

Interaction du rayonnement avec la matière

par **Pierre CHEVALLIER**

Docteur ès Sciences

Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie

1. Interaction des photons avec la matière	A 214 - 2
1.1 Aspects généraux de l'interaction photon-matière	— 3
1.1.1 Loi d'atténuation.....	— 3
1.1.2 Principaux processus d'interaction du photon. Aspect phénoménologique	— 4
1.2 Aspect théorique de l'interaction photon-matière.....	— 5
1.2.1 Règle d'or de Fermi	— 5
1.2.2 Quantification du champ électromagnétique.....	— 5
1.3 Émission du photon. Approximation dipolaire électrique	— 7
1.3.1 Émission du photon	— 7
1.3.2 Approximation dipolaire électrique	— 7
1.4 Absorption des photons dans la matière. Photo-ionisation	— 8
1.4.1 Absorption des photons.....	— 8
1.4.2 Effet photoélectrique	— 8
1.4.3 Applications de l'effet photoélectrique.....	— 11
1.5 Diffusion des photons	— 14
1.5.1 Théorie sommaire de la diffusion du photon sur un électron	— 14
1.5.2 Diffusion élastique des photons.....	— 15
1.5.3 Diffusion inélastique des photons.....	— 16
1.6 Interaction des photons avec les milieux organisés.....	— 19
2. Interaction des particules lourdes chargées avec la matière	— 19
2.1 Passage des particules lourdes chargées dans la matière.....	— 20
2.1.1 Généralités	— 20
2.1.2 Principaux processus d'interaction des particules lourdes chargées avec la matière	— 20
2.1.3 Pouvoir d'arrêt d'un matériau pour les particules lourdes chargées	— 21
2.2 Ionisation par les particules lourdes chargées.....	— 24
2.2.1 Énergie moyenne d'ionisation.....	— 24
2.2.2 Aspect théorique de l'ionisation par les particules chargées	— 25
2.2.3 Applications à l'analyse par fluorescence X.....	— 29
2.3 Interaction des particules lourdes chargées avec la matière condensée	— 29
2.3.1 Généralités	— 29
2.3.2 Sputtering.....	— 30
2.3.3 Interaction avec les milieux organisés.....	— 30
3. Interaction des électrons avec la matière	— 30
3.1 Passage des électrons dans la matière.....	— 31
3.1.1 Pouvoir d'arrêt d'un matériau pour des électrons.....	— 31
3.1.2 Diffusion élastique des électrons par les atomes	— 31
3.1.3 Perte d'énergie par bremsstrahlung	— 31
3.1.4 Effet Cerenkov.....	— 32
3.1.5 Parcours des électrons dans la matière.....	— 32
3.2 Interaction des électrons avec les atomes et les molécules	— 33
3.2.1 Formalisme semi-classique	— 33
3.2.2 Principaux phénomènes pouvant être étudiés	— 33
3.3 Cas particulier des positrons	— 35
3.3.1 Ralentissement des positrons	— 35
3.3.2 Annihilation des positrons.....	— 35
3.3.3 Applications	— 36
3.4 Interaction des autres particules légères chargées avec la matière.....	— 36
Références bibliographiques	— 38

L'interaction du rayonnement avec la matière est un sujet qui recouvre la plupart des domaines de la physique et de la chimie mais aussi de nombreuses autres disciplines. À ce vaste champ d'étude s'ajoutent la variété et le grand domaine des énergies des rayonnements disponibles, et l'importance relative que prennent les divers processus d'interaction en fonction du domaine énergétique.

Une telle étude peut se limiter au passage du rayonnement. On est alors concerné par le devenir du faisceau utilisé (absorption, diffusion, ralentissement, etc.) et par ses conséquences directes (ionisation, excitation, création de défauts, apparition d'espèces chimiques plus ou moins réactives, etc.). Cette approche purement macroscopique est indispensable, en particulier parce qu'elle a conduit aux méthodes de détection de ces rayonnements. Une description plus détaillée nécessite la compréhension du mécanisme même de l'interaction, en particulier avec les électrons puisqu'ils constituent l'essentiel du milieu d'interaction. Le rayonnement est alors une sonde, souvent très bien adaptée à l'observation de la structure de la matière. Cet aspect est directement lié à la grande variété de spectroscopies.

Nous avons tenté de rassembler ces deux approches. Dans un volume limité, il est impossible d'être exhaustif, aussi une part importante est-elle faite à la bibliographie que nous avons choisie aussi représentative que possible. Les trois parties de cette étude traitent respectivement de l'interaction des photons, des particules lourdes chargées et des électrons avec la matière. Nous commençons par l'interaction des photons, car c'est peut-être le domaine pour lequel le formalisme est le mieux développé et qui souvent servira de modèle aux autres études. La partie traitant des particules lourdes chargées est peut-être la plus empirique, bien que ce domaine soit en pleine évolution et offre la possibilité de disposer de pratiquement n'importe quel ion dans une gamme considérable d'énergie. Nous terminons par l'étude des électrons, fondamentale car ce sont, d'une part, des projectiles très couramment utilisés et, d'autre part, le résultat de pratiquement toute interaction avec la matière.

