamma^+(i\eta) = \left[1 + (E_a + i\eta - K')^{-1} (V + V'(E_a + i\eta - H)^{-1} V) \right]$$

$$= \left[1 + (E_a + i\eta - K')^{-1} \mathcal{C} \right] \chi_a , \quad (\text{II-c-4})$$

en définissant par :

$$\mathcal{C} = V + V' (E_a + i\eta - H)^{-1} V , \quad (\text{II-c-5})$$

l'opérateur diffusion (ou de transition). Cet opérateur commute notamment avec l'opérateur quantité de mouvement totale $[\vec{P}_{op}, \mathcal{C}] = 0$, car $\vec{P}_{op}$ commute par hypothèse avec H , K et K' .

La matrice $\mathcal{C}$ est aussi définie par ses éléments

$$\langle \chi'_b | \mathcal{C} | \chi_a \rangle = \langle \chi'_b | V + V' (E_a + i\eta - H)^{-1} V | \chi_a \rangle . \quad (\text{II-c-6})$$

En tenant compte des propriétés de commutations de $\mathcal{C}$ et de $\vec{P}_{op}$, on pourra y faire apparaître la conservation de l'impulsion totale au cours du choc [18] selon,

$$\langle \chi'_b | \mathcal{C} | \chi_a \rangle = \delta(\vec{P}_b - \vec{P}_a) T_{ba} ,$$

$$\text{où } \vec{P}_{op} \chi_a = \vec{P}_a \chi_a \text{ et } \vec{P}_{op} \chi'_b = \vec{P}_b \chi'_b . \quad (\text{II-c-7})$$

Les éléments de matrice T_{ba} sont ainsi définis pour $\vec{P}_b = \vec{P}_a$. La conservation de l'impulsion, qui apparaît dans l'expression (II-c-7) par l'intermédiaire de la fonction de Dirac $\delta(\vec{P}_b - \vec{P}_a)$, est ainsi explicitement assurée.

d- Matrice S de Heisenberg et relation avec la matrice $\mathcal{C}$

Définissons un nouvel opérateur évolution par :

$$U'(t, 0) = \exp(itK') \exp(-itH) , \quad (\text{II-d-1})$$

Cet opérateur (unitaire) se réduit à $U(t, 0)$ quand $K=K'$, et permet de réécrire finalement la fonction d'onde $\psi(t)$ sous la forme suivante :

$$\psi(t) = \exp(-itH) \Gamma^+ = \exp(-itK') U'(t, 0) \Gamma^+ . \quad (\text{II-d-2})$$

Par analogie avec l'équation intégrale (II-b-8),

$$U'(t,0) = 1 - i \int_0^t dt' \exp(it'K') \cdot V' \cdot \exp(-it'H), \quad (\text{II-d-3})$$

on en déduit que,

$$\begin{aligned} U'(t,0) \Gamma^+ &= \Gamma^+ - i \int_0^t dt' \exp(it'K') \cdot V' \cdot \exp(-it'H) \Gamma^+ \\ &= \Gamma^+ - i \int_0^t dt' \exp(it'K') V' \Psi(t'). \end{aligned} \quad (\text{II-d-4})$$

Ce résultat est indépendant du temps (pour $t \gg t_c$), les produits de la réaction sont séparés et cessent d'interagir, donc $V \Psi(t) = 0$. Par conséquent un nouvel opérateur S indépendant du temps peut s'introduire, tel que :

$$S \chi_a = U'(t,0) \Gamma^+ \quad ; \quad \text{pour } t \gg t_c, \quad (\text{II-d-5})$$

cet opérateur joue un rôle important dans la théorie des collisions.

Les équations (II-a-21), (II-c-4) et (II-d-1) permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} S \chi_a &= \exp(itK') \exp(-itH) \left[\chi_a + (E_a + i\eta - K')^{-1} \mathcal{C} \chi_a \right] \\ &= e^{itK'} e^{-itH} \left[\chi_a + \left(\sum_b \right) (E_a + i\eta - E_b)^{-1} |\chi'_b\rangle \langle \chi'_b | \mathcal{C} | \chi_a \rangle \right] \\ &= \int d^3q_1 d^3q_2 A(\vec{q}_1, \vec{q}_2) e^{it(K' - E_a)} |\chi_a\rangle + \left(\sum_b \right) \frac{e^{it(E_b - E_a)}}{E_a - E_b + i\eta} |\chi'_b\rangle \langle \chi'_b | \mathcal{C} | \chi_a \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II-d-6})$$

En projetant sur les états propres χ'_b , on constate que le premier terme de l'expression ci-dessus ne donne de contribution que si l'état $\chi'_b = \chi'_a$, où χ'_a est l'un des états à partir desquels on a construit le paquet d'ondes χ_a . En plus cette expression est indépendante du temps, on peut donc considérer un instant t très grand et écrire [18] que :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^{it(E_b - E_a)}}{E_b - (E_a + i\eta)} = 2\pi i \delta(E_b - E_a). \quad (\text{II-d-7})$$

Les éléments de matrice de S auront donc pour expression :

$$\langle \chi'_b | S | \chi_a \rangle = \langle b | S | a \rangle = \delta_{b,a} - 2\pi i \delta(E_b - E_a) \langle b | \mathcal{C} | a \rangle. \quad (\text{II-d-8})$$

Les matrices S et $\mathcal{T}$ couplent ainsi les états initiaux et finaux du système, il reste à montrer comment ces matrices permettent finalement d'exprimer les sections efficaces du choc inélastique, et donc de prédire la probabilité de tels événements.

II-2- Probabilité de transition et section efficace de diffusion

La probabilité de trouver le système à l'instant t dans l'état propre χ'_b est :

$$P_{ba}(t) = |\langle \phi'_b(t) | \psi(t) \rangle|^2, \quad (\text{II-2-1})$$

avec $\phi'_b(t) = \exp(-itK') \chi'_b$. Elle représente aussi la probabilité de transition de l'état a vers l'état b . Quand les conditions expérimentales sont telles que les états propres finaux ne recouvrent pas le paquet d'ondes initial à l'instant t , $P_{ba}(t) = 0$ pour $t < t_c$, lorsque $t \gg t_c$,

$P_{ba}(t)$ tend vers une constante P_{ba} .

En réécrivant la fonction d'onde $\psi(t)$ en fonction de l'opérateur S ($\psi(t) = \exp(-itK') S \chi_a$), on obtient pour P_{ba} :

$$P_{ba} = |\langle \chi'_b | S | \chi_a \rangle|^2; \text{ pour } t \gg t_c. \quad (\text{II-2-2})$$

Avec les équations (II-c-7), (II-d-6) et dans les conditions expérimentales précédentes, il apparaît que :

$$\langle \chi'_b | S | \chi_a \rangle = -2\pi i \int d^3q_1 d^3q_2 a_i(\vec{q}_1 - \vec{p}_1) a_c(\vec{q}_2 - \vec{p}_2) \delta(E_b - E_a) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) T_{ba}, \quad (\text{II-2-3})$$

où $\vec{p}_a = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$ et $\vec{p}_b$ représente l'impulsion totale de toutes les particules dans l'état b .

Les indices i et c sont respectivement pour les particules incidente et cible.

Pour simplifier la description du choc, les deux référentiels les plus commodes sont :

- le référentiel du laboratoire (où $\vec{P}_2 = 0$)
- le référentiel lié au barycentre du système (où $\vec{P}_1 + \vec{P}_2 = 0$).

On suppose aussi (pour simplifier le calcul) que l'extension spatiale (w_i) du paquet d'ondes associé à la particule incidente est grande devant celle (w_c) du paquet d'ondes, construit sur les états propres de la cible. Par analogie avec (II-a-20), les amplitudes respectives des deux paquets d'ondes sont :

$$\begin{aligned} G_i(\vec{r}) &= \int d^3\vec{e} \, a_i(\vec{e}) \exp(i \vec{e} \cdot \vec{r}) \quad , \\ G_c(\vec{r}) &= \int d^3\vec{e} \, a_c(\vec{e}) \exp(i \vec{e} \cdot \vec{r}) \quad . \end{aligned} \tag{II-2-4}$$

Chacun des deux paquets d'ondes est normalisé à l'unité, d'où :

$$\begin{aligned} (2\pi)^{-3} \int |G_i(\vec{r})|^2 d^3r &= 1 \\ (2\pi)^{-3} \int |G_c(\vec{r})|^2 d^3r &= 1 = \int d^3\vec{e} \, a_c(\vec{e}) a_c^*(\vec{e}) \quad . \end{aligned} \tag{II-2-5}$$

La densité de particules incidentes (par particule) est donc égale à :

$$n_i = (2\pi)^{-3} |G_i(\vec{r})|^2 \quad . \tag{II-2-6}$$

On suppose encore que les deux particules se déplacent parallèlement à l'axe $\vec{OZ}$ ($\vec{v}_1 // \vec{v}_c // \vec{OZ}$), et que leurs paquets d'ondes sont centrés à l'origine des coordonnées à $t = 0$. Le flux de particules incidentes (c.à.d le nombre de particules incidentes traversant l'unité d'aire de la cible est donc [18] :

$$F = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} dz \, |G_i(0, 0, z)|^2 \quad . \tag{II-2-7}$$

La probabilité de transition aura ainsi pour expression :

$$P_{ba} = (2\pi)^4 \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q'_1 d^3q'_2 a_i(\vec{q}_1 - \vec{p}_1) a_i^*(\vec{q}'_1 - \vec{p}_1) a_c(\vec{q}_2 - \vec{p}_2) a_c^*(\vec{q}'_2 - \vec{p}_2) \\ \times \delta(E_b - E_a) \delta(E_b - E_{a'}) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_{a'}) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) T_{ba} T_{ba'},$$

avec (II-2-8)

$$E_a = E_{a_1, \vec{q}_1} + E_{a_2, \vec{q}_2}, \quad E_{a'} = E_{a'_1, \vec{q}'_1} + E_{a'_2, \vec{q}'_2} \\ \vec{p}_a = \vec{q}_1 + \vec{q}_2, \quad \vec{p}_{a'} = \vec{q}'_1 + \vec{q}'_2. \quad (II-2-9)$$

En admettant que T_{ba} varie lentement sur la distribution spectrale (étroite) du paquet d'ondes X_a , soit

$$T_{ba} \simeq T_{b\bar{a}},$$

ou encore

$$T_{ba} T_{ba'} \simeq |T_{b\bar{a}}|^2 \quad (II-2-10)$$

où $\bar{a}$ correspond à l'état propre au centre du paquet d'ondes. On montre que, à la limite où la largeur spectrale du paquet devient très petite, l'erreur commise dans l'expression (II-2-10) devient négligeable.

A partir des identités

$$\delta(E_b - E_{a'}) \delta(E_b - E_a) \simeq \delta(E_b - E_a) \delta(E_{a'} - E_a), \quad (II-2-11) \\ \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_{a'}) \simeq \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) \delta(\vec{p}_{a'} - \vec{p}_a).$$

où $\vec{p}_a = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$, l'équation (II-2-8) se réécrit :

$$P_{ba} = [(2\pi)^4 \delta(E_b - E_{\bar{a}}) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_{\bar{a}}) |T_{b\bar{a}}|^2] \int d^3q_1 d^3q_2 d^3q'_1 d^3q'_2 a_i(\vec{q}_1 - \vec{p}_1) \\ \times a_i^*(\vec{q}'_1 - \vec{p}_1) a_c(\vec{q}_2 - \vec{p}_2) a_c^*(\vec{q}'_2 - \vec{p}_2) \delta(E_{a'} - E_a) \delta(\vec{p}_{a'} - \vec{p}_a). \quad (II-2-12)$$

On remplacera ensuite formellement $\delta(E_{a'} - E_a)$ par $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(it(E_{a'} - E_a))$

dans l'expression de P_{ba} . On développe $E_{a'}$ au voisinage de E_a en

tenant compte des équations (II-a-14), (II-a-24) et (II-2-9), ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} E_{a'} - E_a &\simeq (\vec{e}'_1 - \vec{e}_1) \cdot \vec{v}_i + (\vec{e}'_2 - \vec{e}_2) \cdot \vec{v}_c \\ &= (\vec{e}'_1 - \vec{e}_1) \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_c) + (\vec{e}'_1 + \vec{e}'_2 - \vec{e}_1 - \vec{e}_2) \cdot \vec{v}_c, \end{aligned} \quad (\text{II-2-13})$$

avec

$$\vec{e}_1 = \vec{q}_1 - \vec{p}_1, \quad \vec{e}'_1 = \vec{q}'_1 - \vec{p}_1$$

(II-2-14)

et

$$\vec{e}_2 = \vec{q}_2 - \vec{p}_2, \quad \vec{e}'_2 = \vec{q}'_2 - \vec{p}_2.$$

(en rappelant ici que $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_c$ sont les vitesses de groupe des deux paquets d'ondes).

L'équation (II-2-14)

$$\delta(\vec{p}_{a'} - \vec{p}_a) = \delta(\vec{e}'_1 + \vec{e}'_2 - \vec{e}_1 - \vec{e}_2)$$

impose encore $\vec{e}'_2 = \vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}'_1$. Il reste donc

$$E_{a'} - E_a \simeq (\vec{e}'_1 - \vec{e}_1) \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_c). \quad (\text{II-2-15})$$

Le terme multiplicateur du crochet apparaissant dans l'équation (II-2-12) est donc simplement

$$\begin{aligned} &(\epsilon\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot I, \\ \text{où} \quad I &= \int d^3e_1 d^3e'_1 d^3e_2 a_i(\vec{e}_1) a_i^*(\vec{e}'_1) \exp(-it \vec{e}_1 \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_c)) a_c(\vec{e}_2) a_c^*(\vec{e}_2 + \vec{e}_1 - \vec{e}'_1) \\ &\quad \times \exp(it \vec{e}'_1 \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_c)) \end{aligned} \quad (\text{II-2-16})$$

et avec

$$a_c^*(\vec{e}_2 + \vec{e}_1 - \vec{e}'_1) \simeq a_c^*(\vec{e}_2), \quad (\text{II-2-17})$$

car nous avons supposé que $w_1 \gg w_c$.

En tenant compte des expressions de $G_1(\vec{r})$ et $G_c(\vec{r})$ (éq. II-2-4) et de la condition de normalisation (II-2-5), on obtient :

$$= \left| G_i(t(\vec{v}_i - \vec{v}_c)) \right|^2 = \left| G_i(0, 0, t(v_i - v_c)) \right|^2 \quad (\text{II-2-18})$$

Finalement,

$$\begin{aligned} (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt I &= (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left| G_i(0, 0, t(v_i - v_c)) \right|^2 \\ &= 1/2\pi |\vec{v}_i - \vec{v}_c| \int_{-\infty}^{\infty} dz \left| G_i(0, 0, z) \right|^2 = ((2\pi)^2 / |\vec{v}_i - \vec{v}_c|) \cdot F, \end{aligned} \quad (\text{II-2-19})$$

où F est le flux de particules incidentes (éq. II-2-7) .

En remplaçant ensuite l'expression (II-2-19) dans (II-2-12), on aura :

$$P_{ba} = \left[\delta(E_b - E_a) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) |T_{ba}|^2 \right] (2\pi)^4 \cdot F / |\vec{v}_i - \vec{v}_c| \quad (\text{II-2-20})$$

et après avoir posé : $E_{\bar{a}} = E_a$, $\vec{p}_{\bar{a}} = \vec{p}_a$ et $T_{b\bar{a}} = T_{ba}$. Il n'y aura pas de confusion possible entre a et $\bar{a}$ dans la mesure où les caractéristiques des paquets d'ondes ont été séparés et apparaissent seulement dans l'expression de F. Il est d'usage de présenter les mesures expérimentales de la probabilité de transition sous forme d'une section efficace de diffusion qui est définie comme suite. Durant un intervalle de temps Δt un nombre total N_i de particules incidentes rencontrent une cible contenant N_c particules, le nombre total de particules incidentes traversant l'unité d'aire de la cible est F_i (flux incident total), durant l'expérience un nombre total N_d de particules diffusées sont captées par le détecteur. On définit ainsi une section efficace de diffusion (pour la transition $a \rightarrow b$) par :

$$\sigma_{a \rightarrow b} = N_d / N_c F_i \quad (\text{II-2-21})$$

P_{ba} étant le nombre de particules diffusées (trouvées dans l'état b) par particule incidente et par particule-cible, soit tel que

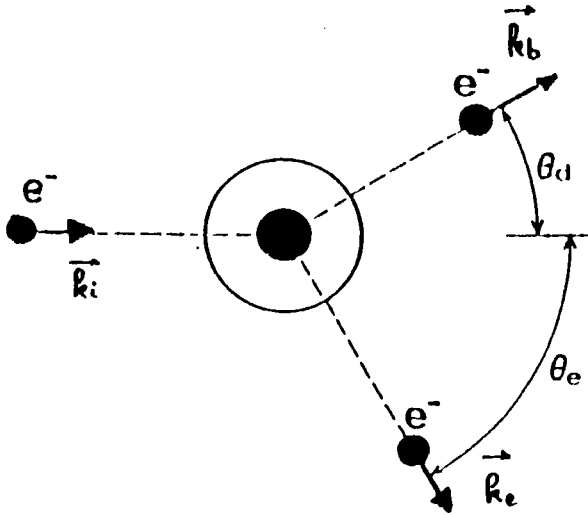
$$P_{ba} = Nd / N_c N_i \quad (\text{II-2-22})$$

Or $F_i = N_i F$.

Le long calcul précédent conduit finalement à l'expression de la section efficace totale $\sigma_{a \rightarrow b}$ de transition entre l'état initial a du système et l'un de ses états finaux b, énergétiquement compatibles avec a, sous la forme :

$$\sigma_{a \rightarrow b} = \frac{P_{ba}}{F} = \frac{(2\pi)^4}{|\vec{v}_i - \vec{v}_c|} \delta(E_b - E_a) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) |T_{ba}|^2 \quad (\text{II-2-23})$$

3- Cas d'une collision électron-atome (ou molécule)



Notations :

$\vec{k}_a$: impulsion relative de l'électron incident.

$\vec{k}_b$: impulsion de l'électron diffusé.

$\vec{k}_e$: impulsion de l'électron éjecté.

θ_b : angle de diffusion.

θ_e : angle d'éjection.

représentation cinématique d'une collision ionisante

Un cas fréquemment rencontré dans une expérience de collision (non réactive) correspond à $K = K'$ et $V = V'$. Les états propres finaux sont donc identiques aux états propres initiaux ($\chi'_b = \chi_b$). Si la cible contient N électrons, on pourra faire apparaître les caractéristiques de son centre de masse, on réécrit alors l'équation (II-a-17), dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [19] selon,

$$\chi_a = \frac{e^{i \vec{k}_{a1} \cdot \vec{r}_0}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot g_a \cdot \frac{e^{i \vec{k}_{a2} \cdot \vec{R}_c}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \phi_a \quad (II-3-1)$$

avec $\vec{R}_c$ position du centre de masse de la particule-cible et ϕ_a , fonction d'onde convenablement antisymétrisée des N électrons de la cible. On peut encore exprimer l'équation (II-3-1) dans le repère barycentrique (R)

des deux particules (incidente et cible) soit donc,

$$\chi_a = \frac{e^{i \vec{p}_a \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{e^{i \vec{k}_a \cdot \vec{r}_0}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot g_a \cdot \phi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{i \vec{p}_a \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} |a\rangle, \quad (\text{II-3-2})$$

où $\vec{p}_a = \vec{k}_{a1} + \vec{k}_{a2}$ désigne l'impulsion initiale totale du système, $|a\rangle$ son état initial qui ne dépend plus de $\vec{R}$, et $\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ représentent les coordonnées des $(N+1)$ électrons définies à partir de la position du centre de masses.

