





RAPPORT DE STAGE

Simulation numérique de l'Interatomic Coulombic Decay dans un dimère de Van Der Waals

Auteur : Grégory Quinchard Maitre de stage : Nicolas Sisourat

Table des matières

Remerciements Introduction			
	1.1	Présentation	3
	1.2	Activités de recherche	3
2	Pré	ésentation de l'ICD : Interatomic Coulombic Decay	4
3	Tra	avail réalisé	5
	3.1	Modélisation de l'ICD dans un dimère de Van der Waals	5
		3.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	5
		3.1.2 Trois états électroniques	6
		3.1.3 Modèle semi-classique	6
	3.2	Premiers pas sous Python	7
	3.3	Résultats	10
Conclusion			12
Références			13

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser toute ma gratitude à mon maitre de stage, Nicolas Sisourat, pour la confiance qu'il m'a accordé et son entière disponibilité pour guider mes premiers pas en laboratoire et mon apprentissage du langage de programmation Python ainsi que pour ses leçons sur les concepts fondamentaux de la physique quantique.

Je remercie également toute l'équipe du LCPMR pour sa bienveillance et sa dévotion dans sa mission pédagogique auprès des jeunes scientifiques. Le professeur Alain Dubois, directeur du LCPMR qui a su transmettre sa passion du monde de l'infiniment petit et des langages de programmation.

Je remercie également tous les intervenants quasi hebdomadaires au LCPMR pour leur séminaire captivant.

Enfin, merci aux étudiants et doctorants que j'ai rencontré durant mon stage et qui ont su m'apporter réponses et conseils pratiques.

Introduction

Etudiant en 3^{ème} année de licence Physique Mathématique à l'Université Pierre et Marie Curie, c'est durant l'été 2014 que j'ai eu l'honneur et le privilège d'effectuer mon stage dans un laboratoire public de recherche. Ainsi, 7 semaines durant, j'ai pu me familiariser avec le monde de la recherche où l'avancée scientifique, et non le profit, se voit être le moteur de tout projet, ce qui a su créer chez moi une réelle motivation.

C'est dans ce cadre que j'ai pu mettre en pratique mes connaissances ainsi qu'en développer de nouvelles notamment en informatique, ainsi qu'en physique-chimie. Une chance particulière m'a été donnée puisque la durée de ce stage a permis d'inscrire mes travaux dans le cadre de recherches en cours menées par le Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, objets d'une publication, rendant ainsi mon travail d'autant plus concret et enrichissant.

Dans ce rapport, après une brève présentation du laboratoire, je présente une étude portant sur la simulation numérique, d'un processus de désexcitation électronique non radiatif, appelé en anglais Interatomic Coulombic Decay ou ICD, au sein d'un agrégat de Van Der Waals. Par la durée du stage et la taille de ce rapport, je ne puis être exhaustif, aussi essayerai-je d'être le plus généraliste possible sans que cela ne vienne nuire à la compréhension.

1 Le LCPMR

1.1 Présentation



Le Laboratoire de Chimie-Physique Matière et Rayonnement est une unité mixte de recherche co-rattachée à l'Université Pierre et Marie Curie ainsi qu'au CNRS. Fondée en 1926 par le physicien-chimiste, prix Nobel et homme politique Jean Perrin sur le campus Curie-Ulm dans le 5° arrondissement, le laboratoire est actuellement dirigé par le professeur Alain Dubois et accueille des équipes de physiciens, physiciens-chimistes, expérimentateurs et théoriciens.

1.2 Activités de recherche

Les activités de recherche du LCPMR s'inscrivent au coeur de la recherche fondamentale dans le domaine de l'interaction matière-rayonnement et s'ouvrent également aux domaines des nanosciences et attosciences. Que ce soit au sein de matières condensées, de molécules, d'agrégats ou encore d'atomes isolés, les équipes du laboratoire sont amenées à conjuguer formalisme classique et quantique en contribuant au développement de systèmes d'instrumentations et d'expérimentations de pointe comme en témoigne la première "photographie" d'électrons en mouvement dans une molécule obtenue en partenariat avec le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)[1]. De même, une intense activité est développée autour de l'utilisation du rayonnement synchrotron dans de nombreux projets en Europe mais aussi aux Etats-Unis et au Japon.