Nous ne parlons pas des neutrons puisque les articles **Physique des neutrons et interaction rayonnements-matière** [B 3 010] du traité *Génie nucléaire et Diffraction et spectrométrie des neutrons* [P 1 095] du traité *Analyse et Caractérisation* sont consacrés à cette étude. De même certains domaines d'interaction sont peu développés (mais pas oubliés) comme par exemple l'infrarouge et le visible en ce qui concerne l'interaction des photons. En effet, ces problèmes sont, d'une part, largement évoqués dans les articles du présent traité relatifs à l'optique et, d'autre part, tellement liés à certains types de spectroscopies qu'il nous a semblé plus cohérent de renvoyer le lecteur vers les articles se rapportant à ce sujet dans le traité *Analyse et Caractérisation*.

D'une manière générale, nous n'avons pas abordé l'interaction avec le noyau. Ces phénomènes ont une section efficace presque toujours très faible, ils sont le plus souvent très spécifiques et déjà développés dans l'article **Physique du noyau de l'atome** [AF 3 520] du présent traité.

1. Interaction des photons avec la matière

L'interaction des photons avec la matière est un phénomène complexe qui fait intervenir de nombreux processus. La plupart du temps, l'importance de ces processus dépend de l'énergie du photon. Le photon existant sur une gamme très étendue de longueur d'onde, il est bien difficile de traiter de manière complète son interaction avec la matière. Nous avons décidé de porter une plus grande attention aux photons du domaine allant de l'ultraviolet lointain aux rayons γ de grande énergie. Dans ce domaine, les effets

les plus importants sont l'absorption et la diffusion des photons sur des électrons liés. Nous insisterons particulièrement sur ces deux points pour leur intérêt fondamental, qui semble maintenant bien compris, mais aussi parce qu'ils sont la base de nombreux types de spectroscopie. En ce sens le photon est un important outil d'étude de la matière sous ses différents états. C'est aussi un domaine de recherche en continuel essor avec l'apparition récente de puissantes sources de lumière comme les lasers et le rayonnement synchrotron.

Cette interaction est souvent traitée en termes de **force d'oscillateur**. Dans ce modèle, l'atome peut être représenté comme un assortiment de ressorts de raideurs variées. La mécanique quantique s'accommode parfaitement de ce modèle classique, bien adapté en particulier à l'étude de l'absorption jusque vers l'ultraviolet. Le

modèle est largement utilisé pour les articles abordant l'optique et les spectroscopies dans les traités Sciences fondamentales et Analyse et Caractérisation. Aussi proposons-nous une autre approche fondée sur l'hamiltonien d'interaction du photon avec un électron. C'est un souci de diversité et non pas un jugement de valeur qui a guidé notre choix.

1.1 Aspects généraux de l'interaction photon-matière

1.1.1 Loi d'atténuation

1.1.1.1 Définitions

L'aspect le plus élémentaire de l'interaction des photons avec la matière est l'atténuation de l'intensité du faisceau. Pour un faisceau monoénergétique, après la traversée d'une épaisseur x d'un écran, l'intensité transmise I (nombre de photons par unité de temps) est liée à l'intensité incidente I_0 par la relation classique :

$$I = I_0 \exp(-\mu_\ell x)$$

avec μ_ℓ (cm⁻¹) **coefficient d'atténuation linéique**.

Ce coefficient est une fonction complexe de l'énergie du photon et du numéro atomique des constituants de l'écran, mais aussi de l'état d'agrégation de ces constituants. De ce fait, on utilise plutôt le **coefficient d'atténuation massique** μ_m (cm²/g) :

$$\mu_m = \mu_\ell / \rho$$

avec ρ (g/cm³) masse volumique.

Enfin on utilise souvent, surtout en ce qui concerne les calculs théoriques, le **coefficient d'atténuation atomique** μ_a (cm²/atome) ou la **section efficace** σ (cm²/atome) :

$$\mu_a \text{ ou } \sigma = \mu_\ell A / \rho N_A$$

avec N_A constante d'Avogadro,

A masse atomique de l'élément.

Remarque : le coefficient d'atténuation atomique est le plus souvent exprimé en **barn/atome**, 1 b (barn) = 10⁻²⁴ cm².

Le coefficient d'atténuation massique d'un composé peut être déterminé à partir de la connaissance du coefficient d'atténuation massique de chaque élément $\mu_m(i)$ et de sa fraction en masse $m(i)$ dans l'échantillon :

$$\mu_m = \sum_i \mu_m(i) m(i)$$

La loi exponentielle de l'intensité, que l'on rencontre en radioactivité, en cinétique chimique du premier ordre, est caractéristique de la disparition du photon en une seule interaction, contrairement à ce qui est observé avec les particules.

