



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>



UNIVERSITE DE METZ
INSTITUT DE PHYSIQUE ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

PRESENTEE PAR

Hafida BENALI

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

SPECIALITE : PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLECULAIRE

**ETUDE THEORIQUE DE L'IONISATION
D'AGREGATS METALLIQUES SIMPLES PAR
IMPACT ELECTRONIQUE**

M. R. J. ALLAN, Docteur à l'Université de Daresbury (Angleterre)

Examineur

M. J. HANSEN, Professeur à l'Université de Metz

Codirecteur de thèse

M. P. A. HERVIEUX, Maître de conférence (HDR) à l'Université de Metz

Directeur de thèse

M. Hervé JOUIN, Professeur à l'université de Bordeaux

Rapporteur

M. Jacques LANGLOIS, Professeur à l'université de Brest

Rapporteur

M. M. E. MADJET, Docteur à l'université de Dresden (Allemagne)

Examineur

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE METZ	
N° inv.	20040335
Cote	SID 54/11
Loc	Magasin Tec

Table des Matières

1	Introduction	5
2	Description de l'état fondamental et des états électroniques excités des agrégats métalliques simples	13
2.1	Introduction	13
2.2	Etat électronique fondamental	15
2.2.1	Modèle du jellium sphérique	15
2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	15
2.2.3	Approximation de la densité locale	16
2.2.4	Equations de Kohn-Sham	18
2.2.5	Correction de l'auto-interaction (SIC)	19
2.2.6	Résultats concernant les agrégats de sodium à couches fermées	20
2.3	Description des états électroniques excités	27
2.3.1	Théorie de la densité locale dépendant du temps	27
2.3.2	Résultats et discussions concernant les agrégats de sodium à couches fermées	30

3	Généralités sur les éléments de la théorie des collisions appliquée aux agrégats métalliques	35
3.1	Introduction	35
3.1.1	Approximation de Born	35
3.1.2	Sections efficaces multiplément différentielles	37
3.2	Décomposition en ondes partielles	39
3.2.1	Cas d'un potentiel purement coulombien	40
3.2.2	Potentiel coulombien modifié par une interaction à courte portée	43
3.3	Détermination des déphasages	45
3.3.1	Calcul du potentiel de distorsion	45
3.4	Fonctions radiales du continuum et déphasages de l'électron éjecté . .	46
3.4.1	Fonctions radiales du continuum	46
3.4.2	Déphasages	49
4	Ionisation simple (e,2e) des agrégats de sodium à couches fermées: Modèle à électrons indépendants	51
4.1	Introduction	51
4.2	Cinématique de la simple ionisation (e,2e)	52
4.2.1	Description de la réaction (e,2e) du système électron-agrégat .	52
4.2.2	Géométrie asymétrique coplanaire	55
4.3	Géométrie symétrique coplanaire	56
4.3.1	Géométrie EMS	56
4.4	Section efficace triplement différentielle	57

4.4.1	Construction de la fonction d'onde initiale	58
4.4.2	Construction de la fonction d'onde de l'état final	59
4.4.3	Calcul de l'élément de transition	62
4.5	Résultats et discussions	64
4.5.1	Géométrie asymétrique coplanaire	64
4.5.2	Géométrie symétrique coplanaire	76
4.6	Géométrie EMS	82
5	Effets à N-corps sur l'ionisation des agrégats de sodium: Plasmon	
	de volume	93
5.1	Introduction	93
5.2	Section efficace doublement différentielle	94
5.2.1	Méthode analytique	94
5.3	Section efficace simplement différentielle	96
5.4	Résultats et discussions	97
5.4.1	Excitation du plasmon de volume	109
5.5	Sections efficaces simplement différentielles et sections totales.	121
6	Conclusions	125

Chapitre 1

Introduction

Le mot « agrégat », désigne au sens de la physico-chimie, un assemblage d'atomes (Ar_n , Na_n , ...) ou de molécules identiques ($(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{C}_{60})_n$, ...). Le mot agrégat est aussi utilisé dans beaucoup d'autres domaines. Ainsi, en astrophysique, les agrégats stellaires désignent des amas d'étoiles et en informatique, ce mot est employé pour évoquer un ensemble de machines groupées en réseau.

La forte réactivité chimique des agrégats métalliques qui résulte de l'insaturation des liaisons électroniques fait de ces derniers des outils très efficaces pour l'état solide et la chimie industrielle. On pourrait les utiliser pour fabriquer des matériaux nouveaux aux propriétés électroniques (sur mesure). Les matériaux ainsi créés pourraient alors améliorer les performances des films photographiques et des disques magnétiques.

Selon le type de liaison entre les atomes, on peut distinguer quatre types d'agrégats atomiques [1]:

1. **Les agrégats de Van-der-waals:** ils sont constitués d'atomes de gaz rare (Ar_n , Xe_n), faiblement liés (les électrons sont localisés sur les atomes), l'énergie de

liaison étant de l'ordre de 0.1 eV [2, 3]. Leur stabilité est liée à la géométrie c'est-à-dire à la disposition des atomes au sein de l'agrégat.

2. **Les agrégats covalents:** leur liaison est forte et de l'ordre de 1 à 5 eV, comme par exemple la liaison carbone C_{60} , ou bien la liaison carbone dans les petits agrégats carbonés (C_n^+ avec $n \leq 5$) [4]. La stabilité de ces agrégats est liée aussi bien à la géométrie qu'aux électrons (échange d'électrons entre les atomes) [5, 6].

3. **Les agrégats ioniques:** fortement liés (Na^+Cl^-), l'énergie de liaison est de l'ordre de quelques électron-volts [7, 8], leur stabilité est lié à l'interaction coulombienne entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement.

4. **Les agrégats métalliques:** on distingue deux types de métaux.

- Métaux nobles: Au_n , Ag_n , Cu_n , leurs surfaces de Fermi sont relativement compliquées (participation des électrons de coeur), l'énergie de liaison est de l'ordre de quelques eV [9, 10].

- Métaux simples: (Li_n , Na_n , K_n, \dots) leur cohésion est assurée, comme dans le cas des métaux de la matière infinie, par l'interaction électrostatique des électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat entre eux et avec le fond ionique. L'énergie de liaison est de l'ordre de 0.5 eV pour les alcalins [11, 12]. Leur surfaces de Fermi est quasiment sphérique et leur stabilité est essentiellement électronique.

Expérimentalement, on peut produire des agrégats déposés sur des surfaces, des agrégats insérés dans des matrices [13] ou des agrégats libres. Dans le domaine des agrégats libres, on peut créer des faisceaux d'agrégats triés en masse et en charge, avec lesquels on peut étudier des collisions avec différents types de particules.

Les agrégats sont produits par condensation d'une vapeur [1, 14, 12]. La détente

adiabatique de cette vapeur produit un refroidissement brutal et une condensation de la matière.

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement aux agrégats métalliques neutres et chargés, constitués d'atomes alcalins. Pour un atome alcalin, les électrons autres que l'électron de valence, appelés électrons de coeur, remplissent des couches qui ont la structure électronique du gaz rare de taille inférieure. Par exemple, l'atome de sodium, contient 11 électrons. Les 10 électrons de coeurs ont la structure électronique du Néon [Ne] (10 électrons en couches fermées : $1s^2, 2s^2 1p^6$), l'électron de valence appartenant à la couche $3s^1$.

La première évidence expérimentale de la structure électronique en couches dans les agrégats métalliques date de l'expérience de Knight et Coll [15]. En analysant le spectre de masse des agrégats de sodium, ils ont observé que les agrégats Na_N avec $N = 8, 20, 40, 58$ ou 92 atomes sont les plus abondants. Ceci est illustré par la figure 1.1, du point de vue théorique, Ekardt [16] a appliqué, pour la première fois, le modèle de jellium sphérique pour étudier les propriétés électroniques des agrégats métalliques. Ce dernier modèle consiste à remplacer le potentiel dû aux ions par un potentiel crée par une densité de charge positive et constante répartie sur un volume à symétrie sphérique (le rayon de la sphère $R_c = r_s N^{1/3}$, où r_s est le rayon de Wigner-Seitz [17]). En utilisant la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT), Ekardt a utilisé un potentiel de Hartree. La résolution de l'équation de Schrödinger pour un agrégat de N atomes de sodium a montré que les nombres N (8, 20, 40, ..) des électrons correspondants aux agrégats les plus abondants dans le spectre de masse (figure 1.1) remplissent complètement une ou plusieurs couches électroniques et rendent l'agrégat

stable par rapport aux autres. Comme le montre la figure 1.2.

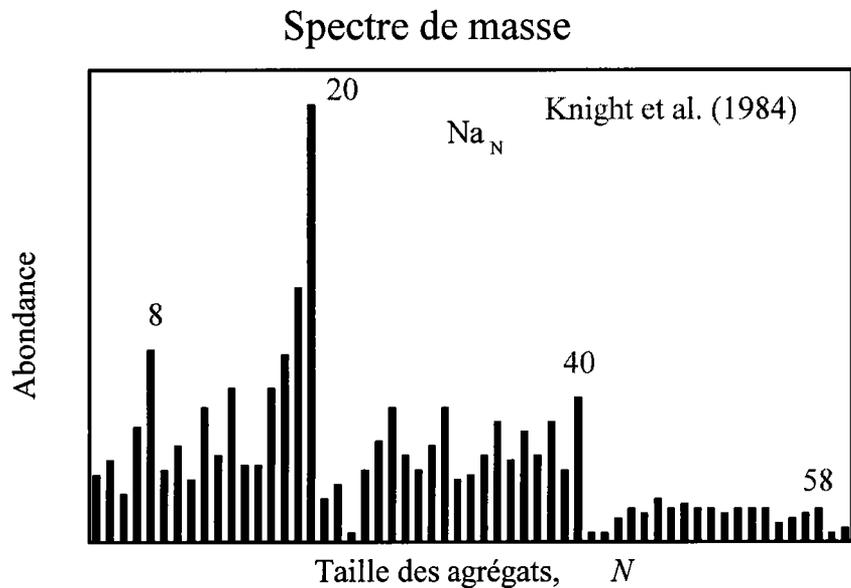


Figure 1.1: Spectre de masse d'agrégats de sodium [15].

Ainsi, les agrégats métalliques simples à couches fermées sont les plus stables aussi bien au niveau expérimental qu'au niveau théorique. Dans le modèle du jellium sphérique, pour ces systèmes le potentiel créé par le fond ionique a une symétrie sphérique, ainsi que celui dû à la distribution électronique (contrairement aux agrégats à couches ouvertes). Cette remarque va nous permettre d'employer les techniques utilisées en physique des collisions électroniques.

La structure électronique ainsi que les propriétés des modes collectifs des agrégats métalliques simples ont donné lieu à de nombreuses études théoriques et expérimentales [18, 19, 20, 21], [22, 23, 24, 25].

La principale difficulté dans la description de la réponse des systèmes à N électrons vient de l'interaction électronique à deux corps. En fait dans ce cas, la résolution de

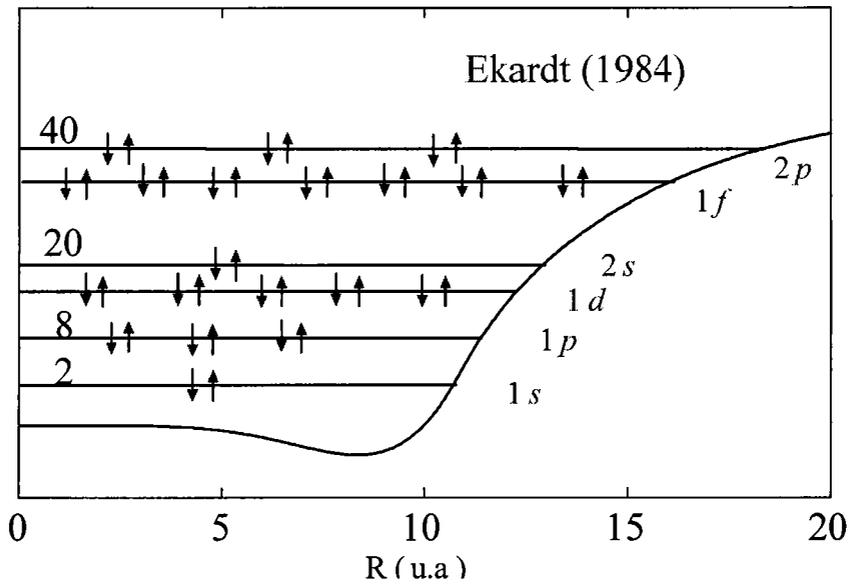


Figure 1.2: Potentiel moyen et niveaux d'énergies de quelques agrégats métalliques simples [16].

l'équation de Schrödinger n'est pas possible. Il devient donc nécessaire de recourir à diverses techniques d'approximations afin de réduire la complexité des équations à N corps. En se basant sur la notion du champ moyen, il existe plusieurs méthodes pour décrire la réponse des agrégats à une perturbation extérieure; Citons par exemple la méthode RPA (approximation des phases aléatoires) basée sur les équations de HF ou la méthode de la densité locale dépendant du temps (TDLDA). C'est cette dernière que nous utiliserons par la suite.

Dans le cadre du modèle du jellium sphérique et de l'approximation de la densité locale, plusieurs travaux ont été menés pour étudier la réponse des agrégats métalliques simples à une excitation.

Le problème de la collision entre une particule lourde et un agrégat métallique a

été traité par plusieurs auteurs [26, 27].

Le problème fondamental de l'ionisation des agrégats par impact d'électrons est encore un processus mal connu de nos jours. Ce problème se heurte principalement à la difficulté de décrire correctement les électrons délocalisés de l'agrégat et le continuum constitué par l'électron éjecté. Les premiers travaux théoriques menés par Pudu [28], O. Massmann [29], Ipatov [30] et Ekardt [31, 32] ont consisté à étudier la réponse de l'agrégat à une collision inélastique par impact d'électron. Ils se sont limité à calculer les sections efficaces d'absorption ou d'excitation.

Il est également bien connu que l'excitation [33] ou l'ionisation [34, 35] d'un agrégat par un photon ne peut exciter que le mode dipolaire. On ne peut alors rien apprendre sur les autres états excités du système. Une voie favorable pour exciter les modes collectifs multipolaires est la collision électron-agrégat.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de l'ionisation d'agrégats métalliques simples par impact d'électron rapide dans différentes méthodes théoriques et dans le cadre du modèle du jellium. Ce travail a pour but d'étudier les effets à N -corps (effets collectifs) sur l'éjection d'un électron de l'agrégat dans le continuum. Ce travail de thèse est organisé comme suit. Dans le premier chapitre, on va décrire l'état fondamental de l'agrégat en présentant le modèle du jellium sphérique ainsi que le potentiel obtenu dans l'approximation de la densité locale (LDA) et utilisé pour calculer les fonctions d'onde des électrons de valence. Nous donnerons ensuite l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA) qui va nous permettre de décrire les effets à N -corps dans l'ionisation de l'agrégat. Nous présenterons les potentiels de quelques agrégats ainsi que leurs fonctions d'ondes calculées dans l'ap-

proximation LDA et nous les comparerons avec ceux calculés en tenant compte de l'auto-interaction (LDA-SIC).

Dans le deuxième chapitre, après quelques rappels concernant la théorie des collisions, et dans le cadre de l'approximation de Born, nous présenterons la méthode du développement des ondes partielles pour étudier les effets de distorsion.

Le but du troisième chapitre est d'étudier le processus d'ionisation de quelques agrégats de sodium par impact d'électron dans un modèle à électrons indépendants. Pour cela nous nous sommes restreints à l'étude des collisions impliquant des électrons incidents rapides. Par conséquent, on peut négliger la déformation (sous l'effet de l'interaction avec l'agrégat) de la fonction d'onde de l'électron projectile. Cette approximation est appelée approximation de Born ou encore approximation de Born des ondes planes (PWBA) par opposition à la variante avec distorsion (DWBA). On s'est placé dans deux géométries différentes, la première est coplanaire et une cinématique d'une part asymétrique, c'est-à-dire que l'électron éjecté est lent comparé aux deux électrons incident et diffusé, et d'autre part symétrique dans laquelle les deux électrons sont détectés en coïncidence sous des angles égaux ($\theta_e = \theta_s = \theta$) de part et d'autre de la direction d'incidence. La deuxième est une géométrie particulière de type "EMS" dans laquelle l'électron incident, diffusé et l'électron éjecté sont rapides. Nous présenterons les sections efficaces triplement différentielles calculées dans le modèle LDA-SIC.

Le but du quatrième chapitre est d'étudier les effets à N -corps sur l'éjection d'un électron de l'agrégat, dans une première partie nous décrirons la méthode analytique nécessaire dans le calcul des sections efficaces doublement différentielles. Une étude

de ces sections en fonction du moment transféré à l'agrégat sera conduite. On va s'intéresser en particulier à la région où ce moment est inférieur à $1 a_0^{-1}$ en vue d'observer le passage du plasmon de surface au plasmon de volume. Par intégration numérique, nous avons calculé des sections simplement différentielles et totales. Nous présenterons les résultats obtenus dans le modèle à électrons indépendants ainsi que dans l'approximation de la densité locale dépendant du temps.

Chapitre 2

Description de l'état fondamental et des états électroniques excités des agrégats métalliques simples

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les bases théoriques nécessaires à la modélisation de la structure électronique des agrégats métalliques simples à couches fermées. Dans la suite toutes les expressions mathématiques seront données en unités atomique ($e = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, m (masse de l'électron) = 1 et $\hbar = 1$).

Nous séparerons les systèmes que nous étudions en deux parties:

- l'ensemble des noyaux atomiques et électrons de coeur, fortement liés au noyau, que nous ne traiterons pas explicitement pour cette raison. Nous assimilerons plutôt en un seul objet chaque noyau et ses électrons de coeur, que nous appellerons dans la suite (ion).
- les électrons restants, que nous appellerons électrons de valence. Dans nos études sur le sodium, il y aura ainsi un électron de valence par atome

de sodium (le sodium a pour valence 1).

Le Hamiltonien total du système peut s'écrire de façon schématique:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el-el} + \hat{H}_{el-ion}, \quad (2.1)$$

- \hat{H}_{el-el} désigne l'interaction entre les électrons de valence.
- \hat{H}_{el-ion} désigne l'interaction électrons de valence-ions: on ne tient compte de celle-ci qu'approximativement dans le cadre du modèle de jellium sphérique.

Les propriétés électroniques d'un système de N particules à température nulle se déduisent de la connaissance de l'énergie totale et de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ de l'état fondamental. Cependant, sans avoir à traiter explicitement tous les électrons présents dans l'agrégat, ce qui serait une tâche trop lourde, on est amené à utiliser diverses techniques d'approximation [36]. Celles dites du "champ moyen" ou des "particules indépendantes" consistent à supposer que les électrons de valence évoluent sous la seule influence d'un potentiel moyen, résultant de celui qu'ils créent collectivement et de celui créé par les ions. Les faits expérimentaux qui justifient cette approximation sont bien connus. Citons notamment le modèle en couches pour expliquer la stabilité des agrégats métalliques d'alcalins dont le nombre d'électrons correspond à la fermeture des couches électroniques (nombres magiques) [16].

Chaque théorie du champ moyen peut être caractérisée par les différentes méthodes permettant de déterminer le potentiel à un corps à partir des interactions entre les électrons . Le Hamiltonien microscopique \hat{H}_{tot} qui gouverne la dynamique des N électrons dans le potentiel V_{jel} créé par les A ions inertes distribués uniformément (modèle du jellium où les coeurs ioniques forment une distribution de charge positive

et uniforme). Ces électrons interagissent entre eux par l'interaction coulombienne à deux corps.

$$\hat{H}_{tot} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{P_i^2}{2} + V_{jel}(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

2.2 Etat électronique fondamental

2.2.1 Modèle du jellium sphérique

La simplification la plus radicale que l'on puisse faire de la structure ionique de l'agrégat consiste à négliger complètement le détail de cette structure et à simplement considérer celle-ci comme un fond uniforme de charge positive. C'est le modèle du jellium sphérique, qui trouve son origine en physique du solide. Dans une première étape, on peut considérer ce jellium comme une sphère uniformément chargée. (c'est l'hypothèse qu'a utilisée W. Eckardt dans son papier séminal [16] où il prédisait les nombres magiques des agrégats de sodium). Dans ce modèle, le seul paramètre est le rayon de l'agrégat, qui est déduit du rayon de Wigner-Seitz du métal.

L'interaction entre l'électron et le fond positif (jellium) constitué de A ions est donnée par,

$$V_{jel}(r) = \begin{cases} -\frac{A}{2R_c} \left[3 - \left(\frac{r}{R_c} \right)^2 \right] & \text{pour } r \leq R_c \\ -\frac{A}{r} & \text{pour } r > R_c \end{cases} \quad (2.3)$$

où R_c est le rayon de l'agrégat donné en fonction du rayon de Wigner-Seitz, r_s (la sphère à un seul électron) [17], par $R_c = A^{1/3} r_s$.

2.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les électrons de valence des agrégats que nous considérons sont délocalisés dans tout le volume de l'agrégat et doivent être traités quantiquement. Ces électrons sont des

fermions et interagissent entre eux par l'interaction coulombienne. On retrouve ici le problème de base de la chimie quantique, pour lequel il existe un grand nombre d'approches. Généralement, on doit choisir un traitement qui prend en compte la corrélation électronique, cette dernière jouant un rôle important dans les systèmes métalliques. Une manière plus simple d'aborder les corrélations électroniques est donnée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. Cette dernière restant inconnue, on doit recourir à diverses approximations, en particulier des approximations locales (LDA) dont nous allons parler.

2.2.3 Approximation de la densité locale

L'énergie totale de l'état fondamental du système électronique est donnée par la somme suivante

$$E[\rho] = T[\rho] + \int dr \rho(r) V_{jel}(r) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.4)$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique. Le deuxième terme représente l'interaction des électrons avec le potentiel $V_{jel}(r)$ créé par les ions, et

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr', \quad (2.5)$$

est l'énergie de Hartree qui représente l'interaction coulombienne entre les électrons. L'énergie $E_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation qui n'est pas connu

exactement pour tout système fini de fermions en interaction. Dans l'approximation de la densité locale (LDA), l'énergie d'échange-corrélation du système électronique est construite en supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron en un point r du système inhomogène, $\varepsilon_{xc}(r)$, est égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron du gaz infini d'électrons ayant la même densité locale au point r . Alors, la LDA suppose que la fonctionnelle d'énergie d'échange est connue exactement et elle est donnée par

$$E_x[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x(r)dr, \quad (2.6)$$

où

$$\varepsilon_x(r) = c_x\rho^{1/3}(r), \quad (2.7)$$

avec $c_x = (-3/4).(3/\pi)^{1/3}$. Pour l'énergie de corrélation, on utilise la formule de Gunnarsson-Lundqvist [36] dans laquelle l'énergie de corrélation est donnée par

$$E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_c(r)dr, \quad (2.8)$$

avec

$$\varepsilon_c(r) = c \left((1 + x^3) \log \left[1 + \frac{1}{x} \right] + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right), \quad (2.9)$$

et $c = -0.0333$, $x = r_s(r)/11.4$, et $r_s(r) = [3/4\pi\rho(r)]^{1/3}$.

L'énergie d'échange-corrélation est donnée par la somme de l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.10)$$

2.2.4 Equations de Kohn-Sham

Soit un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur. Dans le cadre de la DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues. On peut montrer que la fonction d'onde multiélectronique de l'état fondamental d'un système fictif sans interaction soumis au potentiel extérieur de Kohn-Sham (V_{eff}) peut s'exprimer simplement comme un produit antisymétrisé de fonctions d'ondes monoélectroniques Ψ_i obéissant à l'ensemble des équations de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.11)$$

La densité ρ , qui est la même que dans le cas avec interaction, et vaut [37]

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 = \sum_{i=1}^N \rho_i(r), \quad (2.12)$$

et $V_{eff}(r)$ est donné par

$$V_{eff}(r) = V_{jel}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r), \quad (2.13)$$

où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree, obtenu à partir de la densité et donné par

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr'. \quad (2.14)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, fonctionnelle énergie d'échange-corrélation [38],

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.15)$$

En utilisant l'expression (2.10) pour $E_{xc}[\rho]$, le potentiel V_{xc} a pour expression

$$V_{xc}(r) = - \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} - 0.0333 \log \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right) \quad (2.16)$$

Ces équations à un corps sont appelées équations de Kohn-Sham. Elle sont couplées et non-linéaires car le potentiel $V_{eff}(r)$ dépend de la densité. Notons que les équations obtenues sont de la forme que celles de Hartree. En effet, il n'y a pas d'opérateur non-local de type Fock qui intervienne. Ceci simplifie grandement les calculs.

Le comportement asymptotique du potentiel LDA est déterminé uniquement par le potentiel d'échange et de corrélation. Comme on peut facilement le vérifier, ce dernier potentiel a le même comportement asymptotique que la racine cubique de la densité électronique qui décroît exponentiellement. Ainsi, le potentiel LDA n'a pas le bon comportement asymptotique coulombien en $-(A - N + 1)/r$.

2.2.5 Correction de l'auto-interaction (SIC)

Cette correction tient compte du fait que chaque électron ne doit pas interagir avec lui-même via le potentiel coulombien. Cette méthode a été appliquée pour la première fois aux agrégats métalliques par Stampfli et Benemann [39]. Le succès de cette approche dans la description des propriétés de l'état fondamental d'un système de N électrons [40], a aussi poussé Pacheco et Ekardt [41] à étudier son influence sur les états excités des agrégats métalliques. La source majeure d'imprécision dans les calculs de la densité locale est probablement l'annulation incomplète des contributions de l'auto-interaction contenues dans le terme électrostatique et le terme d'échange-corrélation. Dans ce modèle, les potentiels à une particule deviennent

$$V_{eff}^a(r) = V_{jel}(r) + \int \frac{[\rho(r') - \rho_a(r')]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)] - V_{xc}[\rho_a(r)]. \quad (2.17)$$

Comme on peut le remarquer, ces potentiels ont le bon comportement asymptotique

tique coulombien.

2.2.6 Résultats concernant les agrégats de sodium à couches fermées

Dans le but de tester la validité de la LDA, nous présentons des résultats concernant l'état fondamental de quelques agrégats de sodium à couches fermées, neutres et chargés et de tailles comprises entre 8 et 198. On désignera par LDA-SIC l'approximation où l'on tient compte de la correction de l'auto-interaction dans la LDA.

Energies des états occupés et potentiel d'ionisation.

Dans les deux tableaux ci-dessous sont présentées les énergies d'ionisation et les vitesses des états occupés de l'agrégat chargé Na_{21}^+ , et l'agrégat neutre Na_{20} , calculées dans les deux approximations LDA et LDA-SIC. Rappelons que ces deux agrégats ont le même nombre d'électrons de valence. Les valeurs négatives LDA sont toujours inférieures aux valeurs négatives LDA-SIC.

Pour le système Na_{20} la valeur négative de l'énergie d'ionisation du dernier état occupé $2s$ calculée dans l'approximation LDA-SIC est plus proche de la valeur expérimentale du potentiel d'ionisation de ce système qui est égale à (0.138 u.a.) [42], donc LDA-SIC fournit une bonne estimation pour le potentiel d'ionisation.

Pour les deux systèmes Na_{20} et Na_{21}^+ , la vitesse de l'électron de la couche $2s$ est supérieure à celles des électrons des autres couches. Contrairement aux atomes, les électrons qui se trouvent dans les couches externes sont les plus rapides.

nl (Na ₂₀)	1s	1p	1d	2s
LDA-SIC	-0.233	-0.199	-0.159	-0.141
LDA	-0.188	-0.161	-0.126	-0.103
$\langle v \rangle$	0.221	0.303	0.371	0.411

et

nl (Na ₂₁ ⁺)	1s	1p	1d	2s
LDA-SIC	-0.316	-0.283	-0.243	-0.225
LDA	-0.272	-0.246	-0.211	-0.186
$\langle v \rangle$	0.224	0.312	0.381	0.421

Dans le tableau.3, on montre les énergies d'ionisation de tous les états occupés de l'agrégat Na₉₂. Pour tous ces états l'approximation LDA-SIC donne des valeurs d'énergies plus importantes que l'approximation LDA.

nl	1s	1p	1d	2s	1f	2p	1g	2d	3s	1h
LDA-SIC	-0.23	-0.21	-0.20	-0.19	-0.18	-0.17	-0.15	-0.14	-0.13	-0.13
LDA	-0.20	-0.19	-0.18	-0.17	-0.16	-0.14	-0.14	-0.12	-0.11	-0.11

Potentiels effectifs et fonctions d'onde de l'état fondamental

Sur la partie supérieure de la figure 2.1, nous avons tracé la fonction d'onde des quatre orbitales de l'agrégat de sodium Na₂₀, la notation des couches électroniques nl ($1s$, $1p$, $1d$ et $2s...$) dans la physique des agrégats est différente à celle de la physique atomique, n désigne le nombre de noeuds de l'agrégat. Comme le montre la figure 2.1, la fonction d'onde de la couche $2s$ s'annule pour $r = 7 u.a.$

Comme on peut le constater sur la partie inférieure de la figure 2.1, si on tient compte de la correction de l'auto-interaction dans la LDA, le potentiel dépend de l'état. Avec en plus le bon comportement asymptotique en $(-1/r)$.

Le potentiel de l'état $2s$ a une singularité au niveau de $r = 7 \text{ u.a}$ qui correspond au noeud de la fonction d'onde $2s$.

Comme on peut le remarquer, sur la figure 2.2, l'introduction de l'auto-interaction n'a qu'un faible effet sur la densité électronique.

Dans la figure 2.3, on montre le potentiel de l'état occupé ($1s$) pour $N = 8, 20, 92$ et 198 , calculé dans les deux approximations LDA et LDA-SIC, la flèche indique le rayon de l'agrégat Na_{198} , les potentiels calculés avec LDA-SIC ont des valeurs supérieures au potentiel LDA; de plus, quand N augmente le potentiel se rapproche d'un fond de bouteille. C'est-à-dire, il est constant entre 0 et R_c (R_c est le rayon de chaque agrégat) et ensuite il augmente pour retourner à zéro.

Dans la figure 2.4, nous présentons le potentiel et la fonction d'onde de l'état $1s$ des trois systèmes Na_{58} , Na_{57}^- et Na_{59}^+ , ces systèmes ont le même nombre d'électrons, ils appartiennent à la même séquence isoélectronique et leurs énergies d'ionisation (de l'état $1s$) sont différentes. Sur la partie supérieure de la figure 2.4, Le potentiel effectif Na_{59}^+ est décalé d'un facteur de $(-1/R_c)$ (avec R_c le rayon de Na_{59}^+) par rapport à celui de Na_{58} , ce facteur est constant jusqu'à la valeur $r = R_c$. Aussi le potentiel de Na_{58} est décalé d'un facteur $(-1/R_c)$ (avec R_c le rayon de Na_{58}) par rapport à celui de Na_{57}^- , ce qui peut expliquer le fait que les fonctions d'onde LDA-SIC des trois agrégats sont identiques (la partie inférieure de la figure 2.4).

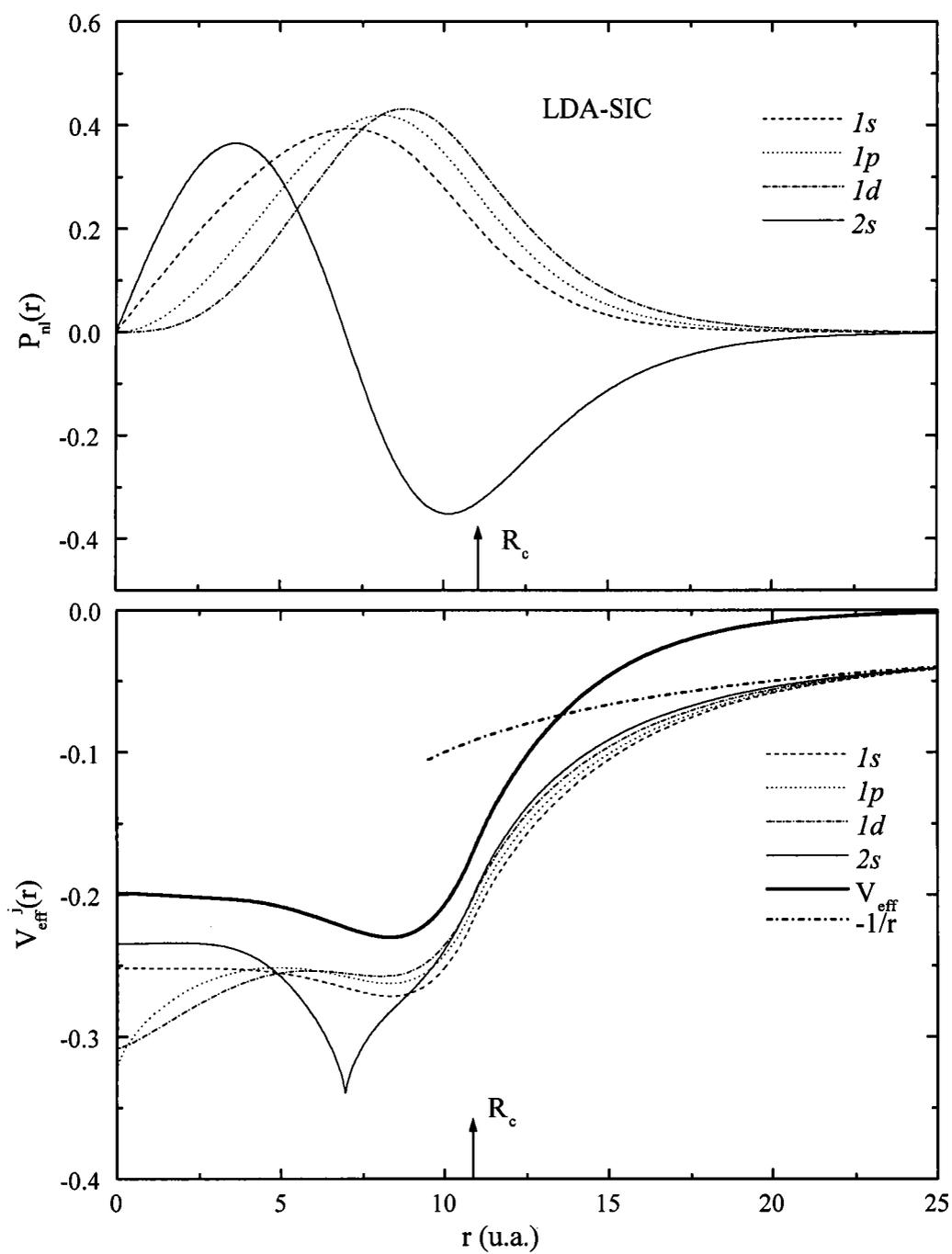


Figure 2.1: Potentiels effectifs et fonctions d'onde des états occupés $1s$, $1p$, $1d$ et $2s$ de Na_{20} , calculés dans LDA-SIC.

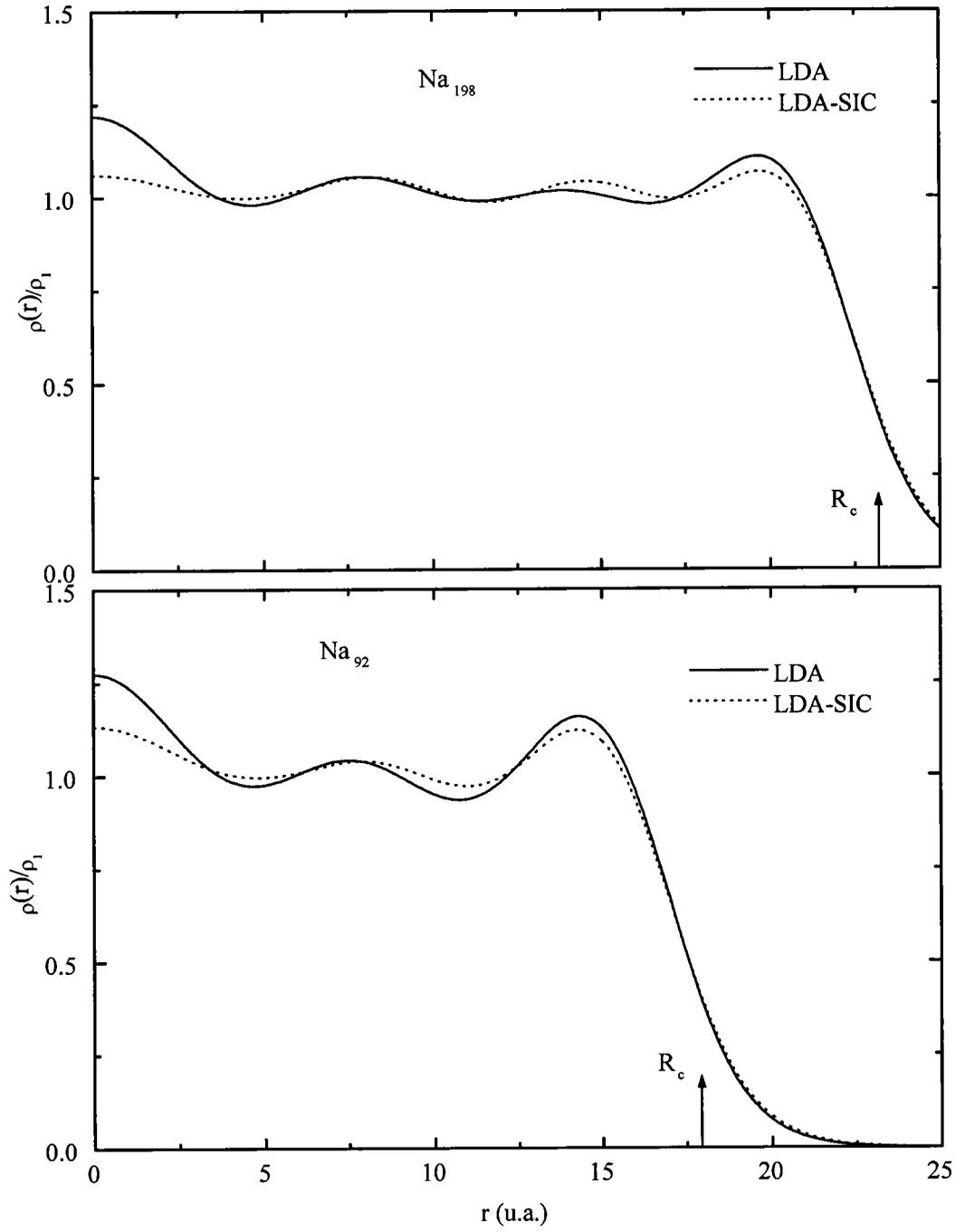


Figure 2.2: Densité électronique de l'état fondamental de Na_{92} et Na_{198} . On a $\rho_1 = 3/4\pi r_s^3$ et $r_s = 4.0 a_0$.