Les états propres finaux χ_b s'écriront d'une manière analogue aux états propres initiaux χ_a . Cette situation permet finalement (par intégration sur la variable R) de retrouver la dépendance de $\mathcal{C}$ en $\delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a)$, c.à.d.,

$$\mathcal{C}_{ba} = \langle \chi_b | \mathcal{C} | \chi_a \rangle = \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) T_{ba}. \quad (\text{II-3-3})$$

a- Section efficace totale

Dans ces conditions, l'expression (II-2-23) devient :

$$\sigma_{a \rightarrow b} = (2\pi)^4 \hbar^{-2} k_a^{-1} \mu \delta(E_b - E_a) \delta(\vec{p}_b - \vec{p}_a) |T_{ba}|^2, \quad (\text{II-3-4})$$

où $\hbar \vec{k}_a = \mu (\vec{v}_1 - \vec{v}_c)$ est l'impulsion relative de l'électron incident et μ la masse réduite du système, qui correspond approximativement à la masse de l'électron incident. La conservation de l'impulsion est automatiquement satisfaite lorsque la masse du noyau est très grande devant celle de l'électron. Il est important de noter que la section efficace de diffusion (éq. II-2-23) est définie pour une transition entre deux états non dégénérés notamment en orientations de la particule diffusée. On aura alors,

$$\sigma_{a \rightarrow b} = (2\pi)^4 \hbar^{-2} k_a^{-1} \int d\vec{k}_b \delta(E_b - E_a) |T_{ba}|^2. \quad (\text{II-3-5})$$

La fonction de Dirac $\delta(E_b - E_a)$ élimine tous les états ne conservant par l'énergie dans la collision. Cette intéressante remarque permet d'écrire la section efficace totale en faisant la somme sur tous les états finaux $|b\rangle$ de la cible.

$$\sigma_T = \left(\sum_b \right) \sigma_{a \rightarrow b} \quad (\text{II-3-6})$$

le symbole $\left(\sum_b \right)$ représentant l'ensemble des états discrets et du continuum de la cible.

b- Section efficace différentielle

En tenant compte de $\int d\vec{k}_b = \int k_b^2 dk_b d\Omega$, on peut définir également une section efficace différentielle de diffusion, associée à la probabilité de trouver des particules d'impulsion $\vec{k}_b$ diffusées sous un angle solide $d\Omega = d\Omega_{k_b}$,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{a \rightarrow b}}{d\Omega} &= (2\pi)^4 k_a^{-1} \int_0^\infty dk_b k_b^2 |T_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a) \\ &= (2\pi)^4 k_a^{-1} \int_0^\infty dk_b k_b^2 |T_{ba}|^2 \delta(k_b^2/2 - k_a^2/2 + E_b - E_a), \end{aligned} \quad (\text{II-3-7})$$

où E_a , E_b représentent respectivement l'énergie totale de la cible dans l'état initial et final, $k_a^2/2$ et $k_b^2/2$ sont les énergies cinétiques de l'électron incident avant et après le choc, ou encore de l'électron incident et de l'électron diffusé.

c- Remarque

Pour le problème spécifique de la diffusion d'électrons, ici développé, on peut montrer [18] que l'effet de l'antisymétrisation des fonctions

d'onde apparaît seulement dans l'expression de $\mathcal{T}_{ba}$.

$$\mathcal{T}_{ba} = \mathcal{T}_{dir} - N \mathcal{T}_{ech},$$

$$\text{avec } \mathcal{T}_{dir} = \langle \chi_b | V + V (E_a + i\eta - H)^{-1} V | \chi_a \rangle$$

$$\text{et } \mathcal{T}_{ech} = \langle Q_{01} \chi_b | V + V Q_{01} (E_a + i\eta - H)^{-1} V | \chi_a \rangle.$$

Q_{01} est l'opérateur permutation de l'électron incident et du premier électron de la cible. Le terme ($\mathcal{T}_{ech}$) tient compte des échanges possibles entre l'électron incident et l'un de ceux de la cible. On montre [20] encore que $\mathcal{T}_{ech}$ est négligeable aux petits angles de diffusion et aux grandes vitesses de l'électron incident. Dans un but de simplification des calculs que justifient les résultats expérimentaux pratiqués sous ces conditions, nous nous limitons au premier terme $\mathcal{T}_{dir}$ qui conduit à une section efficace de diffusion directe.

4- Approximation de Born

La présence de l'hamiltonien H rend difficile le calcul des éléments de matrice T_{ba} , ainsi l'opérateur $\mathcal{T}$ peut être développé exactement de la manière suivante :

$$\mathcal{T} = V + V (E_a + i\eta - H)^{-1} V + V (E_a + i\eta - H)^{-1} V (E_a + i\eta - H)^{-1} V + \dots + V \left[(E_a + i\eta - H)^{-1} V \right]^n + \dots$$

(II-4-1)

L'approximation de Born [21] consiste à ne retenir que le premier terme du développement. Par conséquent $|T_{ba}|^2$ se réduit à $|\langle b | V | a \rangle|^2$, approximation qui est justifiée pour une énergie potentielle d'interaction faible devant $k_a^2/2$ et considérée comme une perturbation. Ce traitement approché est surtout valable pour des électrons incidents suffisamment rapides relativement aux électrons cibles.

L'énergie potentielle d'interaction s'écrit :

$$V = \sum_{\mu=1}^N 1/r_{0\mu} - \sum_i Z_i / r_{0i} , \quad (\text{II-4-2})$$

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

$$\langle b | V | a \rangle = - (2\pi)^{-3} \int d\vec{r}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} \langle \phi_b | \sum_i Z_i / r_{0i} - \sum_{\mu} 1/r_{0\mu} | \phi_a \rangle, \quad (\text{II-4-3})$$

où $\vec{k} = \vec{k}_a - \vec{k}_b$, représente le transfert d'impulsion.

A l'aide de la transformation de Bethe [22]

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

et après intégration sur les coordonnées de l'électron incident, l'amplitude de diffusion dans la transition $a \rightarrow b$ est ainsi proportionnelle à:

$$\langle b | V | a \rangle = - \frac{1}{(2\pi)^2} \cdot k^{-2} \langle \phi_b | \sum_i Z_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - \sum_{\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\mu}} | \phi_a \rangle. \quad (\text{II-4-5})$$

La section efficace différentielle s'écrit alors, dans l'approximation de Born :

$$\frac{d\sigma_{a \rightarrow b}}{d\Omega} = \frac{4}{k^4} \int \frac{k_b^2}{k_a} dk_b \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a + \frac{k_b^2}{2} - \frac{k_a^2}{2}) |\langle \phi_b | \sum_i Z_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - \sum_{\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\mu}} | \phi_a \rangle|^2 \quad (\text{II-4-6})$$

Le calcul de cette expression ne pose pas de problèmes lorsque les expressions des fonctions d'onde des états initial et final sont explicitement connues. Les effets relativistes, qui se manifestent aux vitesses élevées des électrons incidents ($1/2 mv^2 \geq 50 \text{ KeV}$) seront négligés ou pris en compte au niveau de la confrontation théorie-expérience. Le terme $4/k^4$ est la section efficace de Rutherford rendant compte de la diffusion d'un électron par un électron libre et initialement au repos.

La contribution du terme nucléaire $\sum_i Z_i \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i)$ sera négligée dans

la suite. Du fait de l'orthogonalité des fonctions d'onde électroniques $|\phi_a\rangle$ et $|\phi_b\rangle$, il ne contribue qu'aux effets de choc élastique. On peut donc écrire pour la diffusion inélastique :

$$\frac{d\sigma_{inel}}{d\Omega} = \frac{4}{k^4} \int d(k_{b/z}) \frac{k_b}{k_a} \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a + k_{b/z}^2 - k_{a/z}^2) |\langle \phi_b | \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} | \phi_a \rangle|^2. \quad (II-4-7)$$

L'élément de matrice $|\langle \phi_b | \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} | \phi_a \rangle|^2$, qui dépend de la structure interne de la cible est connu sous le nom de facteur de diffusion inélastique pour la transition $a \rightarrow b$.

La section efficace doublement différentielle de diffusion inélastique s'écrit finalement :

$$\frac{d^2\sigma_{inel}}{d\Omega d(k_{b/z})} = \frac{4 k_b}{k_a k^4} \left(\sum_b \right) \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a + k_{b/z}^2 - k_{a/z}^2) |\langle \phi_b | \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} | \phi_a \rangle|^2, \quad (II-4-8)$$

ou sous sa forme équivalente, après introduction de la relation de fermeture

$$\left(\sum_b \right) |\phi_b\rangle \langle \phi_b| = 1, \quad (II-4-9)$$

$$\frac{d^2\sigma_{inel}}{d\Omega d(k_{b/z})} = 4 k_b k_a^{-1} k^{-4} \langle \phi_a | \sum_{\vec{y}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_y} \delta(K - \varepsilon_a + \frac{k_b^2}{2} - \frac{k_a^2}{2}) \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} | \phi_a \rangle. \quad (II-4-10)$$

Cette dernière expression offre l'intérêt de ne faire intervenir que l'état initial $|\phi_a\rangle$ de la cible. Elle conduit en première approximation à définir un facteur de diffusion inélastique analogue à celui rencontré dans la diffusion des rayons X.

En phase liquide ou gazeuse, les particules cibles ont une orientation aléatoire autour de la direction de $\vec{k}$. Il sera nécessaire de réaliser une moyenne sur ces orientations. La section efficace ne dépend alors que du module de $\vec{k}$, ce qui équivaut donc à remplacer l'élément de matrice au carré $|\langle \phi_b | \sum_{\vec{n}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_n) | \phi_a \rangle|^2$ par sa moyenne sur Ω_k

$$\Sigma_b(k) = \left| \langle \phi_b | \sum_{\nu} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}) | \phi_a \rangle \right|^2 \text{ moyenne sur } \Omega_k \quad (\text{II-4-11})$$

Au lieu de θ_b et $k_b^2/2$, on peut choisir le couple $\vec{k}$ et $k_b^2/2$. Ainsi

$d\Omega = d\Omega_{k_b}$ est remplacé par $2\pi \sin\theta_b d\theta_b = (2\pi/k_a k_b) d(k^2/2)$,

et l'expression (II-4-8) peut finalement s'écrire :

$$\frac{d^2\sigma_{inel}}{d(k_b^2/2)d(k^2/2)} = \frac{8\pi}{k_a^2} \cdot \frac{1}{k^4} \left(\sum_b \right) \Sigma_b(k) \delta\left(\frac{k_b^2}{2} - \frac{k_a^2}{2} + E_b - E_a\right) \quad (\text{II-4-12})$$

expression dans laquelle intervient le concept de force d'oscillateur généralisée.

II-5- Force d'oscillateur généralisée

La force d'oscillateur généralisée (F.O.G.) introduite par Bethe s'écrit :

$$f_b(k) = 2 \Delta E_b / k^2 \cdot \Sigma_b(k) \quad (\text{II-5-1})$$

où $\Delta E_b = E_b - E_a$ désigne l'énergie reçue par la particule-cible lors d'une transition de l'état a vers l'état b. $f_b(k)$ caractérise une transition inélastique de la cible ($b \neq a$) et généralise le concept de force d'oscillateur optique f_b à laquelle il se réduit lorsque k tend vers 0.

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_b(k) = 2 \Delta E_b \left| \langle \phi_b | \sum_{\nu} X_{\nu} | \phi_a \rangle \right|^2 = f_b, \quad (\text{II-5-2})$$

où X_{ν} est une Composante de $\vec{r}_{\nu}$. Cette relation relie directement l'étude des collisions d'électrons rapides et la photoabsorption.

Pour les transitions vers les états excités du continuum, la perte d'énergie n'est plus quantifiée, mais peut prendre continuellement toutes les valeurs supérieures au premier seuil d'ionisation. Il est plus commode de définir la densité de F.O.G., par unité d'intervalle de perte d'énergie ΔE :

$$df(k, \Delta E) / d(\Delta E) = \left(\sum_{b \neq a} \right) \frac{e \Delta E_b}{k^2} \Sigma_b(k) \delta(\Delta E_b - \Delta E), \quad (\text{II-5-3})$$

avec $\Delta E = k_a^2/2 - k_b^2/2$, énergie transmise à la cible (soit encore la perte d'énergie). La somme est étendue à tous les états excités du spectre discret et du continu, le pic élastique étant exclu ($\Delta E \neq 0$). La relation entre la F.O.G. et la section efficace différentielle de diffusion (équ. II-4-12) est :

$$\frac{d^2 \sigma_{inel}}{d(k^2/2) d(\Delta E)} = \frac{4\pi}{k_a^2} \cdot \frac{1}{k^2 \Delta E} \frac{df(k, \Delta E)}{d(\Delta E)}, \quad (\text{II-5-4})$$

qui permet de définir expérimentalement une F.O.G.

La représentation tridimensionnelle de la F.O.G. en fonction de la perte d'énergie ΔE et de $\text{Log}(k^2)$ est connue sous le nom de surface de Bethe.

II-6- Règles de Somme

Les règles de somme sont les moments en énergie, d'ordre n , de la distribution représentant la F.O.G.

$$S(n, k) = \left(\sum_{b \neq a} \right) (\Delta E_b)^n f_b(k). \quad (\text{II-6-1})$$

Elles sont calculées dans le cadre de l'approximation de Born en négligeant les effets d'échanges entre l'électron incident et ceux de la molécule ou de l'atome diffusant. Certains moments ont des valeurs remarquables et sont liés à des propriétés physiques de la cible.

Par exemple, le moment d'ordre 0 conduit à la règle de Somme de Bethe [22], qui généralise celle de Thomas-Reiche-Kuhn (qui correspond à la limite $k \rightarrow 0$).

$$S(0, k) = N$$

$$\text{ou } \left(\sum_{b \neq a} \right) \Delta E_b \Sigma_b(k) = N k^2/2 \quad (\text{II-6-2})$$

L'interprétation physique en est la suivante : à transfert k donné, l'énergie moyenne reçue par la cible est la même que celle reçue par N électrons libres et au repos. Cette règle est utilisée pour mettre sur une échelle absolue des spectres mesurés à transfert d'impulsion k constant.

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

$$S(-1, k) = (4\pi)^{-1} \hbar^2 k^2 d\sigma_{inel} / d(k^2/2). \quad (\text{II-6-3})$$

Pour les moments d'ordre 1 et 2 les résultats sont moins simples, sauf à la limite où le transfert d'impulsion est grand.

III- DIFFUSION COMPTON

La précédente théorie pourrait être développée de manière identique [23] pour la diffusion des photons. Néanmoins, nous reprendrons ici une approche historique du phénomène.

L'effet Compton, c'est à dire, l'apparition d'une raie caractéristique du rayonnement diffusé par la matière et de longueur d'onde plus grande que celle du rayonnement incident, a joué un rôle fondamental pour la physique moderne comme preuve de la théorie corpusculaire de la matière. Sa théorie peut être de plus développée dans le cadre relativiste.

La fameuse relation de Compton [1] $(\Delta\lambda) = (2h/mc) \sin^2 \theta/2$, permet de prévoir la position du pic inélastique, mais n'explique pas son élargissement. Pour interpréter le spectre Compton, Du Mond [6] ajoute un autre terme à la relation précédente :

$$(\Delta\lambda)_{\text{Du Mond}} = (\Delta\lambda)_{\text{Compton}} + (2(\lambda_a \lambda_b)^{1/2} p_z/mc) \sin \theta/2. \quad (\text{III-1})$$

Cette formule fait intervenir la projection de l'impulsion initiale $\vec{p}$ de l'électron-cible sur la direction du vecteur de diffusion $\vec{k}$, et permet l'étude de la distribution des impulsions électroniques dans la cible. En effet, la probabilité pour que l'électron possède une composante p_z est:

$$P(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \rho(p_x, p_y, p_z), \quad (\text{III-2})$$

où $\rho(p_x, p_y, p_z)$ est la distribution d'impulsions dans la cible.

En admettant que la probabilité d'interaction entre le photon et un électron est indépendante du p_z de ce dernier, le nombre d'électrons diffusés (ou l'intensité) ayant une énergie $\hbar^2/2$ est proportionnel à $P(p_z)$. Si on définit le profil Compton $J(p_z)$ comme la probabilité pour que l'éner-

gie de l'électron diffusé soit $\hbar^2 \mu$, alors $J(p_z)$ est simplement proportionnel à $P(p_z)$. On peut donc écrire :

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

Le profil Compton est donc la projection sur l'axe $\vec{z}$ ($\vec{z}$ = direction du vecteur de diffusion dans le cas d'un électron libre et au repos), de la distribution tridimensionnelle des impulsions dans la cible.

Dans le cas d'une distribution d'impulsions isotrope, l'équation (III-3) se réduit à :

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

$I(p)$ est la densité d'impulsions radiale qui est donnée par :

$$I(p) = \int p^2 d\Omega_p \chi^*(p) \chi(p) = 4\pi p^2 \rho(p) \quad (\text{III-5})$$

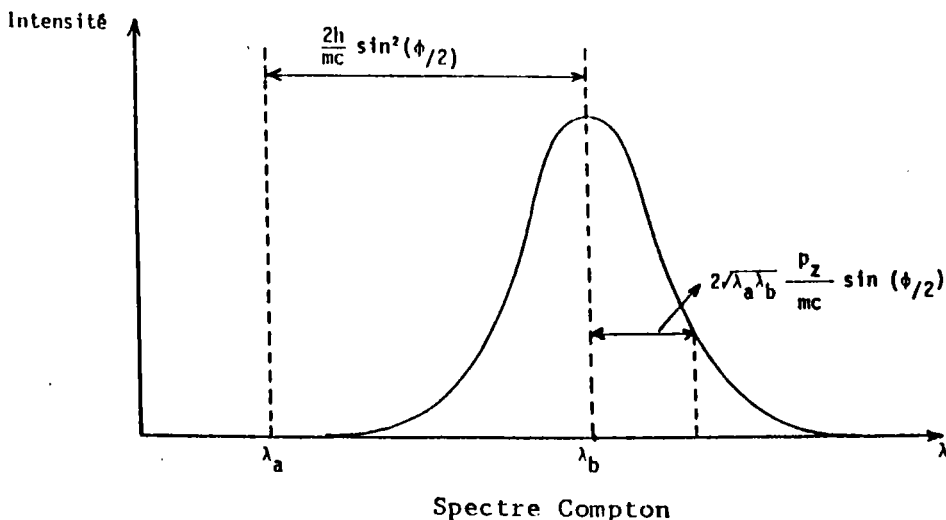
ce qui permet finalement d'écrire :

$$J(q) = 2\pi \int_{|q|}^{\infty} p dp \rho(p) \quad (\text{III-6})$$

avec $q = p_z$, qui peut s'écrire encore, à l'aide des relations de conservation d'énergie et d'impulsion; $q = (\Delta E/\hbar - \hbar/2)$, (où ΔE est la perte d'énergie. le paramètre q est usuellement appelé paramètre de Compton.

L'équation (III-4) permet par différentiation de remonter à $I(p)$

$$I(p) = 2p \left| dJ(q) / dq \right|_{q=p} \quad (\text{III-7})$$



On peut transposer ces résultats classiques pour en donner une formulation quantique analogue à celle développée au chapitre II pour les électrons. Les différences essentielles concernent les relations de conservation, où apparaissent l'énergie $h\nu$ et l'impulsion $h\nu/c$ des photons considérés et la disparition des phénomènes d'échange. On aboutit finalement à une expression de $d^2\sigma_{\text{incoh}}/d\Omega d(\Delta E)$, qui s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma_{\text{incoh}}}{d\Omega d(\Delta E)} = I_0 S(\vec{k}, \Delta E), \quad (\text{III-8})$$

avec

$S(\vec{k}, \Delta E)$, facteur de diffusion inélastique qui a pour expression :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \langle \phi_a | \sum_{\nu} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}) \delta(K - \varepsilon_a - \Delta E) \sum_{\nu} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}) | \phi_a \rangle \quad (\text{III-9})$$

et I_0 est proportionnel à la section efficace de Thomson. Dans le cas des électrons, il est proportionnel à la section efficace de Rutherford.