À basse énergie, le phénomène prépondérant est l'absorption complète du photon. Selon la théorie classique de l'électromagnétisme, et pour un matériau non magnétique, le coefficient d'atténuation linéique est lié à la permittivité relative ϵ (terme normalisé qui remplace le terme *constante diélectrique*) du milieu traversé, donc à son indice de réfraction et à sa susceptibilité électrique :

$$\epsilon = (n + i\kappa)^2$$

avec n indice de réfraction,

κ **coefficient d'extinction**.

On montre que :

$$\mu_\ell = \frac{2\omega}{c} \kappa = \frac{2\omega}{c} \text{Im} \sqrt{\epsilon}$$

avec c célérité de la lumière,

ω pulsation du photon incident.

Cette permittivité relative est donc une fonction de la pulsation du photon incident. Le coefficient d'atténuation, et par suite la section efficace d'interaction, est aussi une fonction de ω .

1.1.1.2 Variation du coefficient d'atténuation avec le numéro atomique et l'énergie

La variation du coefficient d'atténuation avec l'énergie est très caractéristique. À basse énergie (mais cela est encore valable vers plus de 100 keV pour des matériaux dont le numéro atomique Z est élevé), le coefficient d'atténuation diminue rapidement si l'énergie augmente. Cette décroissance est monotone mais présente des sauts très brusques lorsque l'énergie du photon incident est égale à l'énergie de liaison d'un électron du matériau cible. Ce sont les **discontinuités d'absorption** (figure 1).

Une formule empirique traduit assez bien cette variation :

$$\mu_a = CZ^m \lambda^n + \mu_d(Z, \lambda)$$

avec λ longueur d'onde du faisceau incident,

μ_d coefficient d'atténuation par diffusion.

La constante C prend des valeurs différentes de part et d'autre de chaque discontinuité d'absorption et il est d'usage de prendre $m = 4$ et $n = 3$. Le second terme représente l'intensité perdue par diffusion des photons par rapport à leur direction d'origine ; il varie à peu près comme Z si bien qu'il peut, très souvent, être négligé à basse énergie.

De nombreux travaux expérimentaux et des considérations théoriques ont permis d'établir des tables de coefficients d'atténuation massique dans un vaste domaine d'énergie et pour tous les éléments [1] [2] [3].

1.1.1.3 Applications de l'absorption des photons

L'absorption des photons par la matière reçoit de très nombreuses applications.

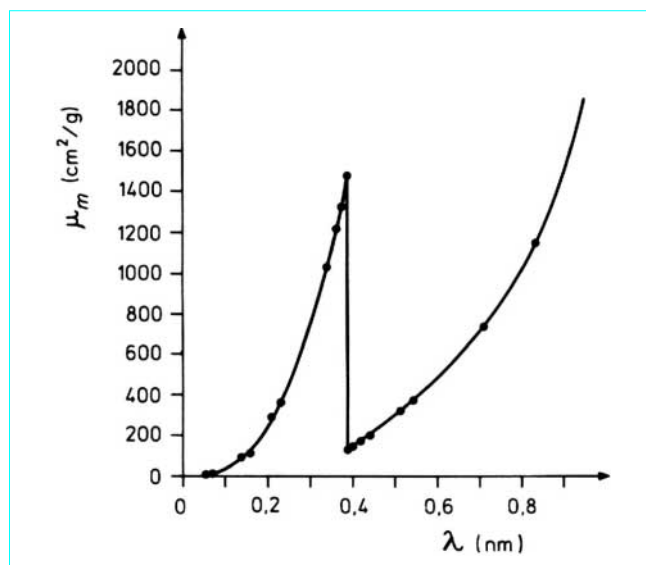


Figure 1 – Discontinuité d'absorption de l'argon (seuil K)

En premier lieu, c'est la base de bon nombre de jauges de niveaux. Le principe en est simple. Une source radioactive γ est placée face à un détecteur, entre les deux est interposée la cuve dont on désire contrôler le niveau de remplissage. Si le liquide dépasse le niveau fixé par la source radioactive, une fraction des rayons γ est absorbée et le taux de comptage dans le détecteur diminue en déclenchant les mécanismes prévus. Ce système peut également repérer un niveau minimal par l'augmentation brusque du nombre de photons détectés.

Elle est aussi mise à profit comme jauge d'épaisseur, souvent lors de contrôles en continu, et comme jauge de concentration puisque le coefficient d'atténuation varie avec la composition du matériau. On l'utilise aussi pour la détermination de la porosité des roches en prospection minière.

L'utilisation la plus connue est certes la radiographie mais ses développements en dehors du domaine médical sont nombreux et l'industrie utilise largement cette technique, avec des rayons γ , pour le contrôle de l'homogénéité des bétons, des aciers, etc. L'application la plus spectaculaire est sans aucun doute le **scanner** qui, mieux qu'une radiographie, par la détermination du coefficient d'atténuation de chaque volume élémentaire (de l'ordre du millimètre cube) du corps humain permet d'identifier les constituants tels que les os, les graisses, l'eau, etc. On peut facilement faire la différence entre le sang et un caillot de sang et localiser ce dernier à mieux que 1 mm près.