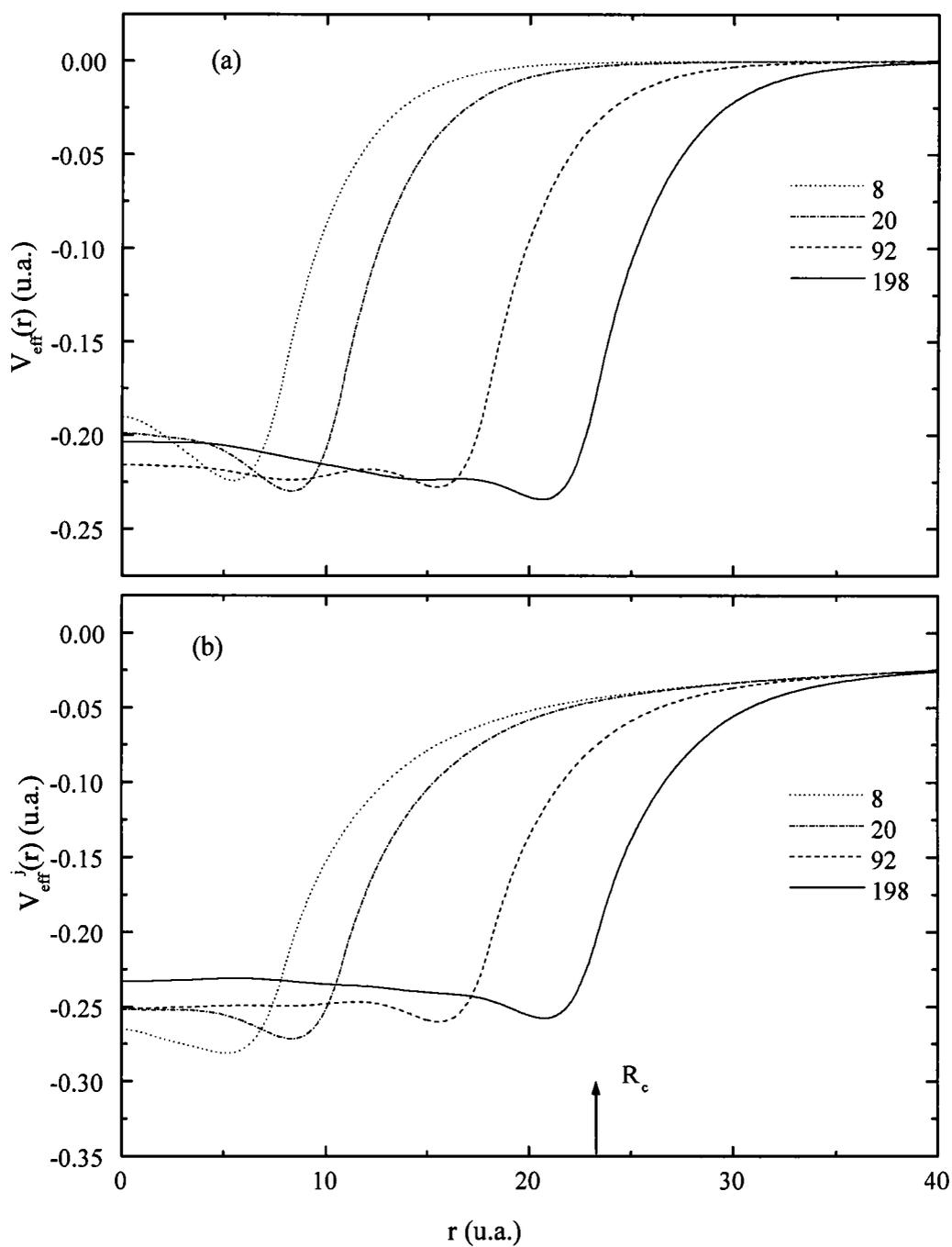


Figure 2.3: Potentiel effectif du dernier état occupé pour différentes valeurs de N , calculé dans LDA (a) et LDA-SIC (b). La flèche indique la position de la surface de l'agrégat.

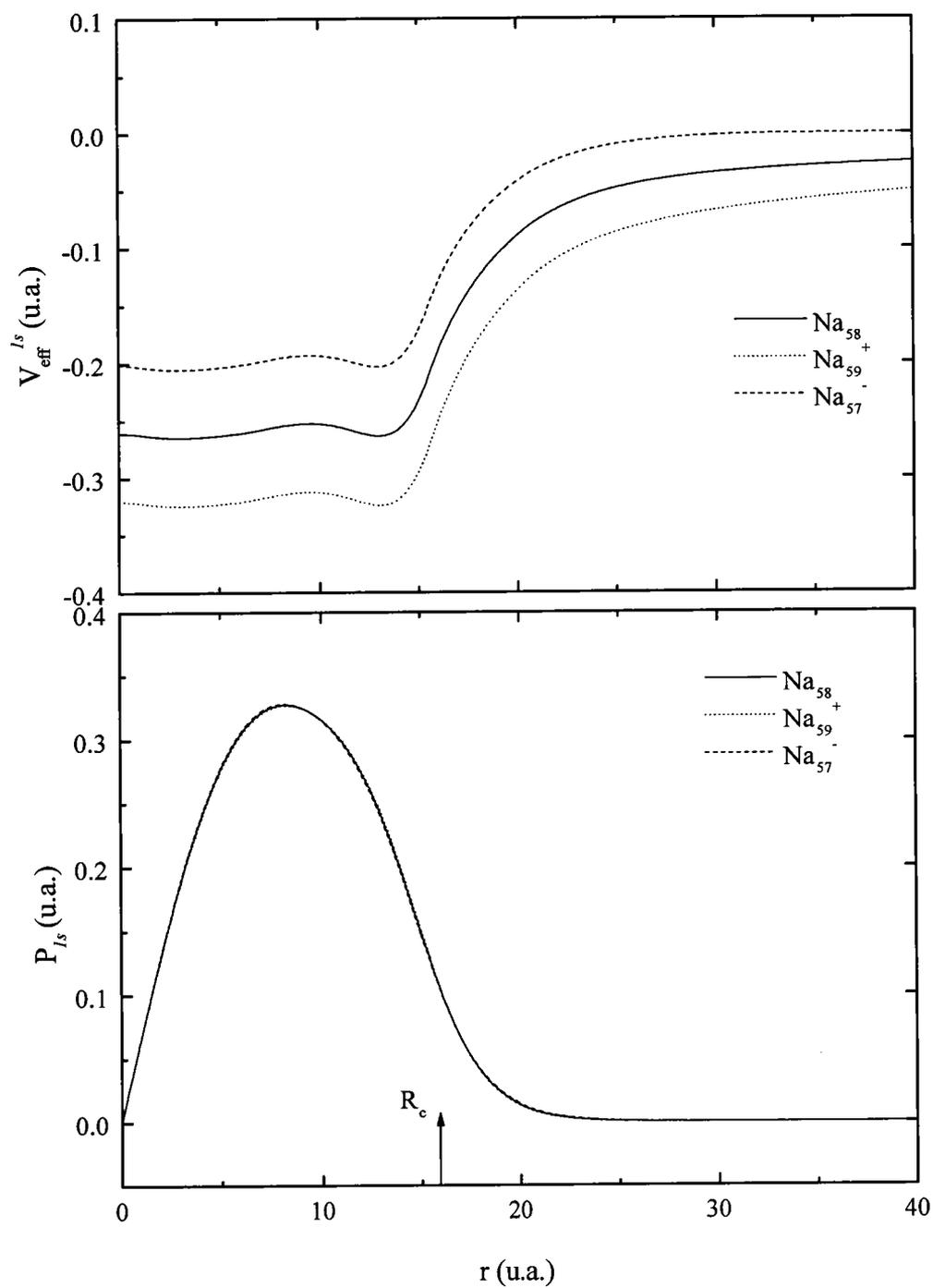


Figure 2.4: Potentiel et fonction d'onde de Na_{58} , Na_{57}^- et Na_{59}^+ , calculés dans l'approximation LDA-SIC.

2.3 Description des états électroniques excités

2.3.1 Théorie de la densité locale dépendant du temps

Dans les paragraphes précédents, nous avons rappelé les principaux points de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. Or, dans cette thèse, nous nous attachons à étudier la réponse des électrons de valence d'agrégats à des perturbations extérieures (électron incident). Il faut donc utiliser une extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité aux phénomènes dépendant du temps (TDLDA) [43].

Cette approximation a été appliquée, pour la première fois, aux agrégats métalliques par Ekaradt en 1984 [44]. Ensuite cette même théorie basée sur la fonction de Green a été utilisée par d'autres auteurs et il s'est avéré que la TDLDA donne une bonne description des états collectifs dans les petits agrégats métalliques [45], [46].

Lors de l'interaction avec l'électron projectile, la fonction d'onde et la densité électronique du système se trouvent déformées. En fait, la perturbation due au champ externe induit des transitions électroniques des états occupés vers des états inoccupés. Si le champ externe $V_{ext}(r, \omega)$ est faible, d'après la théorie de la réponse linéaire, la variation de la densité électronique de charge dépend linéairement de la perturbation externe appliquée

$$\delta\rho(r; \omega) = \int dr' \chi(r, r'; \omega) V_{ext}(r'; \omega) \quad (2.18)$$

Dans la TDLDA, la susceptibilité $\chi(r, r'; \omega)$ est construite en fonction de réponse libre. Cette dernière s'exprime en fonction des fonctions de Green $G(r, r', \omega)$

$$\chi^0(r, r'; \omega) = \sum_{i, occ} \Psi_i^*(\vec{r}) \left[G(r, r'; \varepsilon_i + \omega) + G(r, r'; \varepsilon_i - \omega) \right] \Psi_i(\vec{r}'), \quad (2.19)$$

la fonction de Green G [47] satisfait l'équation différentielle suivante

$$\left[-\frac{\Delta^2}{2} + V_{eff}(r) - \omega \right] G(r, r'; \omega) = -\delta(r - r'), \quad (2.20)$$

la densité électronique de charge induite devient la solution de l'équation suivante

$$\delta\rho(r; \omega) = \int dr' \chi^0(r, r'; \omega) \left[V_{ext}(r'; \omega) + \int dr'' \frac{\partial V_{eff}}{\partial \rho} \delta\rho(r''; \omega) \right], \quad (2.21)$$

on pose,

$$V_{ind}(r; \omega) = \int dr' \frac{\partial V_{eff}}{\partial \rho} \delta\rho(r'; \omega), \quad (2.22)$$

on peut donc écrire la variation de la densité en fonction du champ autocohérent V^{SCF} donné par la somme du potentiel externe et du potentiel induit

$$\delta\rho(r; \omega) = \int dr' \chi^0(r, r'; \omega) V^{SCF}(r'; \omega), \quad (2.23)$$

$$V^{SCF}(\vec{r}; \omega) = V_{ext}(\vec{r}; \omega) + V_{ind}(\vec{r}; \omega). \quad (2.24)$$

La densité induite peut alors être considérée comme la réponse des électrons au champ autocohérent V^{SCF} qui contient tous les effets à N -corps. Dans l'approximation de la densité locale dépendant du temps et en utilisant l'équation (2.18), la susceptibilité dynamique χ est déterminée par l'équation intégrale suivante

$$\chi(r, r'; \omega) = \chi^0(r, r'; \omega) + \int dr'' \chi^0(r, r'; \omega) \frac{\partial V_{eff}}{\partial \rho} \chi(r, r''; \omega), \quad (2.25)$$

la fonction χ représente donc la susceptibilité TDLDA qui est la base de la méthode de la fonction de réponse. En plus, étant une propriété dynamique du système, la susceptibilité χ ne dépend pas du champ extérieur $V_{ext}(r, r'; \omega)$. Son calcul permet de déterminer les énergies des états excités du système ainsi que les probabilités de

transition entre l'état fondamental et les états excités causées, au premier ordre, par le champ extérieur.

Notre étude se limitant aux agrégats à couches fermées, le problème se réduit à l'étude des systèmes sphériques. Il est alors commode de faire un développement multipolaire. La susceptibilité libre (sans interaction) s'écrit

$$\chi^0(r, r'; \omega) = \sum_{LM} \frac{\chi_L^0(r, r'; \omega)}{(rr')^2} Y_{LM}(\hat{r}) Y_{LM}^*(\hat{r}'), \quad (2.26)$$

où les Y_{LM} sont les harmoniques sphériques et les $\chi_L^0(r, r'; \omega)$ sont les fonctions de réponses multipolaires. De la même manière, on définit l'interaction multipolaire $V_L(r, r')$ et la fonction de Green $G_L(r, r'; \omega)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{eff}(r)}{\partial \rho(r')} &= \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial V_{xc}(r)}{\partial \rho(r')} \delta(r - r') \\ &= \sum_{LM} V_L(r, r') Y_{LM}(\hat{r}) Y_{LM}^*(\hat{r}') \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$G(r, r'; \omega) = \sum_{LM} \frac{G_L(r, r'; \omega)}{rr'} Y_{LM}(\hat{r}) Y_{LM}^*(\hat{r}') \quad (2.28)$$

Dans le cas de l'approximation de la densité locale et en prenant la fonctionnelle de Gunnarson et Lundqvist [48], l'interaction résiduelle $V_L(r, r')$ est donnée par

$$V_L(r, r') = \frac{4\pi}{(2L+1)} \frac{r_\zeta^L}{r_\zeta^{L+1}} - \left[\left(\frac{1}{12\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s(r)} + \frac{0.12654}{11.4 + r_s(r)} \right] \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{\rho(r) r^2} \quad (2.29)$$

où $r_\zeta = \min(r, r')$, $r_\gamma = \max(r, r')$ et $r_s(r) = (3/4\pi\rho(r))^{1/3}$ est le rayon local de Wigner-Seitz. Comme on est en symétrie sphérique, les fonctions d'onde à une particule peuvent s'écrire comme

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{nl}(\hat{r}), \quad (2.30)$$

la fonction de réponse multipolaire prend la forme suivante

$$\chi_L^0(r, r', \omega) = 2 \sum_{n,l,L'} P_{nl}^*(r) P_{nl}(r') \frac{(2l+1)(2L'+1)}{4\pi} \times \begin{pmatrix} l & L' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left[G_{L'}(r, r'; \varepsilon_{nl} + \omega) + G_{L'}(r, r'; \varepsilon_{nl} - \omega) \right], \quad (2.31)$$

les règles de sélection de Clebsh-Gordan imposent $|L - l| \leq L' \leq (L + l)$. Ainsi, au lieu d'effectuer la sommation sur tous les états inoccupés, on se limite aux états qui ont un moment angulaire L' vérifiant l'inégalité précédente.

La résolution des équations de la TDLDA demande une résolution préalable des équations de Kohn-Sham. Les fonctions d'ondes radiales $P_{nl}(r)$ ainsi obtenues permettent le calcul de la susceptibilité libre χ^0 à partir de la formule (2.31). Ce calcul nécessite la connaissance des fonctions de Green, donnée par l'équation (2.28). La susceptibilité TDLDA est calculée grâce à l'équation (2.25), transformée en équation matricielle sur un espace X discret [49], [46]. Donc, au lieu de résoudre l'équation de Dyson (2.25) pour chaque ω , on calcule la susceptibilité χ à partir de l'équation matricielle.

$$\chi = \chi^0 \left(1 - \frac{\partial V_{eff}}{\partial \rho} \chi^0 \right)^{-1}. \quad (2.32)$$

2.3.2 Résultats et discussions concernant les agrégats de sodium à couches fermées

La partie réelle et la partie imaginaire du potentiel V^{SCF} sont présentées sur la figure 2.5, pour les trois agrégats Na_{58} , Na_{57}^- et Na_{59}^+ .

Sur la figure 2.6, nous présentons les densités de transition statiques multipolaires $\delta\rho$ pour Na_{92} et pour une énergie de 6.3 eV. A l'inverse des autres multipoles, la

contribution de volume dans la densité de transition monopolaire ($L=0$) est importante. Dans la partie externe du jellium, la TDLDA-SIC et la TDLDA conduisent aux mêmes densités de transition. Comme pour les densités électroniques (voir figure 2.2).

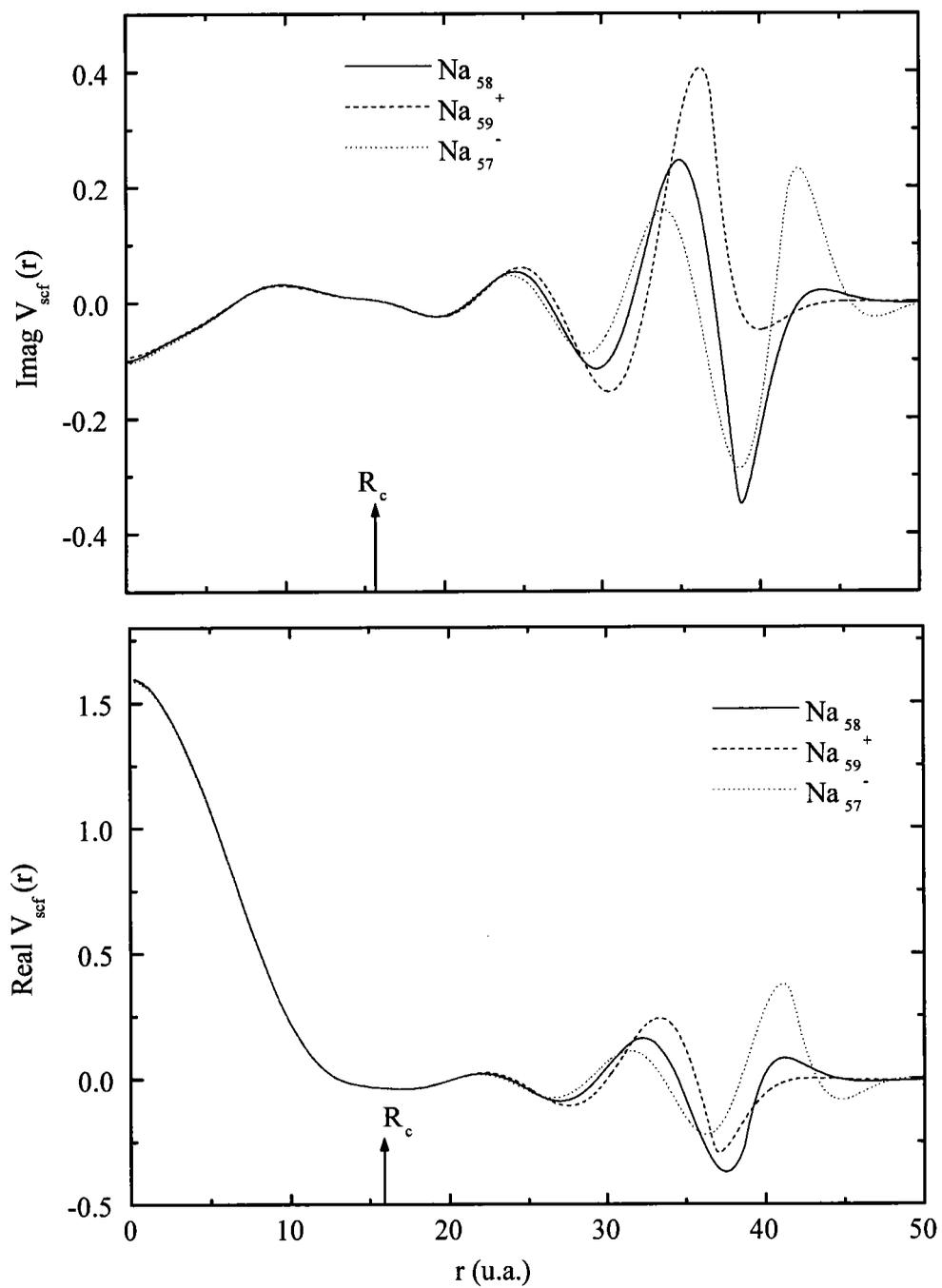


Figure 2.5: Potentiels d'écrantage de Na_{58}^+ , Na_{57}^- et Na_{59}^- pour $q=0.3$, $L=0$ et $\Delta E = 8$ eV.

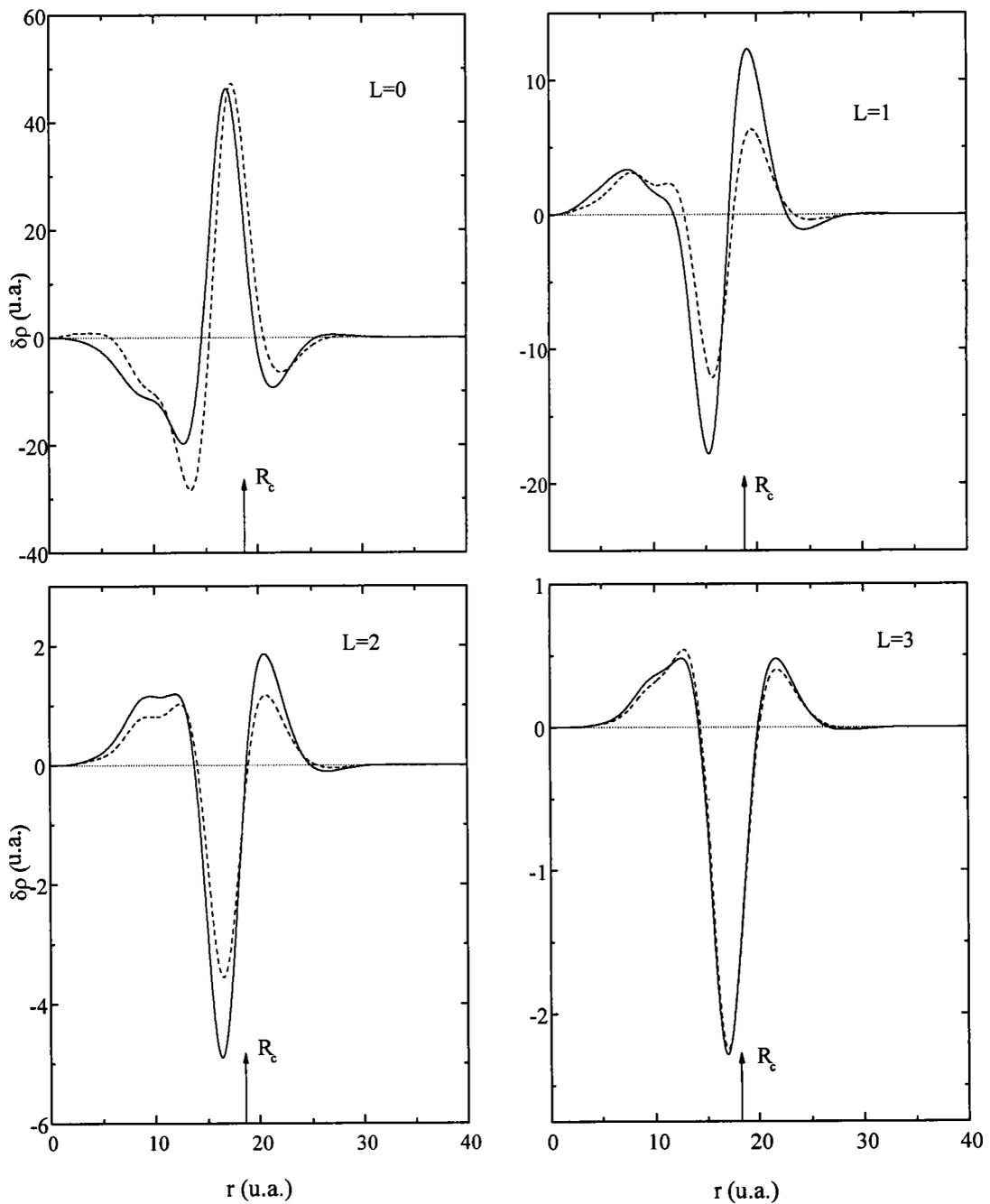


Figure 2.6: Densités multipolaires de transition pour Na_{92} calculées dans TDLDA et TDLDA-SIC.

Chapitre 3

Généralités sur les éléments de la théorie des collisions appliquée aux agrégats métalliques

3.1 Introduction

Cette partie constitue un rappel des notions élémentaires de la théorie des collisions électroniques appliquée au processus étudié dans cette thèse c'est-à-dire l'ionisation simple d'agrégats métalliques simples par impact électronique. Dans ce chapitre, nous présentons le modèle théorique qui décrit le processus collisionnel, c'est-à-dire l'approximation de Born, nous présentons des rappels de la section efficace multipliement différentielle de la simple ionisation ($e, 2e$) et la méthode de développement en ondes partielles pour étudier les effets de distorsion.

3.1.1 Approximation de Born

L'ionisation d'agrégats métalliques par impact d'électrons rapides peut être traitée à l'aide de l'approximation de Born, de la même façon que l'ionisation des atomes ou des molécules par impact électronique. L'emploi de l'approximation de Born n'est

justifiée que si la vitesse de l'électron projectile est grande comparée aux vitesses des électrons de valence délocalisés [50] ($v_i \gg v_e$). Des valeurs typiques de ces vitesses sont présentées dans le Tableau 1 du Chapitre 2.

Dans le modèle du jellium sphérique, la densité électronique d'un agrégat à couches fermée ayant une symétrie sphérique (voir Chapitre 2). Notre système collisionnel sera similaire à un système atomique et il sera constitué d'un électron projectile et un agrégat d'atome. L'état fondamental de ce système (agrégat d'alcalin) est déterminée dans le modèle du jellium sphérique et l'approximation de la densité locale.

Le calcul des sections efficaces différentielles de diffusion peut s'effectuer à partir de la définition de l'opérateur de transition T , la difficulté en général dans le calcul de cet élément de matrice vient du fait que la répulsion électrostatique empêche de trouver une solution exacte. Ceci nécessite l'utilisation d'approximations. L'approximation de Born fournit une approche basée sur la théorie des perturbations, permettant de résoudre par itération les problèmes de diffusion. La formulation de Born conduit à un développement de T [51, 52].

$$T = V + VGV + VGVGV + \dots, \quad (3.1)$$

où V est le potentiel d'interaction entre les deux sous-systèmes (électron incident et la cible), qui pourra être considéré comme une perturbation à haute énergie incidente et G l'opérateur de Green.

Dans l'approximation de Born, l'électron incident et l'agrégat cible sont traités comme deux sous-systèmes indépendant aussi bien avant qu'après l'interaction. Cette

séparation est bien justifiée à haute énergie parce que l'interaction entre l'électron incident et l'agrégat cible peut être considérée comme étant soudaine. Cette approximation n'est valable que pour des électrons incidents suffisamment rapides par rapport à la vitesse des électrons de la cible [50].

La première approximation de Born consiste à ne retenir que le premier terme du développement (3.1), c'est-à-dire:

$$T = V = \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} + V_{e-jel}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

où \vec{r} et \vec{r}_j représentent respectivement, les vecteurs position de l'électron incident et des électrons de valence.

3.1.2 Sections efficaces multiplement différentielles

Considérons un flux F de particules incidentes, de même énergie et homogène qui rentre en collision avec une cible gazeuse composée de N_t particules identiques. On considère que la pression du gaz est suffisamment faible pour avoir un seul choc par particule. La section efficace totale est définie par [53]:

$$\sigma = \frac{N_s}{F} \frac{1}{N_t}, \quad (3.3)$$

où N_s est le nombre de particules diffusées par unité de temps.

La section efficace totale est aussi reliée à la probabilité de transition par unité de temps, par la relation [51], [54]:

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{P_{if}}{F}, \quad (3.4)$$

où P_{if} désigne la probabilité de transition de l'état initial i vers l'état final f ; P_{if} est la probabilité de transition par unité de temps qui peut être exprimée d'après la règle

de Fermi, en fonction de la densité d'états finaux comme [55, 56]:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{if}|^2 \rho(E) \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f), \quad (3.5)$$

où E_i est l'énergie de l'électron incident, E_f l'énergie de l'électron diffusée, \vec{k}_i est l'impulsion de la particule incidente, \vec{k}_f est l'impulsion de la particule diffusée, avec:

$$E_i = \frac{k_i^2}{2} + \varepsilon_i \text{ et } E_f = E_s + E_e$$

ε_i est l'énergie totale de la cible dans l'état initial, $\frac{k_i^2}{2}$ l'énergie cinétique de l'électron incident, E_s est l'énergie de l'électron diffusé et E_e est l'énergie de l'électron éjecté.

En supposant que le faisceau de particules incidentes est parallèle à l'axe z du référentiel lié au laboratoire, nous pouvons définir le flux incident de la manière suivante

$$F = \frac{k_i}{(2\pi)^3}, \quad (3.6)$$

où k_i est l'impulsion associé au paquet d'onde lié au faisceau incident dans la voie d'entrée. Cette définition est liée au choix de la normalisation utilisée pour les ondes planes ($\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$).

Dans le processus (e,2e), l'expression de la densité d'états finaux est donnée par:

$$\rho(E) = d^3\vec{k}_e \times d^3\vec{k}_s, \quad (3.7)$$

sachant que $E = \frac{k^2}{2}$ ($dE = kdk$), et compte tenu de $d^3\vec{k}_s = k_s^2 dk_s d\Omega_s$ et $d^3\vec{k}_e = k_e^2 dk_e d\Omega_e$, la section efficace triplement différentielle est donnée par substitution de (3.5), (3.6) et (3.7) dans l'équation (3.4),

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} = \frac{(2\pi)^4 k_e k_s}{k_i} |\langle \Psi_f | V | \Psi_s \rangle|^2 \quad (3.8)$$

L'intégration de la section efficace triplement différentielle sur l'angle solide de l'électron éjecté [57] permet d'obtenir la section efficace doublement différentielle correspondant aux processus (e,2e) de l'agrégat.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} = \int \frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} d\Omega_e. \quad (3.9)$$

En intégrant cette dernière sur l'angle solide de diffusion, on se limite à l'intégration sur θ_s et on multiplie le résultat de l'intégrale par 2π . Cela permet d'obtenir une section efficace simplement différentielle.

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} d\Omega_s. \quad (3.10)$$

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = 2\pi \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} d\theta_s. \quad (3.11)$$

La section efficace totale est obtenue en intégrant sur l'énergie de l'éjecté

$$\sigma = \int_0^{E_{\max}} \frac{d\sigma}{dE_e} dE_e. \quad (3.12)$$

$E_{\max} = E_i - I_p$ représente l'énergie maximale que l'électron éjecté peut prendre.

I_p est l'énergie de l'ionisation de l'état lié nl de l'agrégat.

3.2 Décomposition en ondes partielles

Dans cette section, nous allons étudier l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel $V(r)$. Dans le cas où le potentiel $V(r)$ est purement coulombien, le problème peut être traité analytiquement. En revanche, si une interaction dite à courte portée s'ajoute au potentiel coulombien ou bien si on utilise un potentiel modèle, la méthode des ondes partielles est un outil très efficace pour obtenir les fonctions du continuum électronique [58].

L'équation de Schrödinger indépendante du temps dans un système de coordonnées sphériques s'écrit sous la forme:

$$\left\{ \left[\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{L^2}{2r^2} \right] + E - V(r) \right\} \psi(\vec{k}, \vec{r}) = 0. \quad (3.13)$$

Dans le cas d'un potentiel central ($V(\vec{r}) = V(r)$), les ondes partielles $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ sont de la forme [59] :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \psi_{l,m}(\vec{k}, \vec{r}),$$

avec:

$$\psi_{lm}(\vec{k}, \vec{r}) = (-1)^m \frac{1}{r} R_l(k, r) Y_{lm}(\hat{k}) Y_{l-m}(\hat{r}), \quad (3.14)$$

où $R_l(k, r)$ est la solution de l'équation radiale:

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + E - V(r) \right] R_l(k, r) = 0, \quad (3.15)$$

satisfaisant la condition à l'origine:

$$R_l(0) = 0. \quad (3.16)$$

Dans le traitement théorique des phénomènes de collisions (ionisation d'agrégat métallique qui fait l'objet de ce travail), par la méthode des ondes partielles on rencontre le problème de l'intégration de l'équation de Schrödinger avec un potentiel purement coulombien et le cas où le potentiel est modifié par un potentiel de rayon limité.

3.2.1 Cas d'un potentiel purement coulombien

L'équation de Schrödinger lors d'une collision entre un électron et un noyau de charge Z sera donnée par l'équation:

$$\left[\frac{1}{2r^2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + E - \frac{Z}{r} \right] \psi(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (3.17)$$

Le développement en ondes partielles de la solution de l'équation (3.17) s'écrit comme:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{F_l(k, r)}{r} P_l(\cos \theta) \quad (3.18)$$

l'argument des polynômes de Legendre est écrit ici sous la forme $\cos \theta = \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{kr}$. Nous pouvons faire intervenir les angles caractérisant les directions des vecteurs dans un repère donné à l'aide du théorème d'addition des harmoniques sphériques [62] en effet:

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} (-1)^m Y_{l-m}(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3.19)$$

L'équation que vérifie $F_l(k, r)$ est obtenue en portant (3.19) dans (3.18), ainsi on aboutit à:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - \frac{2\eta k}{r} \right] F_l(k, r) = 0 \quad (3.20)$$

où $\eta = -\frac{Z}{k}$ est le paramètre de Sommerfeld.

Si on pose:

$$F_l(k, r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (kr)^{(l+1)} f_l(k, r) \quad (3.21)$$

et $\rho = kr$, nous définissons la fonction f_l qui vérifie l'équation de Kummer-Laplace [60]:

$$\rho \frac{d^2 f_l}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{df_l}{d\rho} - (l+1+i\eta) f_l = 0 \quad (3.22)$$

En choisissant $\alpha = -2ik$, la solution de l'équation (3.22) régulière à l'origine ($r = 0$) est donnée par:

$$f_l = C_{11} F_l(l+1+i\eta; 2l+2; -2ikr) \quad (3.23)$$

et la fonction coulombienne sphérique régulière à l'origine est obtenue en substituant

(3.23) dans (3.21) ce qui donne:

$$F_l(k, r) = C_1 e^{i\pi r} (kr)^{l+1} F_l(l+1+i\eta, 2l+2, -2ikr) \quad (3.24)$$

où:

$$C_1 = \frac{2^l e^{-\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(l+1+i\eta)|}{(2l+1)!} \quad (3.25)$$

La fonction coulombienne ψ_c décrivant l'électron est proportionnelle à ψ solution de l'équation de Schrödinger (3.17), en coordonnées paraboliques donnée par Mott et Massey [61]:

$$\begin{aligned} \psi_c(\vec{k}, \vec{r}) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\pi\eta}{2}} \Gamma(1+i\eta) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(-i\eta, 1, -i(kr + \vec{k}\cdot\vec{r})), \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} C'_1 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} k^{l+1} r^l F(l+1+i\eta, 2l+2, -2ikr) P_l(\cos\theta) \end{aligned} \quad (3.26)$$

où les fonctions Γ et F désignent respectivement la fonction gamma et la fonction hypergéométrique.

Les nouveaux coefficients C'_1 sont obtenus en utilisant les propriétés d'orthogonalisation des polynômes de Legendre et égalant les deux termes de (3.26), on trouve:

$$C'_1 = (2\pi)^{-3/2} k^{-1} (2l+1) i^l \exp(i\sigma_l k) C_l, \quad (3.27)$$

avec:

$$C_1 = \frac{2^l e^{-\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(l+1+i\eta)|}{(2l+1)!} \quad (3.28)$$

ce qui donne:

$$\psi_c = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} e^{i\sigma_l k} (2l+1) i^l F_l(k, r) P_l(\cos\theta) \quad (3.29)$$

où $F_l(k, r)$ est donnée par l'équation (3.24). Pour $\eta = 0$ le développement de l'équation (3.29) devient celui d'une onde plane donné par:

$$\psi_c = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(k, r) P_l(\cos \theta) \quad (3.30)$$

où $j_l(k, r)$ sont les fonctions de Bessel sphériques.

On peut aussi obtenir la fonction coulombienne sphérique irrégulière G_l en cherchant les solutions de l'équation (3.24) qui sont irrégulières à l'origine.

Les comportements asymptotiques G_l et F_l sont donnés par:

$$F_l(k, r) \approx_{r \rightarrow \infty} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} - \gamma \log(2kr + \sigma_l) \right), \quad (3.31)$$

$$G_l(k, r) \approx_{r \rightarrow \infty} \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} - \gamma \log(2kr + \sigma_l) \right). \quad (3.32)$$

La présence du potentiel à longue portée se traduit par le terme $\log(2kr + \sigma_l)$, σ_l étant le déphasage coulombien donné par:

$$\sigma_l = \arg \Gamma(l + 1 + i\eta). \quad (3.33)$$

3.2.2 Potentiel coulombien modifié par une interaction à courte portée

Contrairement au cas d'un potentiel purement coulombien où les solutions de l'équation de Schrödinger sont connues, dans le cas d'un potentiel coulombien modifié par un potentiel de portée limitée, l'équation de Schrödinger ne possède pas en général des solutions analytiques. Toutes tentatives de résolution numérique ne pourra fournir que des solutions approchées.