Des groupes de théoriciens travaillent également sur la modélisation des solides et des systèmes moléculaires excités en couche interne, ainsi que dans la description de la réponse aux temps ultra-courts de systèmes atomiques et moléculaires soumis à des champs intenses.

2 Présentation de l'ICD : Interatomic Coulombic Decay

Interatomic Coulombic Decay (ICD) ou la désexcitation coulombienne interatomique est une voie de désexcitation électronique non-radiative ultra rapide pour les atomes ou les molécules non isolés. Grâce à l'ICD, un système excité peut se débarrasser d'un excès d'énergie en le transférant à un système voisin qui est alors ionisé. Ce transfert d'énergie est possible grâce à l'interaction coulombienne entre les électrons des atomes. Prenons, par exemple, le cas du dimère d'hélium déjà largement étudié [2] :

$$He - He \xrightarrow{h\nu} He^{+*} - He + e^- \xrightarrow{ICD} He^+ + He^+ + e^- + e^-_{ICD}$$

Après ionisation et excitation simultanée d'un atome d'hélium, l'ion excité peut transférer son excès d'énergie et ainsi redescendre dans l'état fondamental en ionisant l'autre atome d'hélium. Après l'ICD, les deux charges positives créées vont se repousser dans une explosion coulombienne. (Voir Fig 1).

Dans le cas du dimère, l'énergie cinétique des ions reflète la distance interatomique au moment de la désexcitation. En effet, l'énergie asymptotique acquise par les ions est inversement proportionnelle à la distance qui les sépare (potentiel coulombien). La distribution en énergie cinétique des ions, appelé spectre KER, reflète donc la dynamique nucléaire au cours du processus ICD.

Il est à noter que la désexcitation radiative est possible, l'atome excité revient à son état fondamental en émettant de l'énergie sous forme de photon. L'échelle de temps d'un tel processus est de l'ordre de la picoseconde à la nanoseconde $(10^{-12} \text{ à } 10^{-9} \text{ seconde})$. L'ICD est beaucoup plus rapide puisqu'il a lieu en quelques dizaines de femtoseconde $(10^{-15} \text{ seconde})$ et est donc la voie de désexcitation privilégiée pour les systèmes non isolés.

Ce phénomène fut prédit en 1997 par le professeur L.S Cederbaum et son équipe dans des agrégats d'eau et de fluorure d'hydrogène [3] et a été observé depuis dans des agrégats de Van der Waals [4,5,6,7] ainsi que dans des systèmes comportant des liaisons hydrogènes [8,9,10]. Il est intéressant de noter que dans le cas de la molécule d'eau, son abondance comme solvant et les observations de l'ICD dont elle a fait l'objet [9,10] font de cet effet un protagoniste majeur dans les processus chimiques et biologiques. L'énergie typique pour un électron émis par ICD est de l'ordre de quelques electron-Volts alors qu'il a été démontré que des électrons de faible énergie peuvent induire des dommages sur la molécule d'ADN [11,12]. De plus, les transferts d'énergie a travers l'ICD entre deux atomes ou deux molécules peuvent s'effectuer sur de grandes distances (jusqu'à une dizaine d'Angströms). Ainsi donc, l'ICD en tant que source d'électrons de faible énergie doit être pris en compte dans l'étude des dommages dus aux radiations ionisantes.

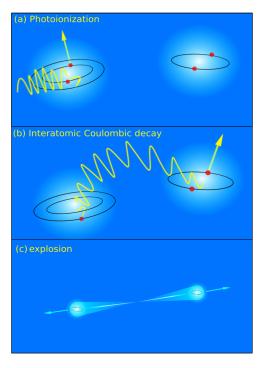


FIGURE 1 – Après photoionisation et excitation d'un des atomes hélium (a), cet ion se désexcite par ICD en transférant son excès d'énergie à l'autre atome d'hélium qui est alors ionisé et émet un électron (b). Les deux charges résultantes se repoussent alors dans une explosion coulombienne (c)

3 Travail réalisé

Mon rôle au sein de l'équipe de recherche fut dans un premier temps de reproduire des résultats déjà mis en évidence de l'ICD pour un système modèle [13] et ensuite d'appliquer la même démarche pour le dimère de Van der Waals HeH_2 . Seuls les résultats sur le système modèle sont présentés dans ce rapport.