On trouvera quelques références relatives à ces applications dans [4] [5].

1.1.2 Principaux processus d'interaction du photon. Aspect phénoménologique

On peut imaginer plusieurs processus d'interaction du photon selon que l'on considère son absorption totale ou simplement sa diffusion (élastique ou inélastique), sur un électron (libre ou lié), ou dans le champ électrique de l'électron ou du noyau. La plupart de ces phénomènes ont été observés et nous en donnons une rapide description.

■ La **diffusion Rayleigh** est la diffusion élastique cohérente (sans changement de longueur d'onde) sur un électron lié. Elle est encore sensible vers 100 keV surtout pour les éléments lourds (à cause de sa variation en Z^2) mais dans ce cas elle est limitée aux petits angles de diffusion à cause de l'énergie de recul. Elle est essentiellement importante pour des photons de basse énergie, dans le domaine visible particulièrement.

■ La **diffusion Thomson** est aussi une diffusion élastique cohérente mais sur un électron libre. C'est aussi la limite, vers les basses énergies, de la diffusion Compton définie dans ce paragraphe. La section efficace de ce phénomène peut être obtenue par un calcul classique d'électrodynamique. Il faut remarquer qu'elle ne dépend pas de l'énergie du photon ; intégrée sur tout l'espace, elle vaut 0,665 barn par électron.

Dans la mesure où l'énergie du photon incident est grande devant les énergies de liaison des électrons, ceux-ci peuvent être considérés comme libres. La section efficace atomique de diffusion Thomson doit être Z fois plus grande que la section efficace électronique, Z étant le numéro atomique de l'atome diffuseur. C'est cette dépendance linéaire de l'intensité des photons diffusés avec Z qui a permis d'associer le numéro atomique d'un élément au nombre d'électrons de son cortège électronique [6].

■ Il existe aussi la **diffusion Thomson nucléaire** pour des photons de longueur d'onde de l'ordre du rayon nucléaire (ce qui correspond à une énergie de plusieurs dizaines de mégaélectronvolts). Ce phénomène est peu intense à cause de la variation en m^{-2} (m représente ici la masse de la particule) de la section efficace de diffusion Thomson.

■ Un autre type de diffusion cohérente, mais avec le matériau pris dans son ensemble, a été observé. Il s'agit de l'**effet Mössbauer**. Cet effet a donné lieu à de très intéressantes applications et la spectroscopie Mössbauer est maintenant un outil classique d'étude en physique et chimie du solide. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'article correspondant *Spectrométrie Mössbauer* [P 2 600] du traité Analyse et Caractérisation.

■ L'**effet Raman** est la diffusion inélastique du photon sur un électron lié, avec excitation de l'électron vers un état libre de l'atome ou de la molécule. Les applications analytiques sont très importantes et connaissent actuellement un développement avec la disponibilité des faisceaux lasers (article correspondant *Spectrométrie Raman* [P 2 865] du traité Analyse et Caractérisation).

■ La **diffusion Compton** représente la diffusion élastique incohérente (avec changement de longueur d'onde) d'un photon sur un électron libre. C'est du moins l'image qui en a été donnée à sa découverte. Nous étudierons cet effet plus en détail et en donnerons une description plus précise (§ 1.5.3.2). Il est plus exact de parler de diffusion inélastique avec éjection d'un électron lié vers un état du continuum, ce qui la distingue expérimentalement de l'effet Raman.

■ Pour des photons de très grande énergie (environ 100 MeV) on peut aussi observer l'**effet Compton nucléaire**.

■ Enfin, la diffusion élastique cohérente du photon peut aussi avoir lieu dans le champ coulombien du noyau par formation puis annihilation de paires virtuelles ; c'est l'**effet Delbrück** prévu par l'électrodynamique quantique. La mise en évidence de cet effet est très délicate car il se distingue mal de la diffusion Rayleigh ou Thomson nucléaire, si ce n'est par une dépendance théorique en Z^4 .

■ L'absorption complète d'un photon peut avoir lieu sur un électron uniquement si celui-ci est lié. C'est l'**effet photoélectrique**, très important et que nous étudierons en détail (§ 1.4.2). Cet effet est prépondérant aux basses énergies. Il a reçu de très nombreuses et importantes applications en spectroscopie.

■ L'**effet photonucléaire** a aussi été observé à très haute énergie. C'est l'absorption complète d'un photon sur le noyau dans son ensemble avec libération d'un nucléon.