Considérons la situation où un potentiel à courte portée $V_{cp}(r)$ est ajouté au champ coulombien $V_c(r)$ ($V(r) = V_c(r) + V_{cp}(r) \equiv$ potentiel de distorsion). Le

potentiel de distorsion correspond à un développement de la solution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit comme:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{X_l(k, r)}{r} P_l \cos \theta \quad (3.34)$$

En portant (3.34) dans (3.13), on trouve l'équation radiale :

$$\left[\frac{d^2}{2dr^2} + E - V(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] X_l(k, r) = 0 \quad (3.35)$$

avec:

$$X_l(k, r) \sim r^{l+1}, \text{ au voisinage de l'origine} \quad (3.36)$$

Aux grandes distances, le potentiel coulombien prédomine sur le potentiel de distorsion ($V_{cp}(r)$) et la barrière ($l(l+1)/2r^2$), tandis qu'aux petits r l'interaction totale intervient. Aux grandes distances la fonction $X_l(k, r)$ s'écrit comme combinaison linéaire des fonctions coulombiennes régulières et irrégulières:

$$X_l(k, r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} H_l^{(-)}(k, r) + e^{2i\Delta_l} H_l^{(+)}(k, r), \quad (3.37)$$

avec

$$\Delta_l = \sigma_l + \delta_l \quad (3.38)$$

$$H_l^{(\pm)}(k, r) = e^{(\mp i\sigma_l)} \{F_l(k, r) + iG_l(k, r)\} \quad (3.39)$$

où la quantité δ_l additionnée au déphasage coulombien pur σ_l , est due au potentiel de distorsion en présence du potentiel coulombien $V_c(r)$. Signalons que le déphasage δ_l n'est pas le même que celui obtenu en présence uniquement du potentiel de portée limitée $V_{cp}(r)$.

En substituant (3.38) et (3.39) dans (3.37) on trouve:

$$X_l(k, r) \propto 2e^{i\delta_l} (\cos(\delta_l) F_l(k, r) + \sin(\delta_l) G_l(k, r)), \quad (3.40)$$

Les fonctions radiales $X_l(k, r)$, sont obtenues en intégrant numériquement l'équation de Schrödinger (3.35). (La méthode numérique utilisée pour effectuer cette intégration est présentée dans la thèse de S. E. Ghazouani [58]).

3.3 Détermination des déphasages

La détermination du déphasage $\delta_l(E)$ [58], se fait numériquement après avoir intégré l'équation de Schrödinger.

Le comportement asymptotique de $X(r)$ permet d'écrire:

$$X(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \cos(\delta_l) F_l(k, r) + \sin(\delta_l) G_l(k, r), \quad (3.41)$$

Comme $X(r)$ se comporte à l'origine comme r^{l+1} , par exemple,

$$X(0) = 0 \quad (3.42)$$

$$X(r-h) \underset{(r-h) \rightarrow \infty}{\sim} \cos(\delta_l) F_l(k, r-h) + \sin(\delta_l) G_l(k, r-h), \quad (3.43)$$

où $h = r_{\text{limite}}/IB$, et IB le nombre de points de l'intervalle. Le rapport des deux équations (3.43) et (3.41) permet d'obtenir le déphasage:

$$\text{tg}\delta_l = \frac{F_l(k, b-h)X(b) - F_l(k, b)X(b-h)}{G_l(k, b-h)X(b) - G_l(k, b)X(b-h)} \quad (3.44)$$

3.3.1 Calcul du potentiel de distorsion

Le potentiel de distorsion $V(r)$ est défini comme étant la valeur moyenne de l'interaction électrostatique entre l'électron éjecté et l'ion résiduel. Cette interaction est défini

dans le modèle du jellium sphérique par le potentiel V_{eff} calculé dans l'approximation de la densité locale, le calcul de ce potentiel est bien détaillé dans le premier chapitre, il est donné par:

$$V_{eff}(r) = V_{jel}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.45)$$

3.4 Fonctions radiales du continuum et déphasages de l'électron éjecté

Dans cette partie nous présentons le comportement des fonctions d'ondes radiales décrivant l'électron éjecté, et également les déphasages. En utilisant toujours l'approximation de la densité locale et le modèle du jellium sphérique pour un agrégat de sodium $(Na)_n$.

3.4.1 Fonctions radiales du continuum

Nous présentons pour les ondes partielles 0, 1 les courbes radiales $X(l, kr)$ solution de l'équation (3.35) pour l'agrégat Na_8 . Nous comparons le cas où nous négligeons les effets de distorsion avec le cas où nous les considérons. Nous nous limitons aux énergies correspondant aux cinématiques étudiées: $E_1 = 5 eV$ et $E_2 = 50 eV$

L'examen de ces courbes montre bien que pour les grands moments angulaires les fonctions d'ondes radiales de l'électron éjecté tendent vers les fonctions coulombiennes (figure 3.1). Aux grandes énergies les fonctions d'onde radiales $X(l, kr)$ oscillent très fortement (figure 3.2) ce qui demande plus d'ondes partielles pour la convergence d'intégrales incluant ces fonctions.

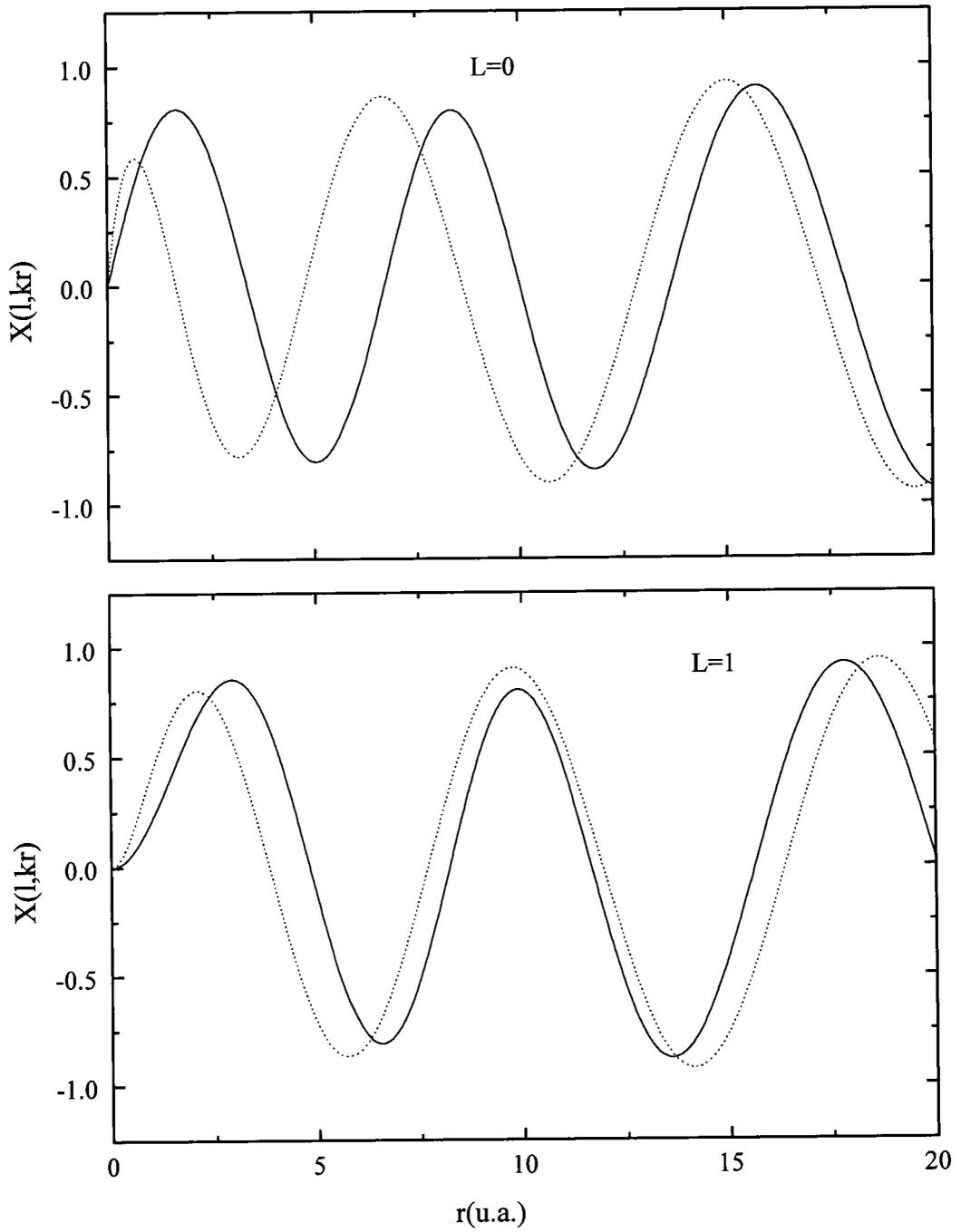


Figure 3.1: Comparaison entre la fonction distordue (trait plein) et la fonction coulombienne (pointillé) représentant un électron éjecté de l'agrégat Na_8 , d'énergie 5 eV.

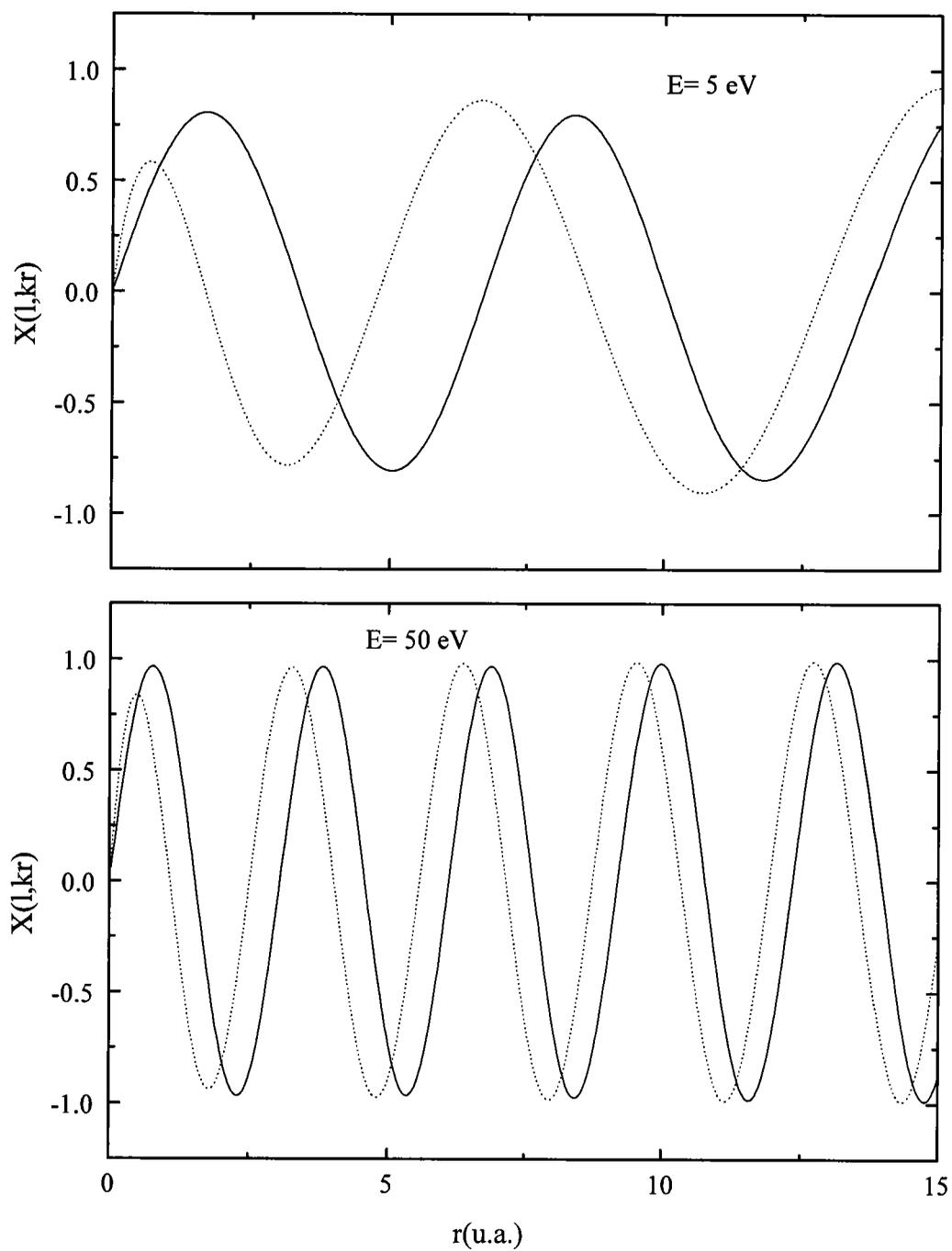


Figure 3.2: Comparaison entre la fonction distordue (trait plein) et la fonction coulombienne (pointillé) représentant un électron éjecté de l'agrégat Na_8 , pour $L=0$.

3.4.2 Déphasages

Dans cette partie nous présentons les déphasages coulombiens et les déphasages non coulombiens c'est-à-dire dus au potentiel de distorsion résultant de l'effet de l'ion agrégat $(\text{Na}_n)^+$ sur l'électron éjecté. Ces déphasages sont obtenus avec le potentiel V_{LDA} , pour une énergie $E_e = 5 \text{ eV}$ et pour $n = 8$. L'examen de ce tableau nous montre que le déphasage δ_l de l'agrégat Na_8 diminue avec le moment angulaire. Cela est dû au fait que lorsque le moment angulaire est grand ($\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p}$), la probabilité de présence près du noyau (où l'énergie potentielle est importante) est faible.

L	σ_l	$\Delta_l = \sigma_l + \delta_l$
0	0.0696	-0.8195
1	0.1156	-0.8503
5	-2.9032	-1.5666
10	-3.9738	-3.5016
11	-4.1260	-4.0115
13	-4.6946	-4.3566
14	-4.5145	-4.4925
15	-4.6265	-4.6139
16	-4.7315	-4.7243
18	-4.9239	-4.9216
20	-5.0965	-5.0958

Chapitre 4

Ionisation simple (e,2e) des agrégats de sodium à couches fermées: Modèle à électrons indépendants

4.1 Introduction

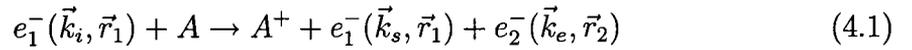
L'étude de l'ionisation simple (e,2e) d'un agrégat d'atome nécessite comme dans le cas atomique, la détermination de la section efficace triple notée (TDCS). Après avoir déterminé les fonctions d'onde initiales et finales qui décrivent le système avant et après la collision, nous allons présenter notre traitement pour l'obtention de la TDCS dans le cas d'un agrégat de sodium à couches fermées. Le modèle du jellium sphérique et l'approximation de la densité locale (LDA-SIC) développés dans le premier chapitre ainsi que l'état fondamental de l'agrégat de sodium seront utilisés pour décrire le système électron-agrégat avant et après la collision à l'aide d'un modèle basé sur des ondes planes (approximation de Born). Dans ce chapitre, nous présentons nos calculs des sections efficaces triple (TDCS), pour une géométrie asymétrique

coplanaire, symétrique coplanaire et pour une géométrie de type (EMS). Nous analyserons ces sections pour plusieurs configurations angulaires et énergies de collision.

4.2 Cinématique de la simple ionisation (e,2e)

4.2.1 Description de la réaction (e,2e) du système électron-agrégat

Soit la réaction d'ionisation suivante:



où A désigne un agrégat métallique à couche fermée.

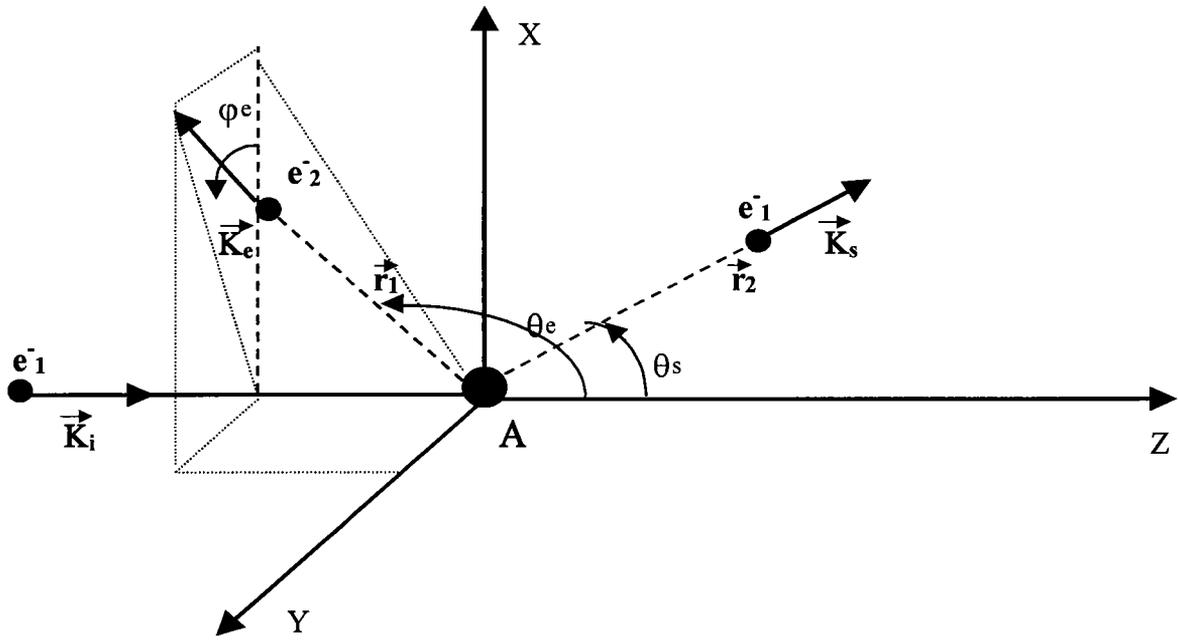


Figure 4.1: Représentation des différents vecteurs d'onde \vec{k}_i , \vec{k}_e et \vec{k}_s associés respectivement aux électrons incident, éjecté et diffusé. θ_e et θ_s sont les angles polaires d'éjection et de diffusion.

Sur ce schéma, nous avons représenté les différents vecteurs d'onde \vec{k}_i , \vec{k}_s et \vec{k}_e

associés respectivement aux électrons incident, diffusé et éjecté. θ_s et θ_e sont les angles polaires de diffusion et d'éjection. φ_e est l'angle azimutal d'éjection et on impose $\varphi_s = 0$.

Dans la voie d'entrée nous avons un électron incident de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie E_i qui heurte une cible lourde supposée immobile dans le repère du laboratoire. Après la collision dans la voie de sortie, nous avons deux électrons qui émergent de la zone de collision et qui sont détectés en coïncidence. Le diffusé est désigné par un vecteur d'onde \vec{k}_s et d'énergie E_s et l'éjecté par le vecteur d'onde \vec{k}_e et d'énergie E_e . A^+ représente l'agrégat ionisé.

Lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement

Les lois de conservation de l'énergie totale et des quantités de mouvement pour la réaction (4.1) sont:

$$E_i = E_e + E_s + I_p \quad (4.2)$$

et

$$\vec{k}_i + \vec{k}_t = \vec{k}_e + \vec{k}_s + \vec{k}_{ion}, \quad (4.3)$$

où I_p et \vec{k}_t représentent respectivement, l'énergie d'ionisation et l'impulsion de l'électron de valence qui va être ionisé, \vec{k}_{ion} représente la quantité de mouvement de l'ion résiduel.

En posant:

$$\vec{q}_r = \vec{k}_i - \vec{k}_e - \vec{k}_s, \quad (4.4)$$

et sachant qu'avec une très bonne approximation:

$$\vec{k}_{ion} \simeq 0, \quad (4.5)$$

on a:

$$\vec{q}_r = -\vec{k}_i. \quad (4.6)$$

Rôle du transfert d'impulsion \vec{q}

Le vecteur transfert d'impulsion \vec{q} est défini par la relation $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$. L'équation (4.4) s'écrit alors en fonction du transfert \vec{q}

$$\vec{q} = \vec{k}_e + \vec{q}_r \quad (4.7)$$

\vec{q} dépend des énergies, incidente et diffusée E_i et E_s et des angles de diffusion θ_s et φ_s . Comme pour les atomes ou les molécules [57], lorsque le module du vecteur $|\vec{q}|$ est grand et que l'électron incident est dévié de sa direction d'incidence suivant un grand angle de diffusion, le paramètre d'impact est petit et la perte d'énergie est grande dans ce cas, on parle alors du choc binaire.

Lorsque le module $|\vec{q}|$ est faible, ainsi que la perte d'énergie, on note l'existence de deux directions d'éjections préférentielles. La première, dans la direction du transfert \vec{q} (ceci se traduit par un pic dans la représentation des sections efficaces, dit pic binaire) et la seconde dans la direction de $-\vec{q}$, est due au noyau (pic de recul). L'électron lié quitte l'agrégat avec une faible énergie et subit une réflexion due à l'attraction de l'agrégat résiduel. Il poursuit ensuite son chemin dans la direction opposée au transfert.

Nous pouvons classer l'étude de cette réaction de collision ionisante en une géométrie coplanaire et en trois cinématiques, la cinématique asymétrique, cinématique symétrique et la cinématique EMS qui feront l'objectif principale de cette partie.

4.2.2 Géométrie asymétrique coplanaire

Notons qu'en général les trois vecteurs \vec{k}_i , \vec{k}_e , \vec{k}_s ne se trouvent pas dans le même plan, sauf dans le cas où l'angle azimutal relatif aux deux électrons émergents, défini par $\varphi = \varphi_e - \varphi_s$, prend les valeurs 0 ou π . Cette géométrie de la réaction est appelée géométrie coplanaire, qui correspond généralement aux montages expérimentaux actuels.

Dans cette géométrie [63], après la collision, les deux électrons émergents dans un même plan ($\varphi_s = 0^\circ$; $\varphi_e = 180^\circ$) sont détectés en coïncidence dans des directions différentes et avec des vitesses différentes. L'un est rapide et diffusé dans une direction de petit angle de diffusion θ_s . L'autre est lent. Dans cette géométrie on parle de domaine à petit transfert d'impulsion $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ et de régime dipolaire. On note l'existence de deux directions préférentielles d'éjections, l'une est dans la direction du transfert ($+\vec{q}$) et la seconde est dans la direction ($-\vec{q}$) (voir figure 4.2).

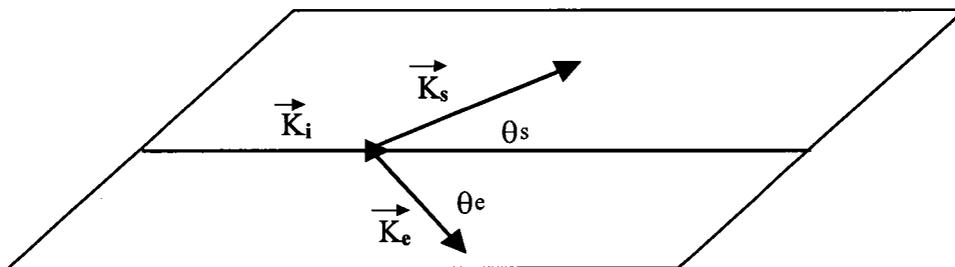


Figure 4.2: Cinématique de la collision (e,2e) dans une géométrie coplanaire asymétrique.

4.3 Géométrie symétrique coplanaire

Dans le cas d'une géométrie coplanaire symétrique en angle, les deux électrons sortent avec deux énergies différentes l'un étant rapide et l'autre lent. Ils sont détectés en coïncidence pour des angles égaux ($\theta_e = \theta_s = \theta$) de part et d'autre de la direction d'incidence. Ces conditions cinématiques et géométriques simplifient la détection en coïncidence au niveau expérimental. Dans cette géométrie le moment de transfert $|\vec{q}|$ est grand et on parle alors de collision binaire, dans laquelle l'électron incident est dévié suivant un grand angle de diffusion et avec une grande perte d'énergie.

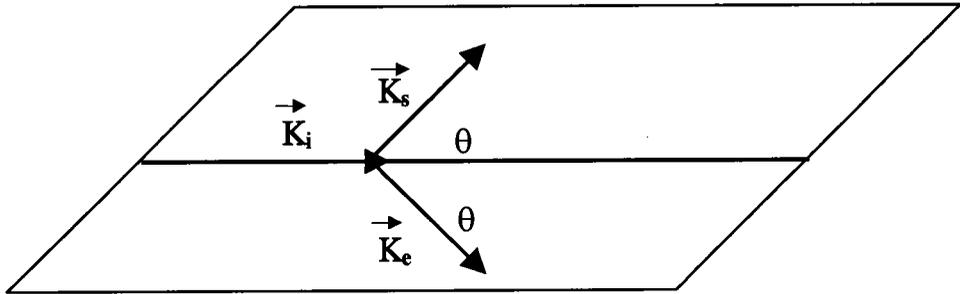


Figure 4.3: Cinématique de (e,2e) dans une géométrie coplanaire symétrique.

4.3.1 Géométrie EMS

La spectroscopie électronique EMS (également appelée spectroscopie (e,2e)) pourrait être un outil approprié pour étudier la structure électronique des agrégats métalliques simples [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]. Dans cette géométrie, les électrons incident, diffusé et éjecté ont une vitesse très grande comparée aux vitesses des électrons de valence, et l'emploi de l'approximation à électrons indépendants pour interpréter les expériences

est ici complètement justifié.

Pour la géométrie (EMS), on s'est placé dans la situation cinématique coplanaire asymétrique près de la région de Bethe. Les énergies sont fixées tel que $E_s \gg E_e$, $\varphi_s = 0^\circ$, $\varphi_e = 180^\circ$, et $\theta_s \simeq 20^\circ$. Cette dernière valeur est déterminée en posant $q_r = 0$, soit:

$$\cos \theta_s = \frac{|k_i|^2 - |k_s|^2 - |k_e|^2}{2 |\vec{k}_i| |\vec{k}_s|}. \quad (4.8)$$

Cette région est plus favorable pour le processus d'ionisation, du fait que l'électron incident transmet une grande quantité d'énergie à l'électron éjecté et de ce fait la section efficace triplement différentielle est maximale.

4.4 Section efficace triplement différentielle

La section efficace triplement différentielle correspond à la probabilité de détection de deux électrons après un processus de simple ionisation. elle dépend de tous les paramètres cinématiques de la collision, c'est-à-dire de E_i , E_e et E_s et des angles θ_e et θ_s ainsi que des angles φ_e et φ_s . Les indices i , e et s se réfèrent respectivement à l'électron projectile, à l'éjecté et à l'électron diffusé au cours du choc ionisant.

Comme il était défini dans le premier paragraphe, le transfert d'impulsion \vec{q} est donné par $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$, où \vec{k}_i et \vec{k}_s sont les impulsions des électrons, incident et diffusé, respectivement. Il dépend de l'énergie incidente, de l'énergie de l'électron diffusé ainsi que de l'angle de diffusion.

Dans le cadre de l'approximation de Born, la section efficace triplement différentielle (TDCS) pour l'ionisation d'un électron de l'agrégat (électron de valence) par rapport aux angles solides Ω_e et Ω_s des deux électrons, diffusé et éjecté, et par rapport

à l'énergie E_e de l'électron éjecté s'écrit:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} = \frac{(2\pi)^4 k_e k_s}{k_i} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \quad (4.9)$$

On représente l'interaction de l'électron projectile avec l'agrégat par le potentiel V , ψ_i est la fonction d'onde qui décrit l'état initial du système électron-agrégat, elle est donnée comme un produit de la fonction d'onde de l'électron incident et la fonction d'onde de l'électron de valence.

ψ_f est la fonction d'onde qui décrit l'état final du système électron-agrégat. Dans cette voie finale, on considère un système formé de trois corps libre: l'électron diffusé, l'électron éjecté et l'ion résiduel.

4.4.1 Construction de la fonction d'onde initiale

Dans ce travail, on ne considérera que l'ionisation d'agrégat métallique par impact d'électron rapide. Dans ce cas, on peut négliger la déformation (sous l'effet de l'interaction avec l'agrégat), de la fonction d'onde de l'électron projectile. En effet, la fonction d'onde de l'électron projectile est simplement l'onde plane $\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ avec $k_i^2 = 2E_i$

Avant la collision, l'électron lié (dans l'état nl) est décrit par une fonction d'onde qui peut s'écrire comme un produit d'une fonction radiale par une harmonique sphérique soit:

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (4.10)$$

La fonction d'onde radiale de chaque électron de valence, $R_{nl}(r)$, est obtenue dans l'approximation de la densité locale (LDA-SIC) (voir chapitre 2).

Description des électrons de valence

La charge positive du jellium crée autour d'elle un potentiel coulombien statique, attirant les électrons délocalisés ainsi que l'électron projectile. Pour le dernier cas, on désigne le potentiel par $V_{e-jel}(r)$. Ce potentiel ne contribue pas dans le calcul de la section efficace triple du fait qu'il ne dépend pas des coordonnées des électrons délocalisés, et que $\langle \psi_f | \psi_i \rangle = 0$ car les deux fonctions sont des fonctions propres du même hamiltonien. Les autres interactions jouant un rôle dans la collision sont les interactions électron-électron. Ces interactions peuvent produire un transfert d'énergie entre l'électron projectile et l'agrégat. En fait dans le potentiel d'interaction, seul le potentiel électron-électron peut induire des transitions vers des états excités ou vers le continuum [16]. Le potentiel d'interaction électron-agrégat est donné par

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \quad (4.11)$$

4.4.2 Construction de la fonction d'onde de l'état final

La fonction d'onde finale doit décrire les deux électrons en interaction dans le champ coulombien de l'ion résiduel. Ce problème est connu sous le nom du double continuum.

La description du double continuum électronique est l'un des problèmes importants et non résolus exactement de la physique atomique. Dans cette thèse, on a essayé d'appliquer le modèle de Born utilisé pour les atomes à un agrégat à couches fermées pour donner quelques descriptions du double continuum qui ont eu pour conséquences d'introduire dans le cadre de Born I autant d'approximations. Nous présentons ici quelques unes:

L'approximation PWBA (Plane Waves Born Approximation), utilisée par Wetzel (1933) [71], et Veldre (1966) [72] dans le cadre de l'ionisation de l'atome d'hydrogène. Elle consiste à décrire les électrons, diffusé et éjecté par des ondes planes. Cette description n'est valable que pour des collisions à très hautes énergies.

La première approximation de Born (First Born Approximation) décrit les deux électrons, diffusé et éjecté, respectivement par une onde plane et une onde coulombienne. Elle est valable pour les électrons rapides (>100 eV pour le cas des l'agrégats de sodium) et pour un grand transfert d'impulsion, il faut une grande dissymétrie entre les deux électrons. Dans ce cas seul l'électron éjecté est soumis au potentiel coulombien. Donc, les problèmes de l'ionisation peuvent être traités par une méthode analytique. En revanche, dans le cas où une interaction dite à courte portée s'ajoute au potentiel coulombien ou dans le cas de l'utilisation d'un potentiel modèle, l'utilisation de la méthode basées sur le développement en ondes partielles (DWBA) qui permettent d'introduire les effets de distorsion est essentielle [73].

La première approximation de Born (First Born approximation).

Dans cette thèse, on ne va considérer que des collisions impliquant des électrons rapides. Ceci justifie l'utilisation de l'approximation de Born au premier ordre des perturbations pour décrire le processus collisionnel. Dans la mesure où l'on se place à haute énergie d'impact, on pourra négliger l'échange de l'électron incident avec un des électrons de valence de la cible. Si nous négligeons les effets de distorsion, les fonctions d'ondes associées aux deux électrons, diffusé et éjecté, sont respectivement une fonction plane et une fonction purement coulombienne.

Nous représentons les électrons éjecté et diffusé de vecteurs d'onde \vec{k}_e et \vec{k}_s respectivement par un simple produit de deux fonctions d'onde décrivant respectivement leurs mouvements individuels:

$$\psi_f^-(\vec{r}_s, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_s} \times \varphi^-(\vec{k}_e, \vec{r}) \quad (4.12)$$

La fonction d'onde coulombienne $\varphi^-(\vec{k}_e, \vec{r}_e)$ développée en onde partielle s'écrit (voir chapitre 3):

$$\varphi^-(\vec{k}_e, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l_e m_e} (-i)^{m_e} e^{-i\sigma_{l_e}(\eta_e)} \frac{F_{l_e}(k_e, r)}{k_e r} Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l_e m_e}^*(\hat{r}) \quad (4.13)$$

où $F_{l_e}(k_e, r)$ est donnée au chapitre 3. Pour $\eta_e = 0$ le développement de l'équation (4.13) devient celui d'une onde plane donné par:

$$\varphi^-(\vec{k}_e, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l_e m_e} (-1)^{m_e} i^{l_e} j_{l_e}(k_e, r) Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l_e m_e}^*(\hat{r}) \quad (4.14)$$

où $j_{l_e}(k_e, r)$ est la fonction de Bessel sphérique.

L'approximation de Born des ondes distordues (DWBA)

Si nous considérons les effets de distorsion dus à l'ion résiduel, la fonction d'onde associée à l'électron éjecté est une fonction distordue, solution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel coulombien modifié par une interaction à courte portée. La fonction d'onde distordue développée en onde partielle s'écrit:

$$\Phi^-(\vec{k}_e, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l_e m_e} (-i)^{l_e} e^{-i\Delta_{l_e}} \frac{\Omega_{l_e}(k_e, r)}{k_e r} Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l_e m_e}^*(\hat{r}) \quad (4.15)$$

$\Delta_{l_e} = \sigma_{l_e} + \delta_{l_e}$, δ_{l_e} désigne le déphasage introduit par le potentiel de distorsion et σ_{l_e} est le déphasage coulombien. $\Omega_{l_e}(k_e, r)$ est la fonction radiale distordue du continuum calculée au chapitre 3.

4.4.3 Calcul de l'élément de transition

Dans l'équation (4.9), le calcul de la section efficace triple nécessite le calcul de l'amplitude de diffusion $\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$. En appliquant les résultats du dernier paragraphe, c'est-à-dire, les expressions des fonctions d'onde et le potentiel d'interaction. En introduisant les équations (4.12) et (4.11) dans (4.9) et en utilisant l'égalité de Bethe [74]:

$$\int \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}}{|\vec{r}-\vec{R}|} d\vec{R} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \quad (4.16)$$

avec l'orthogonalité des fonctions d'onde φ et $\Phi_{k_e}^-$ on obtient:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_1} = 4 \frac{k_s k_e}{k_i q^4} |\langle \Phi^- | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle|^2. \quad (4.17)$$

On va développer l'onde plane $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$, pour apparaître les moments angulaires l et l_e , qui seront couplés aux moments l_i de la cible. Ce développement correspond à projeter l'onde sur la base complète des harmoniques sphériques $Y_{l'm'}$.

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_{l'm'} (4\pi) i^{l'} j_{l'}(qr) Y_{l'm'}(\hat{r}) Y_{l'm'}^*(\hat{q}). \quad (4.18)$$

Le développement de l'élément de matrice de l'expression (4.17) donne:

$$\langle \Phi^- | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle = \int_0^\infty d\vec{r} \Phi^{-*}(\vec{k}_e, \vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \varphi_{nlm}(\vec{r}). \quad (4.19)$$

En introduisant $\Phi^{-*}(\vec{k}_e, \vec{r})$ et $\varphi_{nlm}(\vec{r})$, données respectivement par (4.15) et (4.10), dans (4.19) on obtient:

$$\langle \Phi_{k_e}^- | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle = \frac{4\sqrt{2\pi}}{k_e} \sum_{l_e m_e} \sum_{l' m'} (-i)^{-l_e} e^{i\Delta_{l_e}(\eta_e)} i^{l'} X_{l_e, l'} \Theta_{l' l_e}^{m m' m_e} Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l' m'}^*(\hat{q}), \quad (4.20)$$

avec

$$X_{l_e l'} = \int_0^\infty r \Omega_{l_e}(k_e, r) j_{l'}(qr) R_{nl}(r) dr, \quad (4.21)$$

et,

$$\Theta_{l'l'e}^{mm'm_e} = \int_0^\infty Y_{l_e m_e}^*(\hat{r}) Y_{l' m'}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r}, \quad (4.22)$$

sachant que:

$$\int_0^\infty Y_{l_e m_e}^*(\hat{r}) Y_{l' m'}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = (-1)^{m_e} \int_0^\infty Y_{l_e -m_e}(\hat{r}) Y_{l' m'}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r}, \quad (4.23)$$

et,

$$\int_0^\infty Y_{l_e -m_e}(\hat{r}) Y_{l' m'}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \left[\frac{(2l_e + 1)(2l' + 1)(2l + 1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ -m_e & m' & m \end{pmatrix}, \quad (4.24)$$

et en introduisant (4.20) dans (4.17) l'expression de la section efficace triple devient:

$$\left[\frac{d^3 \sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{n_i l_i m_i} = \frac{32k_f}{k_i k_e q^4} (2l + 1) \left| \sum_{l_e m_e} \sum_{l' m'} \hat{S}_{l_e l'}^{m_e m m'} X_{l_e l'} Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l' m'}^*(\hat{q}) \right|^2, \quad (4.25)$$

avec:

$$\hat{S}_{l_e l'}^{m_e m m'} = (-i)^{-l_e} e^{i\Delta_{l_e}(\eta_e)} (-1)^{m_e} \left[(2l_e + 1)(2l' + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ -m_e & m' & m \end{pmatrix}, \quad (4.26)$$

La section (TDCS) pour une couche fermée $n_i l_i$ est donnée par:

$$\left[\frac{d^3 \sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{n_i l_i} = 2(2l + 1) \times \frac{1}{2l + 1} \left[\frac{d^3 \sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{n_i l_i m_i}. \quad (4.27)$$

Finalement, la section efficace triplement différentielle (TTDCS) "totale" s'obtient simplement en sommant la section efficace triplement différentielle (TDCS) sur toutes les couches fermées de l'agrégat

$$\frac{d^3 \sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} = \sum_{n_i l_i} \left[\frac{d^3 \sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{n_i l_i}. \quad (4.28)$$

4.5 Résultats et discussions

Nous présentons dans ce qui suit les résultats que nous avons obtenus sur différentes situations symétriques, asymétriques coplanaires et la géométrie (EMS). En utilisant le modèle à électrons indépendants, nous présentons des résultats sur des agrégats neutres et chargés, et pour plusieurs tailles, afin de voir l'effet de la charge et de la taille sur le processus de l'ionisation.