Les premières semaines du stage ont été consacrées à l'étude du cadre théorique de l'ICD et à l'élaboration de programmes Python pour la simulation numérique de l'ICD. Le cadre théorique est présenté ci-après.

3.1 Modélisation de l'ICD dans un dimère de Van der Waals

3.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

De manière générale, la chimie quantique est un domaine dans lequel les calculs, que ce soit pour déterminer des niveaux d'énergie, des fonctions d'onde ou résoudre l'équations de Schrödinger, se révèlent très fastidieux, voire impossible sans une simplification des systèmes étudiés. L'approximation de Born-Oppenheimer [14] vise à soulager grandement ces calculs en partant d'un postulat simple mais pertinent. Le bien-fondé de cette approximation repose sur la grande différence d'inertie entre noyaux et électrons.

D'autre part, ces particules sont en interaction mutuelle par des forces qui sont toutes du même ordre de grandeur. Des forces comparables mais des inerties très différentes donnent classiquement des mouvements caractérisés par des échelles de temps courtes pour les particules les plus légères et longues pour les plus lourdes. En d'autre termes on considère que les électrons se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes. De cette manière, on peut traiter les mouvements électroniques et nucléaires séparément et ainsi écrire l'hamiltonien total pour le système considéré comme :

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{électronique} + \hat{H}_{nucléaire}$$

L'application de l'approximation de Born-Oppenheimer peut se résumer en deux étapes :

— On commence par étudier le mouvement des électrons en considèrant une configuration nucléaire donnée et fixe. L'hamiltonien électronique du système s'écrit :

$$\hat{H}_{\acute{e}lectronique} = \hat{T}_{cin\acute{e}tique} + \hat{V}(R)$$

Où $\hat{T}_{cin\acute{e}tique}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons et \hat{V} l'opérateur d'énergie potentiel, ici coulombien, auquel ces électrons sont soumis. Ce potentiel dépend de R, la distance entre les noyaux, considérés comme fixes. On résout l'équation de Schrödinger appelée équation de Schrödinger électronique pour un R fixé :

$$\hat{H}_{\'electronique}\chi_p(R) = E_p(R)\chi_p(R)$$

De cette manière, on obtient en ensemble $\chi_p(R)$ d'états propres pour le système électronique, d'énergies $E_p(R)$. Cet ensemble d'états propres forme une base complète appelée **base adiabatique** sur laquelle nous pouvons projeter la fonction d'onde totale.

— On étudie ensuite le mouvement des noyaux indépendamment de l'état des électrons sur les surfaces d'énergie potentielle $E_p(R)$

$$\hat{H}_{nucl\acute{e}aire} = \hat{T}_{cin\acute{e}tique} + E_p(R)$$

Où $\hat{T}_{cinétique}$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

Nous présentons ici le système modèle étudié ainsi que l'approche semi-classique employée pour simuler l'ICD. Les informations que nous cherchons à obtenir sont la distribution d'énergie cinétique des ions, appelée spectre KER pour Kinetic Energy Released. Pour cela on étudie la dynamique des particules le long de surfaces de potentiel grâce à un formalisme classique dont le cadre est défini par les équations de Newton.

3.1.2 Trois états électroniques

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, pour différentes valeurs de R, la distance entre les noyaux, nous obtenons plusieurs surfaces sur lesquelles les noyaux se propagent. Ces potentiels sont présentés sur la figure 2. Dans leur état initial, les noyaux sont soumis à un potentiel harmonique V_i . Après ionisation, par un photon par exemple, le mobile se propage sur un état intermédiaire dit excité V_d , assimilé à un potentiel de Morse. Lorsque que l'ICD se produit, nous verrons sous quelles conditions, nous continuons la propagation cette fois-ci sur un potentiel coulombien (répulsif) V_f avec comme conditions initiales les positions et vitesses au moment du déclin (voir Fig.2).