■ Cette absorption peut aussi conduire à l'**excitation de l'édifice atomique mais surtout moléculaire** dans son ensemble. Ce seront en particulier les niveaux de vibration et de rotation des molécules qui seront concernés, c'est-à-dire tout le domaine de la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge largement développée dans l'article correspondant *Spectroscopie dans l'infrarouge* [P 2 845] du traité Analyse et Caractérisation.

■ Enfin cette absorption complète peut avoir lieu dans le champ électrique de l'électron ou du noyau. C'est la **matérialisation du photon** (ou la **production d'une paire** électron-positron). Cet effet n'intervient que au-dessus d'un seuil de $2m_0c^2$ (1,02 MeV) et devient le phénomène prépondérant d'interaction des photons de très grande énergie (supérieure à 10 MeV).

■ Ainsi le coefficient d'absorption est-il la somme de très nombreux coefficients partiels et indépendants. Dans le domaine d'énergie allant de 100 eV à plusieurs dizaines de MeV, seuls trois mécanismes sont encore importants. Il s'agit de l'effet photoélectrique, de l'effet Compton et de la production d'une paire. Nous avons représenté figure 2 la variation de ces trois coefficients partiels avec l'énergie pour un matériau type, l'aluminium. La figure 3 montre l'importance relative de ces phénomènes en fonction de l'énergie et du matériau absorbant.

Nous n'étudierons pas tous ces phénomènes en détail. En fait, on remarque qu'ils font appel à deux mécanismes : l'absorption et la diffusion. C'est surtout sur ces deux processus que nous nous attarderons.

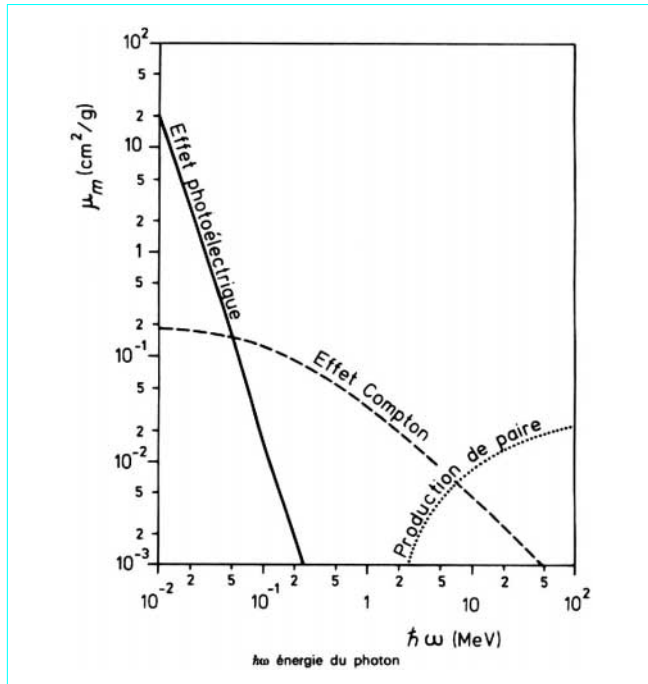


Figure 2 – Coefficient d'atténuation massique des photons dans l'aluminium

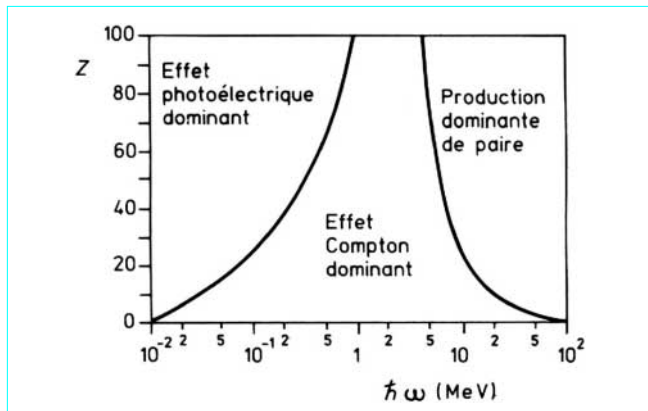


Figure 3 – Importance relative de l'effet photoélectrique, de l'effet Compton et de la production de paire en fonction du numéro atomique de la cible et de l'énergie du photon

1.2 Aspect théorique de l'interaction photon-matière

Cet aspect ne peut être abordé dans son ensemble que de manière quantique. Certaines notions sont donc nécessaires à sa compréhension. Le formalisme nécessaire se trouve dans les ouvrages classiques [7] [11], mais aussi dans l'article *Mécanique quantique* [A 196] du présent traité. Le développement conduisant à l'utilisation de l'hamiltonien d'interaction se trouve dans plusieurs ouvrages plus spécialisés [12] [13] [14] [15]. Nous insistons cependant sur le fait qu'il n'est pas indispensable d'être à l'aise dans le formalisme de la théorie du rayonnement électromagnétique pour saisir intuitivement les phénomènes que nous décrirons.