III-1- Approximation de l'impulsion

L'expression du profil Compton $J(q)$ peut être retrouvée à partir de l'expression (III-9). En utilisant l'identité suivante:

$$\delta(K - \varepsilon_a - \Delta E) \sum_{\nu} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}) = \sum_{\nu} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}) \delta(K - \varepsilon_a - \frac{k^2}{2} - i\vec{k} \cdot \vec{p}_{\nu} - \Delta E), \quad (\text{III-1-1})$$

qui peut être établie à l'aide de :

$$[K, \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu})] = [-\frac{\Delta\nu}{c}, \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu})] = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\nu}) \delta(\frac{k^2}{2} - i\vec{k} \cdot \vec{p}_{\nu}). \quad (\text{III-1-2})$$

Il en résulte que

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \langle \phi_a | \sum_{\nu} \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\nu} - \vec{r}_0)) \delta(K - \varepsilon_a - \Delta E - i\vec{k} \cdot \vec{p}_{\nu} + \frac{k^2}{2}) | \phi_a \rangle \quad (\text{III-1-3})$$

Toute la difficulté du calcul de cette expression tient au fait que les opérateurs K et $\vec{p}_{\nu}$ ne commutent pas.

Pour relier la section efficace à la densité d'impulsions électronique, il est nécessaire alors de faire une approximation supplémentaire, dite approximation de l'impulsion pour la diffusion des rayons X (ou encore approximation du choc binaire pour la diffusion des électrons). Elle consiste à faire les hypothèses suivantes :

- l'énergie transférée à l'électron-cible est plus grande que son énergie de liaison dans la cible (on peut donc négliger l'énergie de liaison).
- la durée du choc est très courte (l'électron-cible "voit" donc un potentiel constant durant le temps d'interaction).

Dans les conditions de cette approximation, l'expression (III-1-3) devient:

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \langle \phi_a | \sum_{\mu, \nu} \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)) \delta(k^2/2 - i\vec{k} \cdot \vec{v}_\mu - \Delta E) | \phi_a \rangle. \quad (\text{III-1-4})$$

Pour les grands transferts d'impulsion $\vec{k}$, les termes $\text{Exp}(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu))$ à fort comportement oscillant tendent rapidement vers 0 sauf pour $\mu = \nu$. Ceci équivaut à une hypothèse de choc binaire entre la particule incidente et l'un des électrons de la cible. L'équation (III-1-4) se réduit donc à :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \langle \phi_a | \sum_{\mu=1}^N \delta(k^2/2 - i\vec{k} \cdot \vec{v}_\mu - \Delta E) | \phi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\mu, \dots, \vec{r}_N) \rangle. \quad (\text{III-1-5})$$

En utilisant la fonction d'onde dans l'espace des impulsions :

$$\chi_a(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\mu, \dots, \vec{p}_N) = (2\pi)^{-3N/2} \int d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N \prod_{\mu=1}^N e^{i\vec{p}_\mu \cdot \vec{r}_\mu} \phi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\mu, \dots, \vec{r}_N). \quad (\text{III-1-6})$$

On obtient :

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \sum_{\mu=1}^N \langle \chi_a(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\mu) | \delta(k^2/2 - \Delta E + \vec{k} \cdot \vec{p}_{(\mu)}) | \chi_a \rangle. \quad (\text{III-1-7})$$

Finalement, après introduction de la densité d'impulsions $\rho(\vec{P})$, on obtient:

$$S(\vec{k}, \Delta E) = \int d\vec{P} \rho(\vec{P}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{P} - qk) \quad (\text{III-1-8})$$

où

$$\rho(\vec{p}) = \sum_a \langle \chi_a | \delta(\vec{p} - \vec{p}_a) | \chi_a(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \rangle \quad (\text{III-1-9})$$

Soit pour une distribution isotrope d'impulsions.

$$S(\vec{k}, \Delta E) = 2\pi k^{-1} \int_0^\infty p dp \rho(p) = I_0 k^{-1} J(q) \quad (\text{III-1-10})$$

La relation (III-1-10) est valable lorsque les corrélations électroniques sont négligeables. Les termes correctifs ont été proposés par Tavard et Bonham [9,10], les corrections relativistes se traitent aussi sans difficulté [10] pour des énergies incidentes comprises entre 10 et 50 KeV. Eisenberger et Platzman [23] ont pu étudié en détail la validité de l'approximation de l'impulsion, et ont remarqué que cette approximation revient non pas à négliger le potentiel mais plutôt à le considérer comme constant pendant le temps de la collision.

III-2- Corrections à l'approximation de l'impulsion, défaut Compton

Lorsque les conditions d'application de l'approximation de l'impulsion ne sont plus vérifiées, des différences entre le calcul impulsional et les spectres expérimentaux sont observées, et qui sont caractéristiques du défaut Compton (c.à.d. un décalage de la position du maximum du profil par rapport à sa position prévue par l'approximation de l'impulsion et une dissymétrie dans le profil). L'existence de ce défaut a été signalée dès 1934 par Ross et Kirkpatrick [12] dans l'étude du carbone et du béryllium. Les premières tentatives d'explication de ce décalage, qui invoquent un recul de l'ion ou prennent en compte l'énergie d'ionisation, se heurtent à l'observation de défauts positifs. Un calcul quantique exact effectué pour

quelques orbitales hydrogénoïdes [16] confirme l'existence des deux types de défauts, mais ne permet pas de dégager une explication simple de leur origine. Pour en donner une interprétation physique, une autre théorie [17] a été développée et qui fait appel aux seules actions électrostatiques du noyau sur la trajectoire de l'électron éjecté.

Le point de départ de cette théorie est l'expression de $J(q, \vec{k})$ (qui constitue une définition plus générale du profil Compton), écrite dans le cadre de la première approximation de Born, ici commune à la diffusion des rayons.X ou des électrons.

$$J(q, \vec{k}) = \frac{k}{2\pi} \sum_{N=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dt \bar{e}^{-itqk} \langle \phi_a | e^{it(X+C_N)} | \phi_a \rangle, \quad (\text{III-2-1})$$

où X et C_N sont deux opérateurs définis par les relations :

$$X|\phi_a\rangle = (K - \varepsilon_a)|\phi_a\rangle = 0, \quad C_N = -i\vec{k} \cdot \vec{V}_N.$$

Le terme $J(q, \vec{k})$ se réduit à $J(q)$ quand C_N commute avec X (approximation de l'impulsion). Notons que l'expression (III-2-1) est obtenue à partir de (III-1-5) en utilisant une représentation temporelle de choc, c'est à dire, en remplaçant

$$\delta(X + C_N - qk) \text{ par } (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \bar{e}^{-itqk} e^{it(X+C_N)}.$$

Pour calculer $J(q, \vec{k})$, on utilise le développement exact suivant :

$$e^{it(X+C_N)} = e^{itC_N} \left(1 + i \int_0^t dt' \bar{e}^{-it'C_N} X e^{it'(X+C_N)} \right). \quad (\text{III-2-2})$$

On peut établir cette expression, en écrivant :

$$e^{it(X+C_N)} = e^{itC_N} \bar{e}^{-itC_N} e^{it(X+C_N)} = e^{itC_N} U(t).$$

$U(t)$ est un opérateur unitaire.

$$U(0) = 1 \text{ et } \frac{dU}{dt} = iX(t) U(t), \text{ avec } X(t) = \exp(-itC_N) X \exp(itC_N)$$

En intégrant :

$$U(t) = 1 + i \int_0^t X(t') U(t') dt',$$

Ce qui conduit finalement à l'expression (III-2-2).

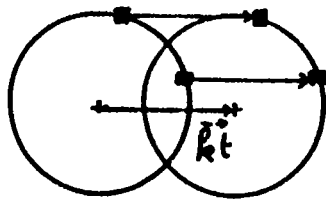
Le premier terme du développement redonne le profil Compton, écrit dans l'approximation de l'impulsion.

$$J(q, \vec{k}) = (2\pi)^{-1} k \sum_N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-itqk} \langle \phi_a | e^{itC_N} | \phi_a \rangle. \quad (\text{III-2-3})$$

Une interprétation physique de $J(q)$ peut être donnée dans l'espace des positions. En effet, $\exp(itC_N)$ est l'opérateur déplacement, d'où :

$$\langle \phi_a | e^{itC_N} | \phi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle = \langle \phi_a | \phi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N + \vec{k}t, \dots, \vec{r}_N) \rangle = S(\vec{k}t). \quad (\text{III-2-4})$$

$S(\vec{k}t)$ est une intégrale de recouvrement entre orbitales. Ainsi, un problème de diffusion ionisante par une cible atomique requiert un formalisme moléculaire. Dans le cas par exemple d'une orbitale 1S.



Tous les éléments de charges ont reçu l'impulsion $\vec{k}$ à l'instant t , ils auront parcouru un segment de longueur $\vec{k}t$, ce qui est équivalent à une translation $\vec{k}t$ de l'orbitale ou un recul du noyau de $-\vec{k}t$. Pour des orbitales atomiques (ou moléculaires) à symétrie non sphérique, il est nécessaire de repérer l'orientation relative des orbitales atomiques (respectivement moléculaires) par rapport à la direction du transfert d'impulsion.

Le second terme du développement (III-2-2) peut être calculé par itérations successives analogues aux traitements habituels de la théorie des perturbations dépendant du temps.

$$i \int_0^t e^{-it'c_p} x e^{it'(x+c_p)} dt' = i \int_0^t dt' X(t') + \dots + i^n \int_0^t X(t') dt' \int_0^{t'} X(t'') dt'' \dots \quad (\text{III-2-5})$$

Ce qui conduit à un développement infini de termes alternativement pairs et impairs en q .

$$J(q, \vec{k}) = J(q) + J'(q, \vec{k}) + J''(q, \vec{k}) + \dots \quad (\text{III-2-6})$$

où

$$J'(q, \vec{k}) = (2\pi)^{-1} k \sum_{-\infty}^{\infty} i dt e^{-itqk} \langle \phi_a | e^{itc_p} \int_0^t dt' X(t') | \phi_a \rangle \quad (\text{III-2-7})$$

$$X(t') | \phi_a \rangle = \exp(-it'c_p) (K - \epsilon_a) \exp(it'c_p)$$

$$= U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N - \vec{k}t', \dots, \vec{r}_N) - U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{III-2-8})$$

représente ainsi la variation d'énergie potentielle de la cible lorsqu'un électron a subi une translation $\vec{k}t'$. La correction antisymétrique $J'(q, \vec{k})$ reproduit les principales caractéristiques du défaut Compton, et permet alors le calcul séparé des contributions dues à l'interaction électron-noyau et électron-électron. La correction symétrique $J''(q, \vec{k})$ a pour effet de réduire le maximum du profil sans changement de sa position.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour calculer l'intégrale en t' de l'expression (III-2-7). Une première méthode consiste à approximer cette intégrale par la méthode de Simpson. Elle est appliquée [24] dans le cas des orbitales du type 1S, 2S et 2P, l'accord avec le calcul exact (traité dans le cadre de l'approximation de Born par Bloch et Mendelsohn [25]) est excellent pour l'orbitale 1S à grand transfert d'impulsion, mais présente des différences avec le calcul exact pour les orbitales 2S et 2P. La deuxième façon pour calculer $J'(q, \vec{k})$ consiste à effectuer l'intégration sur

t' de façon exacte où apparaît le calcul des intégrales d'énergie potentielle à deux centres. En effet,

$$\langle \phi_a | e^{itc_p} \int_0^t dt' X(t') | \phi_a \rangle = (V'_p(t, \vec{k}) - V_p(t, \vec{k})) , \quad (\text{III-2-9})$$

avec

$$V_p(t, \vec{k}) = \int_0^t dt' \langle \phi_a | U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p, \dots, \vec{r}_N) e^{it'c_p} | \phi_a \rangle$$

et

$$V'_p(t, \vec{k}) = \int_0^t dt' \langle \phi_a | e^{i(t-t')c_p} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p, \dots, \vec{r}_N) e^{it'c_p} | \phi_a \rangle . \quad (\text{III-2-10})$$

Le calcul de ces deux termes a été effectué [24] à l'aide des coordonnées elliptiques, et conduit à des résultats satisfaisants pour les orbitales 2S et 2P.

Nous verrons, dans la suite, que l'expression (II-2-7) vaut également dans le cas des cibles moléculaires et aussi pour des structures solides, où se manifestent dans ces deux cas l'effet directionnel des liaisons. Relativement à l'approximation de l'impulsion, les effets de dissymétrie du profil Compton et notamment le déplacement δq de la position du maximum du pic (compté à partir de $q = 0$) dépendent principalement de la pente à l'origine de la correction antisymétrique.

En effet, le décalage δq étant faible aux grands transferts d'impulsions, la position du maximum du profil est donc très proche de $q = 0$ et $J(q, \vec{k})$ peut être développé autour de 0 :

$$J(q, \vec{k}) = J(0, \vec{k}) + \left. \frac{dJ}{dq} \right]_{q=0} + q^2 \left. \frac{d^2J}{2dq^2} \right]_{q=0} + \dots \quad (\text{III-2-11})$$

Le maximum est obtenu en annulant la dérivée de cette dernière expression, c'est à dire pour

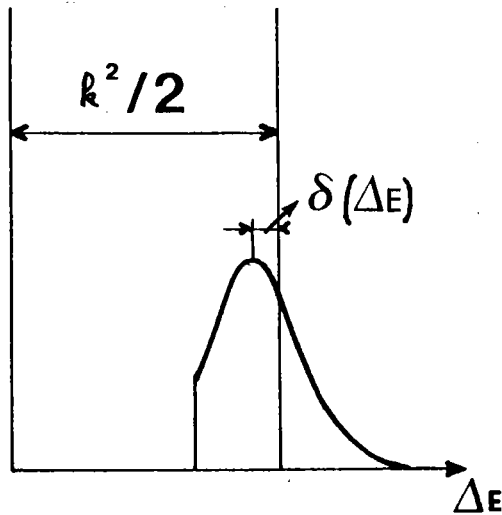
$$\delta q = - \left[\left(\frac{dJ'}{dq} \right) \left(\frac{d^2J}{dq^2} \right)^{-1} \right]_{q=0} , \quad (\text{III-2-12})$$

avec

$J^0 = J(q)$, le profil Compton dans le cadre de l'approximation de l'impulsion. Le déplacement Compton équivalent en pertes d'énergie est noté :

$$\delta(\Delta E) = \hbar \delta q \quad .$$

Le spectre Compton, lorsque les expériences sont suffisamment précises, peut être interprété par la fonction $J(q, \vec{k})$.



Spectre Compton en perte d'énergie

Lahmam-Bennani [26], en diffusion d'électrons, a pu s'assurer que le défaut Compton n'est pas d'origine expérimentale; Rueckner, Barlas, Wellenstein [14] ont fait une étude systématique des facteurs dont pourrait dépendre le défaut. Ils ont conclu que celui-ci ne dépend pas de l'énergie incidente à transfert d'impulsion constant, mais qui est en relation avec l'énergie d'ionisation des couches d'où sont issus les électrons éjectés et du transfert d'impulsion $\hbar$. Le calcul des corrections antisymétrique et symétrique représentera l'expérience d'autant mieux qu'on approchera la limite asymptotique où $\hbar$ est très grand. Les premiers travaux ont montré

un défaut Compton en bon accord avec les mesures expérimentales dans le cas des cibles atomiques à l'état gazeux. Nous allons voir maintenant, qu'il donne également des résultats satisfaisants pour des cibles moléculaires ou solides. De telles études théoriques n'avaient jamais été réalisées jusqu'ici et elles constituent l'objectif essentiel de notre travail. Nous nous limitons seulement ici au calcul de la correction antisymétrique $J'(q, \vec{k})$, qui explique les asymétries observées dans le spectre Compton



IV APPLICATIONS

Nous avons vu que le calcul de la correction antisymétrique $J'(q, \vec{k})$ dans l'espace réel, fait intervenir des intégrales d'énergie potentielle multicentriques se réduisant pour les atomes à des intégrales à deux centres. Il apparaît difficile d'étendre ce calcul au cas des molécules et notamment la molécule d'hydrogène. Pour éviter cette difficulté, nous allons calculer $J'(q, \vec{k})$ directement dans l'espace des impulsions. Pour commencer et à titre de vérification, nous appliquons cette nouvelle méthodologie à une orbitale hydrogénoïde de type 1S.

IV-1- Rappels concernant l'atome d'hydrogène

Une orbitale 1S de Slater

$$\phi_a(\vec{r}) = 1s_a(\vec{r}) = (\gamma/\pi)^{3/2} e^{-\gamma r} \quad (\text{IV-1-1})$$

s'écrit encore, dans l'espace des impulsions :

$$\chi_a(\vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int 1s_a(\vec{r}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = 2\pi^{-1} \sqrt{2} \gamma^{5/2} (\gamma^2 + p^2)^{-2} \quad (\text{IV-1-2})$$

La situation de l'atome d'hydrogène correspond à $\gamma = 1$.

La densité d'impulsion est ainsi :

$$\rho(\vec{p}) = |\chi_a(\vec{p})|^2 = 8\pi^{-2} \gamma^5 (\gamma^2 + p^2)^{-4} \quad (\text{IV-1-3})$$

Dans l'approximation de l'impulsion, et pour la distribution isotrope $\rho(p)$

le profil Compton s'écrit :

$$J^0(q) = 2\pi \int_0^\infty p dp \rho(p) = \frac{8}{3\pi} \gamma^5 \cdot \frac{1}{(\gamma^2 + q^2)^3} \quad (\text{IV-1-4})$$

Il reste ensuite à calculer la correction antisymétrique $J'(q, \vec{k})$.

Dans le cas d'un atome à un électron, nous avons vu que (éq. III-2-7)

$$J'(q, \vec{k}) = (k/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{itqk} i [V'(t, \vec{k}) - V(t, \vec{k})] , \quad (\text{IV-1-5})$$

avec

$$iV'(t, \vec{k}) = \int_0^t i dt' \langle \phi_a | e^{i(t-t') \vec{k} \cdot \vec{p}_p} V e^{it' \vec{k} \cdot \vec{p}_p} | \phi_a \rangle \quad (\text{IV-1-6})$$

et

$$iV(t, \vec{k}) = \int_0^t i dt' \langle \phi_a | e^{it \vec{k} \cdot \vec{p}_p} V | \phi_a \rangle . \quad (\text{IV-1-7})$$

En introduisant la relation de fermeture des ondes planes $\int |p\rangle \langle p| d\vec{p} = 1$ le premier terme $iV'(t, \vec{k})$ peut être transformé en :

$$\begin{aligned} iV'(t, \vec{k}) &= \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \int_0^t i dt' \langle \phi_a | e^{i(t-t') \vec{k} \cdot \vec{p}_p} | p \rangle \langle p | V | p' \rangle \langle p' | e^{it' \vec{k} \cdot \vec{p}_p} | \phi_a \rangle \\ &= \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \chi(\vec{p}) \chi^*(\vec{p}') \langle p | V | p' \rangle e^{it \vec{k} \cdot \vec{p}} \left[\frac{e^{it \vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})} - 1}{\vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})} \right] . \end{aligned} \quad (\text{IV-1-8})$$

Le second terme peut s'écrire :

$$\begin{aligned} iV(t, \vec{k}) &= (1/2) \int_0^t i dt' \left[\langle \phi_a | e^{it \vec{k} \cdot \vec{p}_p} V | \phi_a \rangle + \langle \phi_a | V e^{it \vec{k} \cdot \vec{p}_p} | \phi_a \rangle \right] \\ &= (1/2) \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \chi(\vec{p}) \chi(\vec{p}') \langle p | V | p' \rangle i t e^{it \vec{k} \cdot \vec{p}} (1 + e^{it \vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})}) . \end{aligned} \quad (\text{IV-1-9})$$

Ce qui permet d'écrire finalement :

$$\begin{aligned} i(V'(t, \vec{k}) - V(t, \vec{k})) &= \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \chi(\vec{p}) \chi^*(\vec{p}') \langle p | V | p' \rangle e^{it \vec{k} \cdot \vec{p}} \\ &\times \left[(e^{it \vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})} - 1) / (\vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})) - (it/2) (1 + e^{it \vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})}) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV-1-10})$$

Il reste à expliciter l'élément de matrice $\langle p | V | p' \rangle$ qui, pour un potentiel coulombien $V = -1/r$ (u.a) est égale [22] à :

$$\langle p | V | p' \rangle = - \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{|\vec{p}' - \vec{p}|^2} . \quad (\text{IV-1-11})$$

L'expression (IV-1-5) s'écrit ainsi :

$$J'(q, \vec{k}) = - (k/4\pi^2) \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) \int_{-\infty}^{\infty} i t dt e^{it(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk)} \int \frac{d\vec{\lambda}}{\lambda^2} \chi^*(\vec{p} + \vec{\lambda}) \left[\frac{e^u - 1}{u} - \left(\frac{1 + e^u}{2} \right) \right] \quad (\text{IV-1-12})$$

dans laquelle on a posé : $u = it \vec{k} \cdot \vec{\lambda}$ et $\vec{\lambda} = \vec{p}' - \vec{p}$.