On remarque sur toutes les figures présentées plusieurs formes de la section différentielle. Ces formes sont dues aux nombres quantiques de l'état lié (les orbitales de l'agrégat). Pour chaque agrégat, nous avons tracé la section efficace triple (TTDCS) "totale" sommée sur toutes les orbitales et les sections efficaces (TDCS) de chaque orbitale. Malgré les structures observées, pour toutes les situations qu'on va présenter, la section efficace différentielle "totale" est plus significative.

4.5.1 Géométrie asymétrique coplanaire

Dans une première partie, nous avons choisi une situation où l'énergie d'un des deux électrons sortant est très grande par rapport à celle du deuxième, (100 eV pour l'électron incident et 90 eV pour diffusé).

La distribution angulaire de la section efficace différentielle triple d'ionisation (TDCS) pour une valeur d'énergie incidente déterminée dépend des deux angles polaires θ_e et θ_s et l'énergie d'éjection E_e . L'étude de la TDCS peut être faite en variant un ou plusieurs de ces paramètres. Les courbes représentant la variation de la TDCS en fonction de l'angle d'éjection, révèlent l'existence de deux lobes, le premier maximum est environ dans la direction du transfert ($+\vec{q}$) appelé pic binaire (comme

dans le cas atomique ou moléculaire) et le second est dans la direction opposée ($-\vec{q}$) appelé pic de recul.

Dans les deux parties de la figure 4.4, nous présentons les sections efficaces différentielles triples de la simple ionisation (TDCS) pour toutes les orbitales de Na_{92} . L'angle de diffusion est fixé à 4 degrés et les deux énergies E_i et E_s sont respectivement 100 eV et 90 eV.

Malgré l'existence de plusieurs structures dues au nombre important d'électrons de l'agrégat Na_{92} , les deux figures 4.4 montrent bien des deux pics binaire et de recul (comme dans le cas atomique ou moléculaire).

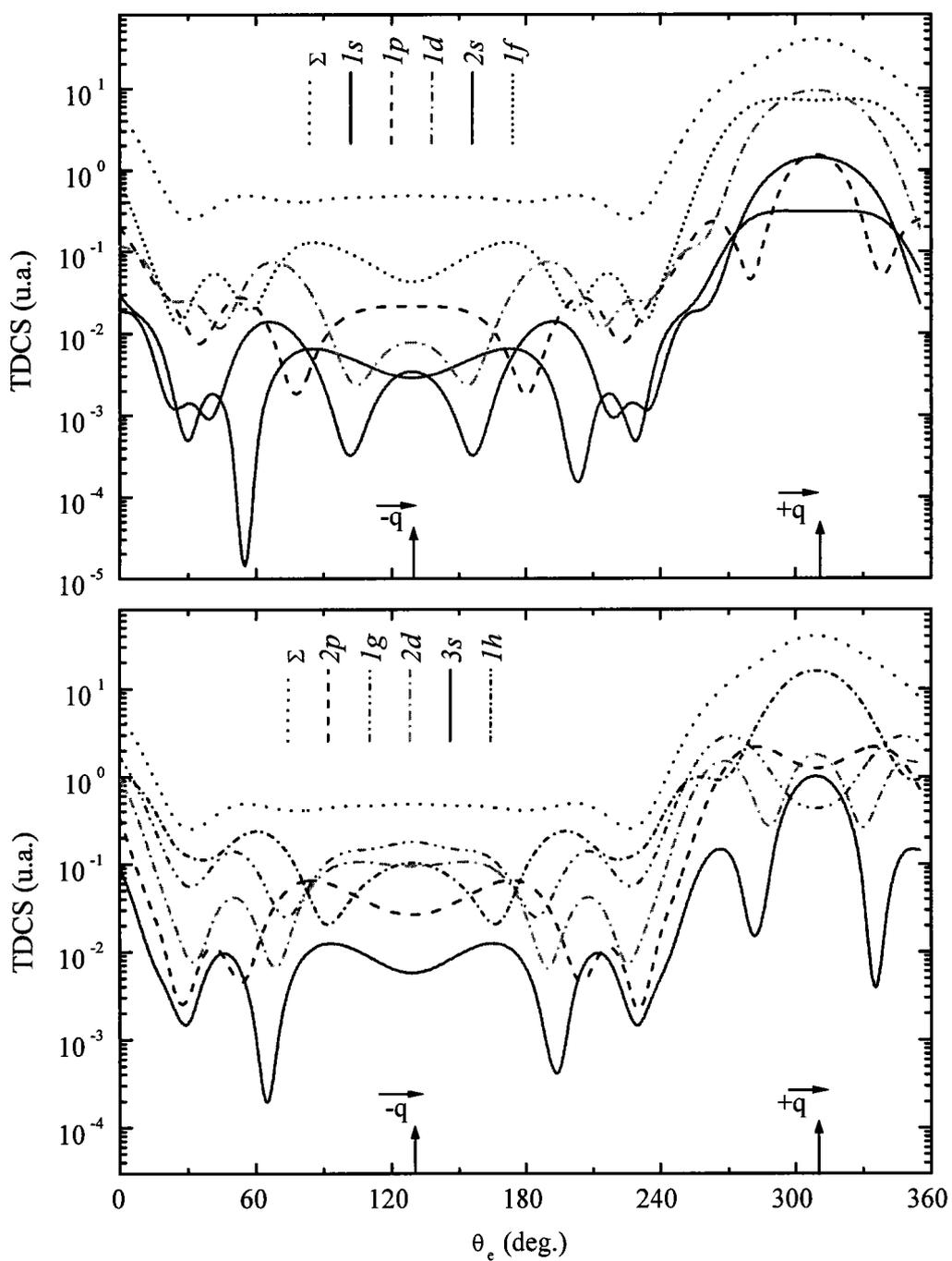


Figure 4.4: TDCS (e,2e) de toutes les orbitales de Na_{92} , en fonction de l'angle d'éjection θ_e . Les énergies et l'angle de diffusion sont respectivement: $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$ et $\theta_s=4$ deg.

La figure 4.5 présente les sections totales TTDCS pour quatre agrégats de tailles différentes (Na_8 , Na_{20} , Na_{92} et Na_{198}). Les allures de ces sections sont similaires et la TTDCS dépend de la taille de chaque agrégat. Ainsi la TTDCS de Na_{198} est la plus importante que celle des autres agrégats de tailles plus petites. Par contre dans la région du recul la TTDCS de l'agrégat Na_{20} est plus importante que celle de Na_{92} . Cela est dû au fait que la TDCS des deux orbitales $1s$ et $1p$ de l'agrégat Na_{20} est la plus importante dans cette région, comme le montre clairement les deux parties de la figure 4.6.

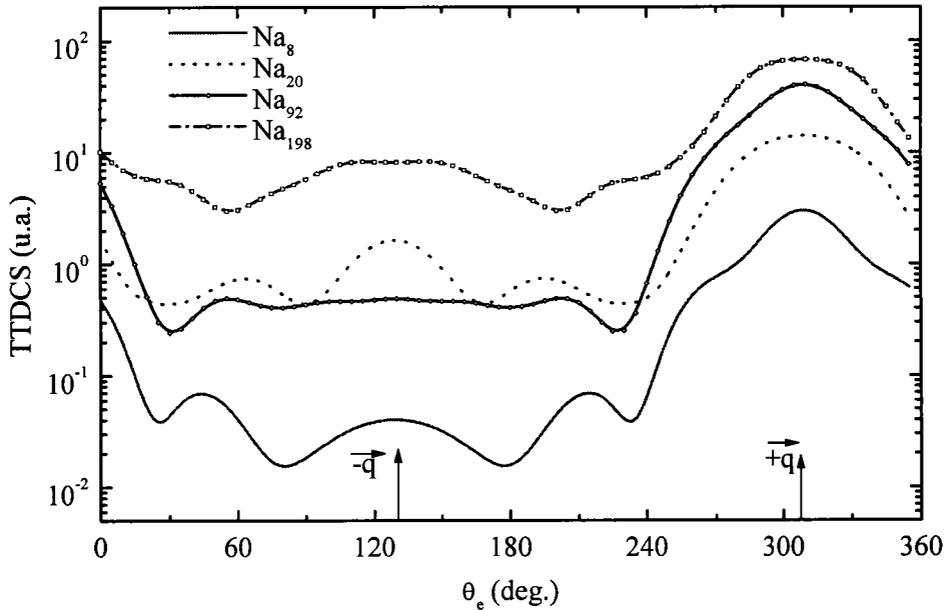


Figure 4.5: TTDCS ($e,2e$) pour quatre agrégats de tailles différentes, en fonction de θ_e . $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$ et $\theta_s=4$ deg.

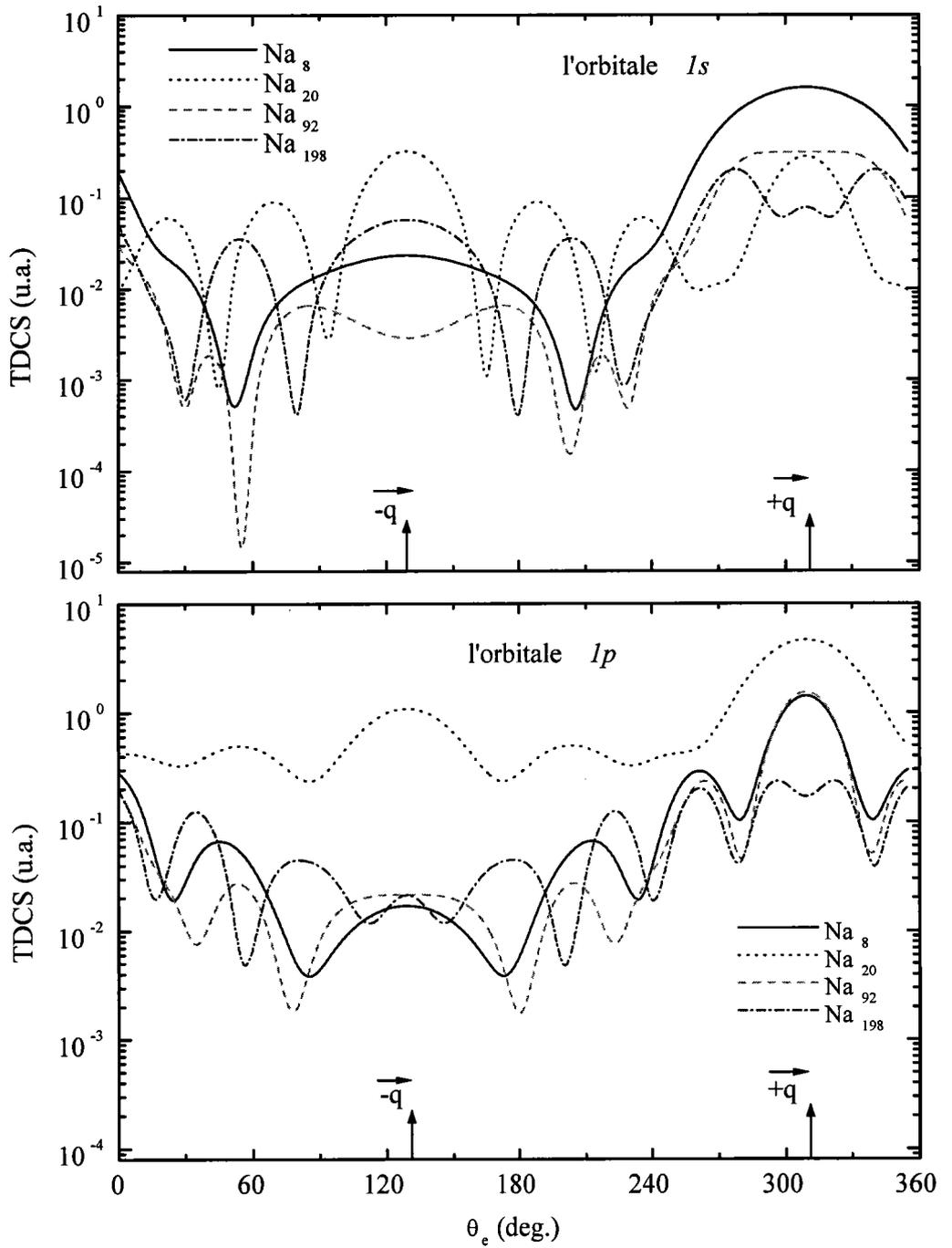


Figure 4.6: TDCS (e,2e) de $1s$ et de $1p$ des agrégats Na_8 , Na_{20} , Na_{92} et Na_{198} , en fonction de θ_e . $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$ et $\theta_s=4$ deg.

La partie supérieure de la figure 4.7 représente la TDCS de l'orbitale $1s$ de l'agrégat Na_{92} , nous avons représenté l'électron éjecté de Na_{92} avec une onde coulombienne (CW), pour comparer l'allure de cette section avec celle de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. En respectant toujours les mêmes conditions cinématiques, nous avons fixé l'énergie de l'électron éjecté de l'hydrogène et celle de Na_{92} à 5 eV. La TDCS de la couche $1s$ de Na_{92} présente plus de structures que celle de l'hydrogène, cela est dû au fait que la structure électronique et ionique de l'agrégat est différente à celle de l'atome. Dans les deux parties (a,b) de la figure 4.8, l'angle de diffusion est fixé à 1 degré et dans les deux parties de la figure 4.9, l'angle est fixé à 4 degrés. Ces deux figures représentent des sections différentielles triples (TDCS) pour des états $1p$, $2p$ (a) et $1s$, $2s$, $3s$ (b) de l'agrégat Na_{92} . Les états $1p$ et $2p$ ont la particularité d'avoir des distributions de charges non sphériques et $Y_{lm} = f(\cos \theta_e)$, les minimums observés pour ces distributions à 176° et 345° (resp. 130° et 310°) traduisent le fait que la probabilité de trouver un électron pour ces angles est nulle. Ce sont des directions d'éjections interdites pour l'électron éjecté de l'agrégat. De plus, sur la partie supérieure de la figure 4.9, nous avons un phénomène destructif et constructif pour les deux états $1p$ et $2p$, qui est dû à l'interférence du $\cos \theta_e$ et aussi au zéro de la fonction radiale de l'état $2p$. Pour les états $2s$, et $3s$, on note aussi l'apparition de petites structures de pics de part et d'autre du pic binaire, qui sont dues au zéro et aux deux zéros des fonctions radiales de $2s$ et $3s$ respectivement.

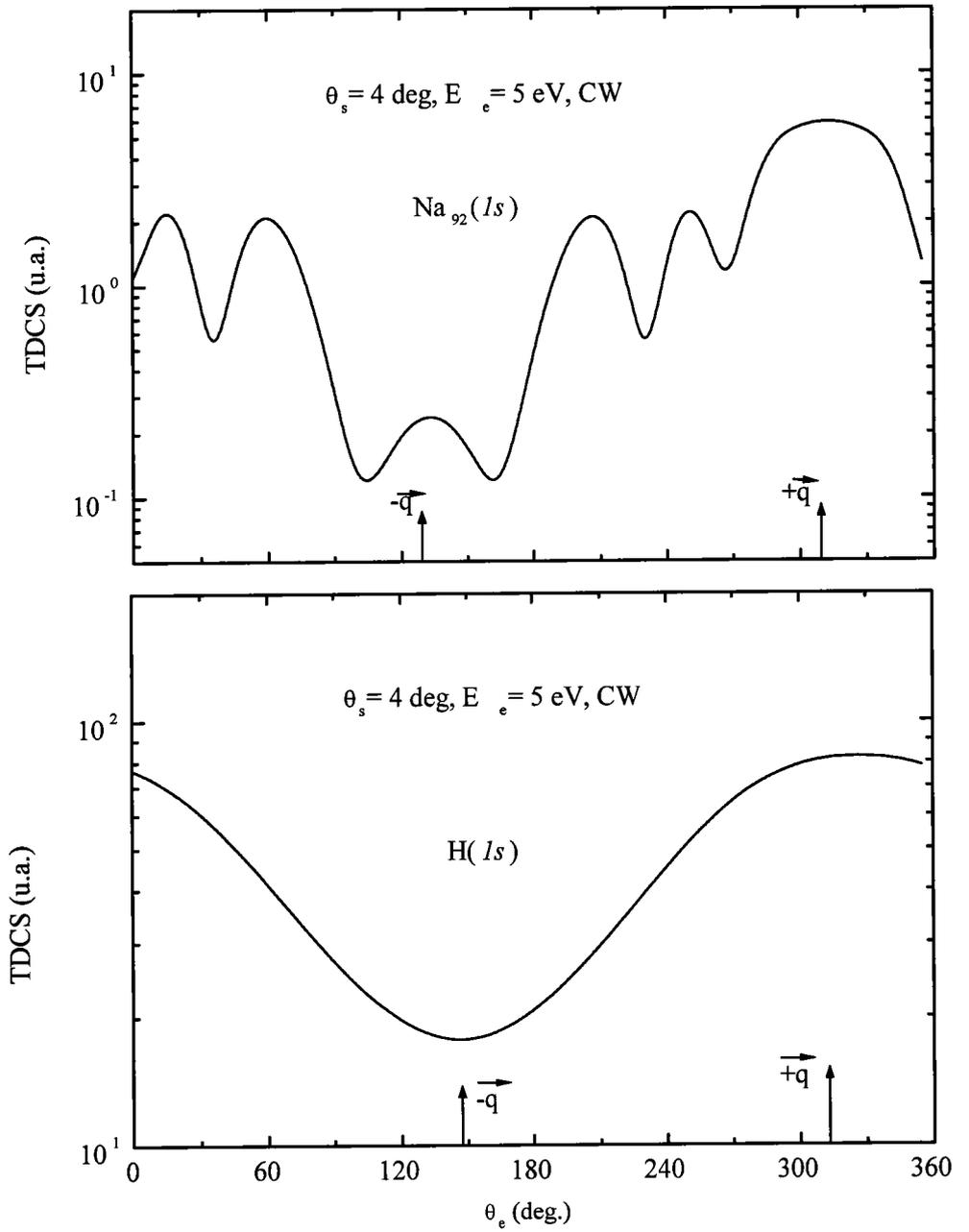


Figure 4.7: TDCS (e,2e) de l'orbitale $1s$ de Na_{92} (a) et de H (b) en fonction de θ_e .

$E_e(\text{Na}_{92}) = 5$ eV, $E_e(\text{H}) = 5$ eV et $\theta_s = 4$ deg.

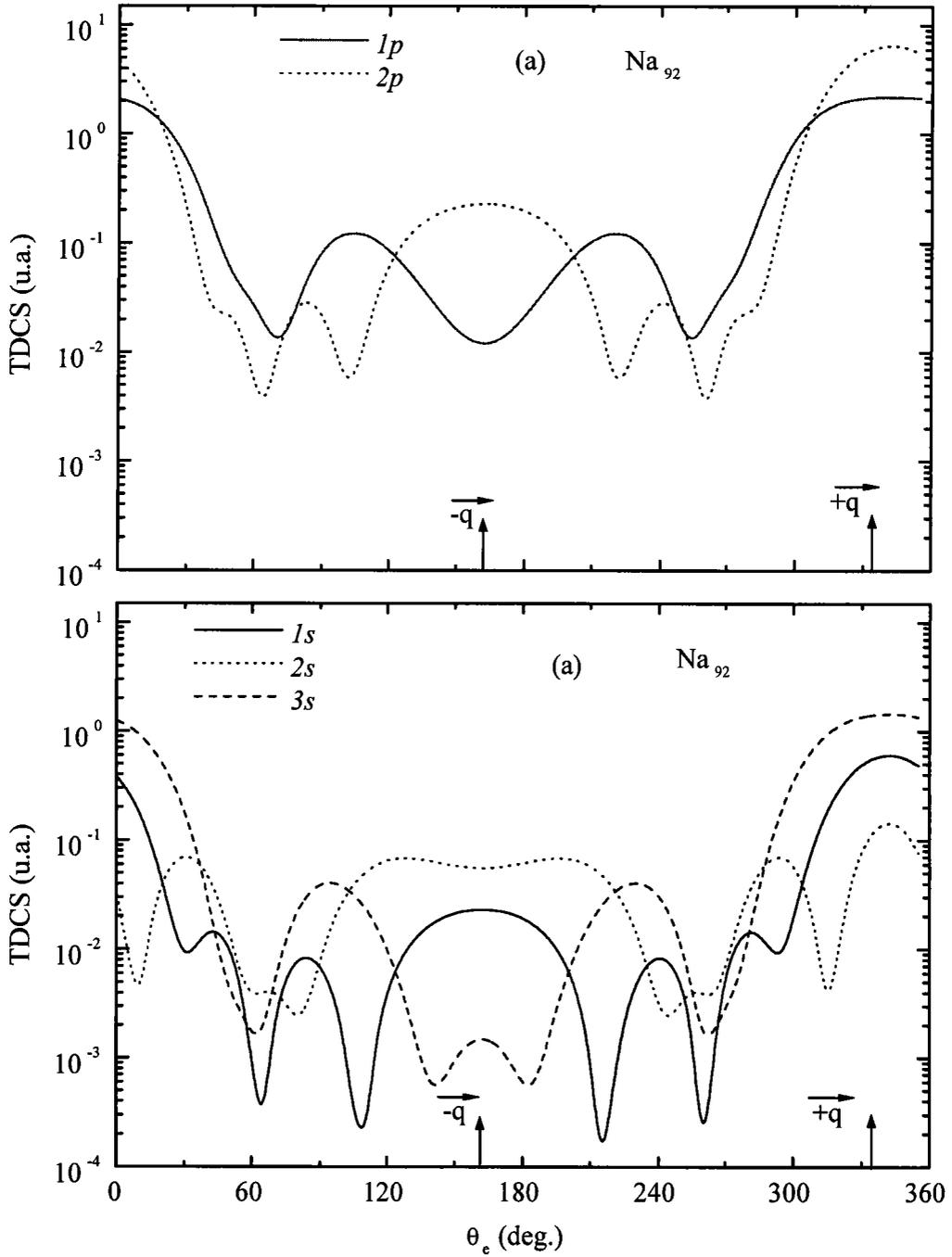


Figure 4.8: TDCS (e,2e) pour $\theta_s=1$ deg, des orbitales $1p$ et $2p$ et des orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ de l'agrégat Na_{92} , en fonction θ_e . $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$.

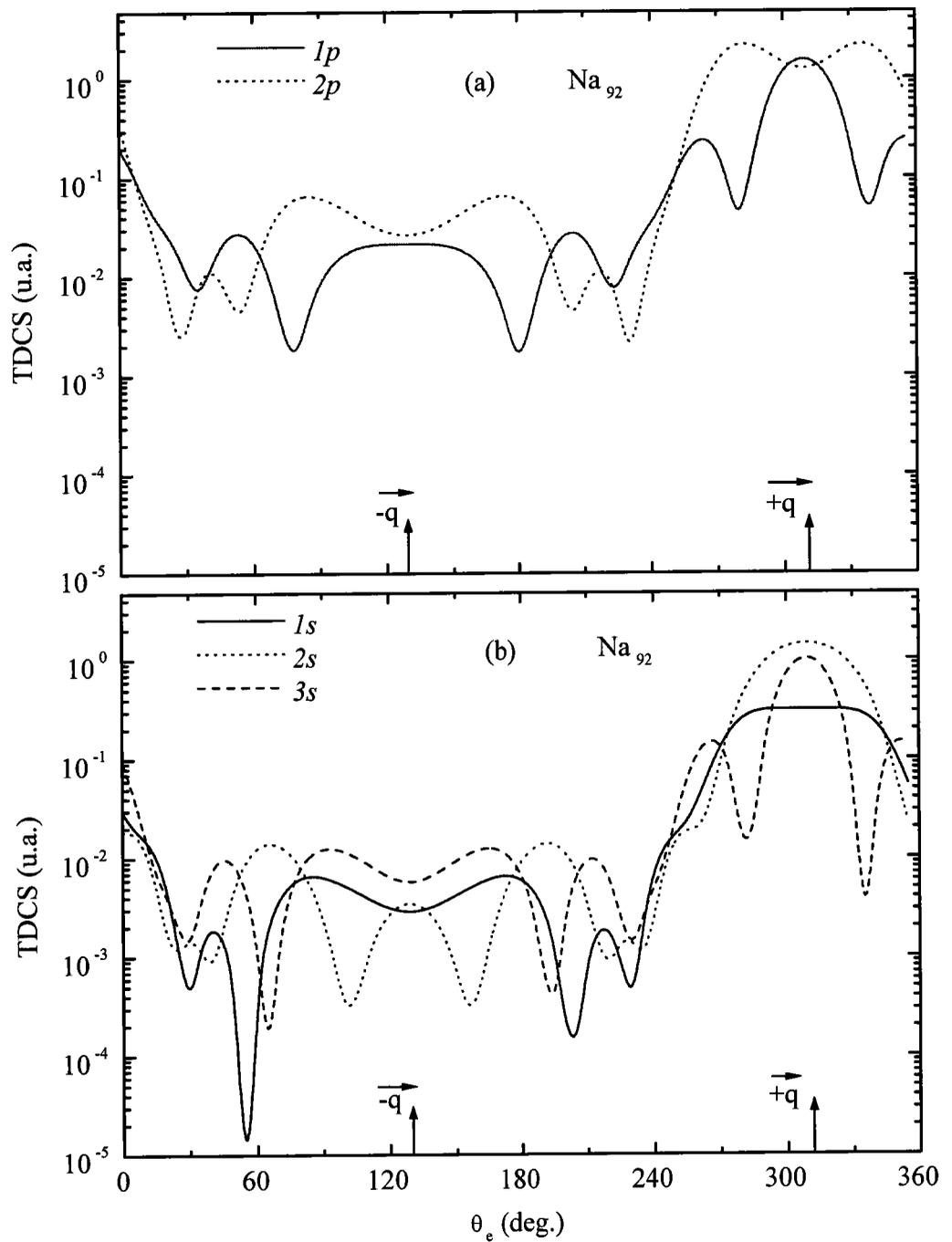


Figure 4.9: TDCS (e,2e) pour $\theta_s=4$ deg, des orbitales $1p$ et $2p$ (a) et des orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ (b) de l'agrégat Na_{92} , en fonction de θ_e . $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$.

Dans les deux parties de la figure 4.10, l'électron éjecté est représenté par une onde coulombienne (CW). Pour un angle $\theta_s = 1$ degré, la TDCS montre bien les deux pics binaires et de recul. Par contre, pour un angle plus grand ($\theta_s = 10$ degrés), la TDCS montre un pic binaire dans la direction du transfert. En effet, à petits angles de diffusion, le paramètre d'impact est grand et la TDCS est sensible à la distribution électronique de l'agrégat.

Dans les figures 4.11, l'angle de diffusion est fixé à 4 degrés. Ces figures représentent des sections différentielles triples (TDCS) calculées dans les deux modèles LDA-SIC et LDA. Sur la première partie, nous avons tracé la section TDCS de l'orbitale $1s$ de l'agrégat Na_{20} . Et sur la deuxième, celle de l'état $1p$. Ces figures montrent l'effet de la correction de l'auto-interaction sur la section efficace triplement différentielle.

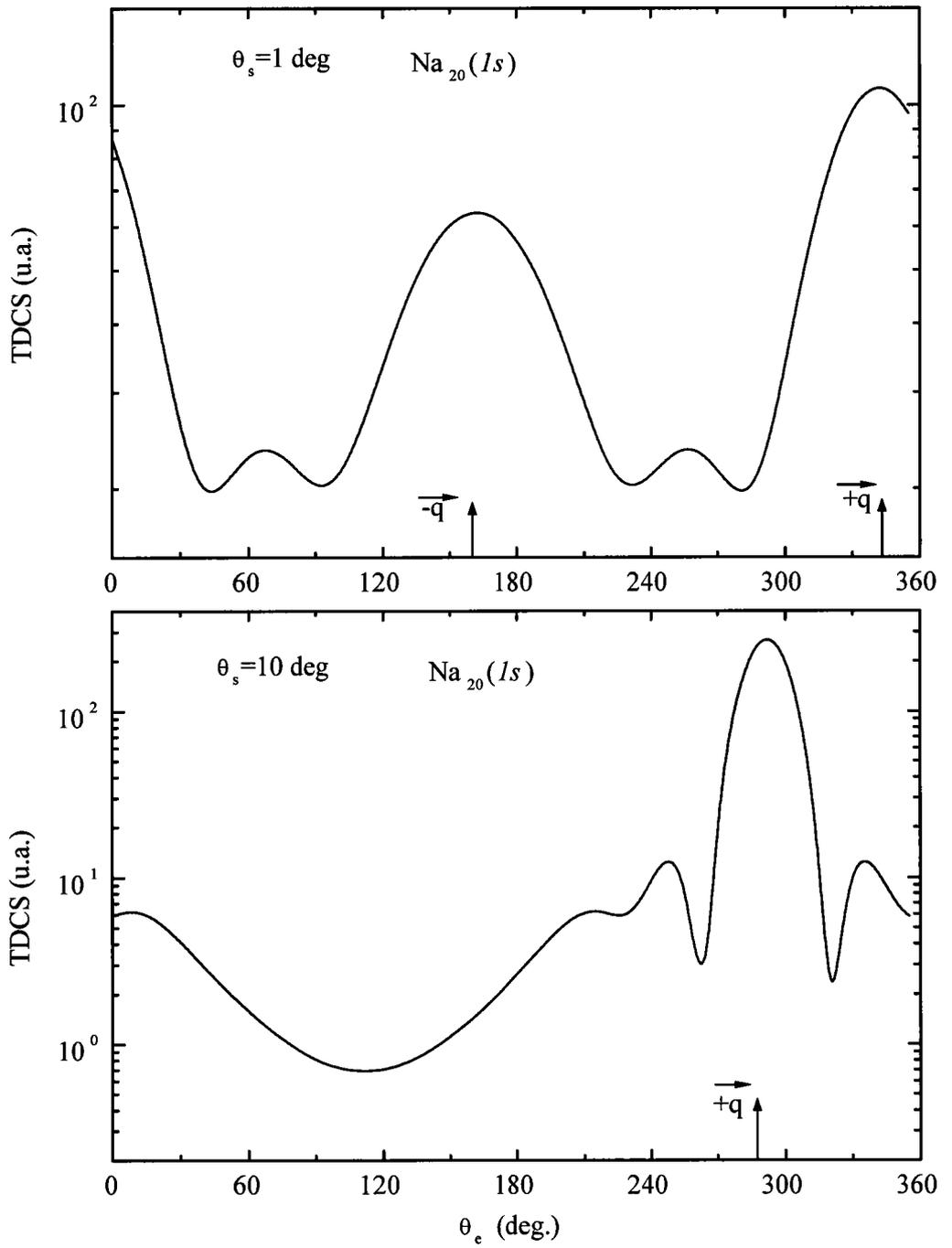


Figure 4.10: TDCS (e,2e) de l'orbitale $1s$ de Na_{20} pour deux angles différents, en fonction de θ_e . $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$.

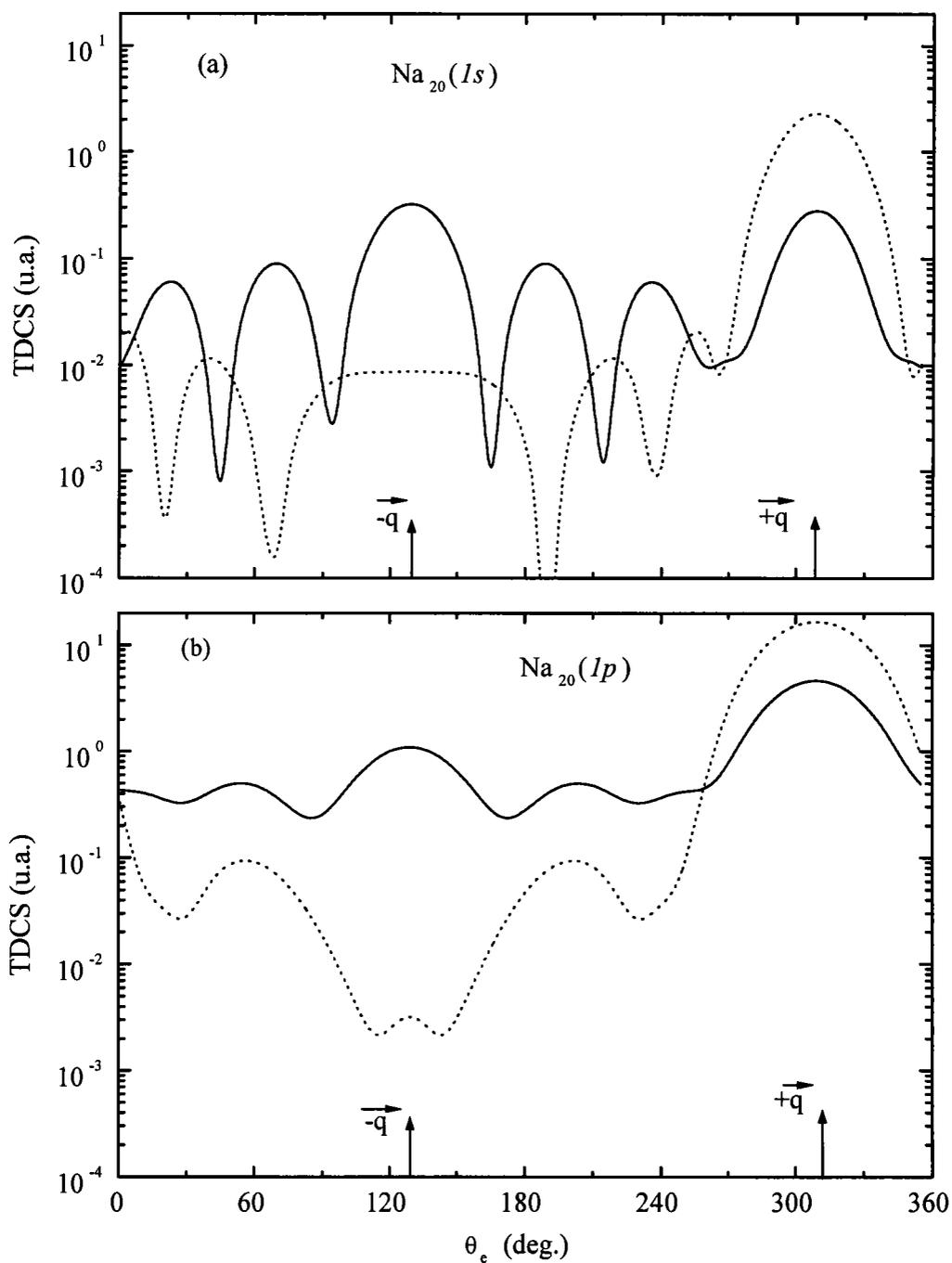


Figure 4.11: TDCS ($e,2e$) de $1s$ (a) et de $1p$ (b) de l'agrégat Na_{20} calculées dans LDA-SIC (en trait plein) et LDA (en pointillé), en fonction de θ_e . $E_i=100\text{eV}$, $E_s=90\text{eV}$ et $\theta_s = 4$ deg.

4.5.2 Géométrie symétrique coplanaire

Nous présentons dans ce paragraphe, la section efficace différentielle triple (TDCS) de la simple ionisation dans une situation de symétrie coplanaire en angle ($\theta_s = \theta_e = \theta$) et asymétrique en énergie. Nous avons choisi le même domaine d'énergie que celui de la première partie ($E_i = 100$ eV et $\Delta E = E_i - E_s = 10$ eV).

Dans les figures 4.12 (a,b), nous présentons la distribution angulaire de la TDCS d'ionisation de l'agrégat Na_{20} (b) et de celle de l'orbitale $1s$ (TDCS) (a) calculées avec un modèle à électrons indépendants et dans l'approximation de Born des ondes distordues (DW). Ces sections montrent un maximum vers $\vec{q} = \vec{k}_e$ qui correspond à la région de Bethe. Dans cette région, l'électron incident transmet toute son énergie à l'électron éjecté de l'agrégat. Comme on peut le voir sur la partie inférieure (b) de cette figure, la position de ce maximum dépend de l'état de l'électron éjecté. Dans la partie supérieure (a), nous comparons cette section à celle calculée avec l'approximation de Born des ondes planes (PW) et celle calculée avec une onde coulombienne (CW). Ces trois modèles donnent des sections différentes.

Dans la partie supérieure (a) de la figure 4.13, nous représentons toujours la TTDCS d'ionisation des agrégats Na_8 , Na_{20} , Na_{92} , et Na_{198} . Ces sections varient selon la taille de chaque agrégat. Par contre pour l'état $1s$, les (TDCS) ont la même amplitude malgré la différence de taille. Cela est dû au fait que les énergies d'ionisations de l'état $1s$ des quatre agrégats sont comparables.

E(1s)	N
-6.22	8
-6.33	20
-6.47	92
-6.56	198

Sur la partie supérieure (a) de la figure 4.14, nous présentons la TTDCS de l'agrégat Na_{92} , nous comparons les résultats de ce système neutre avec un agrégat chargé positivement Na_{93}^+ et un agrégat chargé négativement Na_{91}^- . Sur la partie inférieure (b), nous présentons toujours pour les mêmes systèmes les TDCS de l'orbitale $1p$. Les énergie d'ionisations de l'orbitale $1p$ de chaque agrégat sont différentes, ce qui peut expliquer le fait que la TDCS de Na_{93}^+ est légèrement plus importante que celle de Na_{92} et celle de Na_{91}^- .

Dans la figure 4.15, nous présentons les TDCS de l'orbitale $1s$ (a) et de l'orbitale $1p$ (b) de l'agrégat Na_8 calculées dans les deux approximations LDA et LDA-SIC. La position du maximum dépend de l'énergie d'ionisation de l'électron éjecté.