1.2.1 Règle d'or de Fermi

Le problème général de l'interaction photon-électron est de trouver des solutions approchées de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = (H_0 + V) |\psi\rangle$$

avec H_0 hamiltonien du système,
 \hbar constante réduite de Planck,
 ψ fonction d'onde,

quand les solutions de :

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle$$

avec φ fonction propre,

sont connues et que V peut être considéré comme une faible perturbation indépendante du temps.

Dans chaque problème nous devrions estimer la probabilité de transition d'un état initial $|I\rangle$, constitué d'un photon (caractérisé par un vecteur \mathbf{k} , de module $k = 2\pi/\lambda$, et son vecteur de polarisation ϵ) et d'un électron particulier du cortège électronique, vers un état final $|F\rangle$, dans lequel le photon est soit absorbé, soit diffusé et l'électron soit excité, soit éjecté dans le continuum. Cette description fait d'ailleurs apparaître une limite pour un bon nombre des approches théoriques faites dans ce domaine et pour lesquelles on imagine un électron totalement indépendant des autres.

Cette probabilité W_{if} par unité de temps, pour que la transition ait lieu, est donnée par la **règle d'or de Fermi** [7] :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F|V|I\rangle|^2 \rho_f(E_f) \tag{1}$$

avec $\rho_f(E_f)$ densité des états finaux.

1.2.2 Quantification du champ électromagnétique

Tout système classique peut en principe être décrit en mécanique quantique si l'on peut exprimer la fonction de Hamilton du système classique (c'est-à-dire son énergie totale) en fonction de variables canoniques q_i, p_i ; et si l'on peut remplacer les crochets de Poisson par les commutateurs appropriés :

$$\{A, B\} = \frac{1}{i\hbar} [A, B]$$

C'est le problème que nous abordons maintenant à propos du couplage du champ électromagnétique avec un électron du cortège électronique.

1.2.2.1 Potentiel vecteur

Considérons le champ électromagnétique classiquement décrit par les équations de Maxwell :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\epsilon_0 \tag{2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{3}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{4}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \tag{5}$$

avec \mathbf{B} induction magnétique,
 \mathbf{E} champ électrique,
 \mathbf{J} vecteur densité de courant,
 ϵ_0 constante électrique ou permittivité du vide,
 μ_0 perméabilité du vide,
 ρ densité de charge.

Sachant que :

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$$

l'équation (3) implique l'existence d'un **potentiel vecteur** \mathbf{A} tel que :

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

Dans ces conditions, (4) devient :

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0$$

Cette expression est vérifiée si $\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ est le gradient d'une certaine fonction. Nous dirons qu'il existe donc un **potentiel scalaire** U tel que :

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla U$$

Remarquons qu'il existe aussi une infinité de transformations $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}'$ et $U \rightarrow U'$ qui laissent \mathbf{E} et \mathbf{B} invariants. Nous devons donc choisir un certain couple \mathbf{A}, U ; c'est-à-dire faire un choix de jauge.

Une jauge particulière consiste à choisir \mathbf{A} de telle sorte que :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

Cette jauge est appelée **jauge de Coulomb** car elle conduit à l'équation de Poisson :

$$\Delta U = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

La connaissance du potentiel vecteur \mathbf{A} et du potentiel scalaire U permet de décrire complètement le champ électromagnétique.

1.2.2.2 Conditions aux limites

Pour avoir une base dénombrable d'états nous allons choisir des conditions aux limites périodiques, tirées de la physique du solide (conditions cycliques de Born et von Karman).

Nous imposons aux fonctions d'onde individuelles une périodicité L et en particulier :

$$\mathbf{A}(L, y, z, t) = \mathbf{A}(0, y, z, t)$$

avec des égalités analogues pour x et y . Cette hypothèse conduit à certaines limites pour \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \mathbf{a}_1 + n_y \mathbf{a}_2 + n_z \mathbf{a}_3) \quad (6)$$

avec $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ vecteurs unitaires,

n_x, n_y, n_z entiers positifs, négatifs ou nuls.

Ces conditions ont l'avantage de permettre une description en onde plane du système pour peu que certaines conditions soient respectées [8].

On peut alors écrire \mathbf{A} sous la forme :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}, \sigma} [\alpha_{\mathbf{k}, \sigma}(t) \exp i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \alpha_{\mathbf{k}, \sigma}^*(t) \exp -i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \quad (7)$$

avec \mathbf{r} coordonnée spatiale,

σ représentant les deux états de la polarisation ϵ .

\mathbf{k} est donné par la relation (6), mais on démontre qu'il faut se limiter aux valeurs positives.

1.2.2.3 Construction de l'hamiltonien

La fonction de Hamilton est égale à l'énergie totale du système soit :

$$\mathcal{H} = \frac{\epsilon_0}{2} \int_{L^3} (E^2 + B^2 c^2) d^3 \mathbf{r}$$

avec c célérité de la lumière.