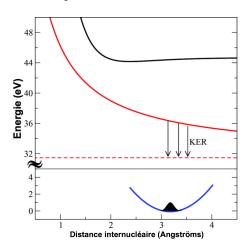


FIGURE 2 – Courbes d'énergie potentielle : L'état initial (harmonique) V_i en bleu, l'état intermédiaire (Morse) V_d en noir et l'état final V_f (coulombien) en rouge. En pointillés la valeur asymptotique pour l'état final.

$$\begin{split} V_i &= V_i(0) + k(R - R_{eq})^2 \\ V_d &= V_d(0) + D_e(1 - e^{-\alpha(R - R_{eq})})^2 \\ V_f &= V_f(0) + \frac{1}{R} \end{split}$$

3.1.3 Modèle semi-classique

Afin de simuler l'ICD, il faut en principe propager le paquet d'onde nucléaire du système sur les surfaces d'énergie potentielle couplées, présentées ci-dessus. Dans notre étude, nous adoptons une méthode semi-classique où le paquet d'onde est remplacé par un grand nombre de trajectoires classiques. Les observables sont obtenues en moyennant sur toutes les trajectoires.

Afin de reproduire le comportement du paquet d'onde, il est important de bien choisir les conditions initiales des trajectoires classiques. Les conditions initiales de vitesse et position sont fournies en utilisant la distribution de Wigner-Ville [15]. Son but est de remplacer la fonction d'onde par une densité de probabilité dans l'espace des phases. Comme nous venons de le voir dans son état initial notre particule est soumise à un potentiel harmonique. Or la fonction d'onde de l'état fondamental d'un potentiel harmonique est une fonction gaussienne. La transformée de Wigner-Ville pour une fonction gaussienne est aussi une fonction gaussienne et peut alors être calculée analytiquement :

$$P(R,p) = N_p \underbrace{e^{(-R^2\sqrt{km})}}_{distribution \ en \ R} \underbrace{e^{(-p^2\frac{1}{\sqrt{km}})}}_{}$$

Où N_p est une constante de normalisation et p l'impulsion. Ainsi les distributions initiales en position et en impulsion prennent la forme d'une gaussienne déterminée par k, la constante de raideur et m la masse du système.

Les distributions pour le système modèle où m=1836,15 unités atomiques (1 u.a = $9,1.10^{-31} kg$) et k=1,25 N/m sont montrées sur la figure 3.

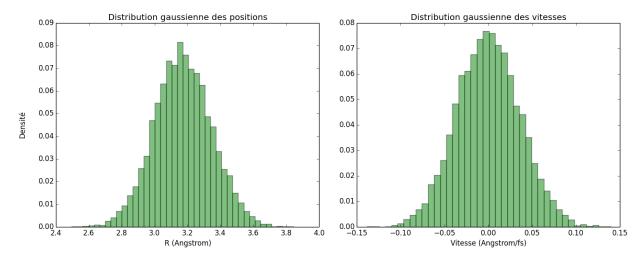


FIGURE 3 – Distribution des positions et vitesses initiales pour le système modèle.

Le but de la simulation est de reproduire le mouvement des noyaux le long des différents potentiels telle une bille roulante au gré des courbes formées par ces potentiels. Nous adoptons donc un formalisme classique pour décrire le mouvement à ceci près qu'il peut y avoir des "sauts" d'un potentiel à un autre au moment de l'ICD. Lorsque les noyaux se propagent sur le potentiel de Morse, ils sont soumis à une probabilité d'ICD. Cette probabilité est fonction de la distance R et peut s'exprimer ainsi : $P_{ICD} = \Gamma(R)dt$ avec Γ une fonction traduisant le taux de déclin en fonction de R et dt le pas en temps utilisé pour la simulation. Ainsi la probabilité de déclin est calculée et comparée à un tirage uniforme (entre 0 et 1). Si la probabilité d'ICD est supérieure au résultat du tirage, alors il y a déclin et on continue la propagation sur le potentiel coulombien. Sinon, on continue la propagation sur le potentiel de Morse jusqu'au déclin ou jusqu'à la fin de la simulation.

Résumons: Nous allons, numériquement, simuler le mouvement de noyaux à l'échelle atomique avec un formalisme classique. Ces simulations nous donnent la position et la vitesse de la particule, pour chaque trajectoire, avant et après l'ICD ainsi que la fréquence avec laquelle ce déclin se produit. A partir de ces données, il est possible de savoir où et quand l'ICD s'est produite et l'énergie des particules en moyennant sur toutes les trajectoires.