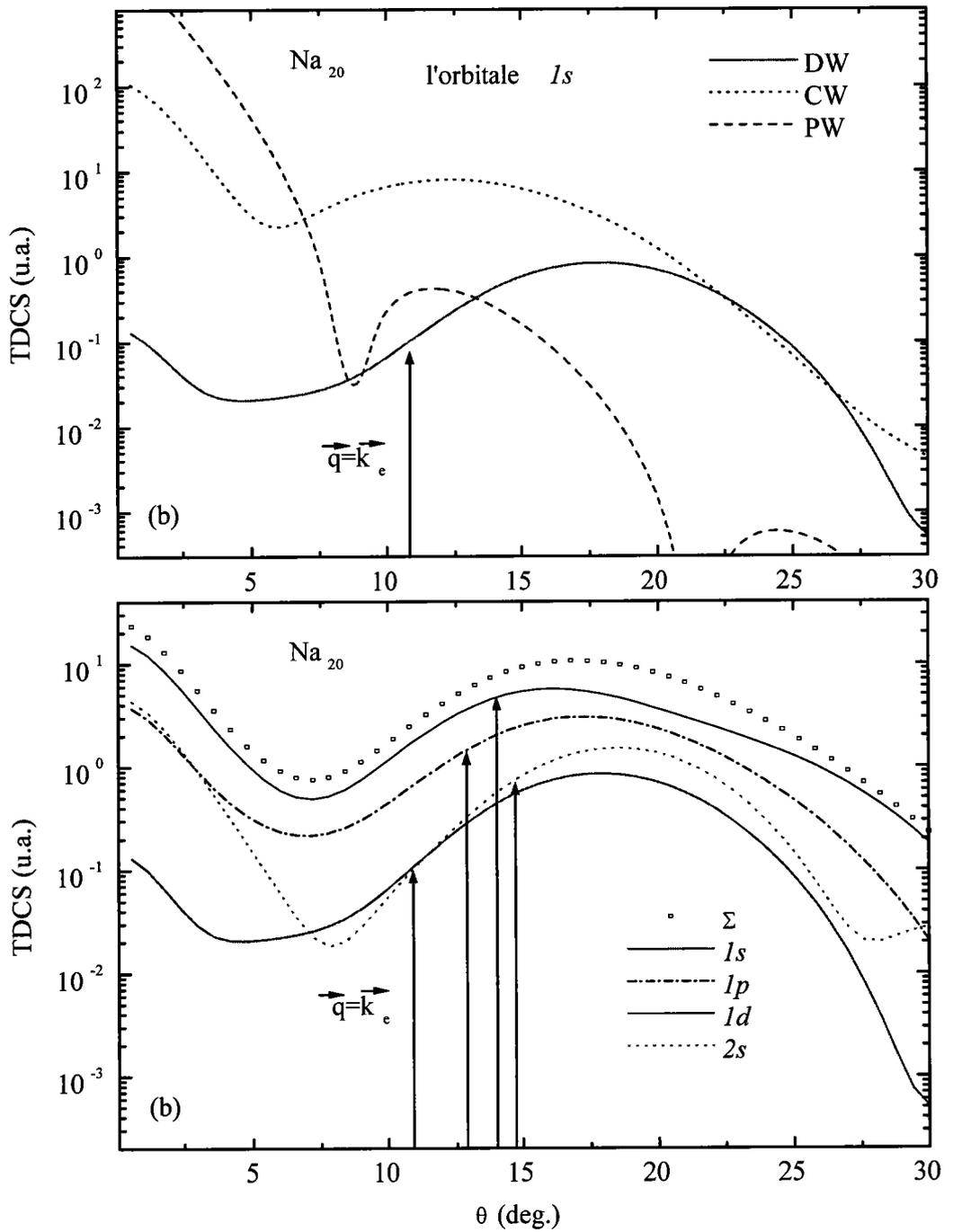


Figure 4.12: TDCS (e,2e) de Na_{20} dans une géométrie coplanaire et une cinématique symétrique en angle ($\theta_s = \theta_e = \theta$). $E_i=100\text{eV}$ et $E_s=90\text{eV}$.

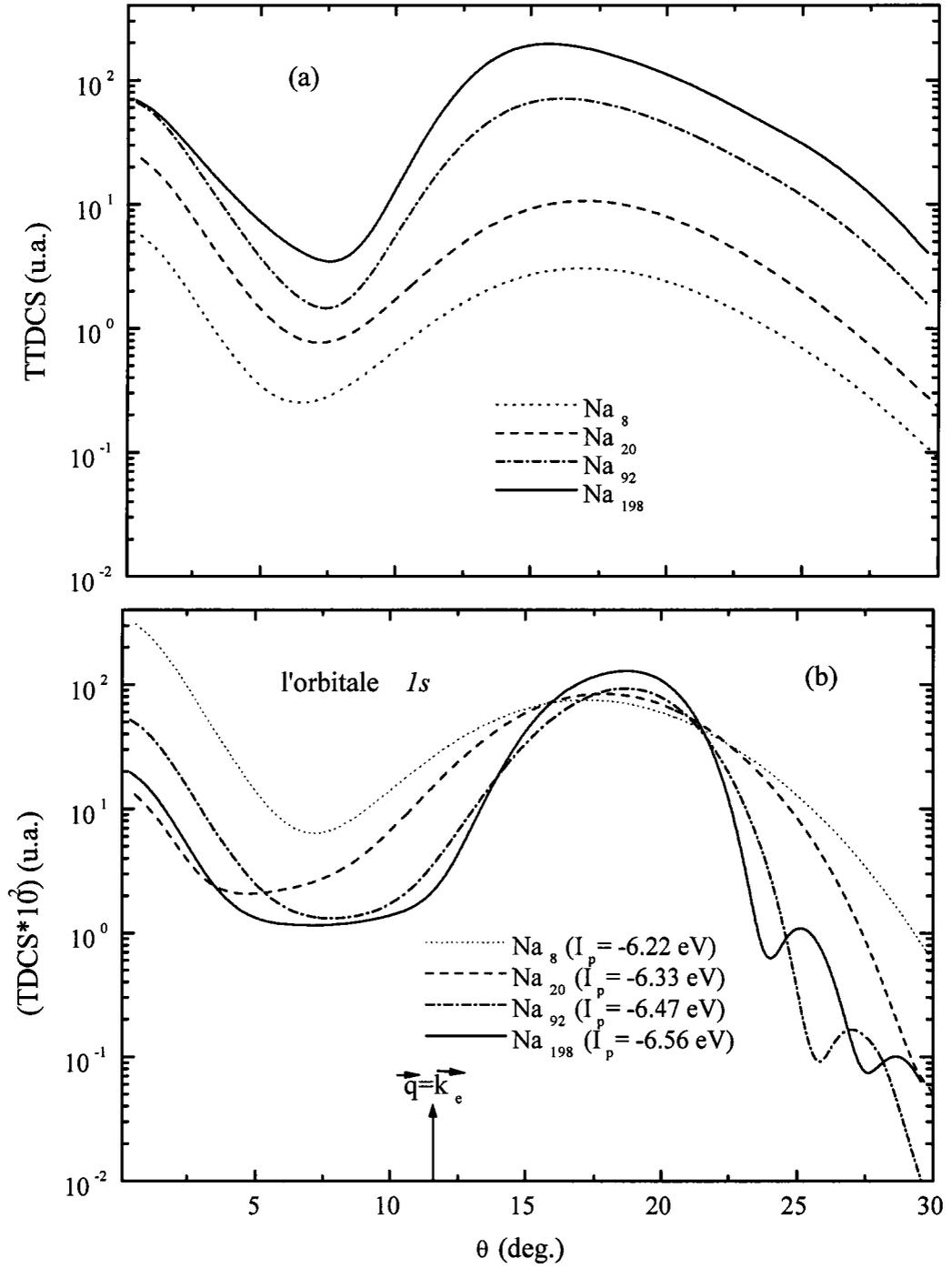


Figure 4.13: TTDCS (a) et TDCS (b) ($e,2e$) pour différentes tailles d'agrégats, dans une géométrie coplanaire et une cinématique symétrique en angle. $E_i=100\text{eV}$ et $E_s=90\text{eV}$.

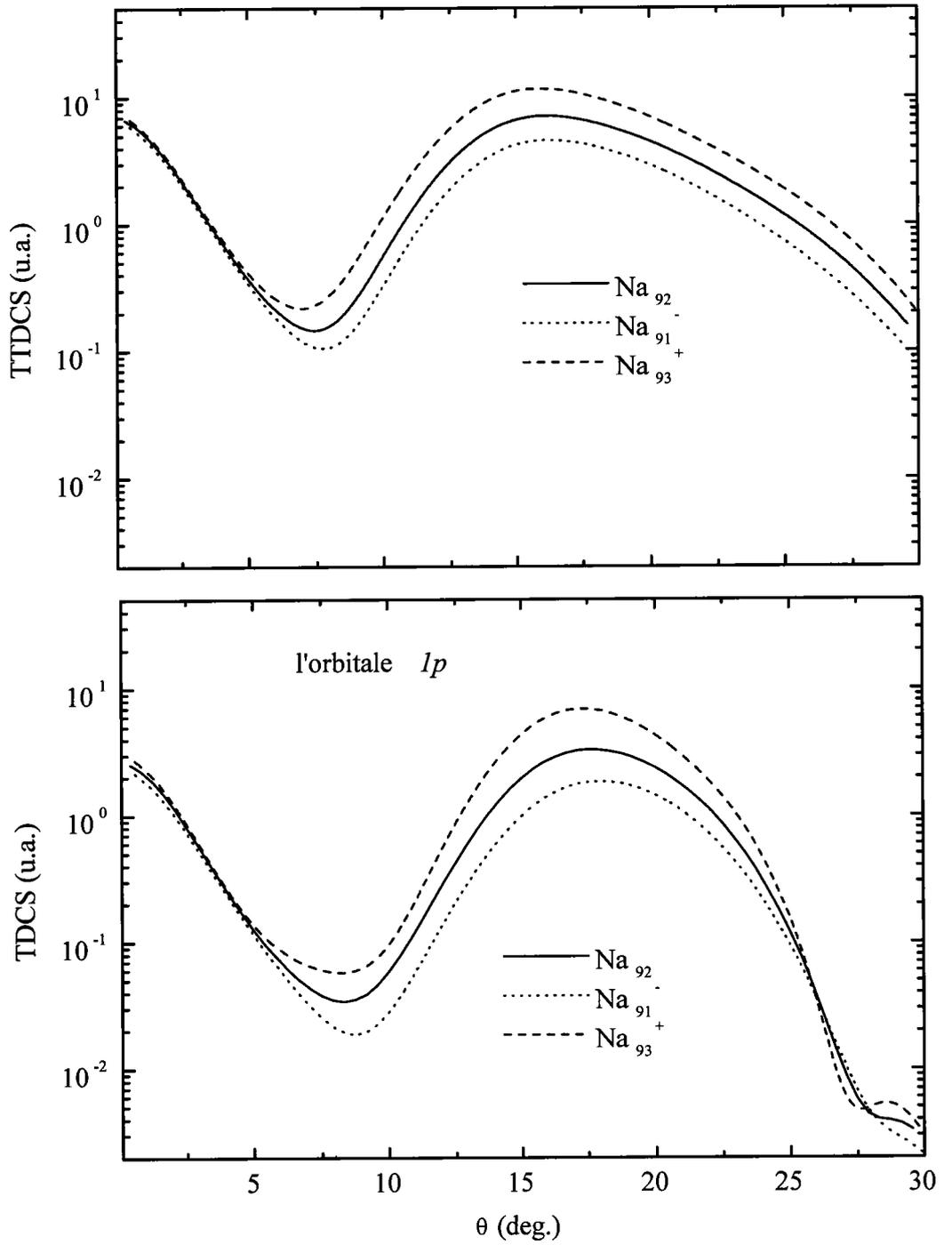


Figure 4.14: TTDCS et TDCS (e,2e) de Na_{92}^- , Na_{93}^+ et Na_{91}^- , dans une géométrie coplanaire et une cinématique symétrique en angle. $E_i=100\text{eV}$ et $E_s=90\text{eV}$.

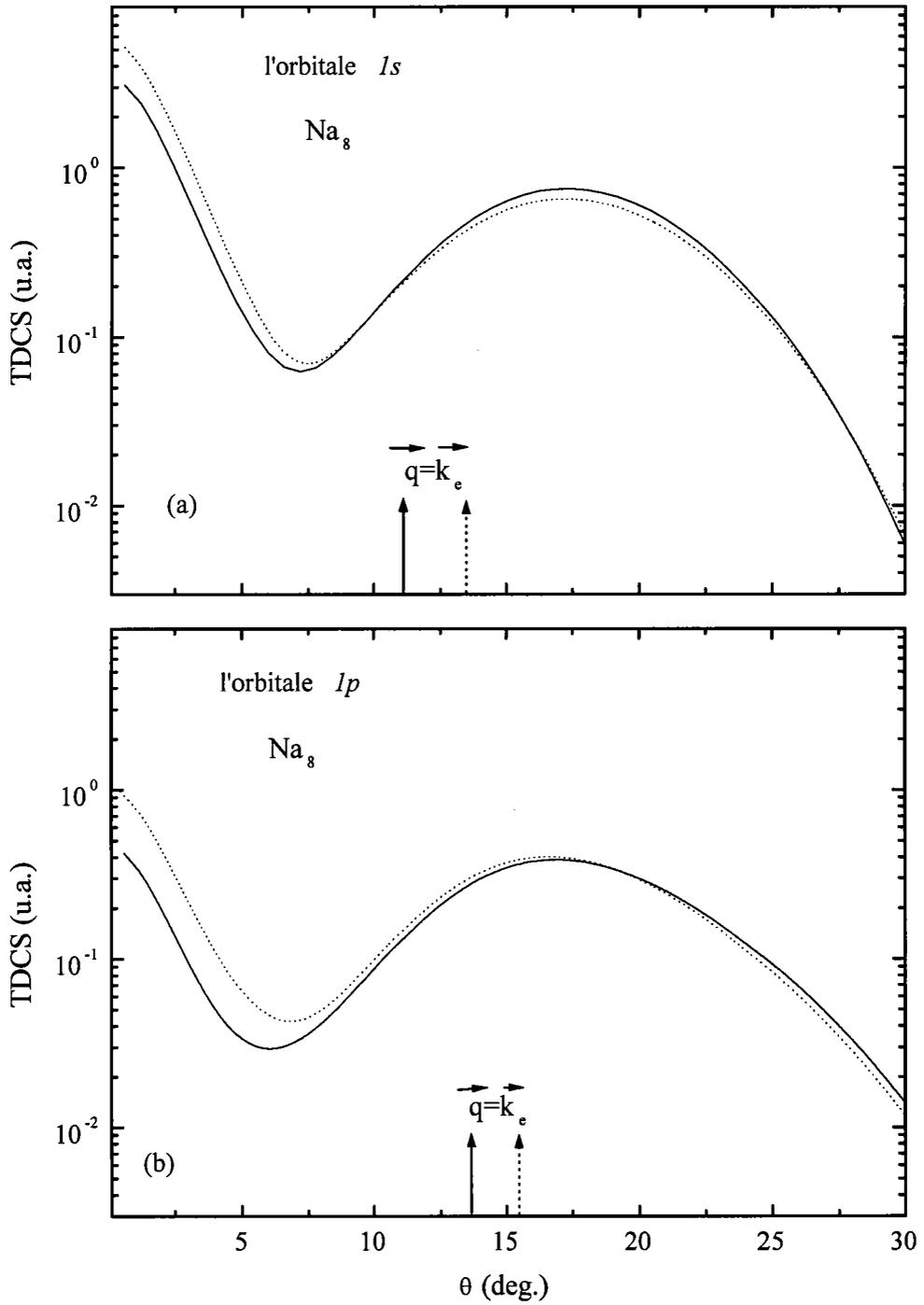


Figure 4.15: TDCS (e,2e) de Na_8 calculée dans LDA-SIC (trait plein) et LDA (trait pointillé). ($\theta_s = \theta_e = \theta$) et les énergies sont: $E_i=100\text{eV}$ et $E_s=90\text{eV}$.

4.6 Géométrie EMS

Nous présentons dans ce paragraphe des sections différentielles triples calculées dans une géométrie de type "EMS" [66, 67, 68], [69, 75, 76, 77, 78]. Pour ce processus de simple ionisation, les électrons incident, diffusé et éjecté sont suffisamment rapides. D'après l'approximation de Born des ondes planes (PWBA), ces électrons seront décrits par des ondes planes.

Pour calculer ces sections, il suffit de remplacer dans la section efficace triple calculée dans le premier paragraphe, les fonctions d'onde des trois électrons (incident, diffusé et éjecté) par des ondes planes. La section efficace triple de l'équation (4.17) deviendra

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_s dE_1} = 4 \frac{k_s k_e^2}{k_i q^4} \left| \langle e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle \right|^2, \quad (4.29)$$

sachant que $\vec{q} - \vec{k}_e = \vec{q}_r$, (4.29) devient:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_s dE_1} = 4 \frac{k_s k_e^2}{k_i q^4} \left| \langle e^{i\vec{q}_r \cdot \vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle \right|^2. \quad (4.30)$$

Le terme $\left| \langle e^{i\vec{q}_r \cdot \vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle \right|^2$ est le carré du module de la transformé de Fourier de la fonction d'onde de l'électron de l'agrégat, qui n'est d'autre que la densité du moment électronique de l'agrégat $\rho(q_r)$.

Ce qui revient à écrire l'équation (4.30) de la façon suivante:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_s dE_1} = 4 \frac{k_s k_e^2}{k_i q^4} \rho(q_r). \quad (4.31)$$

Nous représentons des sections (TDCS) calculées à partir de l'équation (4.31) pour les deux systèmes Na_{20} et Na_{21}^+ . Leurs fonctions d'onde sont calculées dans l'approximation LDA-SIC et le modèle du jellium sphérique (voir chapitre 2). Les électrons

incident, diffusé et éjecté ont une vitesse très grandes devant les vitesses des électrons de valence des deux agrégats. Les énergies des deux électrons (incident et diffusé) sont fixés par ($E_i = 1250\text{eV}$ et $E_s = 1000\text{eV}$). nous avons fixé l'angle de diffusion à 26.24° pour se placer dans la région de Bethe qui consiste à prendre $\vec{q}_r = 0$ et calculer ensuite l'angle de diffusion (voir l'équation (4.8)).

Dans la figure 4.16, nous présentons la TDCS de l'agrégat Na_{20} calculée dans l'approximation de Born des ondes distordues (DW) (a) en fonction du moment de recul \vec{q}_r . Nous comparons cette section avec celle calculée avec l'approximation de Born des ondes Planes (PW), cette dernière est reliée directement à la transformée de Fourier de la fonction d'onde de l'électron éjecté de l'agrégat (comme cela existe déjà pour les atomes et les molécules).

Dans les figures 4.17 et 4.18, nous présentons des TDCS pour chaque orbitale, $1s$, $1p$, $1d$, $2s$, des deux agrégats Na_{20} et Na_{21}^+ calculées dans les deux modèles PW et DW. Chaque section a une forme d'oscillations diffractives qui est due au fond du jellium (qui contient plusieurs ions). De sorte que leurs transformées de Fourier se caractérisent par le paramètre π/R , où R est le rayon de la sphère du jellium. Signalons, que nos résultats sont identiques à ceux de la référence [79].

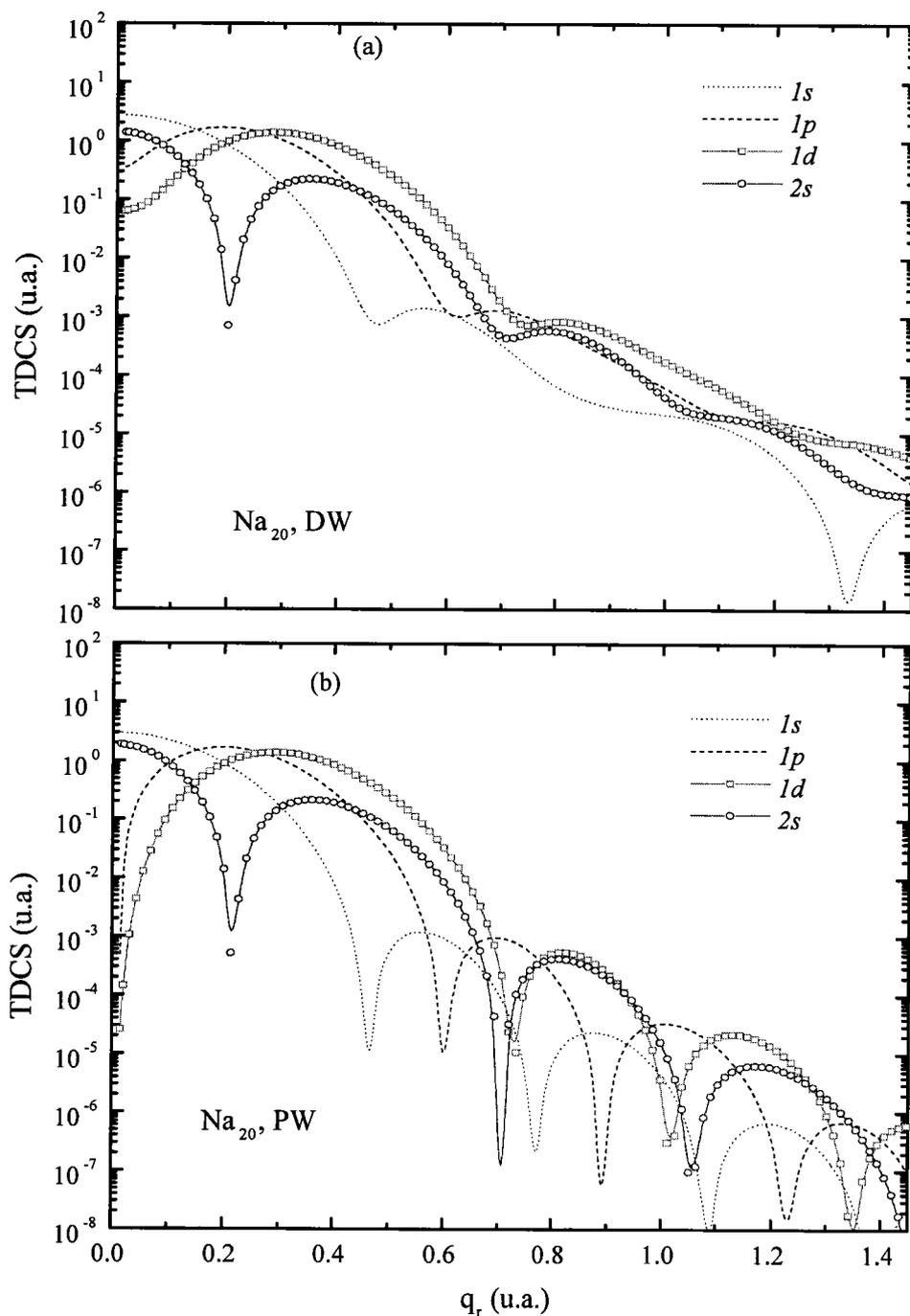


Figure 4.16: TDCS (e,2e) dans "EMS" pour les quatre orbitales de Na_{20} , en fonction du recul q_r . $E_i = 1250$ eV et $E_s = 1000$ eV, θ_s est fixé à 26.24 deg.

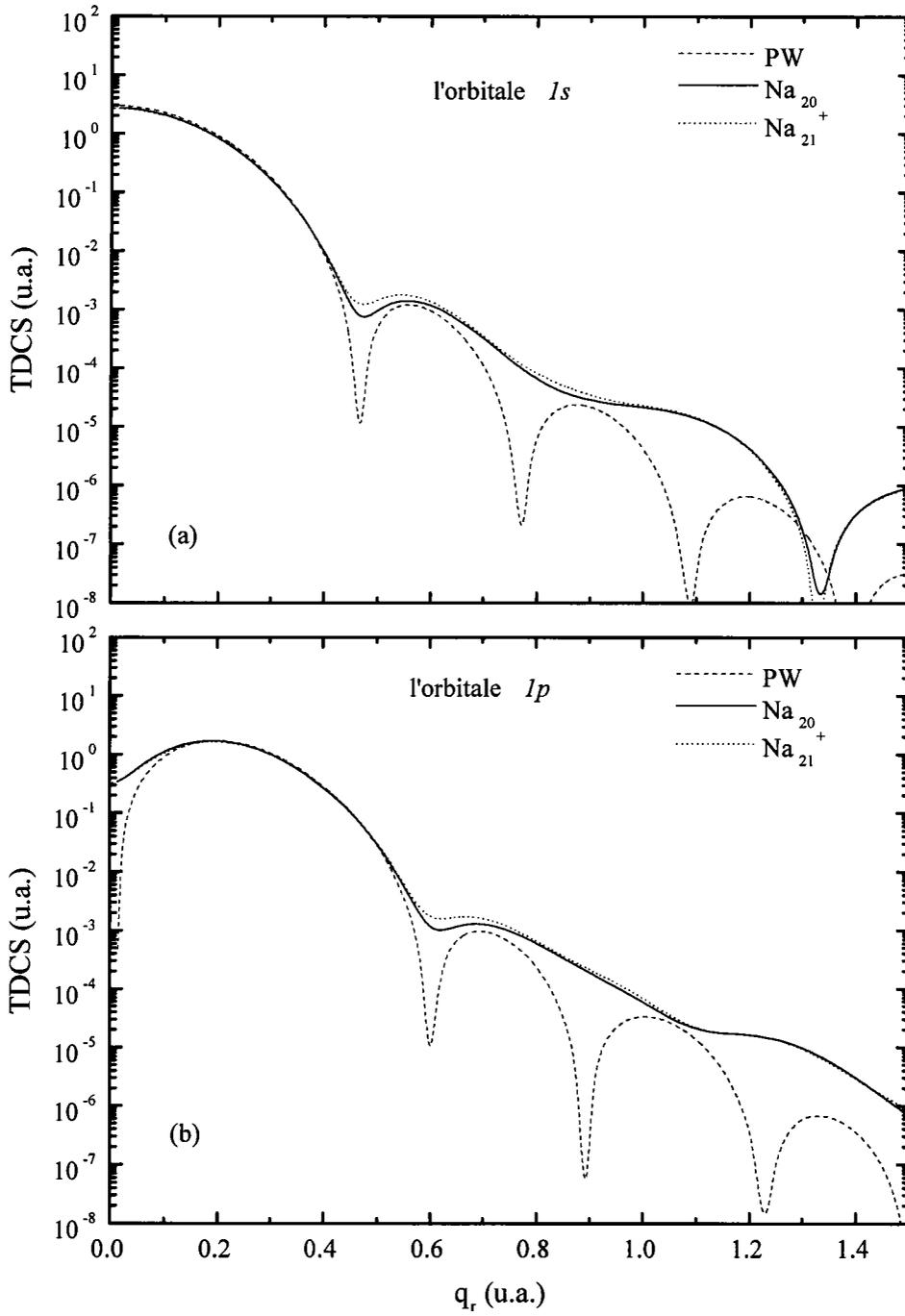


Figure 4.17: TDCS (e,2e) dans "EMS" en fonction du recul q_r . $E_i = 1250$ eV et $E_s = 1000$ eV, θ_s est fixé à 26.24 deg.

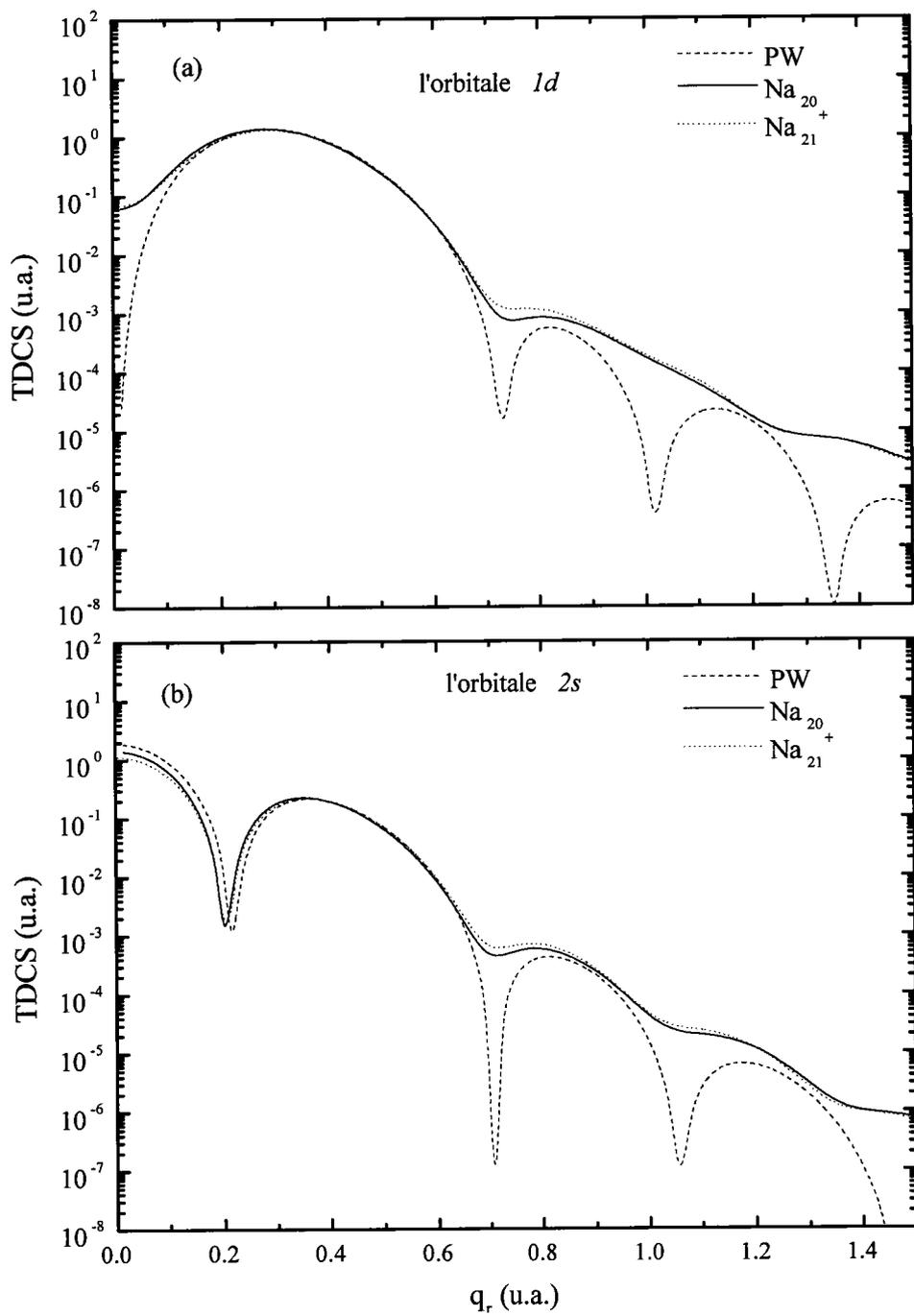


Figure 4.18: Suite à la figure 4.17

Ces figures montrent clairement ce processus de spectroscopie ($e, 2e$). Pour interpréter ces structures, il est très important de comprendre l'effet de la transformée de Fourier sur la "fonction d'onde" [70] en particulier l'inversion spatiale associée à cette opération. C'est la nature de la transformée de Fourier, que l'amplitude de la fonction d'onde radiale, pour des grandes valeurs de r , est primordialement responsable pour le moment.

Ceci résulte du principe d'incertitude. Comme conséquence, la densité d'impulsion au voisinage de l'origine dans l'espace- q_r est toujours relativement grande, donc un très grand volume du moment. Cet effet rend la densité d'impulsion spécialement sensible aux phénomènes physico-chimiques, qui sont gouvernés par le comportement de l'électron loin du noyau où son mouvement est décrit par la partie externe de la fonction d'onde.

La transformée de Fourier d'une fonction étroite donne une fonction large. Ainsi la distribution de la densité d'impulsion est large pour une orbitale localisée et annonce de façon conservatrice qu'une orbitale non localisée produit une fonction de densité d'impulsion étroite. La conséquence est la différence distinctive entre la fonction s et la fonction- p . Une orbitale p a un plan passant par l'origine. Ce plan donne une moyenne sphérique de la densité d'impulsion nulle en $q_r = 0$. Par contre cette densité est maximum pour l'orbitale $1s$. Ceci est illustré dans les deux figures 4.17 et 4.18.

Les résultats de Na_{20} et Na_{21}^+ donnent un accord remarquable dans la région du maximum binaire (figures 4.17 et 4.18). On peut conclure que les résultats des calculs pour les systèmes neutres peuvent être transférés aux agrégats chargés.

Dans la figure 4.19, nous représentons toujours des sections triplement différentielles de la spectroscopie (e,2e) pour l'orbitale $1d$ (a) et $2s$ (b) de l'agrégat Na_{20} , calculées dans les deux approximations LDA-SIC et LDA. Les deux modèles donnent pratiquement les mêmes résultats.

Les figures 4.20 montrent l'effet de l'échange et des corrélations sur la (TDCS) de la spectroscopie (e,2e). Ces sections sont calculées en décrivant l'électron éjecté par une fonction d'onde distordue qui est calculée d'une part avec un potentiel (LDAX) qui ne tient compte que de l'échange d'une façon locale. D'autre part, avec un potentiel qui tient compte de l'échange et des corrélations (LDAXC). On trouve les mêmes résultats.

Dans la figure 4.21, nous présentons toujours des (TDCS) de la spectroscopie (e,2e) pour les deux orbitales $1s$ (a) et $1p$ (b) des trois agrégats Na_8 , Na_{20} et Na_{92} pour voir l'effet de la taille sur ces sections. Vers l'origine la section de l'agrégat Na_{92} est plus importante et elle a plus de formes oscillantes que les deux autres agrégats de tailles plus petites.

Dans la figure 4.22, nous présentons la section efficace triple de ce processus de l'orbitale $2s$ (a) de l'agrégat Na_{20} et la section efficace triple "totale" (TTDCS) sommée sur toutes les orbitales de l'agrégat Na_{20} . Ces deux sections sont calculées avec trois modèles PW, DW et CW. Le modèle PW montre des sections avec plus de structures diffractives que celles des deux modèles DW et PW.

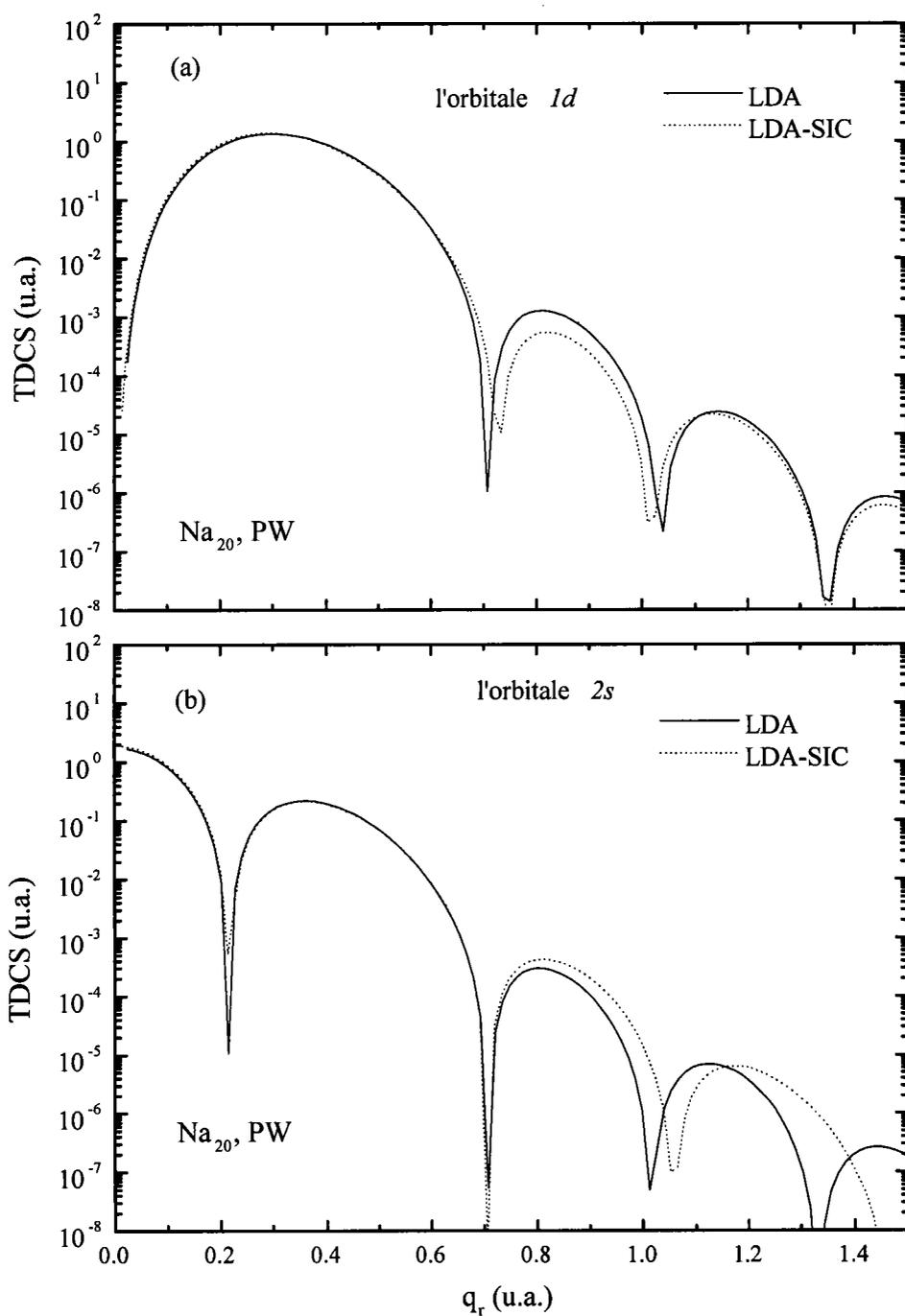


Figure 4.19: TDCS (e,2e) dans "EMS", en fonction du recul q_r pour l'agrégat Na₂₀.

les énergies sont: $E_i=1250\text{eV}$ et $E_s=1000\text{eV}$, θ_s est fixé à 26.24 deg.