L'intégration a lieu sur un volume défini par les conditions aux limites L^3 , soit en remplaçant \mathbf{E} et \mathbf{B} en fonction du potentiel vecteur \mathbf{A} :

$$\mathcal{H} = \frac{\epsilon_0}{2} \int_{L^3} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 + c^2 (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right\} d^3 \mathbf{r}$$

En remplaçant \mathbf{A} par la somme (7) il vient :

$$\mathcal{H} = 2\epsilon_0 L^3 \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \omega_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha_{\mathbf{k}, \sigma}^* \quad (8)$$

$\alpha_{\mathbf{k}, \sigma}$ et $\alpha_{\mathbf{k}, \sigma}^*$ ne sont pas des variables canoniques conjuguées ; on peut les faire apparaître en opérant la transformation unitaire :

$$\left. \begin{aligned} q_{\lambda} &= \sqrt{\epsilon_0 L^3} (\alpha_{\lambda} + \alpha_{\lambda}^*) \\ p_{\lambda} &= -i \omega_{\lambda} \sqrt{\epsilon_0 L^3} (\alpha_{\lambda} - \alpha_{\lambda}^*) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

avec $\lambda = \mathbf{k}, \sigma$ caractérisant le photon.

L'équation (8) devient alors :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda}^2) \quad (10)$$

La relation (10) est la **somme de l'énergie d'oscillateurs harmoniques** ; on peut donc utiliser les résultats de l'oscillateur harmonique pour trouver les solutions de $\mathcal{H}\psi = E\psi$ (article *Mécanique quantique* [A 196] dans le présent traité).

En particulier nous pouvons poser :

$$\left. \begin{aligned} q_{\lambda} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}}} (a_{\lambda}^+ + a_{\lambda}) \\ p_{\lambda} &= i \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\lambda}}{2}} (a_{\lambda}^+ - a_{\lambda}) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

avec a_{λ}^+ opérateur de création,

a_{λ} opérateur d'annihilation.

Une des propriétés remarquables de ces opérateurs nous sera utile :

$$\begin{aligned} a^+ |\varphi_n\rangle &= \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}\rangle \\ a |\varphi_n\rangle &= \sqrt{n} |\varphi_{n-1}\rangle \end{aligned}$$

Les relations (9) et (11) permettent d'exprimer α et α^* en fonction de a^+ et a . On peut alors écrire l'opérateur correspondant au potentiel vecteur \mathbf{A} de l'équation (7) :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}\epsilon_0 L^3}} \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} (a_{\lambda} \exp i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + a_{\lambda}^+ \exp -i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (12)$$

1.2.2.4 Opérateur hamiltonien d'interaction photon-électron

Le photon interagit avec un électron atomique. Cet électron est soumis à la **force de Lorentz** :

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

avec e charge de l'électron,

\mathbf{v} vitesse de l'électron ;

ce qui conduit à la fonction de Hamilton classique [9] :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - e\mathbf{A}]^2 + eU$$

avec m masse de l'électron en mouvement,

\mathbf{p} vecteur caractérisant l'électron.

Ce formalisme utilise les potentiels \mathbf{A} et U , et non pas \mathbf{E} et \mathbf{B} . La description du mouvement dépend donc du choix de jauge. Pour un champ purement électrostatique, on retrouve bien l'énergie cinétique $p^2/2m$.

Nous pouvons maintenant construire l'opérateur hamiltonien d'interaction photon-électron en utilisant l'expression du potentiel vecteur établie relation (12) :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 + V(\mathbf{r}_i) + H_{\text{photons}}$$

Cette somme porte sur les N électrons du système repérés par leurs coordonnées \mathbf{r}_i .

Cet opérateur hamiltonien peut être décomposé en :

$$\begin{aligned} H_{\text{photons}} &= \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} \\ H_{\text{atome}} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V \\ H_{\text{interaction}} &= \sum_{i=1}^N \left[-\frac{e}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} A^2 \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Dans cette dernière expression l'opérateur du potentiel vecteur compatible avec la jauge de Coulomb est donné par l'équation (12).

$H_{\text{interaction}}$ peut être réécrit sous la forme de la somme de deux termes $H_1 + H_2$, le premier proportionnel à \mathbf{A} , le second à A^2 . En reportant l'équation (12) dans l'équation (13), d'une part, on peut développer H_1 et H_2 en fonction des opérateurs a^{\dagger} et a , d'autre part, pour simplifier l'écriture nous posons $N=1$. Dans ce modèle, chaque photon interagissant individuellement avec l'électron, il est toujours possible d'effectuer plus tard la sommation quand le besoin s'en fait sentir.