3.2 Premiers pas sous Python

Si le monde de la programmation foisonne de languages différents, Python a su s'imposer comme incontournable pour le calcul scientifique. Malgré des temps de calculs parfois plus longs, sa flexibilité et sa simplicité lui assure une place de choix parmi la communauté scientifique. Afin de simuler le processus ICD, j'ai développé les outils numériques nécessaires dans ce language. En particulier, j'ai implémenté et testé deux méthodes pour la résolution des équations de Newton nécessaires pour modéliser l'ICD. Pour les deux méthodes, l'idée est la suivante (voir Fig 4) : à chaque pas de temps "dt" on calcule numériquement l'accélération a, la vitesse v et la position x. On répète l'opération aussi longtemps que l'on souhaite faire durer la simulation.

Nous avons testé les deux méthodes pour un oscillateur harmonique tel qu'un ressort sans frottement. Le mouvement d'un tel système est connu analytiquement ce qui nous permet de tester à la fois le code et la méthode. L'équation à résoudre découle du **Principe Fondamental de la Dynamique**:

$$\overrightarrow{F} = m\overrightarrow{a}$$

En présence de forces conservatrices :

$$-\overrightarrow{\nabla}E_p = m\overrightarrow{a}$$

Dans le cas d'un ressort de raideur k :

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2$$

Ainsi à chaque instant t de la simulation, l'accélération de la particule est donnée par :

$$\overrightarrow{a(t)} = -\frac{k}{m}x(t)\overrightarrow{u}$$

où m est la masse de la particule et \overrightarrow{u} le vecteur unitaire tel que $\overrightarrow{u} = \frac{\overrightarrow{a(t)}}{\|\overrightarrow{a(t)}\|}$

Nous sommes donc ramenés à résoudre une équation différentielle linéaire du deuxième ordre sans second membre du type :

$$\frac{d^2}{dx^2}f(x) + \frac{k}{m}f(x) = 0$$

Méthode d'Euler : La résolution numérique d'une équation différentielle par la méthode d'Euler est sans doute la plus simple à concevoir et à implémenter. Les coordonnées de vitesse et de position à un temps t + dt sont calculées à partir de la position, la vitesse et l'accélération au temps t. Ce qui se résume par la relation de récurrence suivante :

$$\begin{cases} x(t+dt) = x(t) + v(t) dt \\ v(t+dt) = v(t) + a(t) dt \end{cases}$$

Méthode Leap Frog : Le principe de la méthode Leap Frog ou "saute-mouton" est très similaire à celui de la méthode d'Euler mais la différence vient de l'initialisation. Vitesse et position ne sont plus évaluées aux mêmes instants, la vitesse étant calculée pour des pas " demi-entiers" :

$$\left\{ \begin{array}{l} x(t+dt) = x(t) + v(t+\frac{dt}{2}) \ dt \\ v(t+dt) = v(t-\frac{dt}{2}) + a(t) \ dt \end{array} \right.$$

En donnant un couple (x_0, v_0) de conditions initiales, on initialise bien x à x_0 mais pour la vitesse on prends :

$$v_{1/2} = v_0 + a_0 \frac{dt}{2}$$

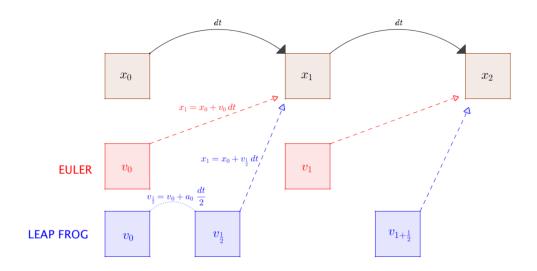


FIGURE 4 – Schéma des algorithmes Euler et Leap Frog. La seule différence entre ces deux méthodes se trouve à l'initialisation si bien que $v_{\frac{1}{2}}$ se retrouve décalée d'un demi dt

Les résultats de ces deux méthodes sont comparés aux résultats analytiques sur la figure 5. Bien que ces deux méthodes soient très similaire, on s'aperçoit que la méthode d'Euler n'est pas numériquement stable. En effet, l'amplitude des oscillations augmente avec le temps. Au contraire, l'algorithme Leap Frog est stable et reproduit parfaitement les résultats analytiques.