Des intégrales du type de l'équation (IV-1-12) sont classiques (notamment en théorie des collisions). Elles peuvent être évaluées de façon approchée, par analogie à certaines expressions telles que la contribution dite d'échange de Bonham [27] à l'aide d'un développement limité en puissance de λ au voisinage de $\lambda = 0$, qu'on peut arrêter au premier terme non nul. Un tel développement donne ici :

$$J'(q, \vec{k}) \simeq - (1/24\pi^2 k^2) \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \int \frac{d\vec{\lambda}}{\lambda^2} (\vec{k} \cdot \vec{\lambda})^2 \chi^*(\vec{p} + \vec{\lambda}) . \quad (\text{IV-1-13})$$

En tenant compte de la relation de Bethe [22],

$$\frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{\lambda}}{\lambda^2} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{r} , \quad (\text{IV-1-14})$$

on obtient pour une orbitale hydrogénoïde du type 1S :

$$J'(q, \vec{k}) \simeq \frac{N}{k^2} \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \langle e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} | (\vec{k} \cdot \vec{\nabla})^2 \left(\frac{1}{r} \right) | e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \rangle , \quad (\text{IV-1-15})$$

où $N = (1/12\pi^2) (\zeta/2)^{3/2}$; ζ est le paramètre d'écran de l'orbitale considérée. La direction de $\vec{k}$ fixera ici l'axe $\vec{Z}$ du référentiel des calculs. Par référence à l'équation de Poisson de l'électrostatique, on écrira :

$$(\vec{k} \cdot \vec{\nabla})^2 (1/r) = k^2 \left[\frac{d^2}{dz^2} (1/r) - \frac{4\pi}{3} \delta(\vec{r}) \right] . \quad (\text{IV-1-16})$$

$$\text{De sorte que, } J'(q, \vec{k}) = J_1'(q, \vec{k}) + J_2'(q, \vec{k}), \quad (\text{IV-1-17})$$

avec

$$J_1'(q, \vec{k}) = - (4\pi N/3) d^3/dq^3 \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk), \quad (\text{IV-1-18})$$

dont l'évaluation ne pose pas de problèmes particuliers, puisque $\chi(\vec{p})$ est isotrope,

$$J_1'(q, \vec{k}) = - (16\pi N\sqrt{2}/3k) \zeta^{5/2} d^3/dq^3 \int \frac{p dp}{(\zeta^2 + p^2)^2} \sin\theta d\theta \delta(\omega\theta - \frac{q}{p}). \quad (\text{IV-1-19})$$

L'intégration sur θ impose la condition $|p| \geq |q|$. Alors :

$$J_1'(q, k) = - (2/3\pi k) \zeta^4 \frac{d^3}{dq^3} \int_q^\infty \frac{p dp}{(\zeta^2 + p^2)^2} \quad (\text{IV-1-20})$$

$$= \frac{2}{3\pi k} \zeta^4 \frac{d^2}{dq^2} (q(\zeta^2 + q^2)^{-3}) = \frac{8}{3\pi k \zeta} \frac{Q}{(1+Q^2)^3} \left[\frac{Q^2 - 1}{Q^2 + 1} \right] ; Q = q/\zeta .$$

Le deuxième terme $J_2'(q, \vec{k})$ a pour expression :

$$J_2'(q, k) = N d^3/dq^3 \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \langle e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} | d^2/dz^2 (1/r) | e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \rangle . \quad (\text{IV-1-21})$$

Le calcul de cette expression figure dans l'appendice A, on trouve :

$$J_2'(q, k) = \frac{8}{3\pi k \zeta} \frac{Q}{(1+Q^2)^3} \left[\frac{5+Q^2}{2(1+Q^2)} - 2 \frac{\text{arctg } Q}{Q} \right]. \quad (\text{IV-1-22})$$

Finalement

$$J'(q, k) = (16/3\pi k \zeta) Q(1+Q^2)^{-3} \left[3/4 - (\text{arctg } Q)/Q \right]. \quad (\text{IV-1-23})$$

L'approximation développée ici permet de retrouver, pour une orbitale de type 1S, le résultat exact précédemment établi [24].

Cette correction $J'(q, k)$ est impaire en q , et inversement proportionnelle à k , elle est donc importante à faible transfert (près du seuil d'ionisation) et devient négligeable lorsque k est très grand.

En ajoutant cette correction antisymétrique au profil Compton $J^0(q)$, on obtient le spectre Compton (fig. IV-1-). Le déplacement de la position du

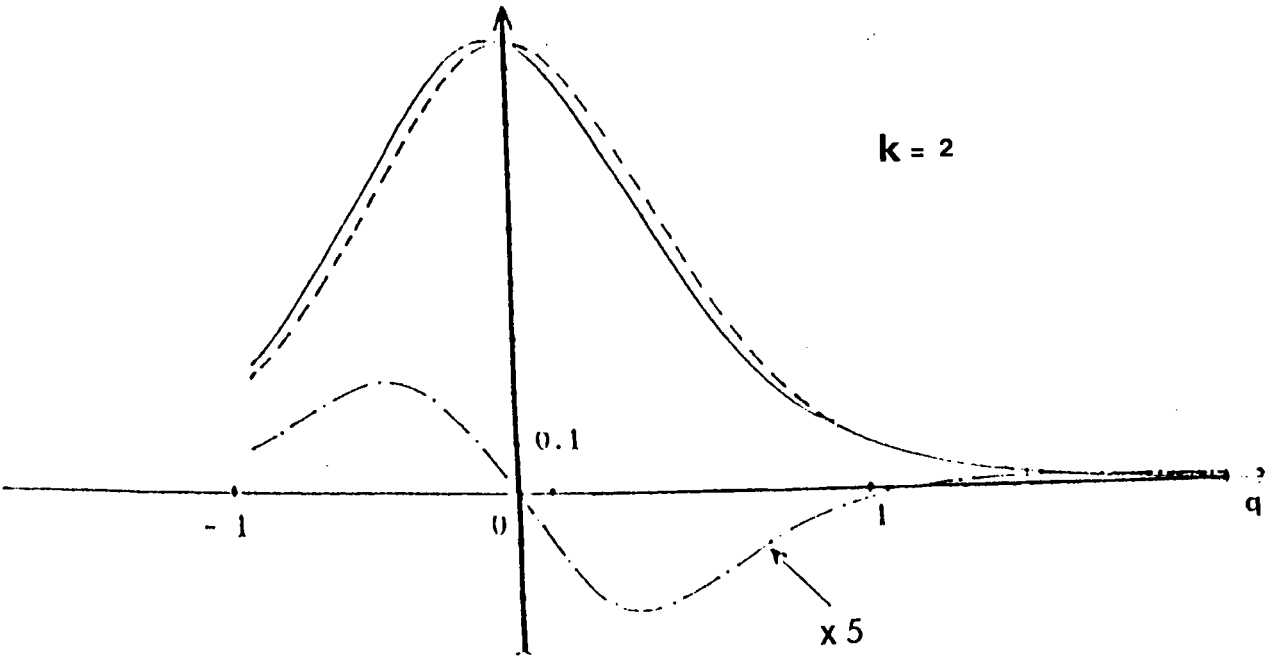
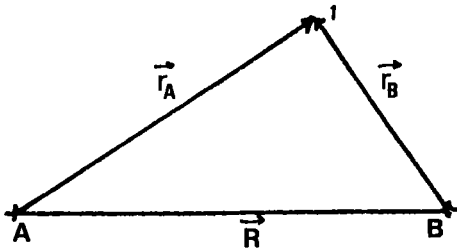


Figure IV-1

- $J^*(q)$
- - - - $J'(q)$
- $J(q) = J^* + J'$

maximum du profil se fait vers les faibles valeurs de q , c'est à dire produit un défaut Compton négatif pour une orbitale de type $1s$. Le procédé pourrait être généralisé à d'autres orbitales. Dans cette approche préliminaire relative à H_2 , il ne sera pas étendu ici à d'autres orbitales atomiques.

IV-2- Applications à l'étude du défaut Compton de la molécule d'hydrogène



$\vec{R}$ est la distance interatomique à l'équilibre.

$$\vec{r}_B = \vec{r}_A - \vec{R} \text{ (origine en A) ,}$$

Le profil Compton $J(q)$ a été antérieurement calculé à l'aide de fonctions d'onde élaborées. Ce type de calcul ne sera pas repris dans notre travail. Ce qui nous intéresse ici est une première évaluation du défaut Compton. Pour cela, nous choisirons la plus simple des fonctions d'onde, qui consiste à retenir une combinaison linéaire liante d'orbitales atomiques.

$$\Psi_m(\vec{r}) = (1/2(1+S))^{1/2} [1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r})] \quad (\text{IV-2-1})$$

où S représente l'intégrale de recouvrement des deux orbitales $1s_A$ et $1s_B$.

$$S = \langle 1s_A(\vec{r}) / 1s_A(\vec{r}+\vec{R}) \rangle = e^{-\zeta R} (1 + \zeta R + (\zeta R)^2/3) . \quad (\text{IV-2-2})$$

$\Psi_m(\vec{r})$ permet en effet de construire une solution Hartree-Fock analytique pour H_2 . Les calculs vont faire intervenir sa transformée de Fourier

$$\chi_m(\vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= (2(1+S))^{\frac{1}{2}} \chi_{at}(\vec{p}) (1 + \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{R})) , \quad (\text{IV-2-3})$$

où $\chi_{at}(\vec{p})$ est la transformée de Fourier de la fonction d'onde atomique 1S, soit $\chi_{at}(\vec{p}) = (2\sqrt{2}/\pi) \gamma^{5/2} (\gamma^2 + p^2)^{-2}$.

γ est le paramètre d'écran de l'orbitale considérée.

La densité d'impulsions s'écrit :

$$\rho_m(\vec{p}) = |\chi_m(\vec{p})|^2 = (1/(1+S)) \rho_{at}(\vec{p}) (1 + \cos(\vec{p} \cdot \vec{R})) , \quad (\text{IV-2-4})$$

$$\text{avec } \rho_{at}(\vec{p}) = |\chi_{at}(\vec{p})|^2 .$$

En considérant une distribution sphérique d'impulsions, et en faisant une moyenne sur les orientations de $\vec{R}$, il restera :

$$\langle \rho_m(\vec{p}) \rangle = (1/(1+S)) \rho_{at}(p) (1 + (\sin(pR))/pR) \quad (\text{IV-2-5})$$

Pour mémoire, le profil Compton $J(q)$ vaudrait simplement,

$$J_{mol}^{\circ}(q) = (2\pi \int_0^{\infty} \langle \rho_m(\vec{p}) \rangle p dp) \times 2 , \text{ car il y a deux électrons.}$$

$$= \frac{2}{(1+S)} \left\{ 2\pi \int_0^{\infty} p dp \rho_{at}(p) + 2\pi \int_0^{\infty} p dp \rho_{at}(p) \frac{\sin pR}{pR} \right\} \quad (\text{IV-2-6})$$

$$= \frac{2}{(1+S)} \left\{ J_{at}^{\circ}(q) + \frac{16}{\pi R \gamma^2} \int_{q/\gamma}^{\infty} \frac{\sin(\gamma R p)}{(1+p^2)^4} dp \right\} , \quad Q = q/\gamma$$

$$= (2/(1+S)) \left\{ (8/3\pi \gamma) (1+Q^2)^{-3} + (16/\pi R \gamma^2) \int_{Q/\gamma}^{\infty} (\sin(\gamma R p))/(1+p^2)^4 \right\} .$$

L'intégration sur p doit être achevée numériquement par une technique basée sur la méthode des trapèzes et permettant d'obtenir directement $J^{\circ}(q)$, sachant que pour $q \rightarrow \infty$, $J(\infty) = 0$. Ce calcul de profil Compton est représenté sur la figure (IV-2), simultanément à celui correspondant à deux atomes d'hydrogène isolés avec, $J_{H+H}^{\circ} = (16/3\pi) (1+q^2)^{-3}$. L'effet ainsi observé de la liaison chimique se traduit par une diminution classique du maximum et un élargissement du profil.

Nous allons maintenant calculer la correction antisymétrique $J'(q, \vec{k})$ (eq.

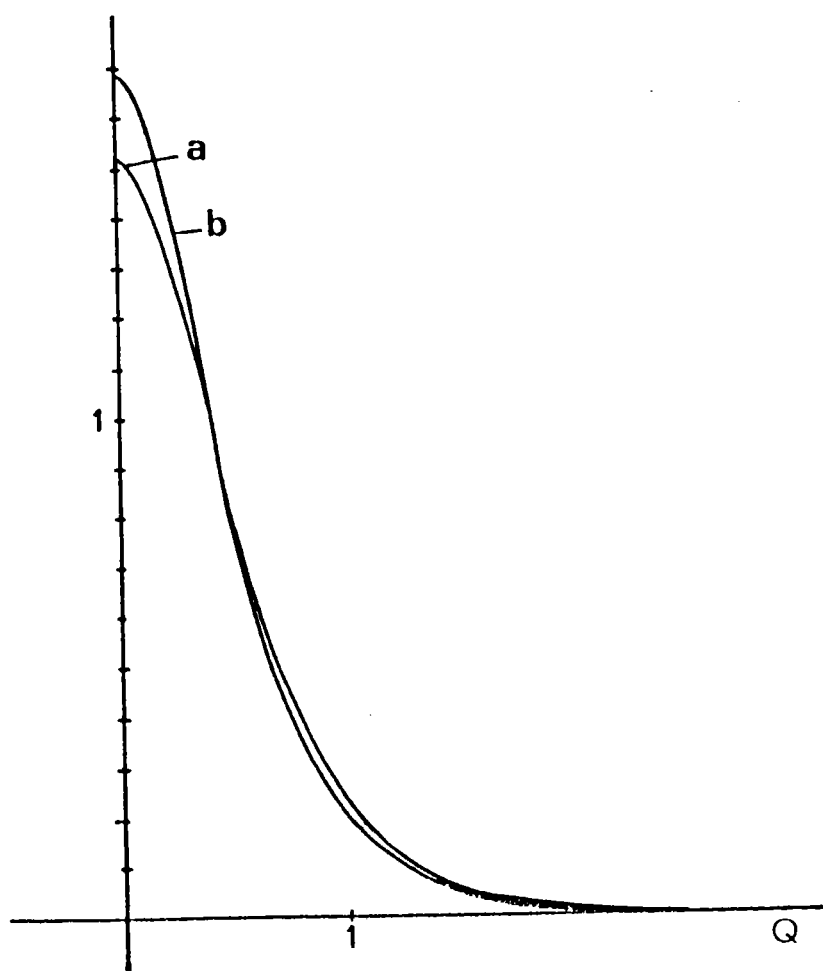


Figure IV-2

Profil Compton relatif à :

a- H_2

b- $H+H$

III-2-7)). Le calcul implique d'évaluer

$$J'_{mol}(q, \vec{k}) = 2 \left[(h/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt \, e^{-itqk} i (V'_m(t, \vec{k}) - V_m(t, \vec{k})) \right] \quad (IV-2-7)$$

où le facteur 2 correspond à la prise en compte des contributions identiques des deux électrons-cible, avec

$$i V'_m(t, \vec{k}) = \int_0^t i dt' \langle \psi_m | \exp(i(t-t') \vec{k} \cdot \vec{P}_{op}) \cdot V \cdot \exp(it' \vec{k} \cdot \vec{P}_{op}) | \psi_m \rangle$$

et

$$i V_m(t, \vec{k}) = \int_0^t i dt' \langle \psi_m | \exp(it \vec{k} \cdot \vec{P}_{op}) \cdot V | \psi_m \rangle, \quad (IV-2-8)$$

où

$$V = -1/r_A - 1/r_B. \quad (IV-2-9)$$

Pour simplifier l'écriture des termes $i V_m(t, \vec{k})$ et $i V'_m(t, \vec{k})$, dans le raisonnement qui suit, on utilisera la notation symbolique $\langle \psi_m | D_{op} V | \psi_m \rangle$, où D_{op} (opérateur "défaut Compton") est supposé représenter la différence des contributions $\exp(i(t-t') \vec{k} \cdot \vec{P}_{op}) \cdot V \cdot \exp(it' \vec{k} \cdot \vec{P}_{op})$ et $\exp(it \vec{k} \cdot \vec{P}_{op}) \cdot V$.

Alors :

$$\begin{aligned} \langle \psi_m | D_{op} V | \psi_m \rangle &= (1/2(1+S)) \left[\langle 1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r}) | D_{op} V | 1s_A(\vec{r}) + 1s_B(\vec{r}) \rangle \right] \\ &= -(1/(1+S)) \left[\langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) | 1s_A(\vec{r}) \rangle + \langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) | 1s_B(\vec{r}) \rangle \right] \\ &= -(1/(1+S)) \left[\langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_A} | 1s_A(\vec{r}) \rangle + \langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_B} | 1s_A(\vec{r}) \rangle + 2 \langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_A} | 1s_B(\vec{r}) \rangle \right] \end{aligned} \quad (IV-2-10)$$

Le premier terme est purement atomique et conduit à la valeur déjà établie et relative à une orbitale de type 1s (éq. IV-1-23). Le calcul du second terme suppose un traitement numérique. Il peut être ramené néanmoins à celui du premier terme, en utilisant l'approximation suivante :

$$\frac{\langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle}{\langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_A} | 1s_A \rangle} \simeq \frac{\langle 1s_A | \frac{1}{r_B} | 1s_A \rangle}{\langle 1s_A | \frac{1}{r_A} | 1s_A \rangle} = \frac{V(R)}{V(0)}. \quad (IV-2-11)$$

L'égalité est exacte lorsque D_{op} est égale à l'unité. En effet,

$v(0) = \zeta$ et $v(R) = 1/R(1 - \exp(-2\zeta R))(1 + \zeta R)$. Alors :

$v(R) \rightarrow v(0)$, quand $R \rightarrow 0$ et $v(R) \rightarrow 0$ pour $R \rightarrow \infty$.