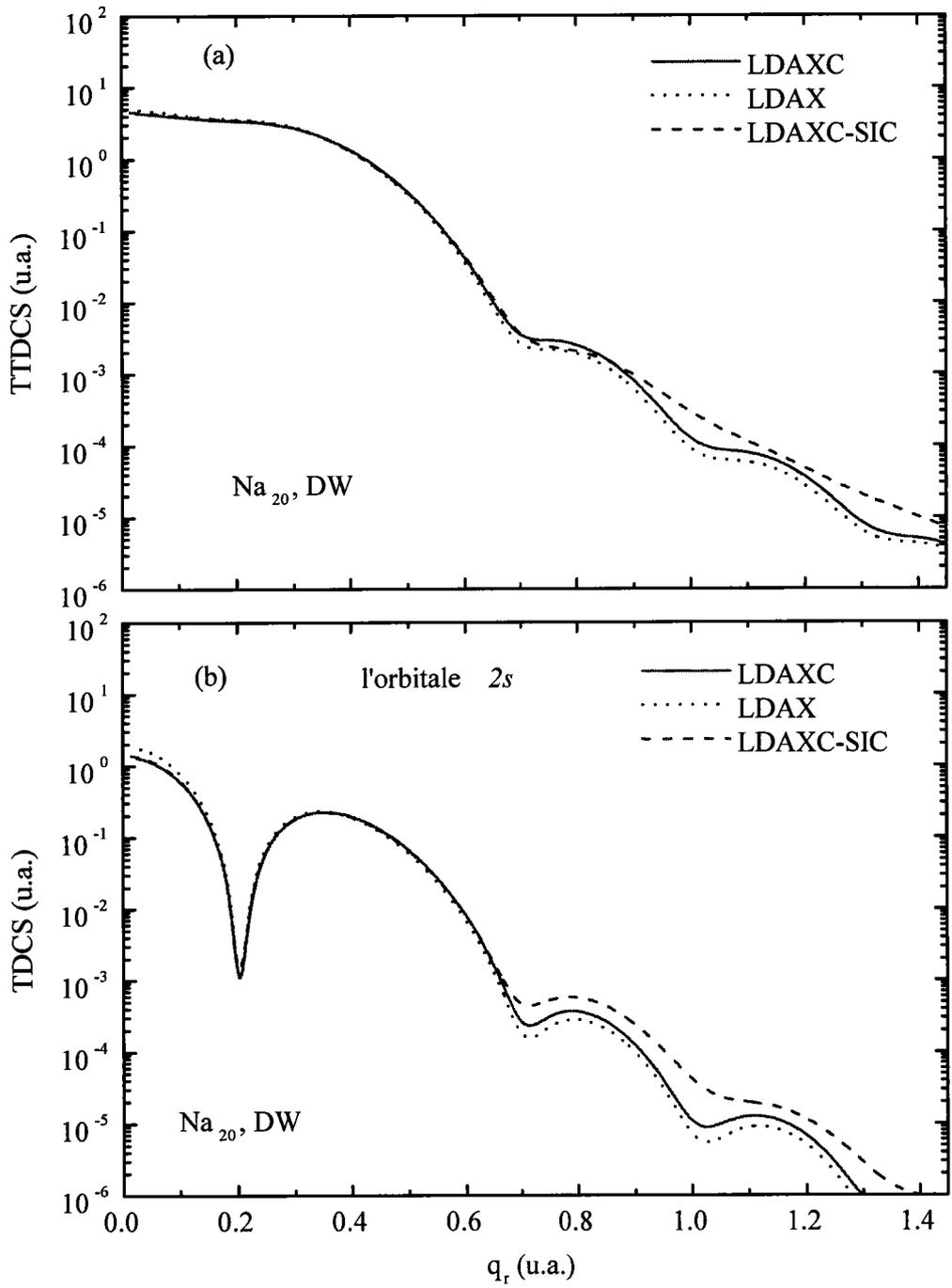


Figure 4.20: TDCS (e,2e) dans "EMS", en fonction du recul q_r . $E_i=1250\text{eV}$ et $E_s=1000\text{eV}$, θ_s est fixé à 26.24 deg.

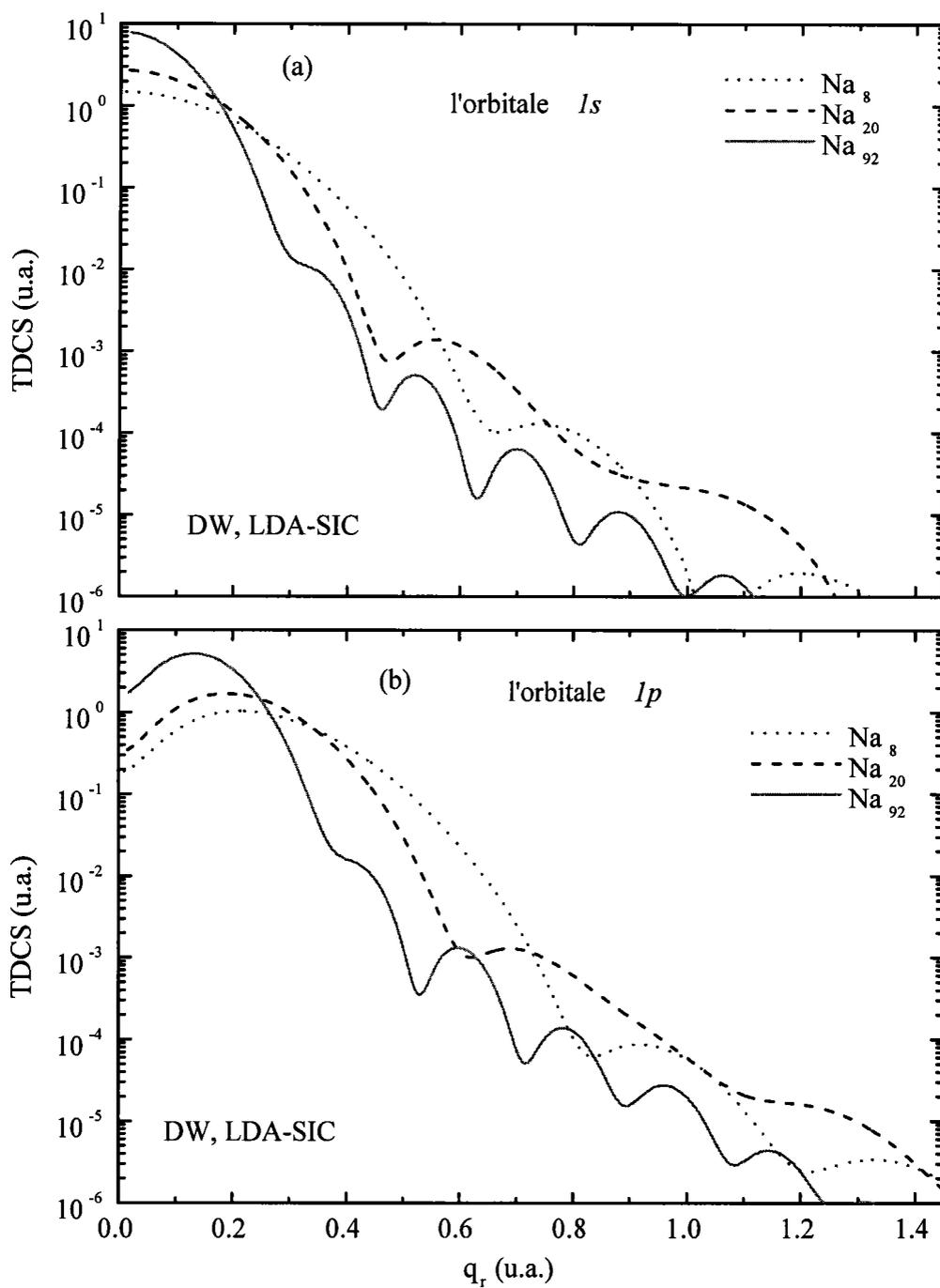


Figure 4.21: TDCS (e,2e) dans "EMS", en fonction du recul q_r , pour trois agrégats .

$E_i=1250\text{eV}$ et $E_s=1000\text{eV}$, θ_s est fixé à 26.24 deg.

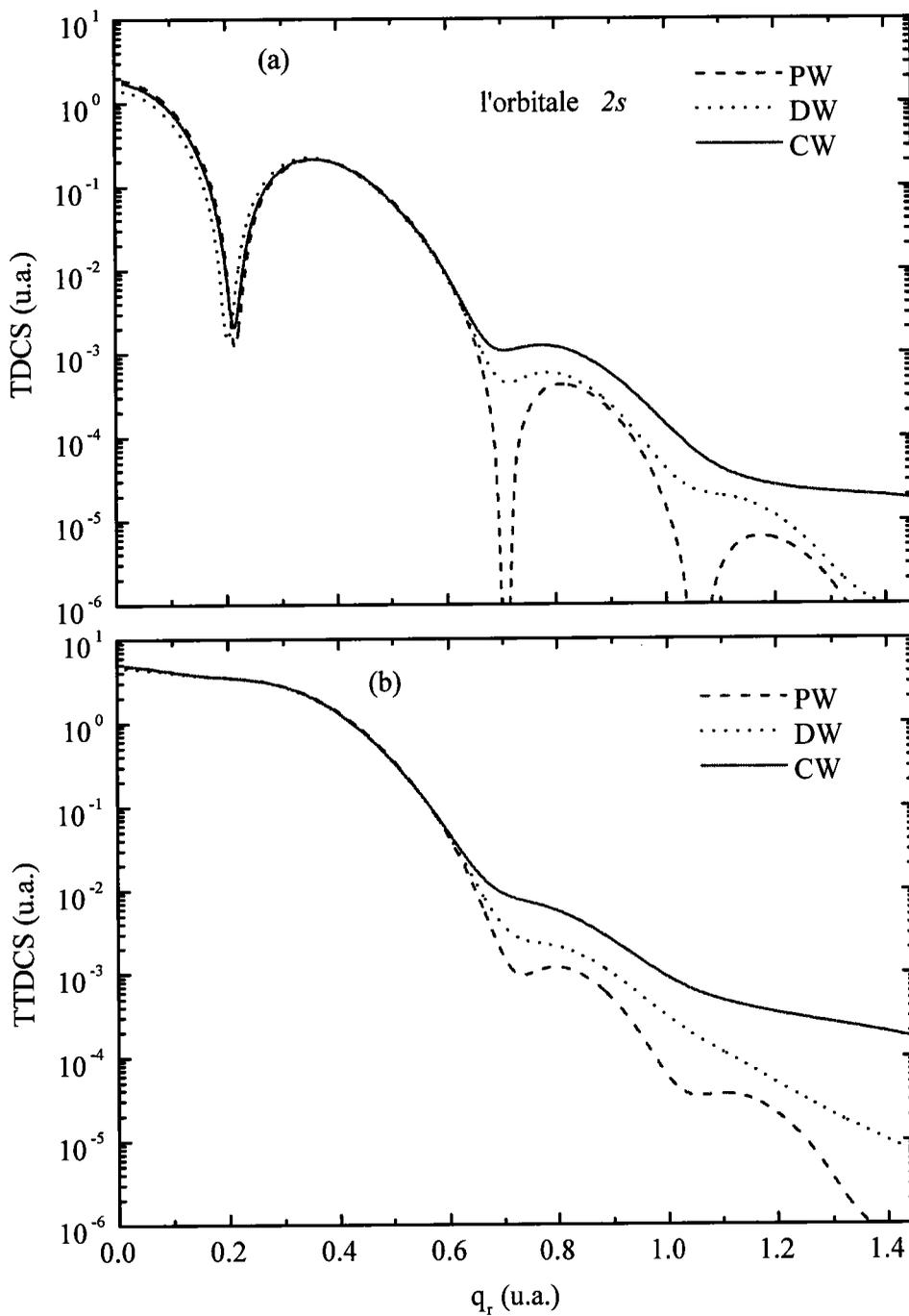


Figure 4.22: TDCS de l'orbitale 1s (a) et TTDCS (b) (e,2e) de Na_{20} dans "EMS", en fonction du recul q_r . $E_i=1250\text{eV}$ et $E_s=1000\text{eV}$, θ_s est fixé à 26.24 deg.

Chapitre 5

Effets à N -corps sur l'ionisation des agrégats de sodium: Plasmon de volume

5.1 Introduction

Dans le cadre de l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA), du modèle du jellium sphérique et de l'approximation de Born avec ondes planes (PWBA), nous présentons dans ce chapitre l'étude théorique de la section efficace doublement différentielle (DDCS) du processus de la simple ionisation ($e,2e$) pour un agrégat de sodium. Cette section correspond à l'intégrale de la section efficace triplement différentielle (TDCS) sur l'angle solide de l'électron éjecté. Nous présentons aussi nos résultats concernant la section efficace simplement différentielle (SDCS) qui résulte de l'intégration de (DDCS) sur l'angle de diffusion. Ainsi, la section efficace totale (TCS) qui correspond à l'intégration de la (SDCS) sur l'énergie de l'électron éjecté. On étudiera le comportement, en fonction du moment transféré, des sections (DDCS) dans la région $q < 1.0 a_0^{-1}$ afin d'étudier le passage de l'excitation du plasmon de surface au plasmon de volume.

5.2 Section efficace doublement différentielle

L'intégration de la section efficace triplement différentielle sur l'angle solide de l'électron éjecté permet d'obtenir la section efficace doublement différentielle:

$$\left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} \right]_{nlm} = \int \left[\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{nlm} d\Omega_e \quad (5.1)$$

5.2.1 Méthode analytique

Pour une couche fermée nl , la section triplement différentielle (TDCS) est donnée par:

$$\left[\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{nl} = 2 \times \sum_m \left[\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{nlm}, \quad (5.2)$$

ce qui nous permet d'écrire la section (DDCS) sous la forme:

$$\left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} \right]_{nl} = 2 \times \sum_m \int_0^\infty \left[\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{nlm} d\Omega_e. \quad (5.3)$$

Sachant que:

$$\left[\frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} \right]_{nlm} = \frac{32k_f}{k_i k_e q^4} (2l+1) \left| \sum_{l_e m_e} \sum_{l' m'} \hat{S}_{l_e l' l}^{m_e m m'} X_{l_e l'}(r) Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l' m'}^*(\hat{q}) \right|^2, \quad (5.4)$$

avec:

$$\hat{S}_{l_e l' l}^{m_e m m'} = (-i)^{l'-l_e} e^{i\Delta_{l_e}(\eta_e)} (-1)^{m_e} \left[(2l_e+1)(2l'+1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ -m_e & m' & m \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

où $X_{l_e l'}$ est donné par

$$X_{l_e l'} = \int_0^\infty r dr \Omega_{l_e}(\eta_e, k_e r) j_{l'}(qr) R_{nl}(r). \quad (5.6)$$

en remplaçant (5.4) dans (5.3), on aura

$$\left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} \right]_{nl} = 2 \times \frac{32k_f}{k_i q^4 k_e} (2l+1) \int_0^\infty \sum_m [T]^2 d\Omega_e, \quad (5.7)$$

avec:

$$\int_0^\infty \sum_m [T]^2 d\Omega_e = \sum_m \int_0^\infty T \times T^* d\Omega_e, \quad (5.8)$$

tel que:

$$T = \left| \sum_{l_e m_e} \sum_{l' m'} \hat{S}_{l_e l' l' m'}^{m_e m m'} X_{l_e l'}(r) Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l' m'}^*(\hat{q}) \right|, \quad (5.9)$$

et:

$$T^* = \sum_{l'_e m'_e} \sum_{l'' m''} (\hat{S}_{l'_e l'' l'' m''}^{m'_e m m''})^* X_{l'_e l''}^*(r) Y_{l'_e m'_e}^*(\hat{k}_e) Y_{l'' m''}(\hat{q}).$$

sachant que dans un modèle à électrons indépendants $X_{l_e l'}$ est réel et,

$$(\hat{S}_{l'_e l'' l'' m''}^{m'_e m m''})^* = (-i)^{l'_e - l''} e^{-i\Delta_{l'_e}(\eta_e)} (-1)^{m'_e} \left[(2l'_e + 1) (2l'' + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l'_e & l'' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_e & l'' & l \\ -m'_e & m'' & m \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

En utilisant les expressions suivantes:

$$\int d\hat{k}_e Y_{l_e m_e}(\hat{k}_e) Y_{l'_e m'_e}^*(\hat{k}_e) = \delta_{l_e l'_e} \delta_{m_e m'_e}, \quad (5.11)$$

$$\sum_{m_e m} \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ -m_e & m' & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_e & l'' & l \\ -m'_e & m'' & m \end{pmatrix} = \frac{1}{2l' + 1} \delta_{l' l''} \delta_{m' m''}, \quad (5.12)$$

et:

$$\sum_{l' m'} Y_{l' m'}^*(\hat{q}) Y_{l'' m''}(\hat{q}) = \sum_{l'} \frac{(2l' + 1)}{4\pi}, \quad (5.13)$$

(5.8) devient:

$$\int \sum_m [T]^2 d\Omega_e = \frac{1}{4\pi} \sum_{l'_e} \left[(2l_e + 1)^2 (2l' + 1)^2 \right]^{1/2} X_{l_e l'}^2(r) \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (5.14)$$

En introduisant (5.14) dans (5.7), la section efficace doublement différentielle (DDCS)

d'une couche fermée nl est donnée par:

$$\left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} \right]_{nl} = \frac{16}{\pi} \frac{1}{q^4} \frac{k_f}{k_i k_e} (2l + 1) \sum_{l'_e} (2l_e + 1) (2l' + 1) X_{l_e l'}^2(r) \begin{pmatrix} l_e & l' & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2, \quad (5.15)$$

et:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} = \sum_{nl} \left[\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} \right]_{nl} \quad (5.16)$$

$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e}$ est la section efficace doublement différentielle "totale" (TDDCS) sommée sur toutes les couches fermées $n_i l_i$ de l'agrégat.

Pour introduire la corrélation dynamique dans le processus, il suffit de calculer le potentiel induit correspondant au potentiel de l'électron projectil :

$$V = 4\pi/q^2 \sum_{j=1}^{N_e} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (5.17)$$

$$= 4\pi/q^2 \sum_{j=1}^{N_e} \left[\sum_{l'm'} (4\pi) i^{l'} j_{l'}(qr_j) Y_{l'm'}(\hat{r}_j) Y_{l'm'}(\hat{q}) \right] \quad (5.18)$$

La méthode employée pour calculer le potentiel d'écrantage dynamique dans l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA) est décrite dans le dernier paragraphe du premier chapitre. Cette méthode nous permet d'obtenir un potentiel induit que nous nous notons $V_{l'}^{ind}(r; q, \omega)$ [43]. Ce potentiel est une fonction complexe qui contient les effets à N -corps et qui dépend des paramètres l' , q et ω . Les différentes sections efficaces s'obtiennent comme dans le cas du modèle à électrons indépendants à la différence près, que dans les éléments de matrice radiaux, $j_{l'}(qr)$ est remplacé par $V_{l'}^{SCF}(r; q, \omega)$ qui a pour expression

$$V_{l'}^{SCF}(r; q, \omega) = j_{l'}(qr) + V_{l'}^{ind}(r; q, \omega) \quad (5.19)$$

5.3 Section efficace simplement différentielle

Nous avons vérifié numériquement que la (TDCS) est isotrope pour toutes les valeurs de l'angle azimutal de l'électron diffusé φ_s . Par conséquent l'intégration de la (DDCS)

sur l'angle solide de diffusion se limite à une intégration sur θ_s . Cela permet d'obtenir une section efficace simplement différentielle (SDCS).

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} d\Omega_s, \quad (5.20)$$

et:

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = 2\pi \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} d\theta_s. \quad (5.21)$$

La section efficace totale est obtenue en intégrant (SDCS) sur l'énergie de l'électron l'éjecté

$$\sigma = \int_0^{E_{\max}} \frac{d\sigma}{dE_e} dE_e, \quad (5.22)$$

où $E_{\max} = E_i - I_p$ représente l'énergie maximale que l'électron éjecté peut prendre et I_p est l'énergie d'ionisation de l'état lié nl de l'agrégat.

5.4 Résultats et discussions

Dans le cadre de l'approximation de la densité locale dépendant du temps et en utilisant l'approximation de Born d'ondes planes, nous avons estimé les sections efficaces doublement différentielles, les sections efficaces simplement différentielles et les sections efficaces totales de quelques agrégats de sodium à couches fermées.

Comme dans le cas atomique [80], les sections efficaces présentent des résonances d'autoionisation (profil de Fano) [81] qui sont dues à une interférence entre le processus d'ionisation directe et les excitations discrètes du système. En comparant les sections efficaces calculées dans la TDLDA et celles calculées dans la LDA (modèle à particules indépendantes), nous avons montré que les effets d'écrantage (effets à N -corps) sont très importants dans le processus d'ionisation [82]. Dans ce qui suit, les traits en

pointillés désignent le modèle LDA-SIC et les traits pleins désignent le modèle TDLDA-SIC.

Dans la figure 5.1, nous présentons les sections efficaces doublement différentielle (DDCS) de chaque orbitale et la section totale (TDDCS) sommée sur toutes ces orbitales de Na_{20} , calculées avec un angle de diffusion qui est égale à 5 deg. Dans tous nos calculs, l'électron incident à une énergie $E_i = 100 \text{ eV}$ et $L = 0..10$.

La partie supérieure (a) de la figure 5.1 montre des sections calculées dans l'approximation LDA-SIC et la partie inférieure (b) montre des sections calculées dans l'approximation TDLDA-SIC. Les sections (DDCS) LDA-SIC sont maximales pour des valeurs de ΔE qui correspondent au seuil d'ionisation de chaque orbitale de l'agrégat, le maximum le plus important étant celui de l'orbitale $1d$ qui contient le plus grand nombre d'électrons. Par contre les sections TDLDA-SIC présentent des résonances qui sont dus à l'interférence entre deux processus: l'ionisation directe vers le continuum et des excitations discrètes. Ces résonances existent pour les trois orbitales $2s$, $1d$ et $1p$, mais pas pour l'orbitale $1s$. En effet pour pour $\Delta E > I_p(1s)$, seule l'ionisation directe est possible. La figure 5.2 donne une représentation schématisée de ce processus.

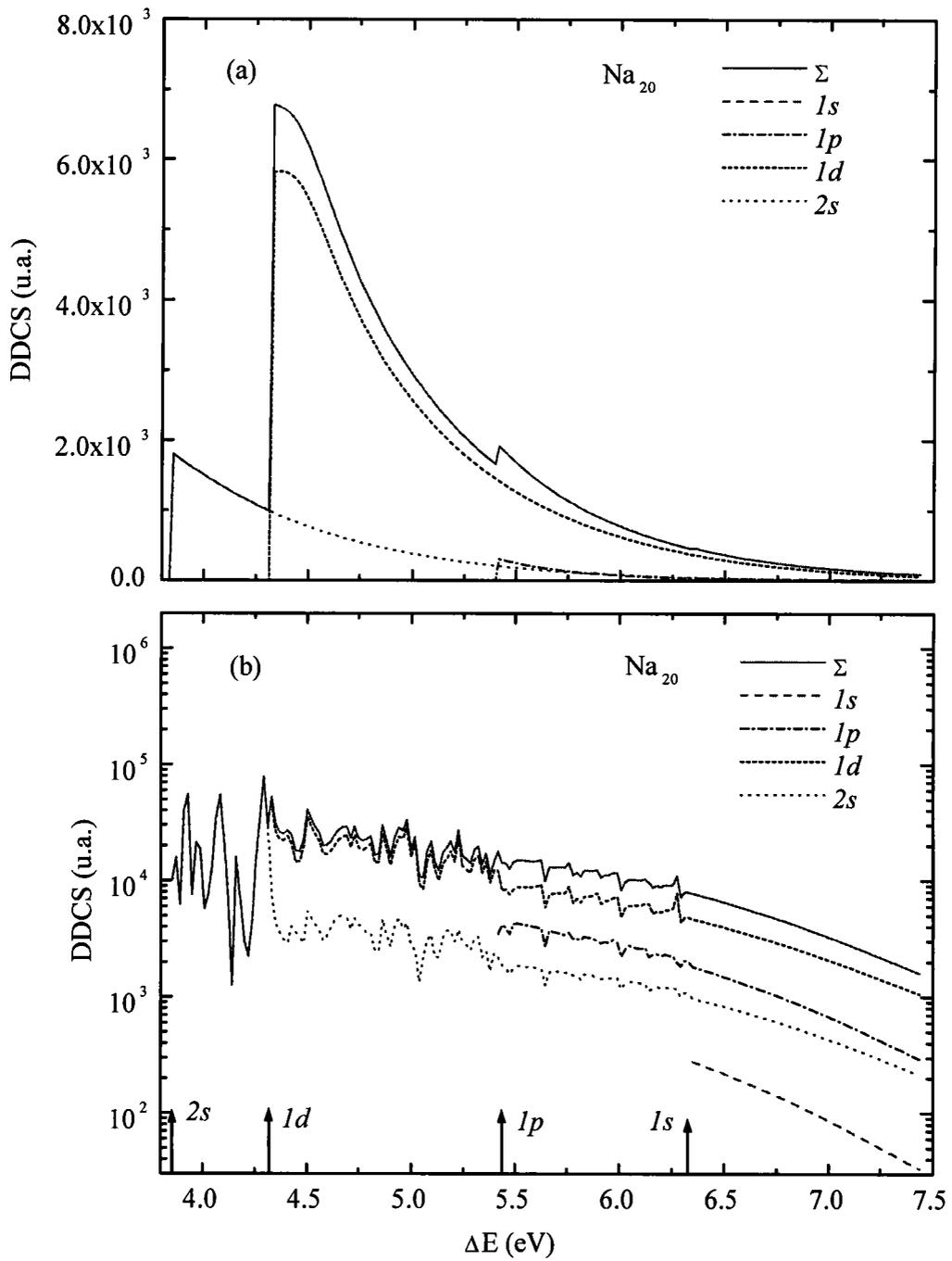


Figure 5.1: DDCS (e,2e) en fonction de l'énergie d'excitation ΔE pour Na_{20} . (a) désigne LDA-SIC, échelle linéaire et (b) désigne TDLDA-SIC, échelle logarithmique.

$\theta_s = 5$ deg, $E_i = 100$ eV et $L = 0.10$.

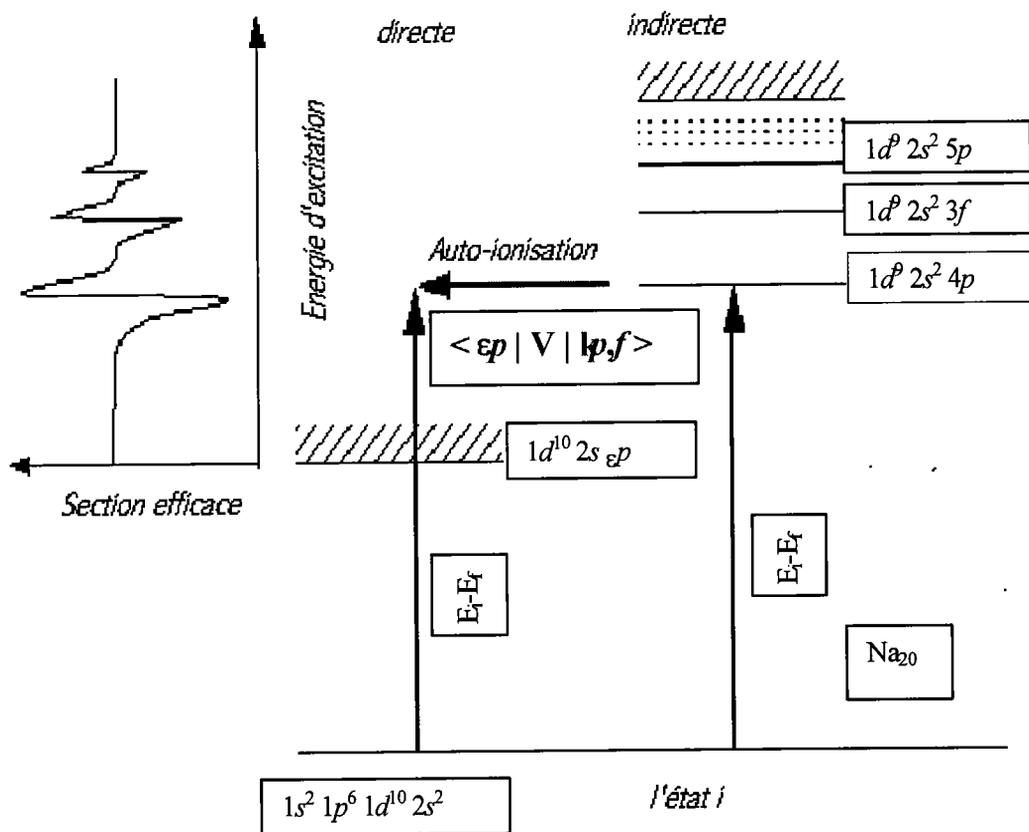


Figure 5.2: Représentation schématisée du processus d'interférence observé dans la l'ionisation simple de Na_{20} par impact d'électron, avec $L=1$.

Dans la figure 5.3, nous présentons toujours des sections efficaces doubles totales (TDDCS) calculées pour deux angles de diffusion différents, $\theta_s = 1$ deg (a) et $\theta_s = 5$ deg (b). Ces deux figures montrent bien l'effet à N -corps sur l'ionisation de l'agrégat Na_{20} pour différents angles de diffusion. En plus, pour les deux figures, les sections TDLDA-SIC sont supérieures à celles de LDA-SIC, ceci est dû à la participation de tous les électrons de l'agrégat dans ce processus, cette participation est représentée par le potentiel induit $V_i^{ind}(r; q, \omega)$.

Dans les deux parties de la figure 5.4, nous présentons les sections efficaces doublement différentielles (TDDCS) de l'agrégat Na_{92} , calculées avec un angle de diffusion $\theta_s = 1$ deg. La TDLDA-SIC révèle l'existence d'un maximum autour d'une énergie qui est égale à 6 eV, cette région d'énergie correspond au pionson de volume d'un agrégat de sodium.

Les deux modèles TDLDA-SIC et LDA-SIC donnent les mêmes valeurs de sections quand $\Delta E \gg 10$ eV, comme le montre clairement la partie inférieure de la figure 5.4. Ainsi, à partir d'une certaine valeur de transfert d'énergie, l'influence des effets à N -corps est négligeable dans le processus d'ionisation d'un agrégat de sodium. Dans les deux figures 5.5, nous présentons toujours pour le même système et dans les mêmes conditions, les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) pour chaque orbitale, pour voir le comportement de chaque section vers les hautes énergies. Les modèles montrent, comme dans le cas de la photoionisation [83] des oscillations à partir de 6 eV. De plus, on constate deux orbitales qui diffèrent d'une unité de moment angulaire, par exemple les états $1s$ et $1p$, oscillent en opposition de phase.

Dans les figures 5.6, 5.7 et 5.8, nous présentons les sections efficaces doublement

différentielle du système Na_{198} pour chaque multipole de 0 à 10. Quand L augmente ces sections diminuent, et les deux modèles TDLDA-SIC et LDA-SIC donnent les mêmes résultats. Cela est dû au fait que lorsque le moment angulaire est grand ($\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$), la probabilité de présence près du noyau est faible.

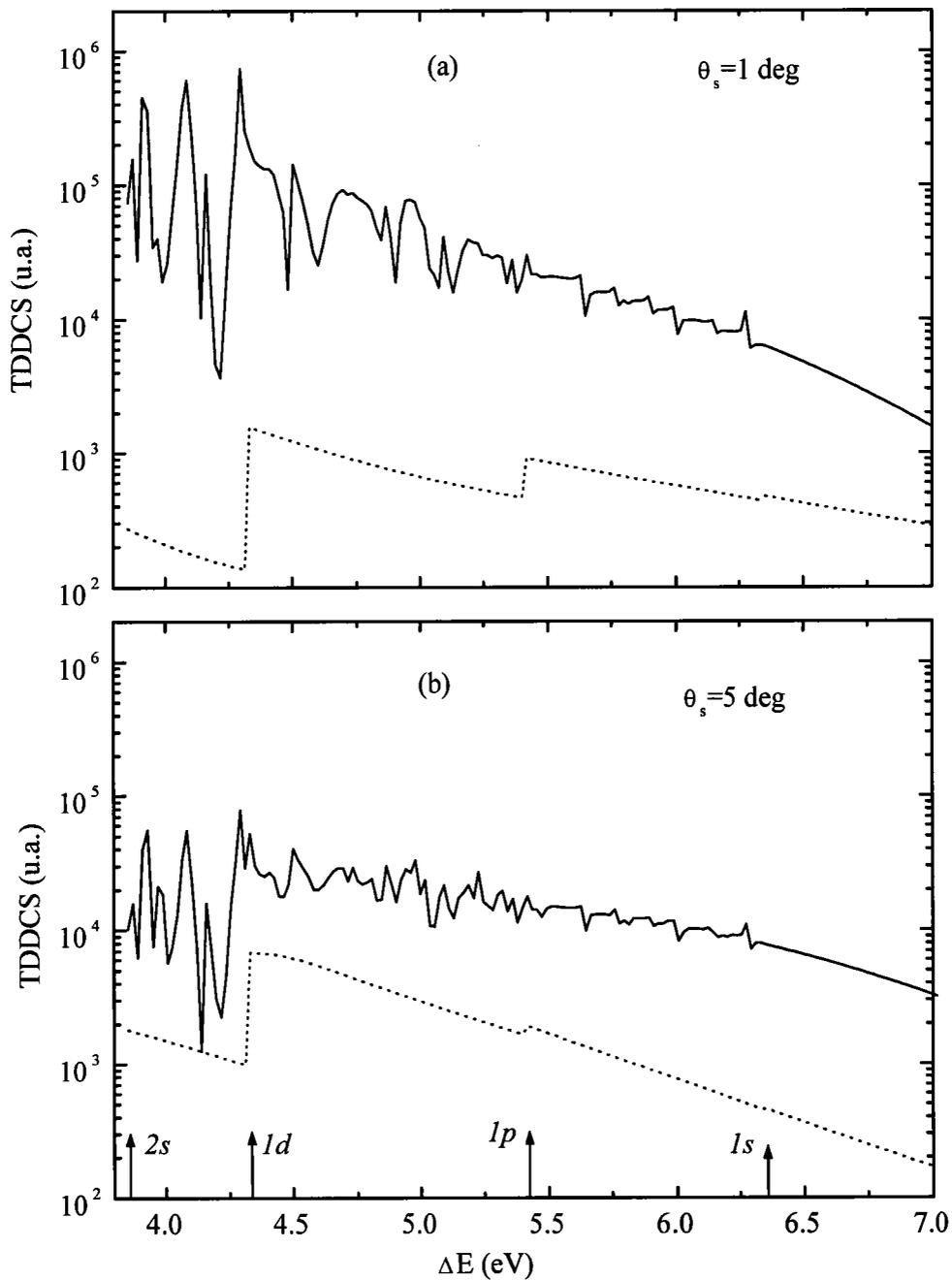


Figure 5.3: TDDCS (e,2e) en fonction de l'énergie d'excitation ΔE pour Na_{20} et pour deux angles de diffusion. $E_i=100$ eV et $L=0..10$.

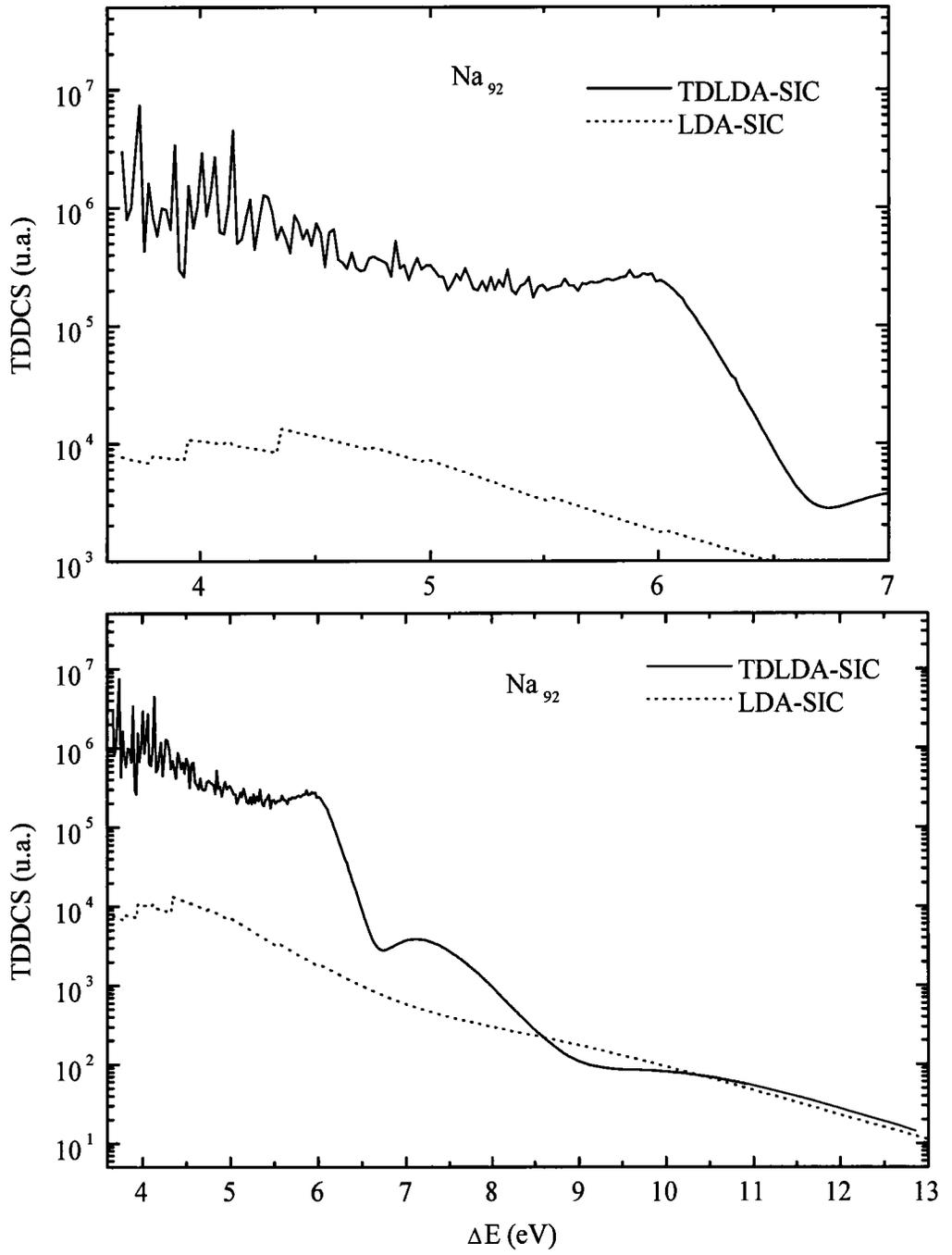


Figure 5.4: TDDCS (e,2e) en fonction de ΔE pour Na_{92} à basse et à haute énergie.