C'est donc la méthode Leap Frog qui sera utilisée pour simuler l'ICD.

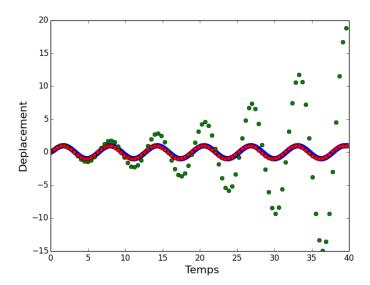


FIGURE 5 – Comparaison des méthodes Euler (en vert), Leap Frog (en rouge) et la solution analytique (en bleu) avec dt = 0.1

Voiçi en exemple le code Python implémenté pour la résolution numérique d'équation différentielle avec l'algorithme Leap Frog :

```
# Calcul numérique d'équation différentielle pour un oscillateur harmonique type
# ressort par la méthode Leap frog
# Prend comme arguments les conditions initiales 'x0','v0' et 'k' (constante de
# raideur), 'm' la masse
def leapfrog():
    # conditions initiales
    x0 = 6.
                                        # position initiale
    v0 = 0
                                        # vitesse initiale
    k = 1.0
                                        # constante de raideur
    m = 5.
                                        # masse
    time = 3600
                                        # durée de la simulation
    dt = 0.1
                                        # pa
                                         # Calcul de vitesse V(dt/2) par Euler
    v1 = v0 - (k/m)*x0*(dt/2)
    # Création des tableaux qui vont contenir les valeurs de position, vitesse et temps
    x = [x0]
    v = [v0, v1]
    t = [0]
    # Creation de la grille de temps
    for i in range(len(time)):
        t.append(t[i-1] + dt)
    # Calcul itératif par la méthode Leap Frog
    while i < time:
       x.append(x[i-1] + v[i]*dt)
        v.append(v[i] - (k/m)*x[i]*dt)
        i += 1
```

3.3 Résultats

Les bases de programmation et de calculs numériques acquises, il ne me resta plus qu'à me lancer dans la simulation de l'ICD à proprement parler. Les courbes d'énergie potentielle du système étudié ont été présentées au paragraphe 3.1.2. Nous avons de plus étudié l'effet de la valeur de la probabilité de déclin. Trois valeurs ont été testées pour la probabilité de déclin Γ (en $femtoseconde^{-1}$) avec R en Ångström :

-
$$\Gamma^{rapide} = 45,96e^{-1,52R}$$

- $\Gamma^{moyen} = 4,596e^{-1,52R}$
- $\Gamma^{lent} = 0,4596e^{-1,52R}$

Les valeurs numériques utilisées pour les potentiels lors de la simulation (en eV) :

$$\begin{array}{l} - V_i = -0,08+1,25(R-3,17)^2 \\ - V_d = 44,14+0,75(1-e^{-1,52(R-2,38)})^2 \\ - V_f = 31,77+\frac{14,39}{R} \end{array}$$

Pour chaque Γ , nous avons propagé 1000 trajectoires pendant une picoseconde. A partir de nos résultats, nous calculons les observables suivantes :

- Le nombre de trajectoires qui ne se sont pas désexcitées en fonctions du temps, autrement dit la population de l'état excité.
- Les histogrammes énergétiques appelés spectres KER.

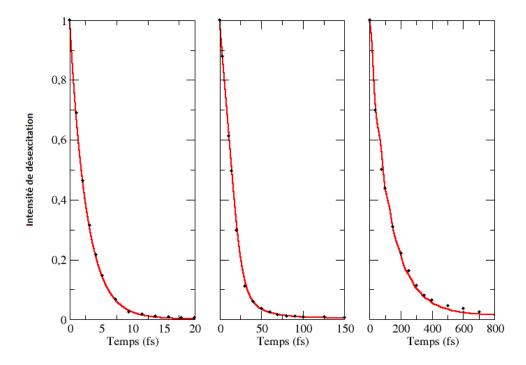


FIGURE 6 – Intensité de désexcitation en fonction du temps, avec de gauche à droite : Γ^{rapide} , Γ^{moyen} , Γ^{lent} . Les résultats de la simulation sont présentés en noir et comparés aux calculs quantiques (en rouge).