Il en résulte que :

$$\langle \psi_m | D_{op} V | \psi_m \rangle \simeq (1/(1+S)) \left[(1+v(R)/v(0)) \langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_A} | 1s_A(\vec{r}) \rangle + 2 \langle 1s_A(\vec{r}) | D_{op} \frac{1}{r_A} | 1s_B \rangle \right]. \quad (IV-2-12)$$

Ainsi, l'approximation précédente conduit à :

$$J'_{mol}(q, k) = (2/(1+S)) \left[(1+v(R)/v(0)) J'_{at}(q, k) + 2 I_m \right], \quad (IV-2-13)$$

où

$$I_m = - (k/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-itqk} \int_0^t dt' \langle 1s_A(\vec{r}) | e^{i(t-t')\vec{k} \cdot \vec{p}_p} (1/r_A) e^{i t' \vec{k} \cdot \vec{p}_p} - (1/r_A) e^{i t \vec{k} \cdot \vec{p}_p} | 1s_B \rangle. \quad (IV-2-14)$$

En procédant de la même façon que dans le cas atomique (ϕ IV-1), et avec

$\langle p+\lambda | 1s_B \rangle = \exp(-i(\vec{p}+\vec{\lambda}) \cdot \vec{R}) \langle p+\lambda | 1s_A \rangle$, on aura :

$$I_m = - \frac{1}{24\pi^2 k^2} \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi_{at}(\vec{p}) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{R}} \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \int \frac{d\vec{\lambda}}{\lambda^2} (\vec{k} \cdot \vec{\lambda})^2 \chi_{at}^*(\vec{p}+\vec{\lambda}) e^{-i\vec{\lambda} \cdot \vec{R}} \quad (IV-2-15)$$

L'intégration sur λ est difficile à effectuer exactement. Elle peut être évaluée de façon approchée, en utilisant un développement limité de l'exponentielle en puissances de λ au voisinage de $\lambda = 0$ que l'on peut arrêter au premier terme, un tel développement conduit, après une moyenne sur les orientations de $\vec{R}$, au résultat suivant :

$$I_m = - \frac{1}{24\pi^2 k^2} \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi_{at}(p) \frac{\sin pR}{pR} \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \int \frac{d\vec{\lambda}}{\lambda^2} (\vec{k} \cdot \vec{\lambda})^2 \chi_{at}^*(\vec{p}+\vec{\lambda}). \quad (IV-2-16)$$

En tenant compte de la relation de Bethe [22],

$$(1/2\pi^2) \int \exp(i\vec{\lambda} \cdot \vec{r}) d\vec{\lambda}/\lambda^2 = 1/r, \quad (IV-2-17)$$

on obtient :

$$I_m = (N/k^2) d^3/dq^3 \int d\vec{p} \chi_{at}(\vec{p}) \frac{\sin PR}{PR} \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \langle e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} | (\vec{k} \cdot \vec{p})^2 (\frac{1}{r}) | e^{-i\vec{r}} \rangle, \quad (IV-2-18)$$

où $N = 1/12\pi^2 (\gamma/2)^{3/2}$

La différence essentielle avec les situations atomiques antérieurement calculées est la présence du terme $(\sin(PR))/PR$. Il reste alors à transposer les techniques antérieures pour traiter les problèmes moléculaires. Les nouveaux termes à calculer se séparent commodément aux deux contributions:

$$I_{1m} = -\frac{4\pi N}{3} \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi_{at}(\vec{p}) \frac{\sin(PR)}{PR} \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \quad (IV-2-19)$$

et

$$I_{2m} = N d^3/dq^3 \int d\vec{p} \chi_{at}(\vec{p}) ((\sin(PR))/PR) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \langle e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} | \frac{d^2}{dr^2} (\frac{1}{r}) | e^{-i\vec{r}} \rangle. \quad (IV-2-20)$$

En posant $X_m(p) = \chi_{at}(p) (\sin(PR))/PR$, les deux termes I_{1m} et I_{2m} se calculent de la même façon que J_1' et J_2' (éqs. IV-1-18 et IV-1-21).

$$I_{1m} = (8\pi^2 N/3k) d^2/dq^2 F_{1m}, \quad (IV-2-21)$$

avec $F_{1m} = q \chi_{at}(q) j_0(qR) = F_{1at} j_0(qR)$

on obtient, après dérivation:

$$I_{1m} = J'_{1at} \cdot j_0(qR) - \frac{8\pi^2 N}{3k} \left[2R j_1(qR) \frac{dF_{1at}}{dq} + R^2 F_{1at} \frac{dj_1(qR)}{d(qR)} \right] \quad (IV-2-22)$$

$j_0(qR)$ et $j_1(qR)$ sont les fonctions de Bessel sphériques, J'_{1at} correspond au terme atomique (éq. IV-1-24).

Le second terme s'écrit aussi (voir appendice A (éq. A-14))

$$I_{2m} = (16\pi^2 N/k) (d^2 F_{2m}/dq^2 + 3q^{-1} dF_{2m}/dq) \quad (IV-2-23)$$

avec

$$F_{2m} = q \chi_{at}(q) f(q) j_0(qR) = F_{2at} j_0(qR) \text{ et } f(q) = 1/3 - \frac{3q^2}{4} ((\gamma^2 + q^2) \operatorname{arctg} q/\gamma - \gamma q)$$

Ainsi,

$$I_m = I_{1m} + I_{2m} = (J'_{1at} + J'_{2at}) j_0(qR) - (16\pi^2 N/3k) \left[(3q^{-1} F_{2at} + 6 dF_{2at}/dq + dF_{1at}/dq) R j_1(qR) + (3F_{2at} + F_{1at}/2) R^2 dj_1(qR)/d(qR) \right]$$

(IV-2-24)

En utilisant la propriété [29] suivante :

$$d j_1(qR)/d(qR) = (j_1(qR))/qR - j_2(qR) \quad ; \quad J'_{at} = J'_{1at} + J'_{2at}$$

$$I_m = J'_{at} \cdot j_0(qR) - (16\pi^2 N/3k) \left[(12q^{-1} F_{2at} + 6 dF_{2at}/dq + dF_{1at}/dq + q^{-1} F_{1at}/2) \times \right. \\ \left. \times R j_1(qR) - (3F_{2at} + F_{1at}/2) R^2 j_2(qR) \right]. \quad (IV-2-25)$$

A l'aide des résultats suivants :

$$F_{2at} = f(q) F_{1at},$$

$$(12q^{-1} F_{2at} + 6 dF_{2at}/dq + dF_{1at}/dq + q^{-1} F_{1at}/2) = ((1+6f(q)) dF_{1at}/dq + (6 df(q)/dq + \\ + 12q^{-1} f(q) + (1/2q)) \quad (IV-2-26)$$

$$= (\gamma^2 + q^2)^{-2} (6 (\text{arctg } q/\gamma) / (q/\gamma) - (9/2)) \cdot (2\sqrt{2})/\pi \cdot \gamma^{5/2},$$

et

$$(3F_{2at} + F_{1at}/2) = (3\sqrt{2}/\pi) (\gamma^{5/2}/q(\gamma^2 + q^2)) (1 - (\gamma/q) (\text{arctg } q/\gamma)),$$

l'expression (IV-2-25) devient :

$$I_m = J'_{at} \cdot j_0(qR) + (8\gamma^4/3k\pi) \left[(3/4 - (\gamma/q) \text{arctg } q/\gamma) \frac{R j_1(qR)}{(\gamma^2 + q^2)^2} + \right. \\ \left. + (1 - (\gamma/q) \text{arctg } q/\gamma) \frac{R^2 j_2(qR)}{4q(\gamma^2 + q^2)} \right]. \quad (IV-2-27)$$

Finalement

$$J'_{mol}(q, k) = \frac{2}{1+\gamma} \left\{ \left[1 + \frac{v(R)}{v(0)} + 2 j_0(qR) \right] J'_{at} + \frac{16\gamma^4}{3k\pi} \left[\frac{R j_1(qR)}{(\gamma^2 + q^2)^2} (3/4 - (\gamma/q) \text{arctg } q/\gamma) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{R^2 j_2(qR)}{4q(\gamma^2 + q^2)} (1 - (\gamma/q) \text{arctg } q/\gamma) \right] \right\}. \quad (IV-2-28)$$

Cette expression peut s'écrire encore , avec $Q = q/\gamma$

$$J'_{mol}(Q, k) = \frac{2}{(1+\gamma)} \left\{ \left[1 + \frac{v(R)}{v(0)} + 2 j_0(\gamma R Q) + (\gamma R) (1+Q^2) \frac{j_2(\gamma R Q)}{Q} + \frac{(\gamma R)^2}{4} \frac{(1+Q^2)^2}{Q^2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times j_2(\gamma R Q) \right] J'_{at}(Q, k) + \frac{1}{3k\pi\gamma} \cdot \frac{(\gamma R)^2}{1+Q^2} \cdot \frac{j_2(\gamma R Q)}{Q} \right\}, \quad (IV-2-29)$$

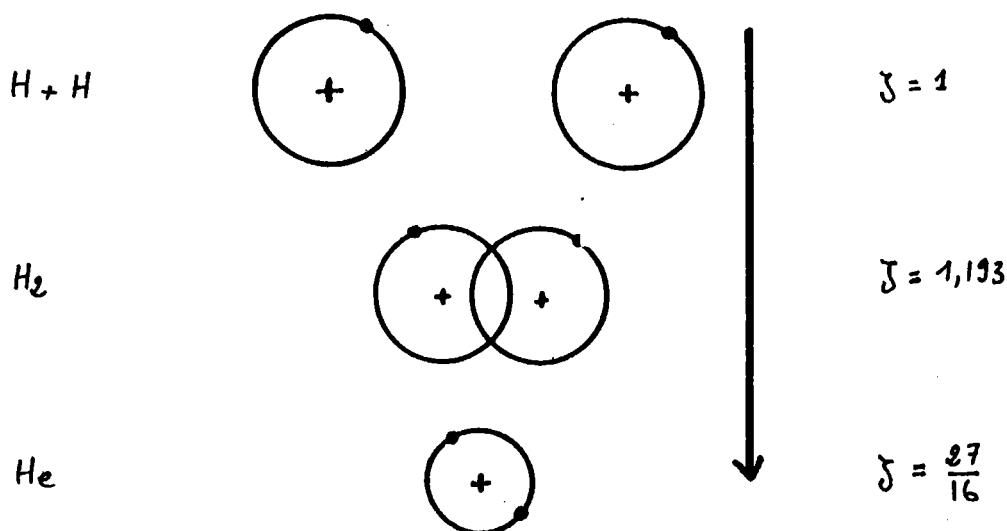
avec

$$J'(Q, k) = (16/3 \pi \zeta) (1+Q^2)^{-3} [3Q/4 - \arctg Q]. \quad (IV-2-30)$$

les approximations proposés ici retrouvent leur justification dans l'étude par spectroscopie de coïncidences de sections efficaces triplement différentielles [30]. La correction $J'_{mol}(q, k)$ est représentée sur la fig. (IV-3-a). En vue d'une comparaison entre systèmes diffuseurs à deux électrons, nous avons reproduit également sur la même figure la correction antisymétrique J'_{H+H} (pour deux atomes d'hydrogène isolés) et celle de l'atome d'hélium [31] J'_{He} . On constate que :

- l'amplitude de la correction J'_{mol} est pratiquement deux fois plus importante que celle de J'_{H+H} . En effet, dans la situation d'atomes isolés, l'électron éjecté voit le champ de son seul noyau. Dans la molécule d'hydrogène, il subit pratiquement la totalité du champ de l'autre noyau. Pour l'hélium la situation correspond au double de celle d'un atome d'hydrogène, donc se trouve comparable à celle des deux atomes isolés.

- la correction J'_{He} s'étale sur une échelle plus importante que J'_{mol} ou J'_{H+H} . Cette dernière situation correspond à une contraction dans l'espace réel de la densité de charges.



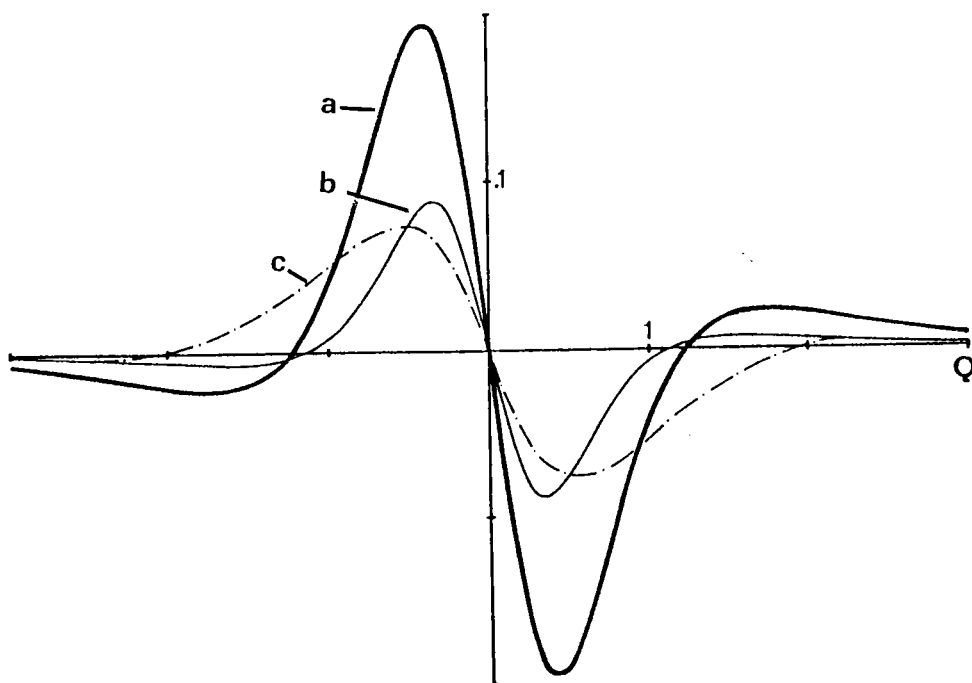


Figure IV-3a

Défaut Compton : a- relatif à H_2
 b- relatif à $H+H$
 c- relatif à H_e

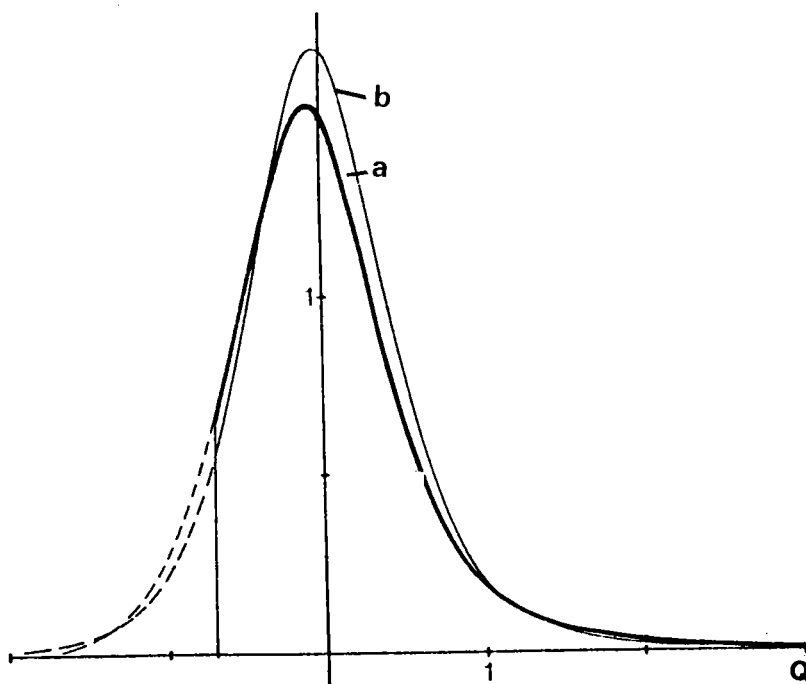


Figure IV-3b Profil Compton généralisé

a- relatif à H_2
 b- relatif à $H+H$

La flèche indique une contraction croissante de la densité de charges. Le rapprochement des deux électrons entraîne une augmentation de la constante d'écran δ .

La fig. (IV-3-b) montre quantitativement l'effet de la correction J'_{mol} sur le profil Compton J_{mol} , d'où résulte notamment un déplacement δq négatif de la position du maximum. Le profil est abaissé pour les q positifs et élevé pour les q négatifs. La variable q est limitée inférieurement par le seuil d'ionisation correspondant à $(0,57 - k^2)/2k$ (où la valeur 0,57 correspond à l'énergie d'ionisation (en u.a) de H_2). Contrairement au cas de l'hélium [31], il n'existe pas pour H_2 de mesures complètes comparables, seules sont utilisables des mesures anciennes du déplacement Compton δq réalisées par H.F. Wellenstein [14]. En conséquence, nous proposons ici, une évaluation de δq par détermination numérique du maximum de $J(q, k)$.

Les valeurs calculées du décalage δq du maximum en fonction de k sont rassemblées dans le tableau II. D'après ce tableau, on constate que l'accord entre le modèle proposé et les mesures expérimentales s'améliore lorsqu'on approche des grands transferts d'impulsion.

Nous avons effectué le calcul de $J'_{\text{mol}}(q, k)$ à l'aide de la fonction d'onde ψ_m à un électron, d'où la présence du facteur deux dans l'expression (IV-2-7). Ce facteur multiplicatif n'est plus à prendre en compte lorsqu'on raisonne, non plus sur l'orbitale ψ_m , mais sur la fonction d'onde globale de l'état fondamental de H_2 , soit

$$\Psi_I(1, 2) = \frac{1}{2(1+S)} (1S_A(1) + 1S_B(1)) (\overline{1S_A(2)} + \overline{1S_B(2)}) \quad (\text{IV-2-31})$$

L'un des principaux inconvénients de cette fonction, qui attribue simultanément des caractères covalent et ionique à la liaison, tient à son comportement formel à la limite où $R \longrightarrow \infty$. La présence des termes $1S_A(1)1S_A(2)$ et $1S_B(1)1S_B(2)$, qui traduisent le caractère ionique (H^+ , H^-) de la liaison chimique, conduit à des problèmes bien connus pour le calcul de l'énergie. L'élimination de ces deux termes est réalisée dans la fonction d'onde covalente de Heitler et London [32], améliorée par Wang [33].

$$\Psi_{II}(1,2) = (1/2(1+S^2))^{1/2} [1S_A(1)1S_B(2) + 1S_B(1)1S_A(2)] \quad (IV-2-32)$$

Avec cette fonction, l'équation (IV-2-10) devient :

$$\langle \Psi_{II} | D_{op}(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}}) | \Psi_{II} \rangle = 2 \langle \Psi_{II} | D_{op}(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}}) | \Psi_{II} \rangle \quad (IV-2-33)$$

$$= -\frac{2}{1+S^2} \left\{ \left(1 + \frac{V(R)}{V(0)}\right) \langle 1S_A(1) | D_{op} \frac{1}{r_{A1}} | 1S_A(1) \rangle + 2S \langle 1S_A(1) | D_{op} \frac{1}{r_{A1}} | 1S_B(1) \rangle \right\}$$

et

$$J'_{mol}(q, \vec{k}) = (2/(1+S^2)) \left[\left(1 + V(R)/V(0)\right) J'_{at} + 2S \cdot I_m \right] \quad (IV-2-34)$$

où I_m est donné par l'équation (IV-2-28).

Finalement, et pour la fonction de Wang [33]

$$J'_{mol_{II}}(Q, k) = \frac{2}{1+S^2} \left\{ \left[1 + \frac{V(R)}{V(0)} + 2S j_0(\gamma R Q) + S \cdot (1/R) (1+Q^2) \frac{j_1(\gamma R Q)}{Q} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(\gamma R)^2}{4} \frac{(1+Q^2)^2}{Q^2} j_2(\gamma R Q) \right] J'_{at}(Q, k) + \frac{S}{3k\pi S} \frac{(\gamma R)^2}{1+Q^2} \frac{j_2(\gamma R Q)}{Q} \right\} \quad (IV-2-35)$$

Nous avons également effectué le calcul avec un troisième type de fonction due à Weinbaum,^[34] et présentant le même degré de simplicité que les précédentes.

$$\Psi_{III}(1,2) = C \left[1S_A(1)1S_B(2) + 1S_B(1)1S_A(2) + \lambda (1S_A(1)1S_A(2) + 1S_B(1)1S_B(2)) \right], \quad (IV-2-36)$$

avec $\lambda = 1/3,9$ et $C = [2(1+S^0)(1+\lambda^2) + 8\lambda S]^{-1/2}$.

Dans ce dernier cas, il apparaît que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{III} | D_{op} V | \Psi_{III} \rangle = & -4 C^2 \left\{ \left(1 + \frac{v(R)}{v(0)} \right) (2 + 2\lambda S + \lambda^2) \langle 1S_A(1) | D_{op} \frac{1}{r_{A_1}} | 1S_A(1) \rangle \right. \\ & \left. + 2 (2\lambda + S(1+\lambda^2)) \langle 1S_A(1) | D_{op} \frac{1}{r_{A_1}} | 1S_B(1) \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (IV-2-37)$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} J'_{mol, III}(Q, k) = & 4 C^2 \left\{ \left[\left(1 + \frac{v(R)}{v(0)} \right) (1 + 2\lambda S + \lambda^2) + 2u j_1(\gamma R Q) + u (\gamma R)(1+Q^2) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{j_1(\gamma R Q)}{Q} + \frac{(\gamma R)^2}{4} \frac{(1+Q^2)^2}{Q^2} j_2(\gamma R Q) \right] J'_{at} + \frac{u}{3k\pi\gamma} \frac{(\gamma R)^2}{1+Q^2} \frac{j_2(\gamma R Q)}{Q} \right\}. \end{aligned} \quad (IV-2-38)$$

avec $u = 2\lambda + S(1+\lambda^2)$.