$\theta_s = 1$ deg, $E_i = 100$ eV et $L = 0..10$.

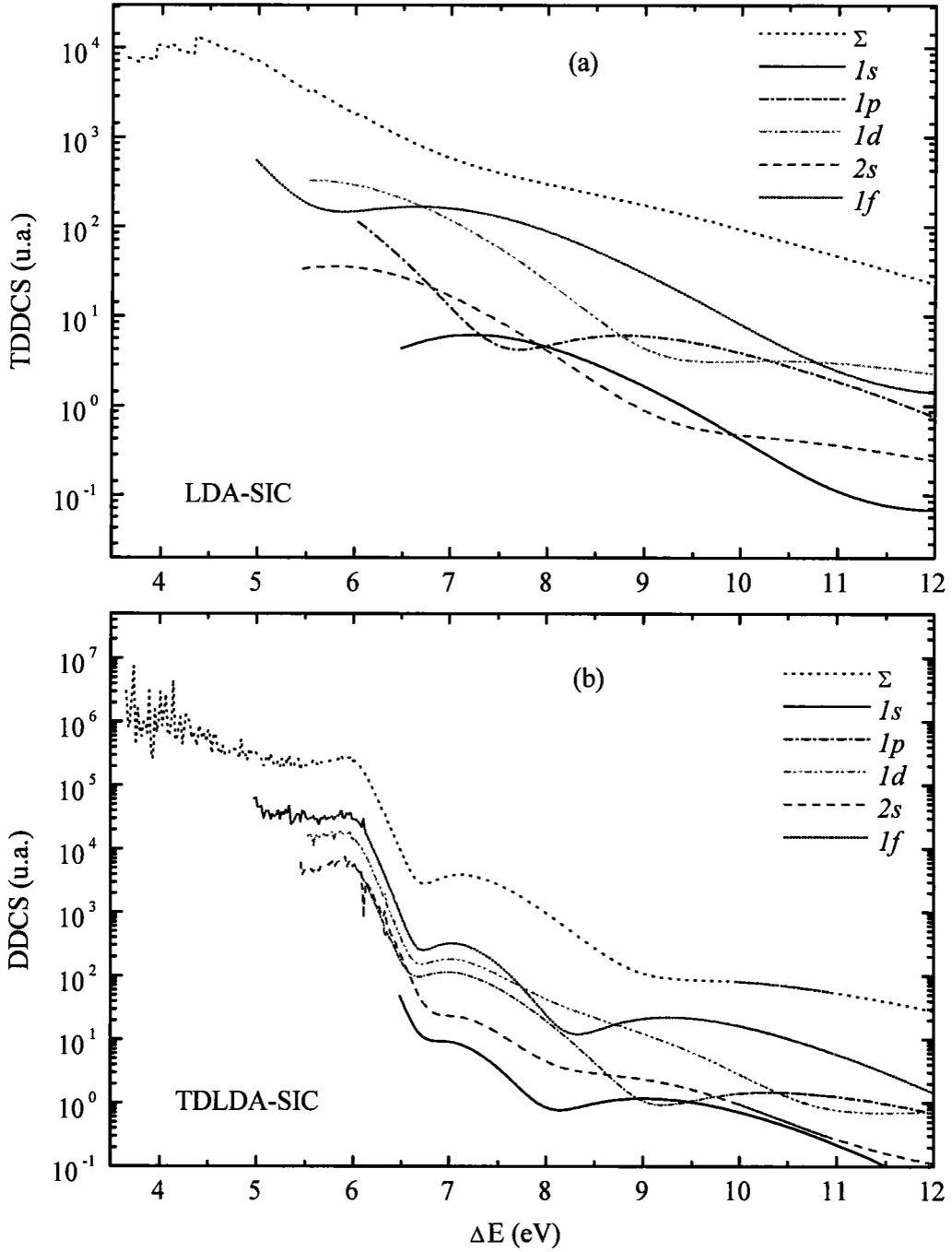


Figure 5.5: DDCS (e,2e) en fonction de ΔE pour toutes les orbitales de Na_{92} à haute énergie. (a) LDA-SIC et (b) TDLDA-SIC. $\theta_s = 1$ deg, $E_i = 100$ eV et $L = 0..10$.

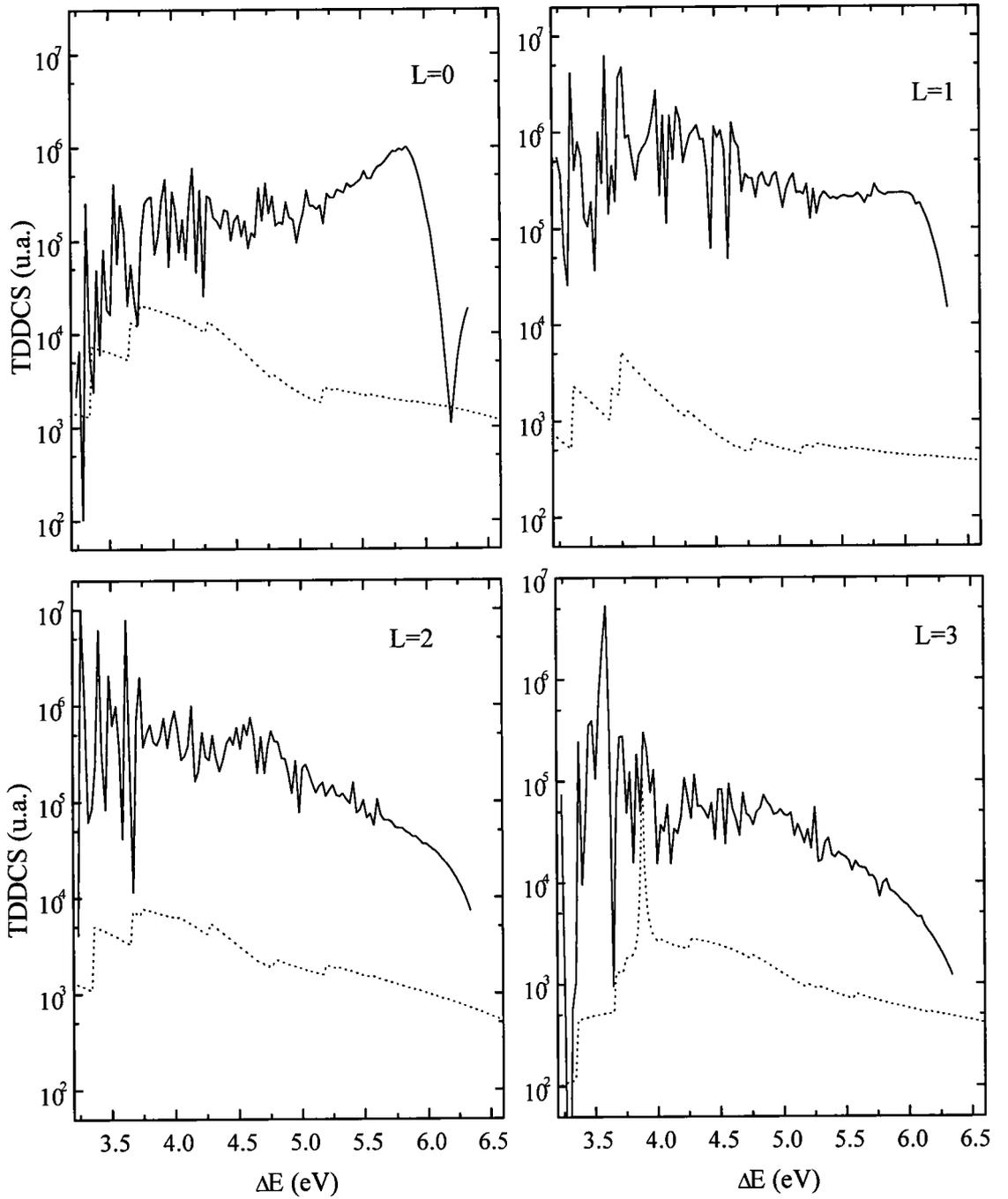


Figure 5.6: TDDCS (e,2e) de Na_{198} en fonction de ΔE , calculée dans TDLDA-SIC (traits pleins) et LDA-SIC (pointillés) pour toutes les multipoles de 0 à 10. $\theta_s = 1$ deg et $E_i = 100$ eV.

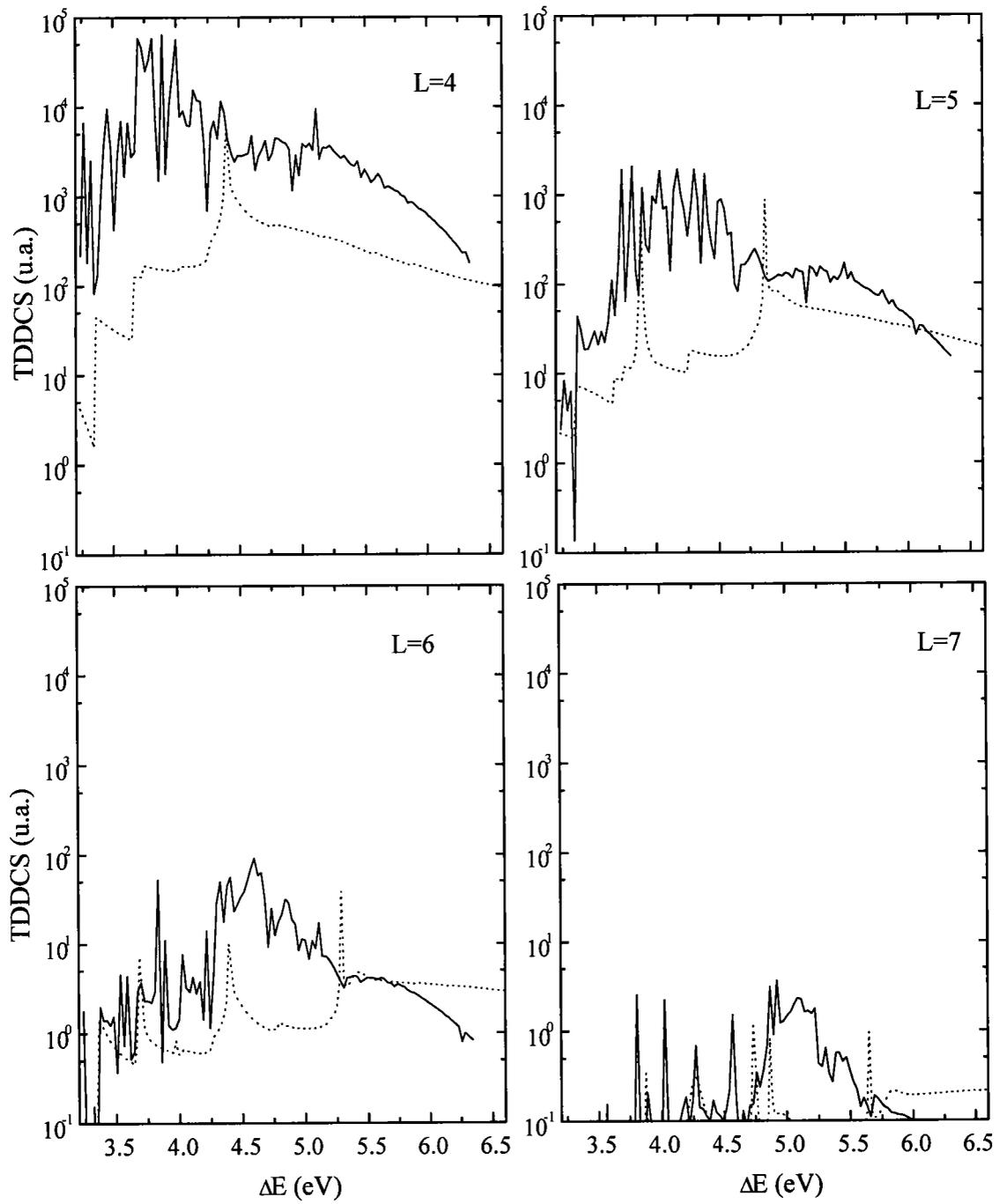


Figure 5.7: Suite à la figure 5.6

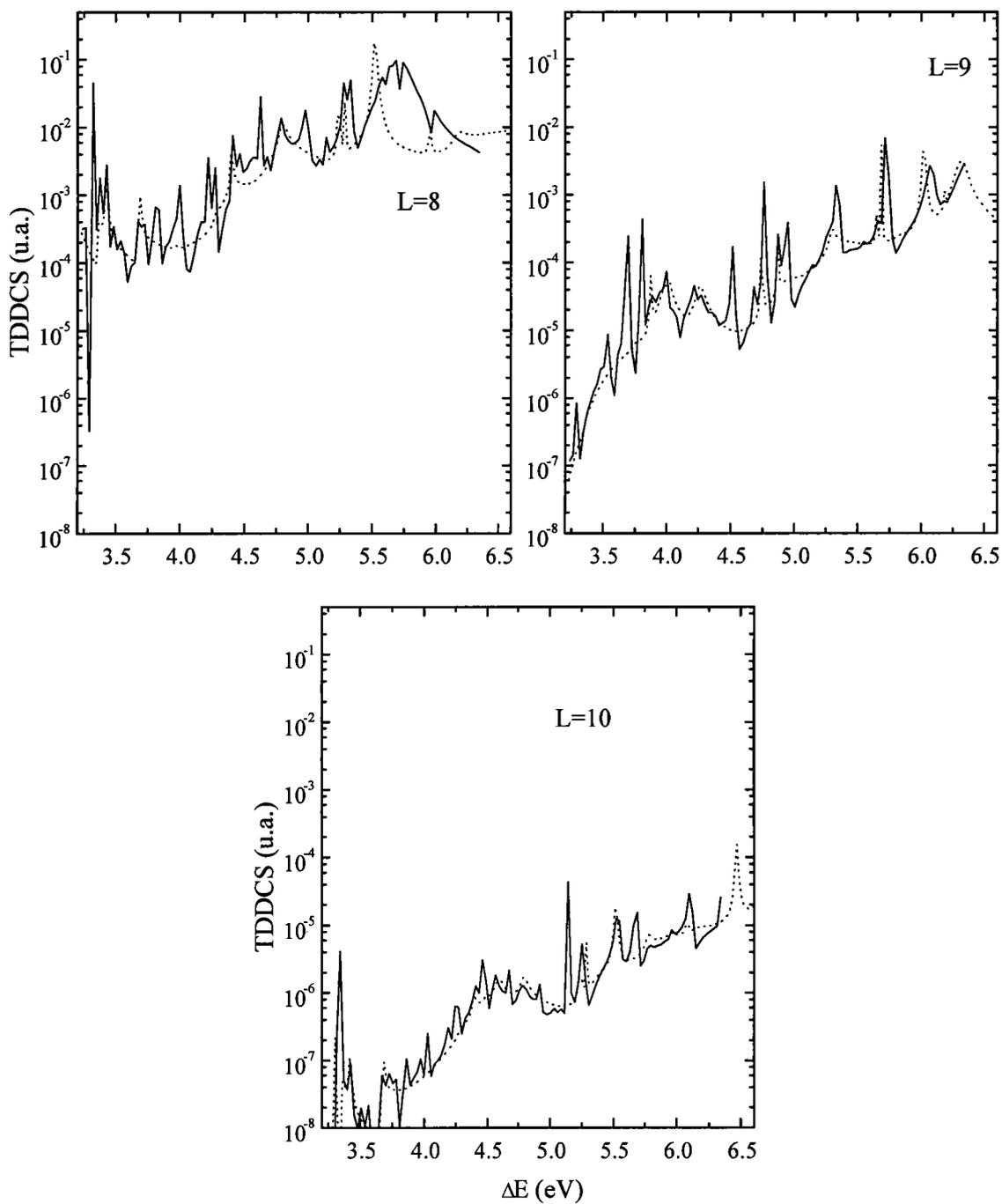


Figure 5.8: Suite à la figure 5.6

5.4.1 Excitation du plasmon de volume

Commençons ce paragraphe par un rappel sur les travaux menés par quelques auteurs sur les modes collectifs multipolaires dans les agrégats métalliques. En utilisant l'approximation de la densité locale dépendant du temps, Ekardt a étudié les excitations de ces modes par collision inélastique d'électrons rapides [31, 32, 84]. D'autres auteurs [28] ont investi ce problème à l'aide de l'approche des règles de sommes.

Contrairement à la photoionisation qui contribue que à l'excitation dipolaire qui est associée au plasmon de surface [85], le processus $(e,2e)$ permet d'exciter tous les multipoles qui correspond à tous les électrons du système, ce qui veut dire l'excitation du plasmon de volume qui correspond aux modes collectifs. Ce processus sera décrit dans l'approximation de Born des ondes planes (PWBA), l'approximation de la densité locale dépendant du temps et le modèle de jellium sphérique.

On va essayer d'estimer les sections efficaces doublements différentielles (DDCS) en fonction de l'énergie d'excitation ΔE pour des agrégats avec un nombre d'électrons supérieur à $N = 20$ pour étudier le plasmon de volume, en comparant toujours les deux modèles LDA-SIC et TDLDA-SIC.

On peut facilement remarquer que la formule de la section doublement différentielle (DDCS) donnée par l'équation (5.15) est constituée d'un produit de deux termes de natures différentes.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} = \left(\frac{8}{\pi}\right) \frac{1}{q^4} \frac{k_f}{k_i} \beta(q, E_e), \quad (5.23)$$

- Le facteur $\left(\frac{8}{\pi}\right) \frac{1}{q^4} \frac{k_f}{k_i}$ qui peut être évalué à partir des quantités k_i , k_f et θ_s ,

concernant uniquement l'électron incident et le transfert d'énergie.

- Le facteur

$$\beta(q, E_e) = \sum_{l'} \sum_{l_e l} \frac{2(2l+1)}{k_e} (2l_e+1) (2l'+1) X_{l_e l'}^2(r) \begin{pmatrix} l_e & l' & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2, \quad (5.24)$$

avec:

$$X_{l_e l'}(r) = \int_0^\infty r dr \Omega_{l_e}(\eta_e, k_e r) R_{nl}(r) [j_{l'}(qr) + V_{l'}^{ind}(r; q, \omega)], \quad (5.25)$$

qui nous fournit la probabilité de transition de l'agrégat de l'état fondamental à l'état excité après avoir reçu une impulsion q . Toute l'information concernant la collision est contenue dans ce terme.

Dans les figures 5.9 et 5.10, nous présentons β pour Na_{92} en fonction de l'énergie transférée ΔE pour quatre valeurs de q : 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 et pour $L = 0$ et $L = 1$. Notons que pour une sphère de rayon R et un moment angulaire L , l'impulsion q_m correspondant à une excitation optimale du plasmon de volume est approximativement donné par le zéro de la fonction de Bessel sphérique $j_{l+1}(q_m R) = 0$. C'est à-dire que le nombre de q_m qui correspond au mode $L = 0$ est donné par $q_m \simeq x_0/R$ tel que x_0 soit la position du premier zéro de $j_0(x)$. Pour le dipole $q_m \simeq x_1/R$, tel que x_1 soit la position du premier zéro de $j_1(x)$. Ainsi, pour Na_{92} , on trouve respectivement pour $L = 0$ à 3, $q_m = 0.21, 0.28, 0.35$ et 0.42 .

La première constatation qu'on peut faire sur ces figures, c'est l'effet à N -corps sur l'excitation des modes collectifs ayant une énergie autour de 6 eV pour tous les moments de transfert, par contre cette excitation n'existe pas dans le modèle LDA. Donc la TDLDA apporte une correction importante.

Sur les figures 5.11 et 5.12, nous présentons le facteur $\beta(q, E_e)$ de Na_{92} et Na_{198}

pour $q=0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4 et avec $L = 0$ à 2 . Pour $q=0.1$ la réponse du système est dominée par le dipole pour les deux systèmes, mais la contribution du quadrupole n'est pas négligée et elle est maximale dans la région de surface pour Na_{198} . Par contre pour $q=0.2$ tous les multipoles sont excités. Notons que le pic qui est autour de 6 eV est dominé par le monopole pour Na_{92} . Pour Na_{198} , c'est le dipole qui domine.

Pour $q=0.3$, tous les multipoles présentent des maximums dans la région de 6 eV. Le plus important pour Na_{92} est celui du dipole et pour Na_{198} c'est le quadrupole. On identifie le mode collectif ayant une énergie autour de 6 eV comme étant le plasmon de volume. Rappelons que pour un solide Na, le plasmon de volume $\omega_p = \sqrt{3} \cdot r_s^{-3/2} = 5.89$ eV pour $r_s = 4$ u.a.

Signalons que $\beta(q, E_e)$ dans le cas de l'excitation du plasmon de surface, est moins importante que celle correspondante au plasmon de volume. Comme on l'a déjà montré, pour $q=0.1$, on excite que le plasmon de surface et pour $q=0.3$, c'est le plasmon de volume qui est excité. Pour analyser ce comportement ou bien pour analyser des états excités, il faut étudier les densités de transition. Dans la figure 5.13, on montre les densités de transition calculées par la TDLDA pour $q=0.1$ et $q=0.3$. Pour $q=0.1$, la densité de transition présente une grande contribution dans la région de surface de l'agrégat. Ce comportement reflète l'excitation du plasmon de surface. Par contre pour $q=0.3$, la contribution de volume est la plus importante indiquant l'excitation du plasmon de volume (voir figure 5.9)

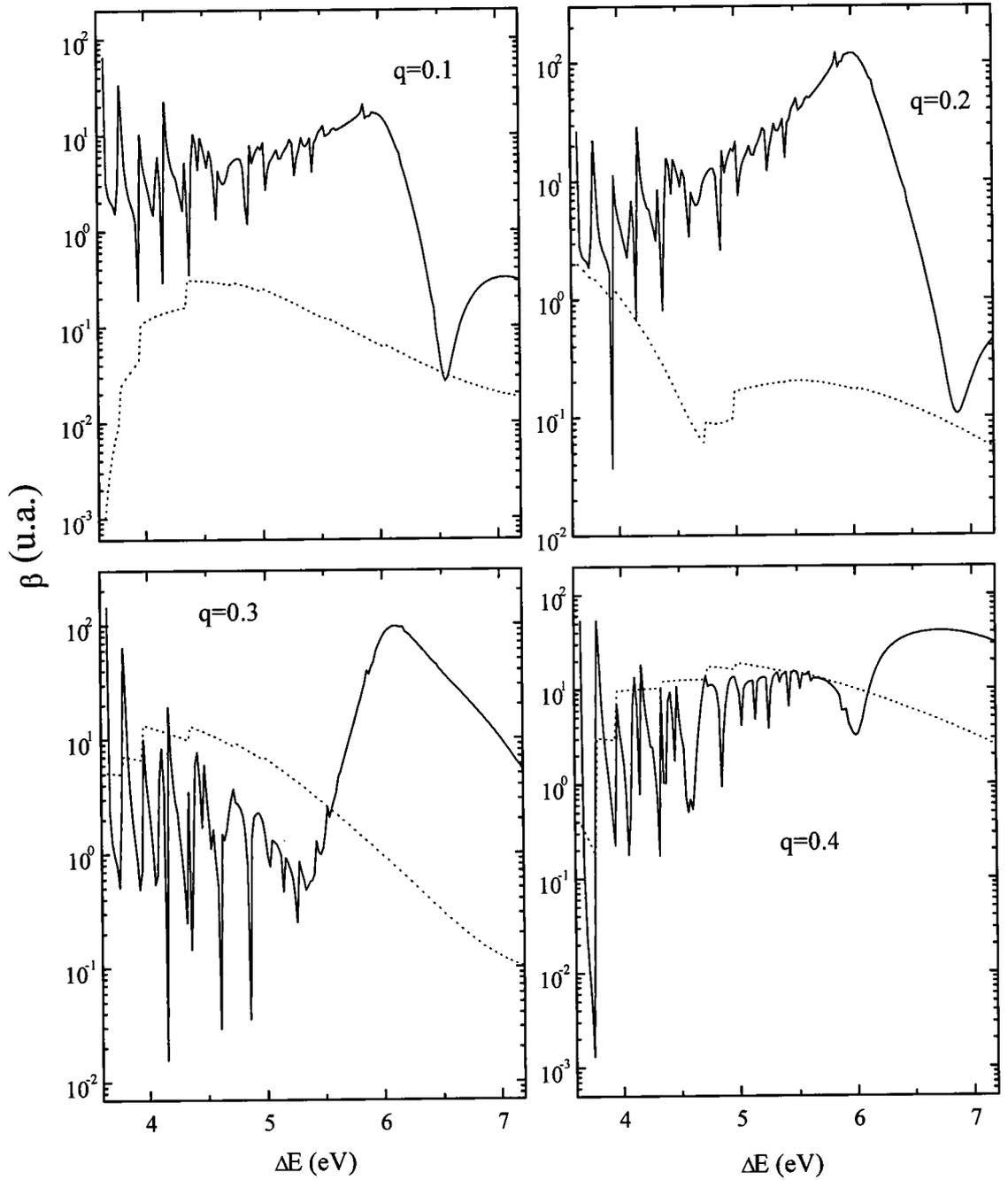


Figure 5.9: $\beta(q, E_e)$ de Na_{92} en fonction de ΔE calculée dans TDLDA-SIC (traits pleins) et dans LDA-SIC (pointillés) pour quatre valeurs de q et pour $L=0$.

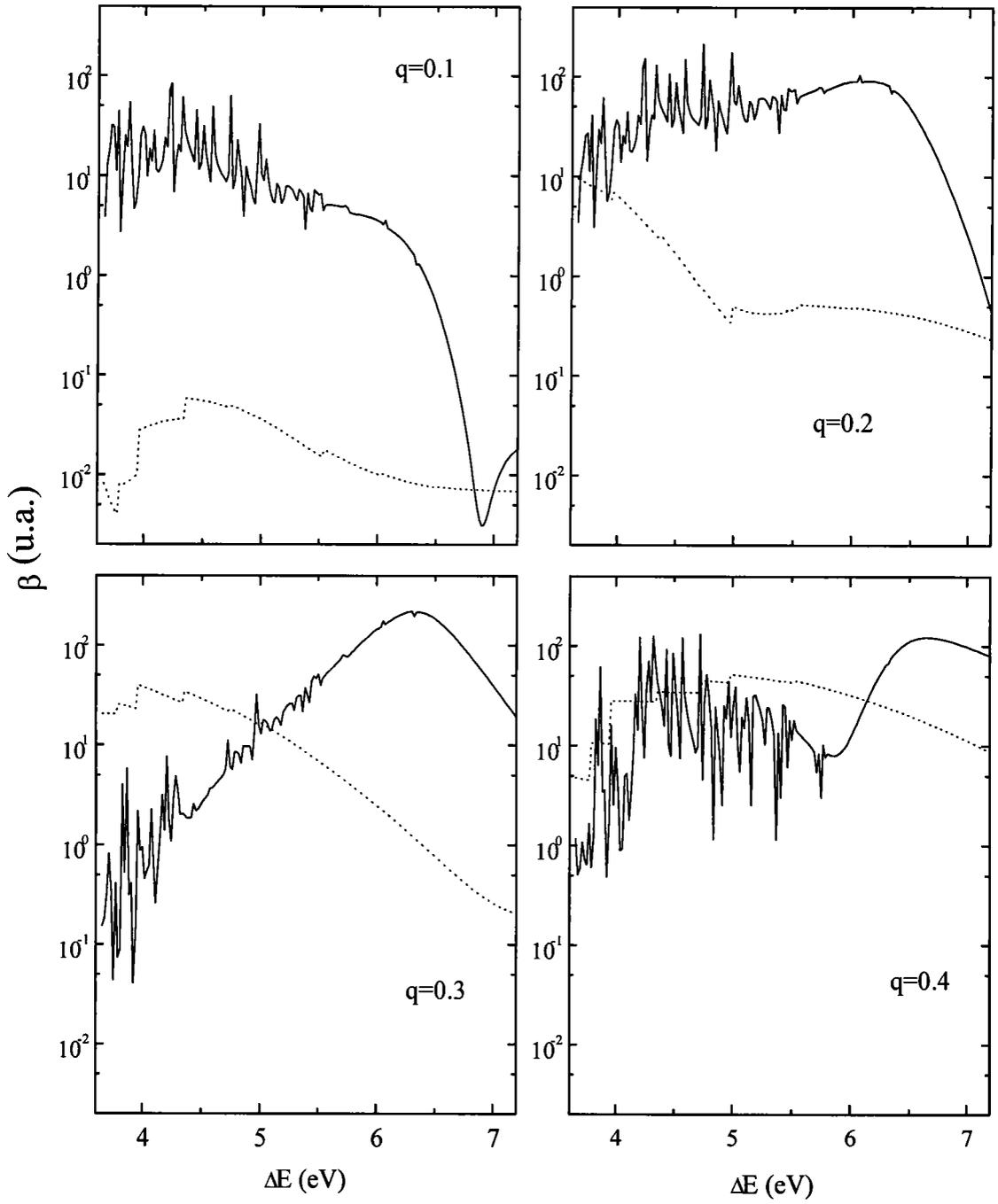


Figure 5.10: Suite à la figure 5.9, avec $L=1$.

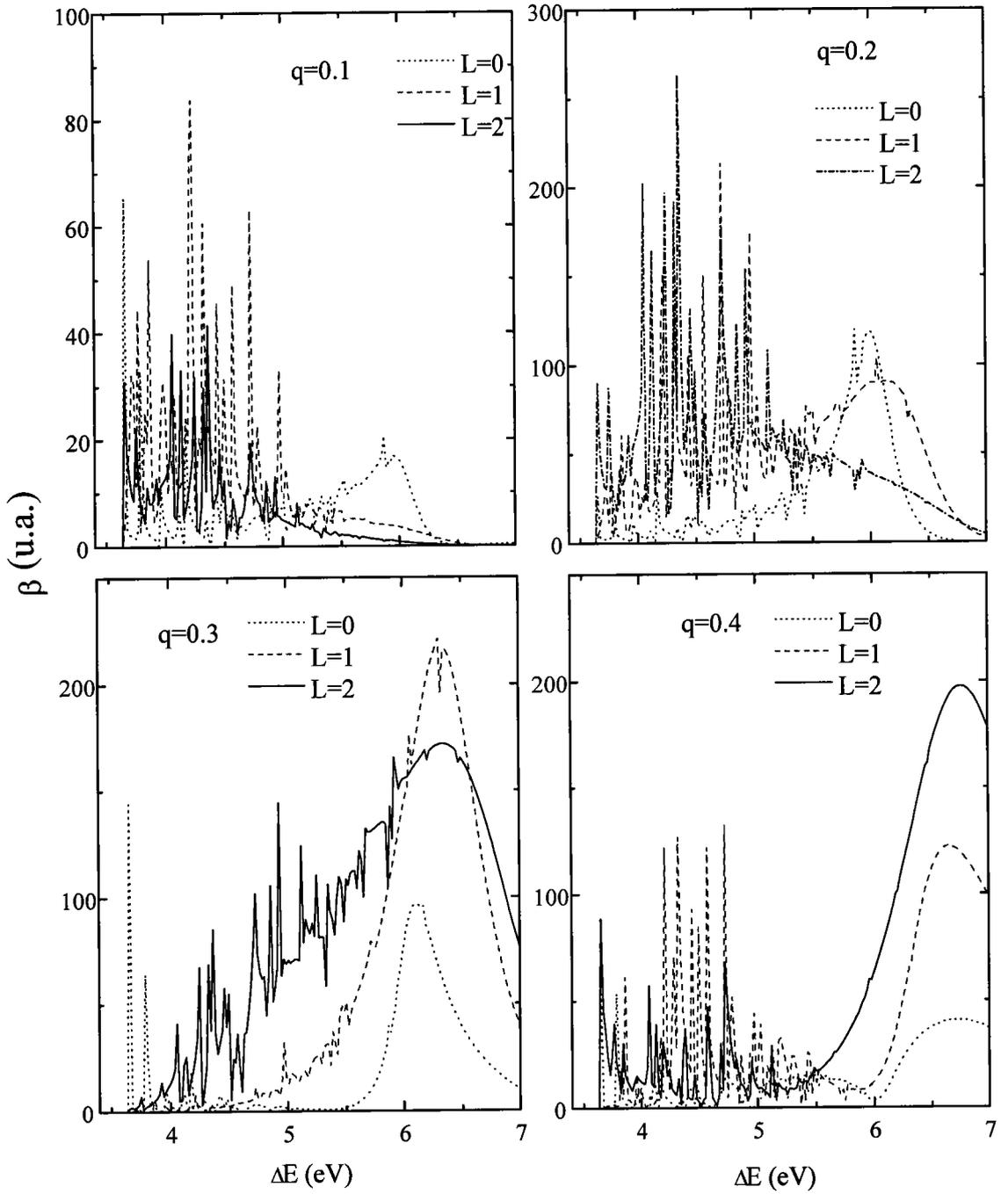


Figure 5.11: $\beta(q, E_e)$ de Na_{92} en fonction de ΔE , calculée dans TDLDA-SIC pour quatre valeurs de q et pour $L=0$ à 2.

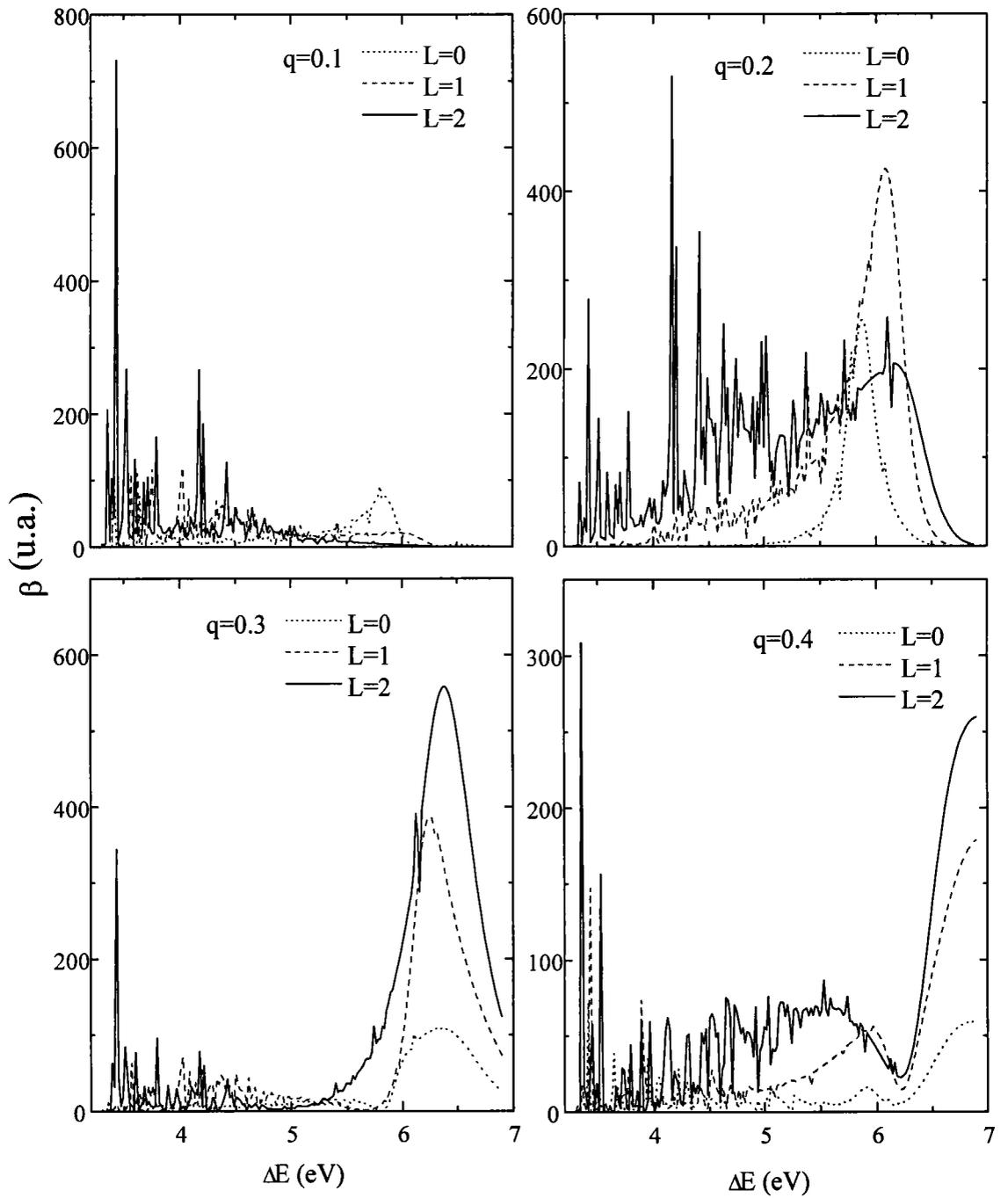


Figure 5.12: $\beta(q, E_e)$ de Na_{198} en fonction de ΔE , calculée dans TDLDA-SIC pour quatre valeurs de q et pour $L= 0$ à 2 .