La population de l'état excité pour chaque Γ est présenté sur la figure 6. On constate que les déclins sont d'autant plus rapides que les Γ sont grands. Pour le plus rapide (à gauche), 90% des trajectoires se sont désexcitées après 7 fs. Pour le Γ^{moyen} , il faut attendre 30 fs tandis que pour le déclin le plus long on arrive à 320 fs. On constate un bon accord avec les calculs quantiques qui sont présentés en rouge, réalisés par N.Sisourat. Voyons à présent l'influence de la rapidité de déclin sur le spectre KER.

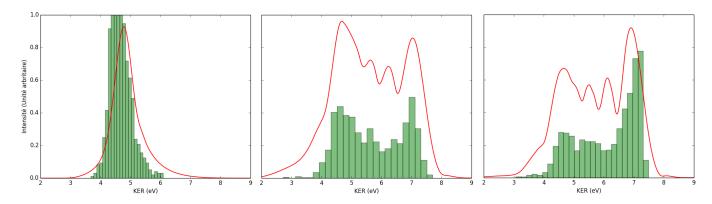


FIGURE 7 – Spectres énergétiques KER avec de gauche à droite : Γ^{rapide} , Γ^{moyen} , Γ^{lent} . En vert les résultats de la simulation et en rouge les calculs quantiques.

Les spectres KER pour chaque valeur de la probabilité de déclin sont présentés sur la figure 7. Pour les déclins les plus rapides (à gauche) on observe un pic autour de 4,5 eV. Or cette énergie correspond à la différence d'énergie potentiel dans l'état final V_f à la distance d'équilibre 3,17Å et l'énergie asymptotique, quand les ions se trouvent à l'infini (voir Fig 2). Cela montre donc qu'en utilisant un gamma aussi grand, l'ICD est plus rapide que la dynamique nucléaire. Les déclins ont été plus rapides que les mouvements nucléaires et par conséquent la structure du KER reflète la projection du paquet d'onde initial sur la courbe d'énergie potentielle V_f .

Le KER correspondant au Γ^{moyen} a une structure dirigée vers de plus hautes énergies (et donc les distances interatomiques plus faibles). Cette structure reflète les mouvements nucléaires dans l'état V_d vers les faibles distances nucléaires. Des oscillations, traduisant ainsi le caractère vibratoire du mouvement de la particule sur le potentiel V_d sont observées sur les résultats quantiques (en rouge). Elles sont la signature de la structure nodale des états propres de vibrations et ne peuvent pas être reproduites par les calculs semi-classiques .

Pour le KER le moins rapide (à droite) on observe un pic intense autour de 7 eV ce qui correspond au point tournant, à faible distance, du mouvement vibratoire de la particule. A partir de ces spectres, il est possible de déterminer les distances interatomiques sur lesquelles l'ICD est possible. Les signaux les plus faibles correspondent aux distances les plus grandes auxquelles on observe l'ICD. Ainsi, les signaux à 3 eV correspondent à une distance d'environs 5 Ångstroms. Le pic intense à 7 eV correspond quant à lui à une distance interatomique de 2 Ångstroms.

Bien que le modèle semi-classique ne puisse reproduire fidèlement toutes les oscillations du mouvement interatomique, il permet de repérer les positions et intensités des pics principaux et donne une bonne estimation des spectres KER. De plus les paramètres utilisés dans ce modèle sont assez réalistes et les résultats sont très instructifs. Si on calcul la longueur d'onde de De Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$ avec h la constante de Planck et p la quantité du mouvement de nos mobiles, on obtient une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la longueur caractéristique du système : l'Ångstrom. Il semblerait donc naturel d'adopter un formalisme quantique pour la description du phénomène, cependant, les résultats obtenus par le modèle semi-classique sont en bon accord avec les résultats quantiques. Les points forts de ce modèle sont sa simplicité d'implémentation et son temps de calcul tout en fournissant une bonne description de l'ICD et des observables. Ce faible coût en temps de calcul ouvre des perspectives intéressantes pour une simulation à plusieurs dimensions et donc à des systèmes plus complexes.

Conclusion

Au cours de ce stage, j'ai étudié l'ICD. L'ICD est un processus de désexcitation pour les atomes et les molécules au sein d'agrégats chimiques. Il a été observé après la photoionisation et excitation simultanées d'un électron, dont les origines peuvent être diverses. J'ai simulé numériquement l'ICD dans un système modèle et implémenté une méthode semi-classique pour cette description. Les calculs ont montré un bon accord avec les résultats quantiques.