Le tableau I résume les propriétés des fonctions d'ondes utilisées.

	Valeur de γ	Distance d'équilibre $R(u.a)$	Energie totale (u.a)	Energie de dissociation (u.a)
Ψ_I	1,1970	1,3830	96 % E_t	73 % E_d
Ψ_{II}	1,1660	1,4060	97 % E_t	80 % E_d
Ψ_{III}	1,1930	1,4200	98 % E_t	85 % E_d
Valeurs expérimentales		1,4008	$E_t = 1,174$	$E_d = 0,174$

Ce tableau est construit à partir des données figurant dans l'article de synthèse de Mc lean, Weiss et Yoshimine [35].

A titre de comparaison et en fonction de k , les valeurs δq du déplacement Compton calculées à l'aide de ces trois fonctions, sont données dans le tableau II.

k (u.a)	ψ_I δq (u.a)	ψ_{II} δq (u.a)	ψ_{III} δq (u.a)	exp* δq (u.a)
3,2	- 0,064	- 0,057	- 0,061	- 0,030 0,003
5,4	- 0,037	- 0,033	- 0,035	- 0,022 0,002
6,3	- 0,032	- 0,028	- 0,030	- 0,017 0,002
7,1	- 0,028	- 0,024	- 0,026	- 0,015 0,003
8	- 0,024	- 0,021	- 0,023	- 0,019 0,004
8,9	- 0,021	- 0,019	- 0,020	- 0,014 0,003
10,7	- 0,017	- 0,015	- 0,016	- 0,015 0,008
12,4	- 0,014	- 0,012	- 0,014	- 0,012 0,007

* Rueckner, Barlas et Wellenstein [14]

-Tableau-II-

On constate que la fonction covalente ψ_{II} améliore sensiblement les résultats trouvés à l'aide de ψ_I . Précisons également que l'utilisation de ψ_{II} pourrait être faite à toutes distances interatomiques et en particulier pour $R \rightarrow \infty$, alors que le calcul de la contribution ionique de ψ_I et ψ_{III} pose des problèmes sous cette limite. Les résultats du tableau II sont représentés sur la fig. IV-4.

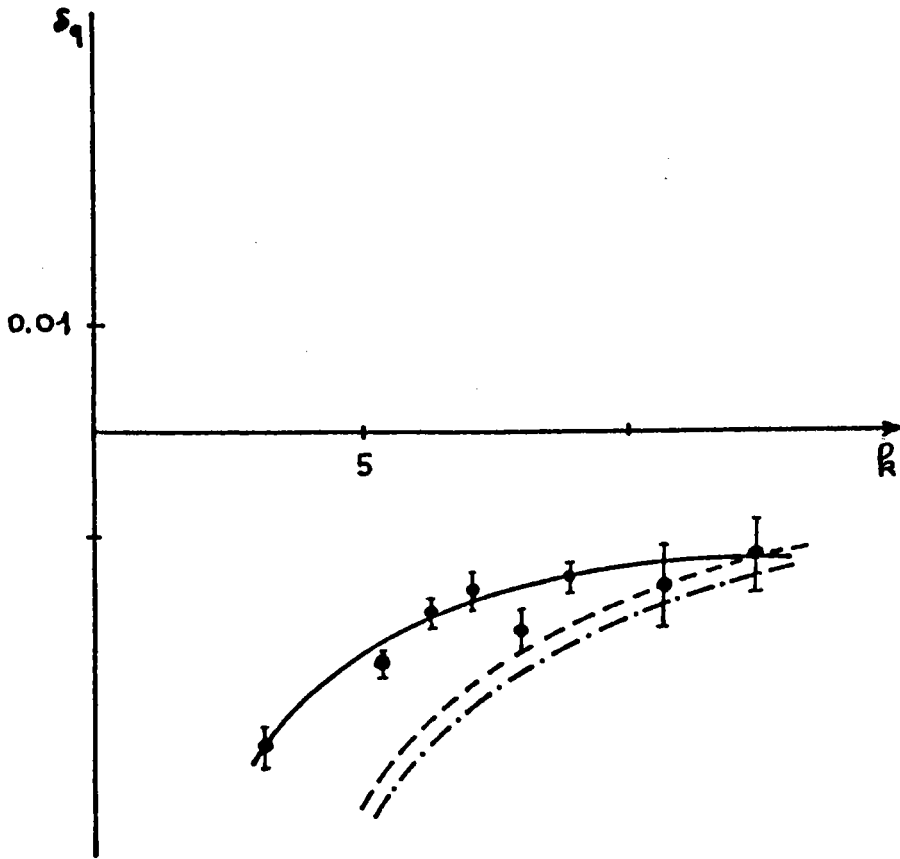


Figure IV-4 Déplacement Compton

—— mesures expérimentales [14]

----- calcul avec la fonction Ψ_{II} de Wang

-.-.-. " " " " " Ψ_{III} de Weinbaum

En comparant les résultats (Tableau-II-) à ceux de l'atome d'hydrogène (Tableau-III-), on remarque que $(\delta q)_{\text{mol}} \approx 2 (\delta q)_{\text{atomique}}$, à grand transfert. On peut donc conclure que l'étude du déplacement Compton de H_2 fait apparaître, en première approximation, une additivité des contributions atomiques, résultat qui confirme les conclusions apportées à l'examen de la fig. (IV-3-a).

k (u.a)	3,2	6,3	8	10,7	12,4
$(\delta q)_{\text{atomique}}$ (u.a)	0,0259	0,0132	0,0104	0,0077	0,0066

-Tableau-III-

Ce tableau est construit à partir de l'équation (III-2-12) qui conduit à la formule :

$$(\delta q)_{\text{atomique}} \approx - \frac{1}{12k} .$$

Le formalisme développé ici décrit bien le comportement asymptotique du défaut Compton lorsqu'on approche la limite des grands transferts d'impulsion. En comparant les résultats trouvés à l'aide des trois fonctions d'onde précédemment utilisées, il est apparu qu'une approche covalente semblant mieux appropriée à la conduite des calculs moléculaires et à la description des résultats expérimentaux.

IV-3- Défaut Compton pour des structures solides et application à l'aluminium

Les mesures de diffusion Compton de solides sont généralement réalisées par spectroscopie X ou Gamma [3]. Dans de telles expériences un certain nombre de problèmes reste toujours à résoudre, liés à l'existence de la diffusion multiple, les effets d'échanges, de température etc.... La plupart des résultats sont souvent présentés sous forme de différences de profils Compton directionnels (pour des orientations cristallographiques particulières du cristal étudié par rapport à la direction du transfert d'impulsion $\vec{k}$) fig. 1. En outre, l'évaluation de sections efficaces de diffusion est délicat car il nécessite l'utilisation de calculs de structures de bandes.

En vue d'une extension du formalisme de calcul du défaut Compton au cas des solides, formalisme précédemment présenté pour des cibles atomiques ou moléculaires en phase gazeuse, nous avons tenté de construire un traitement pour les métaux simples. Ce traitement repose d'une part sur l'additivité des défauts Compton, et d'autre part sur une description des électrons de valence adoptée du jellium de Sommerfeld.

Rappelons en effet qu'un métal simple peut être considéré en toute première approximation comme un gaz d'électrons dans lequel sont plongés des ions positifs arrangés en réseau régulier.

Le modèle de Sommerfeld est pour un plasma d'électrons non interagissants à 0°K conduit à décrire la densité d'impulsions par :

$$e(\vec{p}) = \begin{cases} 3/4\pi k_F^3 & ; \text{pour } |\vec{p}| \leq k_F \\ 0 & ; \text{ailleurs} \end{cases} \quad (IV-3-1)$$

où k_F représente l'impulsion de Fermi. La densité d'impulsions est évidemment supposée sphérique. A partir de l'équation (III-6) et avec $Q=q/R_F$, on obtient pour $J^0(Q)$ une "parabole inversée".

$$J^0(Q) = (3/4 k_F) (1 - Q^2) \quad ; \quad (|Q| \leq 1) \quad (\text{IV-3-2})$$

avec $J^0(Q) = 0$ en dehors de $[-1,1]$ (fig. 2).

Le défaut Compton (à large transfert d'impulsion $\hbar$) est dû principalement à la première correction antisymétrique $J'(q, \hbar)$, qui dans l'approximation à un électron aura pour expression (cf. éq. IV-1-5).

$$J'(q, \hbar) = J'_1 + J'_2 \quad , \quad (\text{IV-3-3})$$

avec

$$J'_1 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i dt e^{-itq\hbar} \langle \psi_i | \int_0^t dt' e^{i(t-t') \vec{\hbar} \cdot \vec{p}_p} v e^{it' \vec{\hbar} \cdot \vec{p}_p} | \psi_i \rangle \quad (\text{IV-3-4})$$

et

$$J'_2 = -\frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i dt e^{-itq\hbar} \langle \psi_i | \int_0^t dt' v e^{it' \vec{\hbar} \cdot \vec{p}_p} | \psi_i \rangle \quad , \quad (\text{IV-3-5})$$

où $|\psi_i\rangle$ représente comme précédemment une fonction d'onde à un électron.

L'application stricte du modèle de Sommerfeld suppose que l'électron se meut dans un potentiel constant. Les deux termes J'_1 et J'_2 de l'équation (IV-3-3) donnent des contributions opposées, il en résulterait un défaut Compton nul. Cette situation est exactement équivalente à la diffusion Compton par des électrons libres. Cependant nous savons que, dans le cas atomique, le défaut Compton est lié à l'interaction électrostatique entre l'électron éjecté d'une orbitale donnée et l'ion restant. Une telle situation peut être imaginée se reproduire dans le cas des solides. Ainsi, pour le spectre Compton des électrons de valence un modèle simple destiné à décrire l'interaction électron-trou, consiste à supposer cette interaction coulombienne, soit

$$V = -1/r \quad (\text{en u.a}) \quad (\text{IV-3-6})$$

C'est à dire que dans l'espace des impulsions, les éléments de matrice relatifs à V, développés dans une base d'onde planes, sont :

$$V(\vec{p}, \vec{p}') = \langle p | V | p' \rangle = - 1 / 2\pi^2 |\vec{p}' - \vec{p}|^2. \quad (\text{IV-3-7})$$

Avec la relation de fermeture $\int |p\rangle \langle p| dp$, l'équation (IV-3-4) devient :

$$\begin{aligned} J_1' &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, e^{-itq\hbar} \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \int_0^t dt' \langle \psi_i | e^{i(t-t')\vec{k} \cdot \vec{p}_p} | p \rangle \langle p | V | p' \rangle \times \\ &\quad \times \langle p' | e^{it'\vec{k} \cdot \vec{p}_p} | \psi_i \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \langle \psi_i | p \rangle \langle p | V | p' \rangle \langle p' | \psi_i \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\frac{e^{it(\vec{k} \cdot \vec{p}' - q\hbar)} - e^{it(\vec{k} \cdot \vec{p} - q\hbar)}}{(\vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p}))} \right] \\ &= 2\hbar \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \mathcal{X}_i(\vec{p}) \mathcal{X}_i^*(\vec{p}') \langle p | V | p' \rangle (\delta(\vec{k} \cdot \vec{p}' - q\hbar)) / \vec{k} \cdot (\vec{p}' - \vec{p}), \end{aligned} \quad (\text{IV-3-8})$$

$$\text{avec } \mathcal{X}_i(\vec{p}) = \langle \psi_i | p \rangle = (2\pi)^{-3/2} \int d\vec{r} \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}) \psi_i(\vec{r}).$$

A une phase près et selon l'équation (IV-3-1), on peut définir $\mathcal{X}_i(\vec{p})$ par

$$\mathcal{X}_i(\vec{p}) = [\rho_i(\vec{p})]^{1/2} = (3/4\pi \hbar_F^3)^{1/2} \quad ; \quad |\vec{p}| \leq \hbar_F. \quad (\text{IV-3-9})$$

On constate ici que $\mathcal{X}_i(\vec{p})$ est indépendant de $\vec{p}$, de sorte que, avec $\vec{u} = \frac{\vec{k}}{\hbar}$

$$J_1' = - (3/4\pi \hbar_F^3) \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \frac{\delta(\vec{u} \cdot \vec{p}' - q)}{\vec{u} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})} \cdot \frac{1}{|\vec{p}' - \vec{p}|^2}. \quad (\text{IV-3-10})$$

Le calcul développé en appendice B donne :

$$\begin{aligned} J_1' &= (3/2\pi \hbar \hbar_F) \left[Q^2 \log \frac{1+Q}{1-Q} + Q \log \frac{1-Q^2}{4} + (1-Q^2) \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \left(\frac{1-Q}{1+Q} \right)^n - \frac{\pi^2}{12} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (1/4) \left(\log \frac{1+Q}{1-Q} \right)^2 \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV-3-11})$$

La somme $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} (1-Q)(1+Q)^n$ doit être évaluée numériquement. Elle est égale à $\pi^2/12$ quand $Q=0$.

Un calcul analogue pour le deuxième terme permet d'écrire:

$$\begin{aligned}
 J'_2 &= -\frac{\hbar}{2\pi} \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \chi_i(\vec{p}) \chi_i^*(\vec{p}') \langle P|V|P' \rangle \int_{-\infty}^{\infty} i t dt \exp(i t (\vec{k} \cdot \vec{p} - q \hbar)) \\
 & \quad \text{(IV-3-12)} \\
 &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dq} \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \delta(\vec{u} \cdot \vec{p} - q) \chi_i(\vec{p}) \chi_i^*(\vec{p}') \langle P|V|P' \rangle \\
 &= - (3/8\pi^3 \hbar k_F^3) d/dq \int d\vec{p} \int d\vec{p}' (1/|\vec{p}' - \vec{p}|^2) \int (d\Omega_u / 4\pi) \delta(\vec{u} \cdot \vec{p} - q) \\
 &= - (3/2\pi \hbar k_F^3) d/dq \int_q^{k_F} p dp \int_0^{k_F} p'^2 dp' \int_0^\pi \sin \theta d\theta (p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta)^{-1} \\
 &= - (3/2\pi \hbar k_F^3) \int_0^{k_F} p' dp' d/dq \int_q^{k_F} dp \log \left| \frac{p'+p}{p'-p} \right|.
 \end{aligned}$$

L'intégration sur la variable p utilise la propriété suivante :

$$d/dq \int_q^{k_F} f(p) dp = -f(q), \quad \text{(IV-3-13)}$$

soit donc

$$J'_2 = (3/2\pi \hbar k_F) \int_0^1 x dx \log |(x+Q)/(x-Q)|, \quad \text{(IV-3-14)}$$

expression dans laquelle, $X = P'/k_F$ et $Q = q/k_F$.

Finalement :

$$J'_2 = (3/2\pi \hbar k_F) \left[((1-Q^2)/2) \log((1+Q)/(1-Q)) + Q \right]. \quad \text{(IV-3-15)}$$

La fonction $k_F J'_2$ présente une discontinuité pour $|Q| = 1$, elle est représentée sur la figure 3b, simultanément à $k_F J'_1$, ainsi que leur somme $k_F J'$. En vue d'une comparaison, on a reproduit également sur la figure 3a des résultats concernant une orbitale hydrogénoïde de type 1S. On constate que le modèle de Sommerfeld modifié conduit à des valeurs intermédiaires entre les résultats obtenus pour des orbitales 1S et d'autres orbitales de nombres quantiques plus élevés tels que 2S et 2p [24], qui ne sont pas reproduits ici. En outre $J(Q)$ et $J'(Q)$ satisfont bien les règles de Somme de Bethe [22] :

$$\int_{-\infty}^{\infty} J(Q) dq = 1, \quad \text{(IV-3-16)}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} J'(Q, k) dq = 0. \quad (\text{IV-3-17})$$

Ce dernier résultat peut être vérifié à partir de l'expression analytique de $J'(Q, k)$, mais aussi numériquement (fig. 4). D'après l'équation (IV-3-17), on peut conclure que la fonction $J'(Q, k)$ possède au moins un noeud pour $Q > 0$ et justifie l'existence de sa discontinuité en $q = k_F$.

La fig. 5 représente le spectre Compton obtenu pour une orbitale 1S (courbe a) lorsque $k/\gamma = 2,5$, simultanément à celui des électrons de valence (courbe b) pour $k/k_F = 2,5$. Le décalage du maximum de profil se fait, dans les deux cas, vers les q négatifs (d'où résulte un défaut Compton négatif). La discontinuité est encore observée sur la courbe b. Signalons aussi que la partie négative (courbe b) doit être ajoutée aux contributions des électrons "de coeur", conformément encore à l'additivité des effets déjà observée pour les situations atomiques et celles relatives à H_2 , seul cas moléculaire ici analysé. Pour tester le modèle proposé, nous allons discuter une application préliminaire de cette méthode à l'aluminium.

Application à l'aluminium

Des dissymétries dans le spectre Compton de l'aluminium ont été signalées pour la première fois par Weiss [36], utilisant les rayons X et par Holt et al [37], utilisant les rayons γ . Aucun calcul n'a été fait jusqu'ici pour confirmer ces résultats. Nous allons voir que le modèle proposé ici pourrait être appliqué à de telles structures.

Dans le cas d'une cible à plusieurs électrons, le calcul du défaut Compton fait intervenir les interactions électroniques entre l'un des électrons

éjectés et l'ion restant. Une approximation très simple consiste en une généralisation de la situation déjà rencontrée dans le cas des cibles hydrogénoïdes, à savoir que chaque électron est individuellement éjecté dans le champ coulombien du noyau affecté d'une charge effective Z^* . Une telle approximation a été vérifiée par F. Gasser [38] dans le cas des cibles atomiques.

Un calcul simple du défaut Compton de l'aluminium consiste ainsi à sommer des contributions des électrons de valence et les électrons de coeur. Cette dernière contribution a été calculée par Mme F. Gasser [38] en utilisant la fonction d'onde de Clementi [39] pour Al^{3+} et le programme qu'elle vient de mettre au point. la contribution des électrons de valence est évaluée en appliquant le modèle précédent aux trois électrons de valence restants. les deux contributions sont représentées sur la figure.6. Il est clair que la contribution des électrons de coeur induit un défaut Compton positif, situation analogue à celle du néon et explicable en termes de l'importance du défaut lié à l'éjection d'électrons des orbitales $2p_0$ (orbitales pointant dans la direction de $\vec{k}$). Les électrons de valence produisent un défaut négatif (fig. 3b) compensant en partie l'effet précédent.

La fig. 7, représente la somme de ces deux contributions, ainsi qu'une évaluation du défaut Compton expérimental obtenu à partir des données de Weiss [36] (pour un transfert d'impulsion voisin de 9,8 (u.a)). La zone hachurée (fig. 7) correspond à un domaine d'incertitude statistique construit par antisymétrisation des mesures expérimentales de Weiss. On constate qu'il y a un accord raisonnable entre ces mesures et le calcul, et plus précisément à $q = k_F$ où la discontinuité est aussi présente (et de

même amplitude dans les mesures de Weiss et confirmant ainsi la valence attribuée à l'aluminium).

Les désaccords subsistants sont certainement dûs à la trop grande simplicité du modèle, mais cette première application apparaît comme encourageante et fournit une explication acceptable de l'origine physique du défaut Compton. A ce titre, ce travail constitue une "première" pour l'exploitation du défaut Compton des solides. Une autre comparaison a été aussi faite avec les mesures de Holt et al [37] (un facteur de proportionnalité égale à 0,4 est trouvé entre les mesures et le calcul). Dans ce dernier cas, la valeur de k correspondant est très grand (≈ 28 u.a), conduit à un défaut Compton proportionnellement trois fois plus faible et donc, une incertitude plus grande dans sa détermination à partir de mesures de sections efficaces de diffusion Compton.

En conclusion, le formalisme proposé ici a permis de confirmer, pour la première fois, l'existence de la discontinuité du défaut Compton (à $q = k_F$) implicitement contenue dans les mesures de Weiss réalisées en 1975.