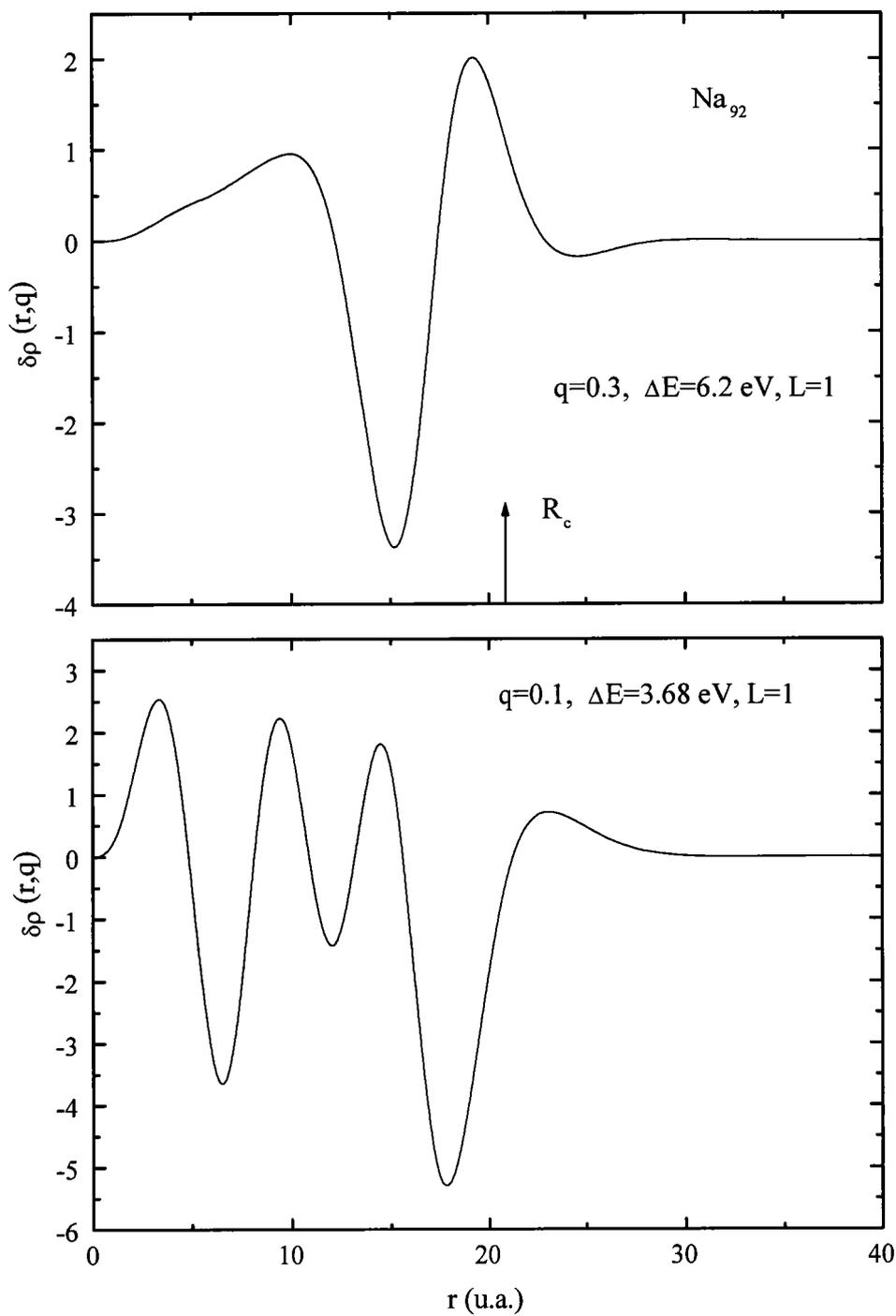


Figure 5.13: Densité de transition de Na_{92} , calculée dans l'approximation TDLDA-SIC.

Dans les deux parties de la figure 5.14, nous présentons toujours $\beta(q, E_e)$ en fonction de l'énergie transférée ΔE pour $q = 0.3$ et cette fois pour un système neutre et deux systèmes chargés. Les trois agrégats Na_{92} , Na_{91}^- et Na_{93}^+ , présentent des sections similaires en forme et en amplitude. De plus ces sections révèlent le même maximum autour de $\Delta E = 6$ eV. Ce comportement peut être expliqué par une loi d'échelle puisque ces trois agrégats ont le même nombre d'électrons et leurs fonctions d'onde sont identiques, du fait que leurs potentiels moyens sont décalés de $(1/R_c)$ ou de $(-1/R_c)$ dans la région où la densité électronique est importante (voir figure 2.4 du chapitre 2). En plus, comme la TDLDA est basé uniquement sur l'état fondamental, le potentiel d'écrantage $V_i^{SCF}(r; q, \omega)$ est le même pour ces trois agrégats, comme le montre la figure 2.5 du chapitre 2. Au delà du rayon de l'agrégat, ces potentiels sont différents.

Mêmes remarques pour les agrégats Na_{58} , Na_{57}^- et Na_{59}^+ (figure 5.15) et Na_{198} , Na_{197}^- et Na_{199}^+ (figure 5.16).

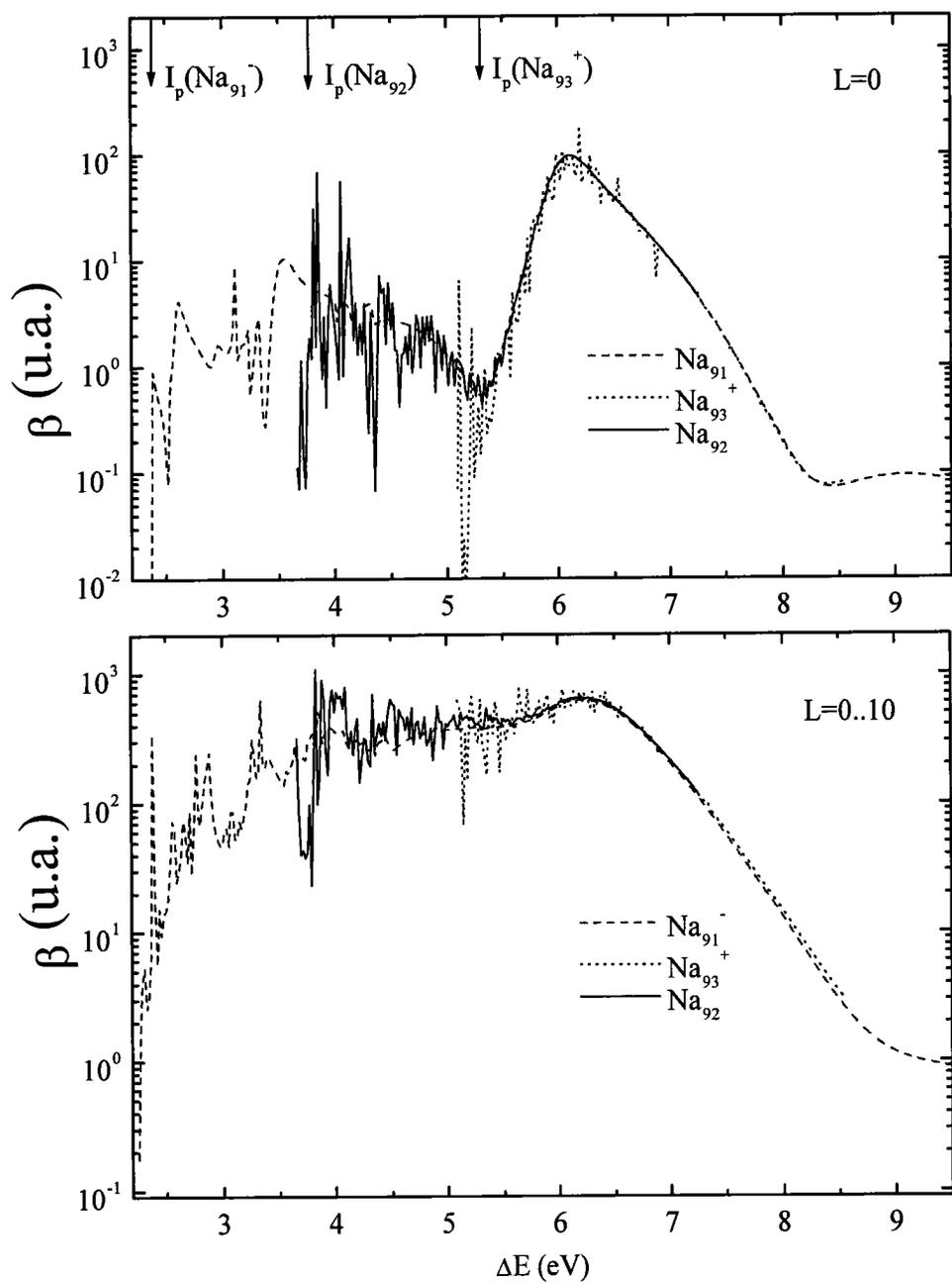


Figure 5.14: $\beta(q, E_e)$ de Na_{92} , Na_{91}^- et Na_{93}^+ en fonction de ΔE , pour $q=0.3$ et $E_i = 100$ eV.

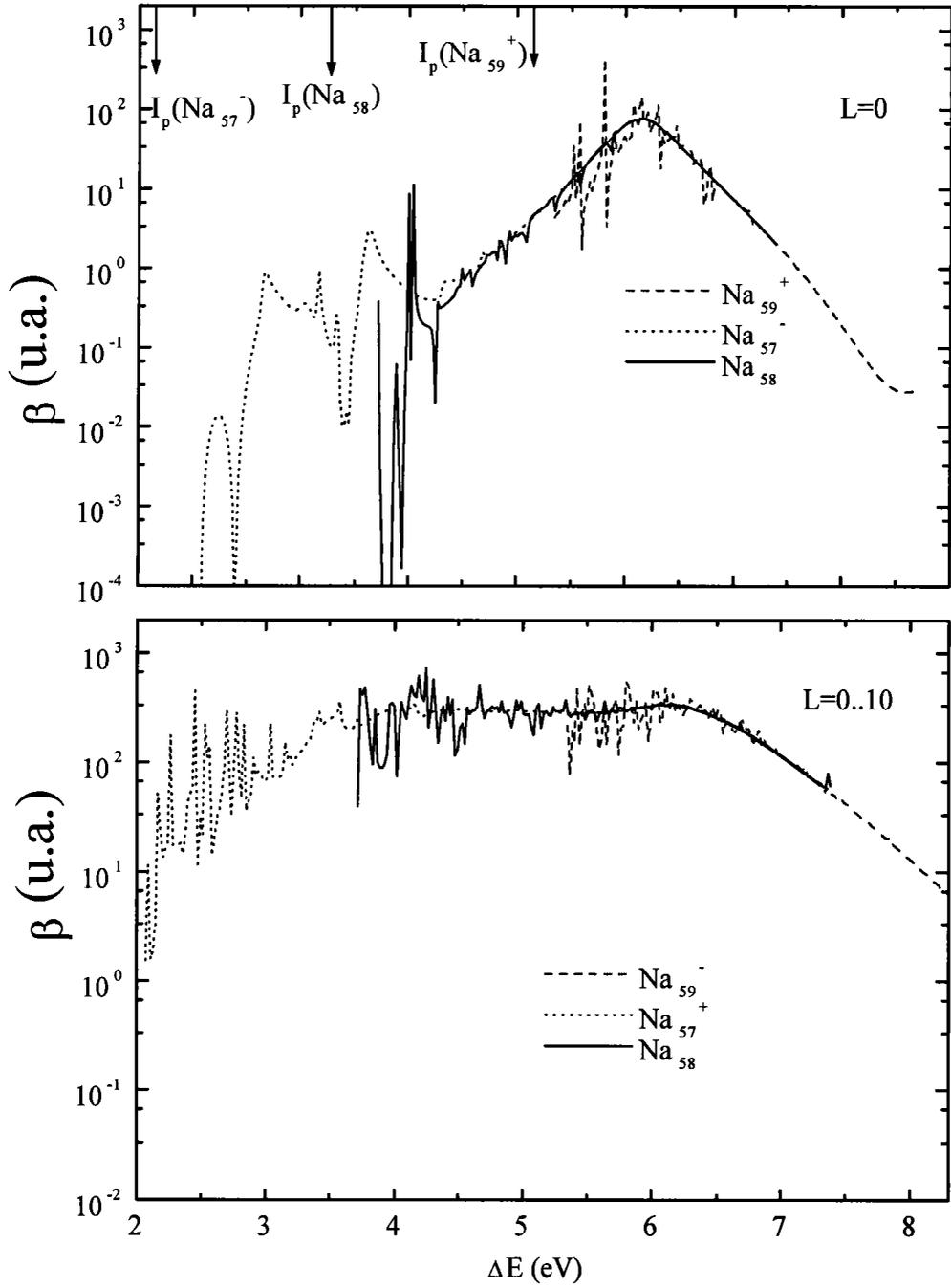


Figure 5.15: $\beta(q, E_e)$ de Na_{58} , Na_{57}^- et Na_{59}^+ en fonction de ΔE , pour $q=0.3$ et $E_i = 100$ eV.

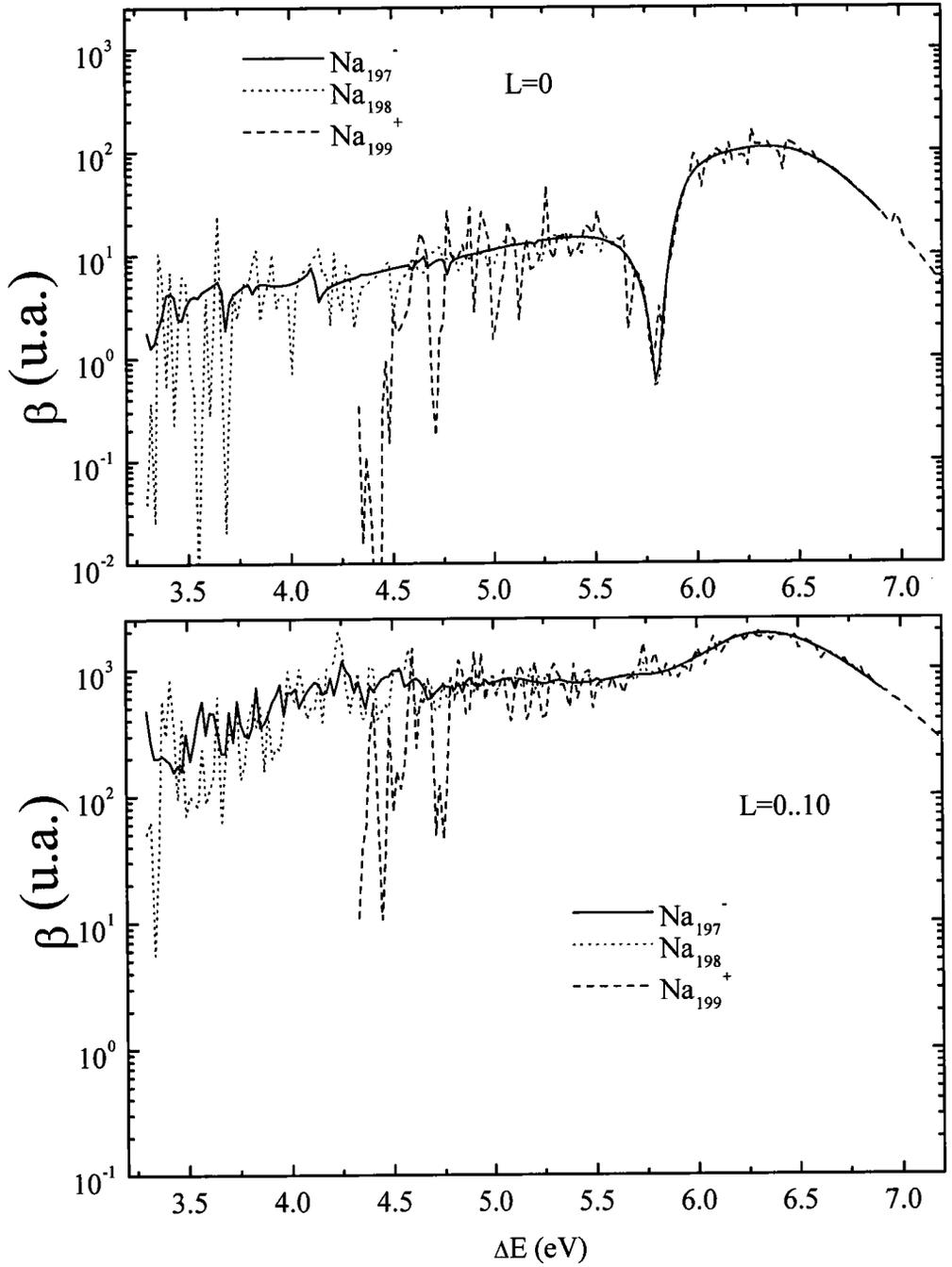


Figure 5.16: $\beta(q, E_e)$ de Na_{198} , Na_{197}^- et Na_{199}^+ en fonction de ΔE , pour $q=0.3$ et $E_i = 100$ eV.

5.5 Sections efficaces simplement différentielles et sections totales.

Sur la partie inférieure de la figure 5.17, nous montrons la section efficace totale (TCS) d'ionisation en fonction de l'énergie incidente pour chaque électron de Na_{20} . Dans la partie supérieure (a) de la figure 5.17, nous présentons les mêmes sections pour Na_{92} . Ces sections sont calculées dans l'approximation LDA-SIC. La section efficace de chaque électron révèle l'existence d'un maximum autour de $E_i/I_p = 2.7$ comme dans le cas atomique. La section efficace de l'électron de l'orbitale $2s$ est plus importante que celle de l'électron de l'orbitale $1d$ ou celle de l'orbitale $1s$. Ceci est la conséquence de la valeur de l'énergie d'ionisation, celle-ci allant diminuant de la dernière orbitale occupée à la première orbitale $1s$. Mêmes remarques pour Na_{92} .

Dans la figure 5.18, nous comparons les deux modèles dans le calcul de la section efficace totale de Na_{20} en fonction du rapport E_i/I_p (I_p est l'énergie de l'ionisation de la couche nl de l'agrégat). Les sections calculées dans la TDLDA-SIC sont plus importantes que celles calculées dans la LDA-SIC et présentent un maximum à la même position.

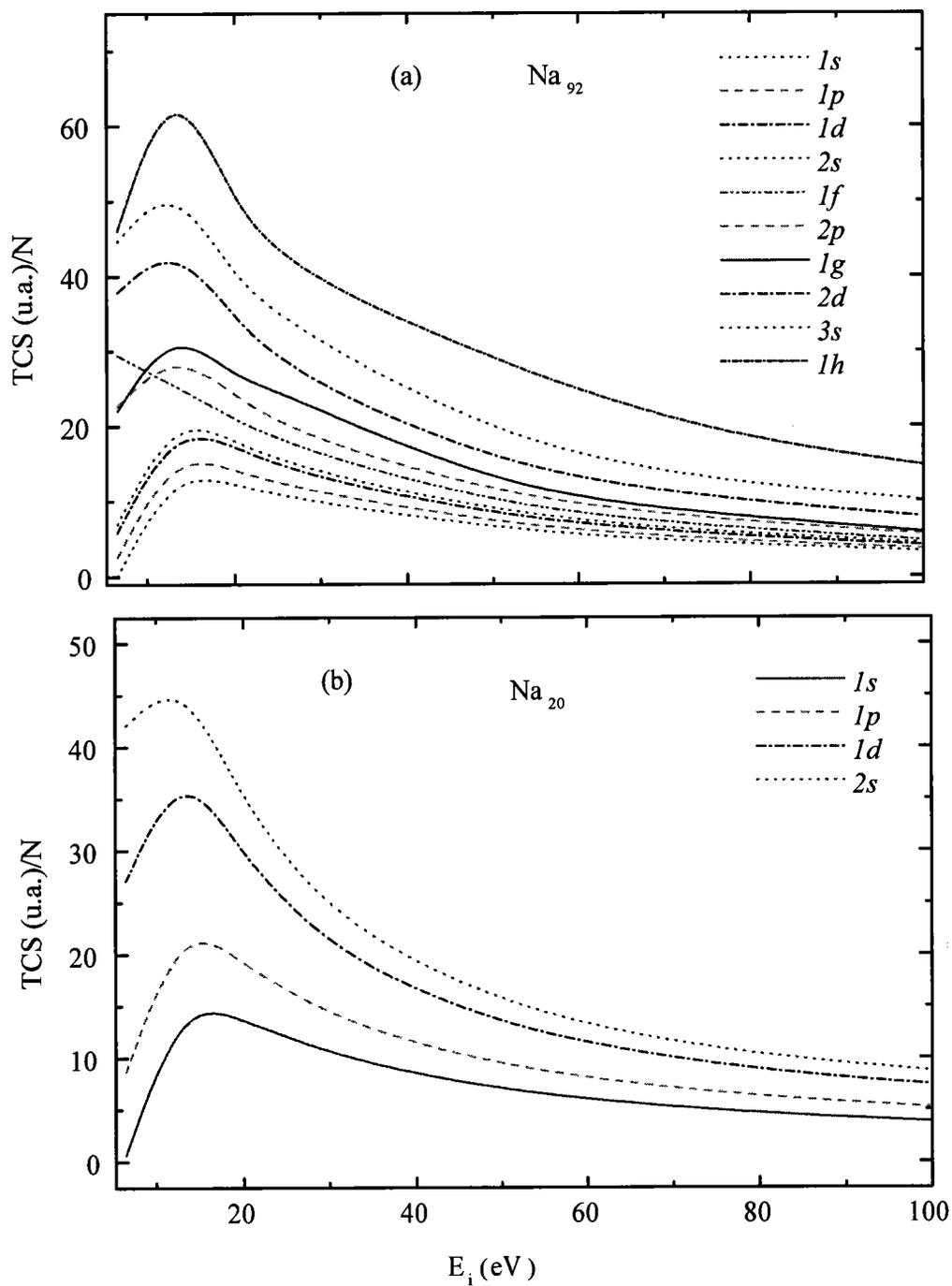


Figure 5.17: TCS (e,2e) de chaque électron des orbitales de Na_{20} (a) et Na_{92} (b), en fonction de E_i et calculée dans LDA-SIC.

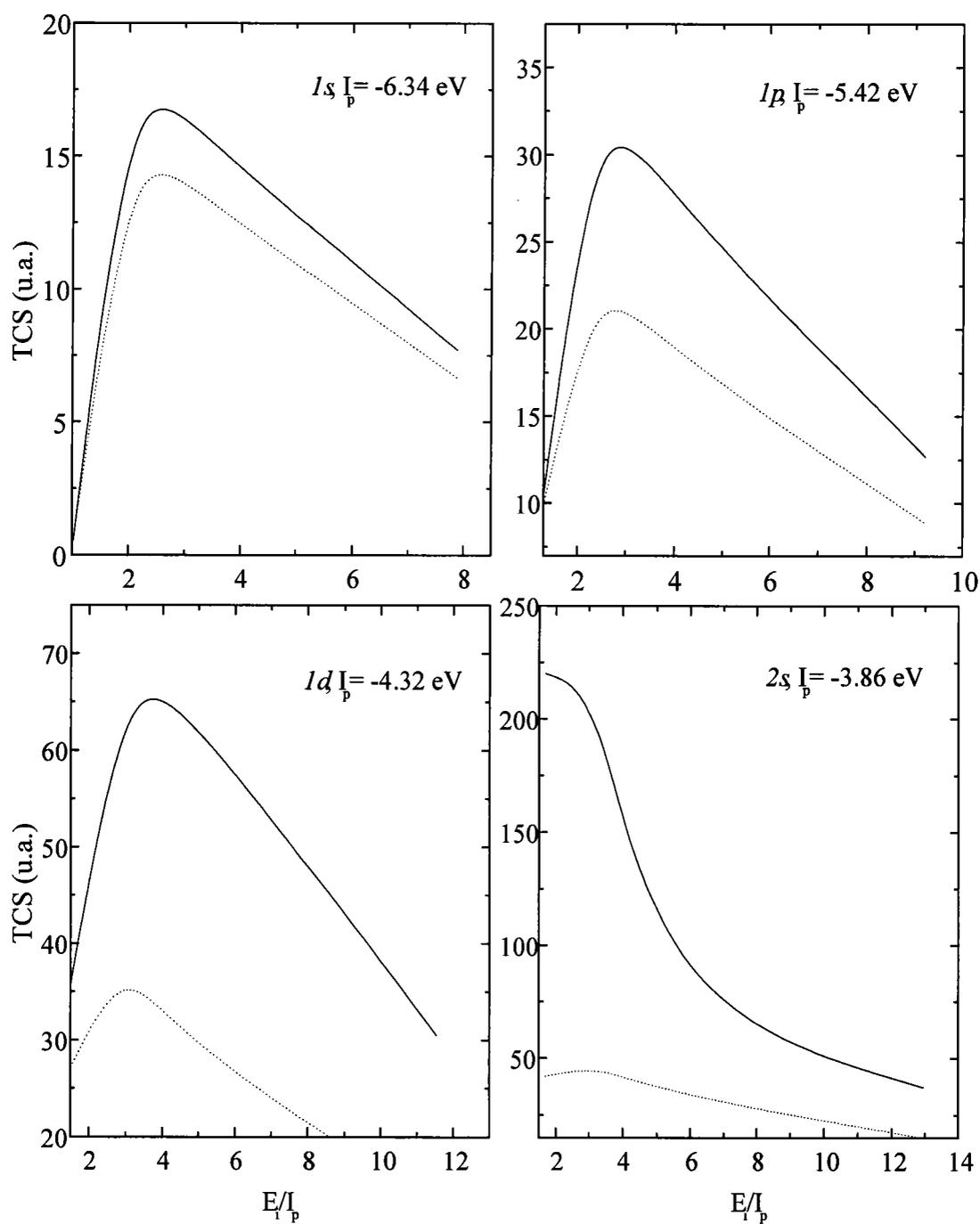


Figure 5.18: TCS (e,2e) des quatre orbitales de Na_{20} , en fonction de E_i/I_p , calculées dans LDA-SIC (pointillé) et TDLDA-SIC (trait plein).

Chapitre 6

Conclusions

Dans ce travail, nous avons étudié l'ionisation simple d'agrégats métalliques à couches fermées. Nous avons mené nos études dans le cadre de modèle du jellium sphérique dans lequel la structure ionique est ignorée. Nous avons traité le système de fermions (électrons délocalisés) d'une part, dans l'approximation de la densité locale et d'autre part, dans l'approximation de la densité locale dépendant du temps qui tient compte des corrélations dynamiques.

Dans le cadre de l'approximation de Born des ondes planes et dans un modèle à électrons indépendants, nous avons calculé les sections efficaces triplement différentielles (TDCS) de la collision $(e,2e)$ pour des agrégats de sodium. Malgré des structures diffractives qui apparaissent de part et d'autres des pics binaires et de reculs, nous avons constaté certaines similitudes avec les collisions atomiques ou moléculaires au niveau de ces sections.

Les sections efficaces triples du processus $(e,2e)$ dans une cinématique EMS, présentent des motifs de types diffractifs. Ce comportement est spécifique aux agrégats atomiques.

Nous avons également montré l'importance de la correction de l'auto-interaction (SIC) dans les sections efficaces doublement différentielles (DDCS), en considérant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale dépendant du temps (TDLDA).

Nous avons consacré une partie de cette thèse à l'étude des spectres des états collectifs multipolaires dans l'approximation TDLDA. A l'inverse de la photoionisation, les excitations dipolaires sont insuffisantes pour décrire le processus d'ionisation. D'autres modes d'excitations multipolaires doivent être pris en compte.

L'étude des sections efficaces doublement différentielles pour différents moments de transfert nous a permis de montrer l'importance des effets collectifs et d'identifier trois régions d'énergie transférée. A basse énergie, nous avons observé le phénomène d'interférence entre l'ionisation directe et les excitations discrètes. Autour de 6 eV, on observe le plasmon de volume qui correspond à une résonance collective des électrons délocalisés dans tout le volume de l'agrégat. En fin, à haute énergie, comme dans le cas de la photoionisation, un comportement oscillatoire des sections efficaces apparaît. Nous avons appliqué notre modèle sur des agrégats chargés qui font l'objet d'expériences, nous avons pu identifier une loi d'échelle vérifiée par les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) d'agrégats appartenant à la même séquence isoélectronique.

Et finalement, en intégrant les sections doublement différentielles (DDCS), nous avons calculé des sections simplement différentielles et totales pour des agrégats de sodium dans un modèle à électrons indépendants. Ces dernières présentent un comportement en fonction de l'énergie transférée similaire à celui observé dans le cas

atomique.

Dans cette thèse, nous avons calculé des sections efficaces multiplement différentielles d'agrégats de sodium, pour lesquelles il n'existe pas encore de mesures expérimentales. Un développement possible de notre travail consistera à appliquer les outils théoriques que nous avons pu développer, à des agrégats qui sont déjà étudiés expérimentalement, comme par exemple le C_{60} .

Bibliographie

- [1] J. Leygnier, *Stabilité des petits agrégats d'alcalin. Dissipation de leur énergie par évaporation*, thèse de l'Université de Paris-sud. Centre d'Orsay (1989).
- [2] O. F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
- [3] J. Farge, M. F. de Feraudy, B. Raoult and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5067 (1982).
- [4] J. Y. Bigot, V. Halté, J. C. Merle and A. Dannois, *Chemical Physics*. **251**, 181 (2000).
- [5] S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittle, R. F. Curl and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **87**, 4074 (1986).
- [6] E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81**, 3322 (1984).
- [7] K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, P. Pfau and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 160 (1981).
- [8] R. Pflaum, K. Sattler and E. Recknagel, *Phys. Rev. B* **33**, 1522 (1986).
- [9] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* **99**, 161

(1983).

[10] U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower, J. S. Kraus, Chem. Phys. Lett. **159**, 221 (1989).

[11] M. M Kappes, M. Schär, P. Radi and E. Schumacher, J. Chem. Phys. **84**, 1863 (1986).

[12] C. Bréchnac, P. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum, J. Weiner, Z. Phys. D **12**, 199 (1989).

[13] K. Wohrer, *Swift Cluster-atom collision: a progress report*, Nucl. Instr and Meth. B. **146**, 29 (1998).

[14] C. Bréchnac, P. Cahuzac, J. Ph. Roux, J. Chem. Phys. **87**, 229 (1987).

[15] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).

[16] W. Ekardt, Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984).

[17] Nguyen Van GIAI, *Modelisation of Alkali Metal Clusters in Density Functional Theory*, Progress of Theoretical Physics Supplement **N124**, (1996).

[18] M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).

[19] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys **65**, 611 (1993).

[20] M. Goldhaber and E. Teller, Phys. Rev. **74**, 1046 (1948).

- [21] C. Yannouleas, R. A. Broglia, M. Brack and P. F Bortignon, Phys. Rev. Lett. **63**, 255 (1989).
- [22] W .A Saunders, K. Clemenger, W. A. de Heer and W. D. Knight, Phys. Rev. B **32**, 1366 (1985).
- [23] W. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou and M. L Cohen, Solid States Phys. **40**, 93 (1987).
- [24] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, N. Kebaili, J. Leygnier and A. Sarfati, Phys. Rev. Lett. **68**, 3916 (1992).
- [25] K. Sebly, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W. A. de Heer, A. Scheidemann and W. D. Knight, Phys. Rev. B **43**, 4565 (1991).
- [26] B. Zarour, *Etude théorique de l'échange de charge et de l'excitation dans une collision à basse énergie entre un ion (atome) et un agrégat métallique simple*, thèse de l'Université de Metz (2001).
- [27] F. Martin, M.F. Politis, B. Zarour, P.A. Hervieux, J. Hanssen and M.E. Madjet, Phys. Rev. A **60**, 4701 (1999).
- [28] G. Pudu, Phys. Rev. B. **43**, 13885 (1991).
- [29] M. R. Spinella, M. Bernath, and O. Dragùn and H. Massmann, Phys. Rev. A. **55**, 3257 (1997).
- [30] Leonid G Gerchikov†, Andrey N Ipatov† and Andrey V Solov'yov†. J. Phys. B. **30**, 5939-5959 (1997).
- [31] W. Ekardt, Phys. Rev. B. **33**, 8803 (1986).

- [32] W. Ekardt, Phys. Rev. B. **36**, 4483 (1987).
- [33] Leonid G Gerchikov†, Andrey N Ipatov†, Andrey V Solov'yov‡ and Walter Greiner§, J. Phys. B. **31**, 3065-3077 (1998).
- [34] K. Koskinen, Phys. Rev. B. **54**, 14796 (1996).
- [35] M. E. Madjet and P.A. Hervieux, Eur. Phys. D. **9**, 217-221 (1999).
- [36] L. Madjet, *Etude théorique des propriétés électroniques et dynamiques des agrégats métalliques simples dans le modèle de jellium*, thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1994).
- [37] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [38] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [39] P. Stampfli et K. H. Benemann, Phys. Rev. B **39**, 1007 (1989).
- [40] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [41] J. M. Pacheco and W. Ekardt, Z. Phys. D **24**, 65 (1992).
- [42] E. Lipparini and F. Pederiva, Z. Phys. D. **22**, 533 (1992).
- [43] M. E. Madjet, C. Guet and W.R, Phys. Rev. A **51**, 1327 (1995).
- [44] W. Ekardt, Phys. Rev. Lett. **52**, 1925 (1984).
- [45] D. E. Beck, Phys. Rev. B **35**, 7325 (1987).
- [46] G. F. Bertsch, Computer Physics Comm. **60**, 247 (1990).
- [47] J. Lermé, B. Palpant, Eur. Phys. J. D **4**, 95-108 (1998).
- [48] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).

- [49] S. Sholomo and G. Bertsch, Nucl. Phys. A **243**, 507 (1975).
- [50] M. Born, Z. Phys, **37**, 863 (1926).
- [51] H. Hda, *Double Ionisation des Gaz Rares Par Impact Electronique*, Thèse de l'Université de Metz (1994).
- [52] H. Hafid, *Etude de l'ionisation par impact électronique des systèmes à un électron actif (2s) : utilisation de fonctions d'onde corrélées pour la description du double continuum*, thèse de l'Université de Metz, (1994).
- [53] L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, Editions Mir Moscou (1965).
- [54] B. Najjari, *Etude des processus d'ionisations (e,2e), e,3e) et (γ , 2e) des systèmes atomiques à deux électrons*, thèse de L'université de Metz (1998).
- [55] M. L. Goldberger and K. M. Watson, *collision theory*, **82**, J. Wiley et Sons. New York (1975).
- [56] A. Messiah, *Mécanique quantique*, P.687-749, 322-327. Dunod (1995).
- [57] P. Lamy, *Double ionisation de l'atome d'hélium et de l'ion hydrure par impact électronique: étude des sections efficaces multiplement différentielles*, thèse de l'Université de Metz (1995).
- [58] S. E. Ghazouani, *Ionisation double du magnésium par impact électronique: Détermination des sections efficaces différentielles et des sections efficaces totales*. thèse de l'Université de Metz (1999).

- [59] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu. et F. Lalöe, *Mécanique quantique I et II*, Hermann (paris) (1977).
- [60] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland publishing, (Amsterdam).
- [61] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collision*, 3rd edition, Clarendon (Oxford) (1965).
- [62] R. Cheikh, *Etude de collisions (e,2e) sur les alcalins préparés*, thèse de l'Université de Metz. (1998).
- [63] A. E. Messaoudi, *Simple ionisation de la couche K des atomes lourds par impact d'électrons relativistes*, thèse de l'Université de Metz, (1998).
- [64] H. Haberland (ed), *Clusters of Atoms and Molecules 2nd*, (Berlin: Springer).
- [65] B. Wassermann and W. Ekardt, *Z. Phys. D* **19**, 97 (1991).
- [66] M. Bernath, O. Dragun, M. R. Spinella and H. Massmann, *Z. Phys. D* **33**, 71 (1996).
- [67] O. Kroneisen, H. J. Lüdde and R. M. Dreizler, *Phys. Lett.* **222A**, 405 (1996).
- [68] M. R. Spinella, M. Bernath, O. Dragun, and H. Massmann, *Phys. Rev. A* **54**, 2197 (1996).
- [69] M. R. Spinella, M. Bernath, O. Dragun and Massmann, *Phys. Rev. A* **55**, 3257 (1997).

- [70] M. A. Coplan, J. H Moore and J. P. Doering, Rev. Mod. Phys. **66**, 985 (1994).
- [71] W. W. Wetzel. Phys. Rev. **44**, 25-30. (1933).
- [72] V. Y. Veldre, R. Y. Damburg, R. K. Peterkop, Atomic Collisions (London: Butterworths, 1966).
- [73] C. T. Whelan, R. J. Allan, H. R. J. Walters and X. Zhang, *(e,2e) & related processes*, Whelan et al (ed.), 1-32, (Academic publ. Netherlands, 1993) and C. T. Whelan, R. J. Allan and H. R. J. Walters, J. de Physique, (39-49), (1993).
- [74] A. Bethe, Ann. Phys. Lpz. **5**, 325-400. (1930).
- [75] I. E. McCarthy, J. Phys. **48**, 1-17 (1995).
- [76] I. E. McCarthy, R. Pascual, P. J. Storer and E. Weigold. Phys. Rev. A **40**, 3041-53 (1989).
- [77] I. E. McCarthy and E. Weigold, Rep. Prog. Phys. **54**, 789-860 (1991).
- [78] S. Mazeve, I. McCarthy and Y. Zhour, J. Phys. B. **29**, (L901-L905) (1996).
- [79] S. Keller, E Engel, H Ast and R. M Dreizler, J. Phys. B. **30**, L703-L708 (1997).
- [80] V. V. Balashov and al, J. Phys.B. **29**, (1996).
- [81] U.Fano and J.W. cooper, Phys. Rev. **137**, A1364 (1965).

- [82] H. Benali, P. A. Hervieux and M. E. Madjet, in XXI ICPEAC, book of abstracts, FR137, Sendai, p. 688 (1999).
- [83] O. Frank and J. M. Rost, *Z. Phys. D.* **38**, 59 (1996).
- [84] Leonid G Gerchikov†, Andrey N Ipatov† and Roman G Polozkov†, *Phys. Rev. A.* **62**, 043201 (2000).
- [85] M. F. Politis, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. E. Madjet and F. Martin, *Phys. Rev. A.* **58**, 1 (1998).