Dans l'exemple du système modèle, nous avons démontré que l'ICD pouvait se produire à de grandes distances interatomiques. Cette étude a également mis en évidence le régime vibratoire de la fonction d'onde du dimère d'hélium. En plus de ces propriétés caractéristiques, notre étude a montré l'efficacité de l'ICD dans l'investigation de l'environnement d'un système atomique, sur de grandes distances, faisant de l'ICD un puissant outil de spectroscopie.

La suite du stage a été consacrée à l'étude de l'ICD dans le dimère de Van der Waals HeH_2 . La même démarche a été appliquée que précédemment. Cette fois-ci en 2 dimensions, cette étude, a permis de renforcer la pertinence du modèle utilisé et de mieux connaître le phénomène d'ICD dans le dimère HeH_2 .

Bilan personnel

Ce stage restera pour moi une très bonne expérience, sur le plan scientifique, mais également pour l'aide qu'il m'apportera dans mes choix d'orientation à venir durant la suite de mes études. Outre le fait que ce stage m'ait permis de sortir des carcans universitaires, il fut pour moi une formidable fenêtre sur le monde de la recherche. J'ai pu développer de toutes nouvelles aptitudes notamment dans les outils numériques, avec la réalisation de codes informatiques, mais aussi dans rédaction de rapports. Les aspects théoriques que j'ai rencontrés ainsi que leur manipulation dans des problèmes concrets m'ont permis de développer ou renforcer certaines intuitions en physique quantique notamment, me préparant à ma 3ème année universitaire.

Une grande flexibilité m'a été accordée sur la gestion de mon emploi du temps m'incitant à la plus grande rigueur et intransigeance avec moi même afin de rendre mon travail dans les délais. Mon maitre de stage m'a prouvé sa confiance en me responsabilisant tout au long du stage et en m'offrant la possibilité de faire mes preuves. Ceci m'a permis d'acquérir de l'autonomie, un sens critique et de m'auto évaluer concrètement en milieu professionnel. Bien que pour le futur, ma curiosité me poussera à découvrir de nouveaux laboratoires et de nouveaux horizons, j'espère avoir, en donnant le meilleur de moi-même, laissé derrière moi une bonne image auprès du LCPMR dans lequel je serais ravi de travailler à nouveau. Pour terminer, ce stage m'aura également permis de me familiariser avec LATEX puisque ce rapport est le premier que je rédige dans ce language.

Références

- [1] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taïeb & P. Salières, *Nature Physic* **206**, 200 (2010)
- [2] N. Sisourat, N.V Kryzhevoi, Journal of physic 388, 012043 (2012)
- [3] L.S. Cederbaum, J. Zobeley, et F. Tarantelli, Phys. Rev. Lett. 79, 4778 (1997)
- [4] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn et T.Möller Phys. Rev. Lett. 90, 203401(2003)
- [5] T. Jahnke et al. Phys. Rev. Lett. **93**, 163401 (2004)
- [6] T. Aoto, K.Ito, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent et P. Lablanquie. Phys. Rev. Lett. 97, 243401 (2006)
- [7] K. Kreidi et al. Phys. Rev. Lett. A 78, 043422 (2008)
- [8] E. F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel et B. Winter Nature 455, 89 (2008)
- [9] T. Jahnke et al. *Nature Physics* **6**, 139 (2010)
- [10] M. Mucke, M. Braume, S. Barth, M. Frestel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. Bradshaw et U. Hergenhahn *Nature Physics* **6**, 143 (2010)
- [11] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D.Hunting, M. A. Huels et L. Sanche Science 287, 1658 (2000)
- [12] Y. Zheng, J. R. Wagner et L. Sanche Phys. Rev. Lett. 96, 208101 (2006)
- [13] N. Sisourat, Journal of Chemical Physic 139, 074111 (2013)
- [14] D. A. McQuarrie, J. D. Simon Chimie Physique: Approche moléculaire Dunod Chap 9
- [15] D.J. Tannor Introduction to Quantum Mechanics : A time-dependent perspective University Science Book Chap 5.3