De telles comparaisons sont certainement difficiles à prolonger du fait d'effets de température, de la complexité des structures solides, de la résolution des appareils de mesures etc....

Le calcul proposé ici est basé uniquement sur une description sommaire de l'interaction électron-trou qui résulte de l'éjection d'un électron de valence. Ce modèle correspond plutôt à une situation extrême pour une évaluation du défaut Compton dans les structures solides. Il semble permettre néanmoins d'expliquer les dissymétries observées dans le spectre Compton et d'obtenir un accord satisfaisant avec les mesures expérimentales.

Des applications à d'autres systèmes (Li, Be,....) sont envisagées. Ces

cas sont à priori aussi simples à décrire que celui de l'aluminium, mais les mesures expérimentales seraient à reproduire car les résultats publiés ne sont pas directement utilisables pour l'étude du défaut Compton correspondant, car rapportés en termes de différences de profils directionnels.

Profil Compton et correction antisymétrique :

fig. 2 ----- J^0 (approximation de l'impulsion)
 J' (correction antisymétrique) (—)

fig. 3 ----- J_2
 J_1
 $J' = J_1 + J_2$ (—)

Vérification de la règle de Somme (équ. IV-3-17)

fig. 4 ——— $J'(Q)$
 ----- $Q J'(Q)$

Etude de la correction antisymétrique

fig. 5 $J^0 + J'$

fig. 6 ----- contribution des électrons de "coeur"
 - - - contribution des électrons de valence
 ——— contribution totale

Comparaison entre la présente théorie (—) et l'expérien-

fig. 7 ce de Weiss (zone hachurée) pour l'aluminium.

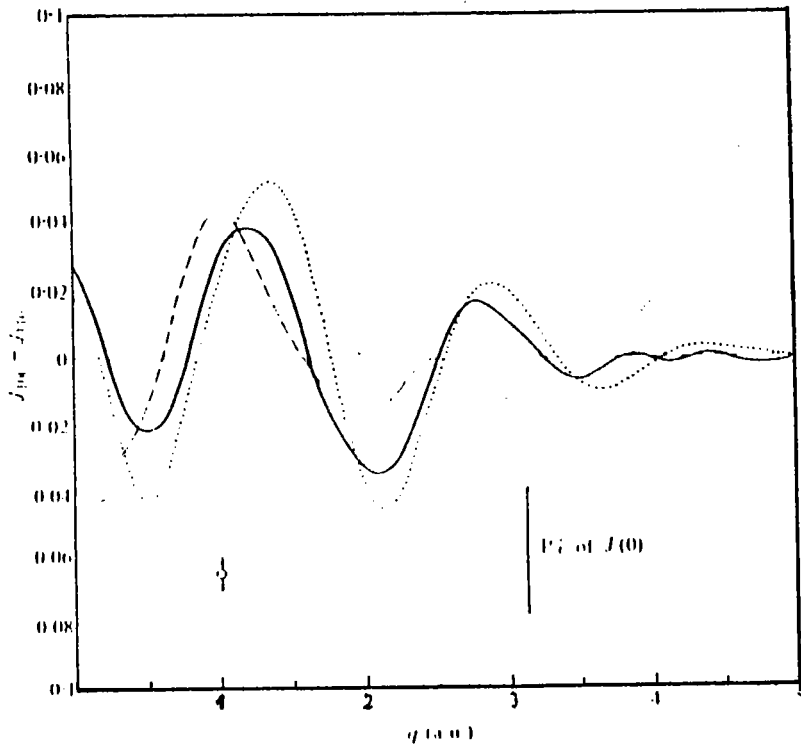


Figure 1

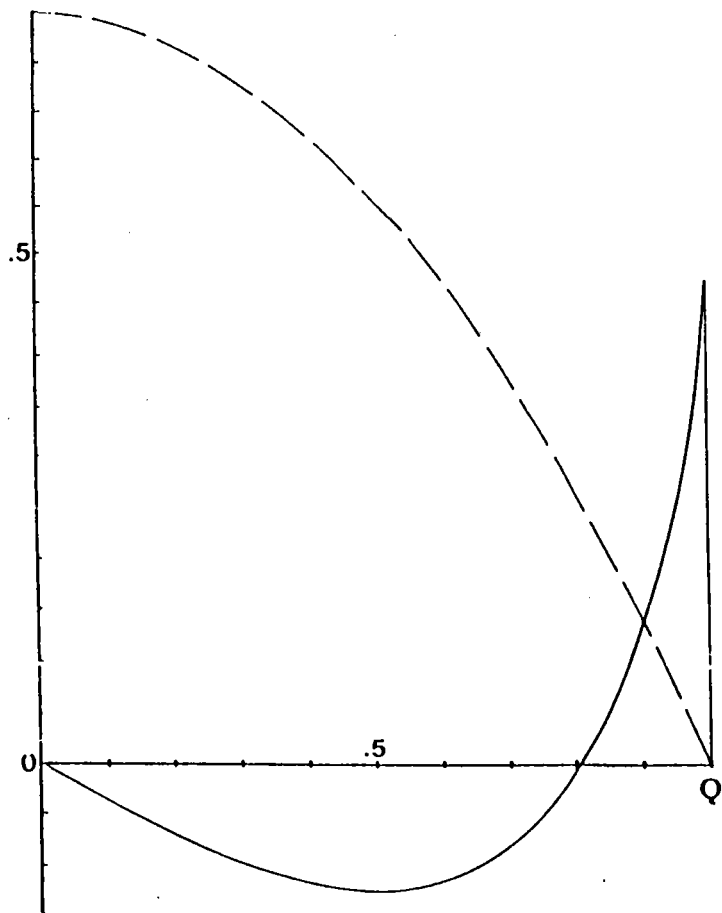


Figure 2

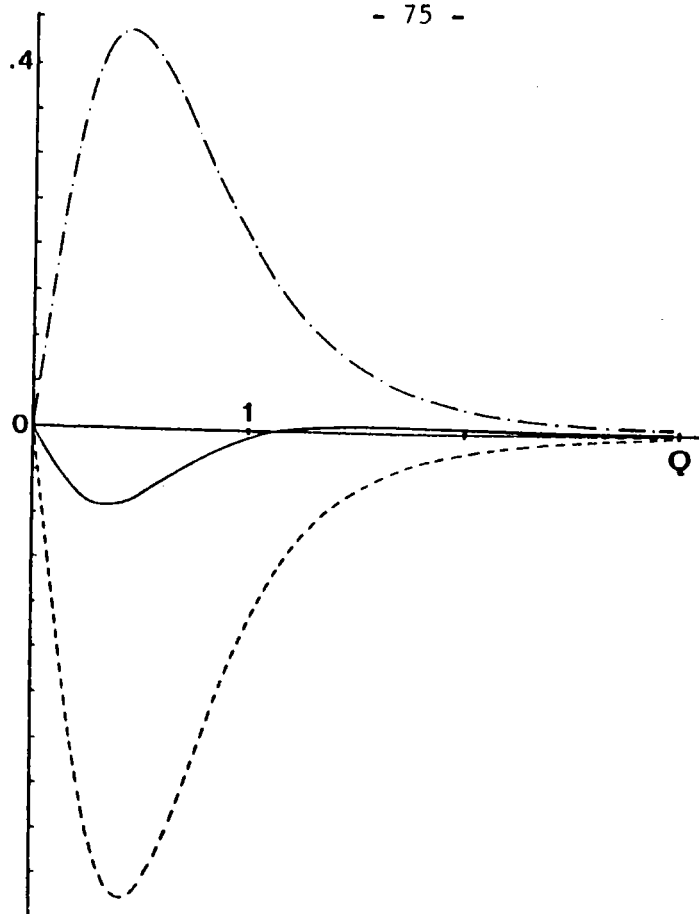
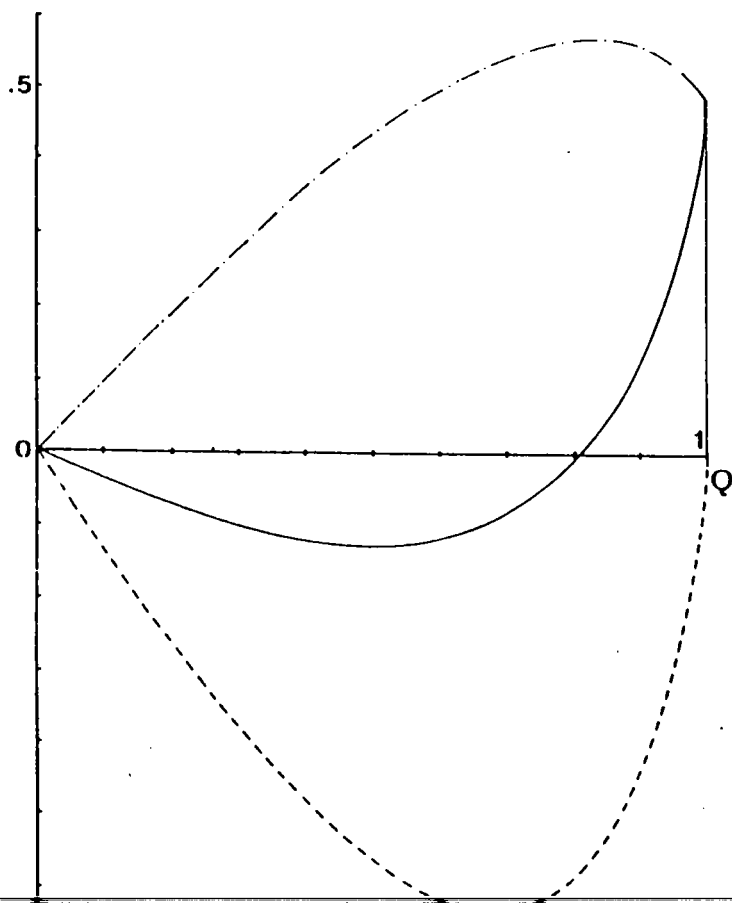


Figure 3a



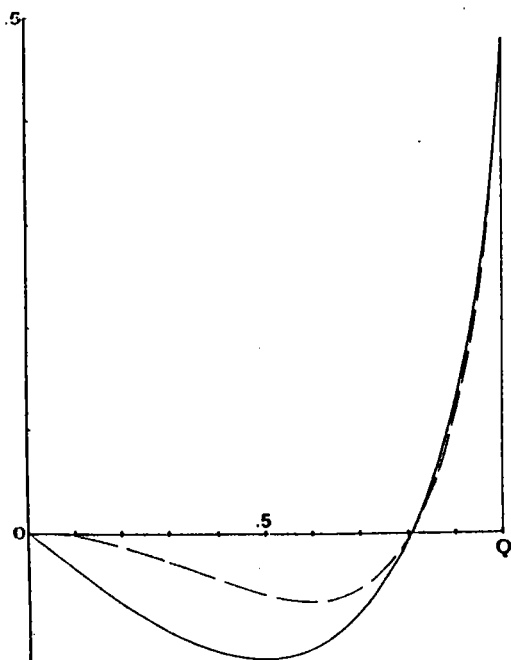


Figure 4

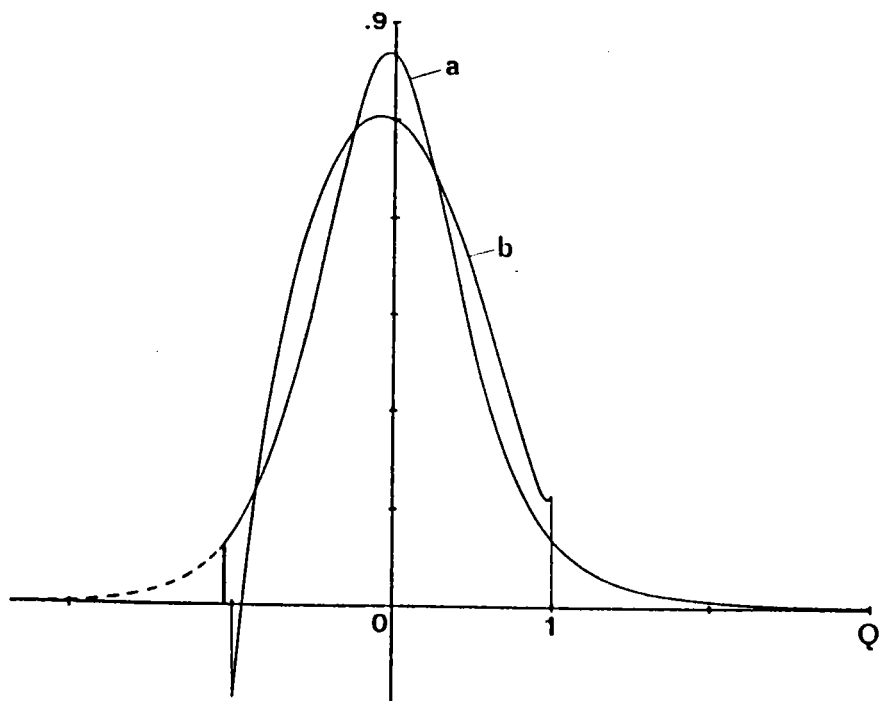


Figure 5

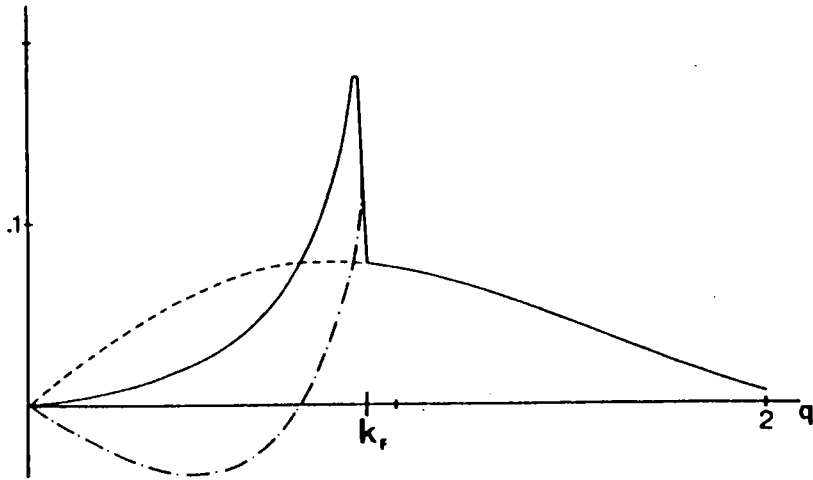


Figure 6

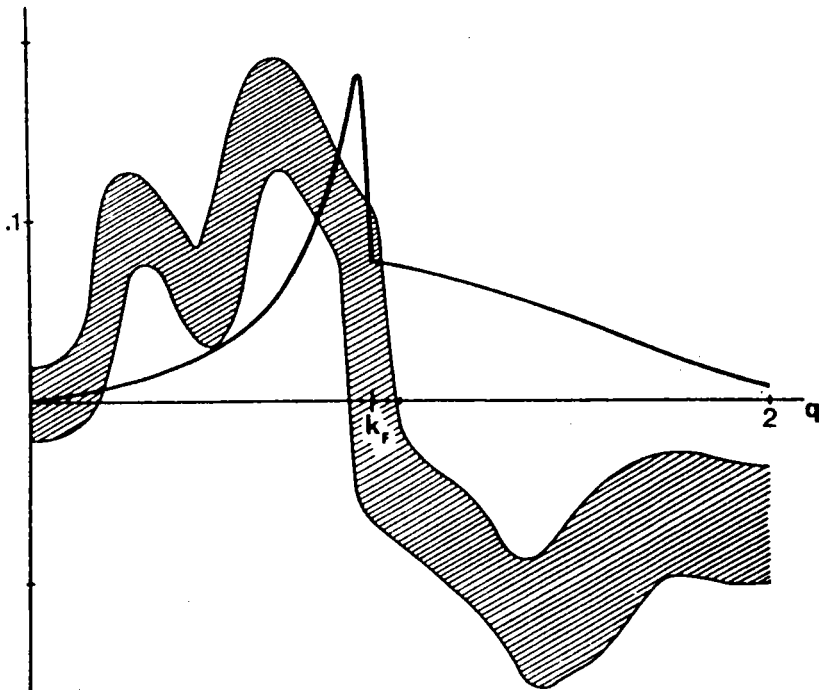


Figure 7

V- CONCLUSION

Aux grands transferts d'impulsions et pour la description des processus de diffusion avec éjection, l'approximation de l'impulsion est un moyen efficace permettant d'obtenir une information expérimentale sur les densités d'impulsion (P).

Cependant, des mesures très précises de profils Compton, notamment à faible transfert, ont mis en évidence des écarts à l'approximation de l'impulsion (défaut Compton). Le phénomène correspondant a été discuté dans la deuxième partie du document.

Nous avons exposé dans ce mémoire les résultats d'un travail où apparaissent les premières évaluations théoriques du défaut Compton des cibles moléculaires ou solides. Les modèles proposés permettent d'expliquer quantitativement différentes observations expérimentales antérieures relatives au défaut Compton de la molécule d'hydrogène et de l'aluminium.

Pour la molécule d'hydrogène, le calcul de la correction antisymétrique $J'(q,k)$ s'est avéré délicat et a nécessité la mise en place d'approximation. Les résultats trouvés ont été comparés à ceux de Wellenstein et al. Le meilleur accord a été réalisé par l'utilisation d'une description covalente de la liaison, qui semble bien adaptée à ce genre de calcul. La comparaison avec les résultats de deux atomes d'hydrogène isolés et l'atome d'hélium montre l'influence de la présence de chaque noyau sur la trajectoire de l'électron éjecté d'une orbitale moléculaire liante. L'examen des résultats nous a conduit à conclure que le déplacement Compton de l'hydrogène moléculaire peut-être approximé par la somme des déplacements Compton de chacun des atomes d'hydrogène (à grand transfert). Cette règle nécessiterait une vérification dans le cas des systèmes complexes. Pour ce qui

concerne le défaut Compton, à ce déplacement doublé du maximum s'ajoute un doublement de l'amplitude des défauts de chaque atome. On constate ainsi, en première approximation, une additivité d'effets atomiques dans le défaut Compton de la molécule d'hydrogène.

Cette propriété d'additivité est aussi utilisée pour évaluer le défaut Compton de l'aluminium. Pour ce dernier élément le calcul du défaut consiste à sommer les contributions des électrons de valence et les électrons de coeur.

Le calcul du défaut Compton des électrons de valence a été basé sur un modèle simple de l'interaction post-collisionnelle électron-trou qui résulte de l'éjection d'un électron de la bande de valence. Il conduit à un défaut Compton négatif. La contribution des électrons de coeur a été calculée en utilisant un calcul analogue à celui effectué pour le néon par Mme F. Gasser. Cette dernière contribution produit un défaut positif (de même signe que celui du néon), et qui est dû au comportement prépondérant des orbitales $2P_Z(k \rightarrow 0Z)$. Les résultats de ce calcul sont comparés aux mesures expérimentales réalisées en diffusion des rayons X par Weiss (1975), et l'accord obtenu est satisfaisant. Le formalisme proposé a permis d'une part de comprendre l'origine des dissymétries du spectre et d'autre part de confirmer, pour la première fois, la discontinuité (à $q=k_F$) observée par Weiss dès 1975.

Un travail considérable aussi bien théorique qu'expérimentale resterait à effectuer dans ce domaine, notamment avec les équipes françaises impliquées dans de telles études (A. BESWICK et G. LOUPIAS au Laboratoire par l'utilisation des Rayonnements Electromagnétiques à Orsay pour les structures moléculaires).

Appendice A

Le paragraphe (IV-1-21) conduit au calcul de l'intégrale :

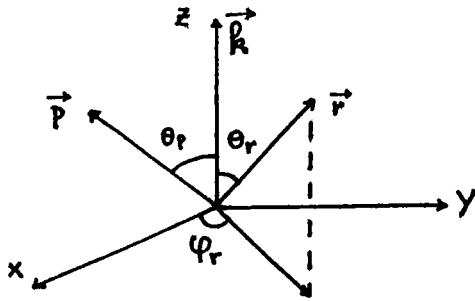
$$J'_2(q, k) = N \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \langle e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} | \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{1}{r} \right) | e^{-\gamma r} \rangle, \quad (A-1)$$

où

$$N = (1/12\pi^2) (\gamma/\epsilon)^{3/2}; \quad \chi(p) = (2\sqrt{2}/\pi) \gamma^{5/2} (\gamma^2 + p^2)^{-2}.$$

Les étapes successives de l'évaluation de $J'_2(q, k)$ consistent à :

$$1) \text{ Calcul de } I = \langle \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}) | (d^2/dz^2)(1/r) | \exp(-\gamma r) \rangle. \quad (A-2)$$



Le calcul de I nécessite l'utilisation des résultats suivants :

$$\frac{d^2}{dz^2} (1/r) = \frac{2 P_2(\cos \theta_r)}{r^3}, \quad (A-3)$$

$$e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell, m} (i)^\ell j_\ell(pr) Y_\ell^m(\theta_p, \varphi_p) Y_\ell^m(\theta_r, \varphi_r). \quad (A-4)$$

Il en résulte que :

$$I = 8\pi \sum_{\ell, m} (i)^\ell Y_\ell^m(\theta_p, \varphi_p) \int_0^\infty \frac{dr}{r} j_\ell(pr) e^{-\gamma r} \int Y_\ell^m(\theta_r, \varphi_r) P_2^0(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r d\varphi_r. \quad (A-5)$$

En utilisant les propriétés des harmoniques sphériques [29], l'expression

(A-5) devient :

$$I = 4\pi \left(1 - 3 \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{p}}{kp} \right)^2 \right) \int_0^\infty \frac{dx}{x} j_2(x) e^{-\beta x}, \quad (A-6)$$

avec $\beta = \gamma/p$.

L'intégration des fonctions de Bessel sphériques ($j(X)$) donne finalement :

$$\begin{aligned} I &= 4\pi \left(1 - 3 \left((\vec{k} \cdot \vec{p}) / k p \right)^2 \right) \left[1/3 - (\pi p^{-3}) \left((y^2 + p^2) \arctan p/y - yp \right) / 2 \right] \\ &= 4\pi \left(1 - 3 \left((\vec{k} \cdot \vec{p}) / k p \right)^2 \right) f(p). \end{aligned} \quad (A-7)$$

2) Ce résultat sera ainsi reporté dans l'expression (A-1). La poursuite du calcul nécessite l'intégration sur les orientations de $\vec{p}$, le calcul en est simplifié lorsque $\chi(\vec{p})$ est isotrope. Ainsi, pour l'orbitale 1S considérée,

$$J'_2(q, k) = 4\pi N \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi(p) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \left(1 - 3 \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{p}}{kp} \right)^2 \right) f(p) \quad (A-8)$$

$$= I_1 - I_2,$$

avec

$$\begin{aligned} I_1 &= 4\pi N \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi(p) f(p) \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \\ &= (8\pi^2 N/k) \frac{d^3}{dq^3} \int_0^\infty dp F(p) = - (8\pi^2 N/k) \frac{d^2}{dq^2} F(q), \end{aligned} \quad (A-9)$$

où $F(q) = q \chi(q) f(q)$

avec $\chi(q)$ défini par la formule (IV-1-2), et

$$I_2 = 12\pi N \frac{d^3}{dq^3} \int d\vec{p} \chi(p) f(p) \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{p}}{kp} \right)^2 \delta(\vec{k} \cdot \vec{p} - qk) \quad (A-10)$$

$$= (24\pi^2 N/k) \frac{d^3}{dq^3} \int_0^\infty p dp \chi(p) f(p) \int_0^\pi \cos^2 \theta_p \sin \theta_p d\theta_p \delta(\cos \theta_p - q/p).$$

En posant $x = \cos \theta_p$,

$$\int_{-1}^1 x^2 dx \delta(x - q/p) = (q/p)^2, \quad |p| \geq |q|, \quad (A-11)$$

on aura donc :

$$I_2 = \frac{24\pi^2 N}{k} \frac{d^3}{dq^3} \left(q^2 \int_0^\infty p^{-1} dp \chi(p) f(p) \right) = \frac{24\pi^2 N}{k} \frac{d^3}{dq^3} \left(q^2 \int_0^\infty dp h(p) \right), \quad (A-12)$$

avec $h(p) = p^{-2} F(p)$

d'où

$$I_2 = -(24 \pi^2 N / k) \left[2 \, dF(q) / q \, dq + d^2 F(q) / dq^2 \right] \quad (A-13)$$

En conclusion, $J'_1(q, k)$ se calcule uniquement à l'aide des dérivées première et seconde de la fonction $F(q)$.

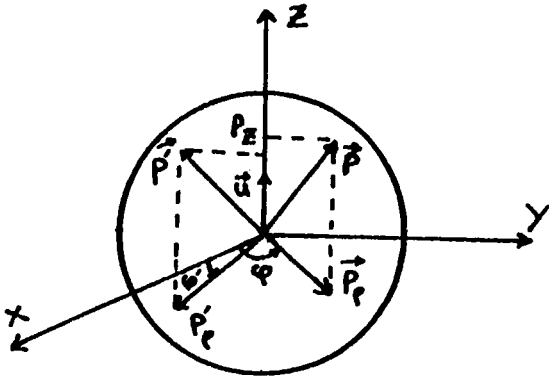
$$\begin{aligned} J'_1(q, k) &= (16 \pi^2 N / k) \left[d^2 F(q) / dq^2 + 3 q^{-1} dF(q) / dq \right] \\ &= \frac{8}{3 k \pi \zeta} \frac{Q}{(1+Q^2)^3} \left[\frac{5+Q^2}{2(1+Q^2)} - 2 \frac{\operatorname{arctg} Q}{Q} \right]. \end{aligned} \quad (A-14)$$

Appendice B

Dans le paragraphe (IV-3), il s'agit de calculer l'expression (IV-3-10).

$$J'_1 = - \frac{3}{4\pi \hbar k_F^3} \int d\vec{p} \int d\vec{p}' \frac{\delta(\vec{u} \cdot \vec{p}' - q)}{[\vec{u} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})]} \cdot \frac{1}{|\vec{p}' - \vec{p}|^2} . \quad (B-1)$$

L'intégration doit être faite sur une sphère de rayon k_F .



En coordonnées cylindriques :

$$\begin{aligned} |\vec{p}' - \vec{p}|^2 &= p'^2 + p^2 - 2\vec{p} \cdot \vec{p}' \\ &= (p_z - p'_z)^2 + p_\rho^2 + p_\rho'^2 - 2 p_\rho p_\rho' \cos \phi \end{aligned} \quad (B-2)$$

avec $\phi = |\varphi' - \varphi|$

La fonction de Dirac $\delta(p'_z - q)$ fixe la composante p'_z ($p'_z = q$)
soit donc,

$$J'_1 = \frac{3}{2\pi^2 \hbar k_F^3} \int_{-k_F}^{k_F} \frac{dp_z}{(p_z - q)} \int_0^{\sqrt{k_F^2 - p_z^2}} p_\rho dp_\rho \int_0^{\sqrt{k_F^2 - q^2}} p_\rho' dp_\rho' \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{(p_z - q)^2 + p_\rho^2 + p_\rho'^2 - 2 p_\rho p_\rho' \cos \phi} \quad (B-3)$$

Il est commode d'introduire de nouveaux paramètres : $P_z = p_z/k_F$,

$P_\rho = p_\rho/k_F$ et $Q = q/k_F$. La plupart des intégrales rencontrées par la suite figurent sur les tables usuelles [39].

L'intégration sur ϕ utilise :

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{a + b \cos \phi} = \frac{2\pi}{(a^2 - b^2)^{1/2}}, \quad \text{avec } a = (P_z - Q)^2 + P_e^2 + P_e'^2; \quad b = -2 P_e P_e'.$$

Il reste à calculer :

$$J_1' = \frac{3}{\pi \hbar R_F} \int_{-1}^1 \frac{dP_z}{P_z - Q} \int_0^{\sqrt{1-P_z^2}} P_e dP_e \int_0^{\sqrt{1-Q^2}} \frac{P_e' dP_e'}{[(P_z - Q)^2 + P_e^2 + P_e'^2 - 4 P_e^2 P_e'^2]^{1/2}}. \quad (B-4)$$

Calculons ensuite,

$$\begin{aligned} \int_0^{\sqrt{1-Q^2}} \frac{P_e' dP_e'}{[(P_z - Q)^2 + P_e^2 + P_e'^2 - 4 P_e^2 P_e'^2]^{1/2}} &= \frac{1}{2} \int_0^{1-Q^2} \frac{dx}{[x^2 + 2Bx + C]^{1/2}} \quad ; \quad \begin{cases} B = (P_z - Q)^2 - P_e^2 \\ C = (P_e^2 + (P_z - Q)^2) \end{cases} \\ &= \frac{1}{2} \log \frac{((a+b)^2 + 2(b-a)u + u^2)^{1/2} + a + b - u}{2(P_z - Q)^2}, \end{aligned} \quad (B-5)$$

avec $a = 1 - Q^2$, $b = (P_z - Q)^2$ et $u = P_e^2$.

L'intégration sur la variable P_e nécessite d'introduire une nouvelle variable,

$$w(u) = \frac{((a+b)^2 - 2(b-a)u + u^2)^{1/2} + a + b - u}{2} \quad (B-6)$$

L'équation (B-5) devient :

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left\{ \int_0^{1-P_z^2} du \log w(u) - \int_0^{1-P_z^2} du \log (P_z - Q)^2 \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int_{w_1}^{w_0} dw \left(1 + \frac{ab}{(b-w)^2} \right) \log w - (1 - P_z^2) \log (P_z - Q)^2 \right\}, \end{aligned} \quad (B-7)$$

où $w_0 = (P_z - Q)^2 + (1 + Q^2)$ et $w_1 = |P_z - Q| + P_z^2 - Q P_z$.

Notons que : $w_1 \leq w_0$,

en effet, il faut distinguer deux cas :

1er cas : $P_Z < Q$ alors $w_1 = (P_Z - Q) (P_Z - 1)$

$$\begin{aligned} \text{et } w_0 - w_1 &= (P_Z - Q)^2 + (1 - Q^2) - (P_Z - Q) (P_Z - 1) \\ &= (P_Z + Q) (1 - Q) \geq 0, \text{ car } Q \leq 1. \end{aligned}$$

2nd cas : $P_Z > Q$, alors $w_1 = (P_Z - Q) (1 + P_Z)$

$$\text{et } w_0 - w_1 = (1 + Q)(1 - P_Z) \geq 0, \text{ car } P_Z \leq 1,$$

donc dans les deux cas, $w_1 \leq w_0$.

Calculons maintenant,

$$\begin{aligned} \int_{w_1}^{w_0} dw \left(1 + \frac{ab}{(b-w)^2} \right) \log w &= w \log w - w \Big|_{w_1}^{w_0} + ab \left[\frac{\log w}{(b-w)} - \frac{1}{b} \log \left(\frac{w}{(b-w)} \right) \right] \Big|_{w_1}^{w_0} \\ &= a \log a + (w_1 - w_0) - \left(w_1 + \frac{ab}{b-w_1} \right) \log |w_1| + a \log \left| \frac{w_1}{b-w_1} \right|. \end{aligned} \quad (\text{B-8})$$

Il reste à intégrer finalement sur la variable P_Z . Pour cela soient les intégrales partielles suivantes :

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{-1}^1 \frac{dP_Z}{P_Z - Q} a \log a, \quad I_2 = \int_{-1}^1 \frac{dP_Z}{P_Z - Q} (w_1 - w_0) \\ I_3 &= \int_{-1}^1 \frac{dP_Z}{P_Z - Q} \left(w_1 + \frac{ab}{b-w_1} \right) \log |w_1|, \quad I_4 = \int_{-1}^1 \frac{dP_Z}{P_Z - Q} (1 - P_Z^2) \log (P_Z - Q)^2 \\ \text{et } I_5 &= \int_{-1}^1 \frac{dP_Z}{P_Z - Q} a \log \left| \frac{w_1}{b-w_1} \right|. \end{aligned} \quad (\text{B-9})$$

Les intégrales I_1 , I_2 , I_3 et I_4 ne posent pas de problèmes, les résultats trouvés sont :

$$I_1 = (1-Q^2) \cdot \log(1-Q^2) \cdot \log \frac{1-Q}{1+Q}, \quad I_2 = (1-Q^2) \log \frac{1+Q}{1-Q}, \quad (B-10)$$

$$I_3 = Q(4 \log 2 - 6), \quad I_4 = (1-Q^2) \log \frac{1-Q}{1+Q} + (1-3Q^2) \log \frac{1+Q}{1-Q} - 2Q \log(1-Q^2) + 6Q.$$

$$I_1 + I_2 - I_3 - I_4 = 2Q^2 \log((1+Q)/(1-Q)) + 2Q \log((1-Q^2)/4). \quad (B-11)$$

Il reste à calculer l'intégrale I_5

$$\begin{aligned} I_5 &= \int_{-1}^1 \frac{dP_2}{P_2-Q} a \log \left| \frac{w_1}{b-w_1} \right| = (1-Q^2) \int_{-1}^1 \frac{dP_2}{P_2-Q} \log \left| \frac{|P_2-Q| + P_2^2 - Q P_2}{(P_2-Q)^2 - [|P_2-Q| + P_2^2 - Q P_2]} \right| \\ &= (1-Q^2) \left\{ \int_{-1}^Q \frac{dP_2}{P_2-Q} \log \frac{1-P_2}{1-Q} + \int_Q^1 \frac{dP_2}{P_2-Q} \log \frac{1+P_2}{1+Q} \right\} ; \quad t = P_2 - Q \\ &= -(1-Q^2) \left\{ \int_0^{1+Q} \frac{dt}{t} \log(1+t/(1-Q)) - \int_0^{1-Q} \frac{dt}{t} \log(1+t/(1-Q)) \right\} \quad (B-12) \\ &= -(1-Q^2) \int_{\frac{1-Q}{1+Q}}^{\frac{1+Q}{1-Q}} \frac{du}{u} \log(1+u) = -(1-Q^2) \left[\int_{\frac{1-Q}{1+Q}}^1 \frac{du}{u} \log(1+u) + \int_1^{\frac{1+Q}{1-Q}} \frac{du}{u} \log(1+u) \right] \end{aligned}$$

en changeant u en $1/u$ dans $\int_1^{\frac{1+Q}{1-Q}} \frac{du}{u} \log(1+u)$, on aura :

$$I_5 = -(1-Q^2) \left\{ 2 \int_{\frac{1-Q}{1+Q}}^1 \frac{du}{u} \log(1+u) - \int_{\frac{1-Q}{1+Q}}^1 \frac{du}{u} \log u \right\} \quad (B-13)$$

et (avec $\log(1+u) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} (u)^n$) on obtient :

$$\int_{\frac{1-Q}{1+Q}}^1 \frac{du}{u} \log(1+u) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \left(\frac{1-Q}{1+Q} \right)^n \quad (B-14)$$

où

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = \pi^2/12$$

et

$$\int_{\frac{1-Q}{1+Q}}^1 \frac{du}{u} \log u = -1/e \left(\log \frac{1-Q}{1+Q} \right)^e.$$

$$\text{Donc } I_5 = (1 - q^2) \left[2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \left(\frac{1-q}{1+q} \right)^n - \pi^2/6 - \right. \\ \left. - 1/2 \left(\log \frac{1-q}{1+q} \right)^2 \right]. \quad (\text{B-15})$$

Finalement :

$$J'_1 = \frac{3}{2\pi k k_f} \left\{ q^2 \log \frac{1+q}{1-q} + q \log \frac{1-q^2}{4} + (1-q^2) \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \left(\frac{1-q}{1+q} \right)^n - \right. \right. \\ \left. \left. - \pi^2/12 - 1/4 \left(\log \frac{1-q}{1+q} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{B-16})$$

Bibliographie

- 1- A.H. Compton, Phys. Rev. 21, p. 207 et 483 (1923).
- 2- P.P. Debye, Phys. Z, 24, 161 (1923).
- 3- "Compton scattering", B.G. Williams Editor, (MC. Graw-Hill, New-York (1977)).
- 4- A.H. Compton, Phys. Rev. 22, 412 (1923).
- 5- G.E.M. Jauncey, Phys. Rev. 24, 204 (1924).
- 6- J.W.M. Du Mond, Phys. Rev. 33, 643 (1929).
- 7- O. Klemperer, Annal. Phys. 15, 361 (1932).
- 8- A.L. Hughes, M.M. Mann, Phys. Rev. 35, 50 (1938).
- 9- C. Tavard, R.A. Bonham, J. Chem. Phys. 50, 1736 (1969).
- 10- R.A. Bonham, C. Tavard, J. Chem. Phys. 59, 4691 (1973).
- 11- H.F. Wellenstein, R.A. Bonham, Phys. Rev. A7, 1568 (1973).
- 12- P.A. Ross, P. Kirkpatrick, Phys. Rev. 46, 688 (1934).
- 13- R.J. Weiss, M.J. Cooper and R.S. Holt, Phil. Mag. 36, 193 (1977).
- 14- W.H.E. Rueckner, A.D. Barlas and H.F. Wellenstein, Phys. Rev. A18, 895 (1978).
- 15- A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, H.F. Wellenstein, Chem. Phys. Letters, 60, 411 (1979).
- 16- L.B. Mendelsohn, B.J. Bloch, Phys. Rev. A2, 551 (1975).
- 17- F. Gasser, C. Tavard, C.R. hebdo. séanc. Acad. Sci. Paris B, 13, 286 (1978).
- 18- M.L. Goldberger, K.M. Watson, Collision theory, 3ème édition (1967), John Wiley and Sons.

- 19- M. Born and E. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927).
- 20- R.A. Bonham, M. Fink "High Energie Electron Scattering" (Van Nostrand Reinold Company, New-York, 1974).
- 21- M. Born, Z. Physik, 37, 863 (1926).
- 22- H.A. Bethe, Ann. Physik, 5, 325 (1930).
- 23- P. Eisenberger, P.M. Platzman, Phys. Rev. A2, 415 (1970).
- 24- F. Gasser, C. Tavard, J. Chem. Phys. 79, 771 (1982).
- 25- B.J. Bloch, L.B. Mendelsohn, Phys. Rev. A9, 129 (1974).
- 26- A. Lahmam-Bennani, Thèse d'Etat, Orsay (1978).
- 27- R.A. Bohnam, J1 Chem. Physics, t. 36, 3260 (1962).
- 28- V.H. Smith, Jr., A.J. Takkar, W.H. Henneker, J.W. Liu, B. Liu and R.E Brown, J. Chem. Phys. 67, 3676 (1977).
- 29- M. Abramowitz, I.A. Stegun "Hand Book of Mathematical Functions" (Dover publications, INC, New-York 1972).
- 30- M.C. Dal Cappello, Thèse d'Etat, Metz (1987) (à paraître).
- 31- C. Tavard, F. Gasser in "Structure and dynamics of molecular systems" R. Daudel et al Editors (Redel, Dordrecht, the Hetherlands, 1986).
- 32- W. Heitler, F. London, Z. Physik, 44, 455 (1927).
- 33- S. Wang, Phys. Rev. 31, 579 (1928).
- 34- S. Weinbaum, J. Chem. Phys. 1, 317 (1933).
- 35- A.D. Mc Lean, A. Weiss, M. Yoshimine, Rev. Mod. Phys. 32, 211 (1960).
- 36- R.J. Weiss, Phil. Mag. 32, 247 (1975).
- 37- R.S. Holt, J.L. Du Bard, M.J. Cooper, T. Paakkari and S. Manninen, Phil. Mag. B, 39, 541 (1979).
- 38- F. Gasser, Thèse d'Etat, Metz (1987) (à paraître).
- 39- E. Clementi, Tables of Atomic Functions, IBM. J. Research, 5, 2 (1965)

40- I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, "Table of Integrals Series and Products", (Academic Press, New-York, 1980).

* C. Tavard, M. Ibn Chaikh and P. Senot, Phys. Rev. A, (1987) (à paraître)