Les développements de $H_{\text{interaction}}$ s'écrivent :

$$H_1 = -\frac{e}{m} \sum_{\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}\epsilon_0 L^3}} \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} [a_{\lambda} \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + a_{\lambda}^{\dagger} \exp -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \quad (14)$$

$$\begin{aligned} H_2 &= \frac{e^2}{2m} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3} \frac{\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda'}}{\sqrt{\omega_{\lambda} \omega_{\lambda'}}} \\ & [a_{\lambda} a_{\lambda'} \exp i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} + a_{\lambda} a_{\lambda'}^{\dagger} \exp i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} \\ & + a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} \exp -i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} + a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'}^{\dagger} \exp -i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (15)$$

Ces derniers opérateurs hamiltoniens seront traités comme une perturbation et induiront des transitions entre divers états avec une probabilité donnée par la règle d'or de Fermi (1).

L'opérateur hamiltonien non perturbé $H_{\text{atome}} + H_{\text{photons}}$ possède quant à lui les fonctions propres :

$$|\text{atome} + \text{photon}\rangle = |j\rangle_{\text{atome}} |n_1, n_2 \dots n_{\lambda} \dots\rangle_{\text{photons}}$$

1.3 Émission du photon. Approximation dipolaire électrique

1.3.1 Émission du photon

Définissons l'état initial et l'état final respectivement par :

$$\begin{aligned} |I\rangle &= |i\rangle | \dots n_{\lambda} \dots \rangle \\ |F\rangle &= |f\rangle | \dots n_{\lambda} + 1 \dots \rangle \end{aligned}$$

Le système initial, qui est dans un état excité, va émettre un photon λ et dans l'état final nous aurons donc $n + 1$ photons λ .

La conservation de l'énergie impose :

$$E_f = E_i + \hbar\omega_{\lambda}$$

c'est-à-dire $E_f = E_i$.

Par la présence des opérateurs a_{λ} et a_{λ}^{\dagger} , H_1 est seul responsable de ce type de transitions à un photon. H_2 , lui, n'est concerné que par des transitions faisant intervenir deux photons.

Compte tenu des propriétés des opérateurs a^{\dagger} et a , on peut écrire les éléments de matrice de cette transition sous la forme :

$$\langle F | H_1 | I \rangle = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \omega_{\lambda}}} \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle \sqrt{n_{\lambda} + 1}$$

La probabilité, par unité de temps, de cette transition est donnée par la règle d'or de Fermi (1). Pour établir cette probabilité, il nous faut estimer la densité des états finaux qui correspond au nombre d'états du photon dans le volume $d^3\mathbf{k}$:

$$\frac{d^3\mathbf{k}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} k^2 d\mathbf{k} d\Omega = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{(\hbar\omega)^2}{(\hbar c)^3} d(\hbar\omega) d\Omega = \rho(E) dE d\Omega$$

La densité des états finaux est alors :

$$\rho(E) = \frac{L^3 (\hbar\omega)^2}{(2\pi\hbar c)^3} \quad (16)$$

On en déduit la probabilité :

$$W_{if} d\Omega = 2r_0 \alpha \frac{\epsilon_0}{m e^2} \omega_{if} |\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 (\bar{n} + 1) d\Omega \quad (17)$$

- avec \bar{n} nombre de photons par état, de pulsation ω , de vecteur de polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}$ et de vecteur d'onde \mathbf{k} ,
 r_0 rayon classique de l'électron ($r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 m_0 c^2$),
 α constante de structure fine ($\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0 \hbar c$),
 Ω angle solide.

Cette expression contient deux termes. L'un existe même pour $\bar{n} = 0$ et donne lieu à l'émission spontanée. L'autre, proportionnel à \bar{n} , donc aux photons présents avant l'émission, est responsable de l'émission induite. Nous ne nous intéresserons ici qu'à l'émission spontanée.

1.3.2 Approximation dipolaire électrique

Nota : le lecteur pourra se reporter à la référence bibliographique [10].

La résolution de l'équation (17) peut être facilitée en utilisant un développement limité de $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots$

La valeur de r est de l'ordre des dimensions atomiques ($\approx 0,1$ nm), si bien que même pour des photons d'une certaine d'électronvolts (de l'ordre même du kiloélectronvolt pour des électrons du cœur) le produit $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ est très petit devant 1. On peut alors faire :

$$\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 1$$

Cela est la base de l'approximation dipolaire électrique qui permet de définir un opérateur hamiltonien d'interaction dipolaire électrique :

$$H_{DE} \approx H_1$$

Seulement, cette approximation, qui semble justifiée, a des conséquences importantes que nous allons examiner ici.

Prenons une onde plane telle que \mathbf{k} soit sur Oy et \mathbf{E} sur Oz . Si nous choisissons une jauge telle que $U(r) = 0$, alors $\mathbf{A}(r)$ est donné par une expression de la forme :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\epsilon}_z [\mathcal{A}_0 \exp i(k_y - \omega t) + \mathcal{A}_0^* \exp -i(k_y - \omega t)]$$

en choisissant l'origine des temps de telle sorte que \mathcal{A}_0 soit une valeur imaginaire pure et en posant :

$$\mathcal{A}_0 = \frac{\mathcal{E}}{2i\omega}$$

avec \mathcal{E} amplitude du champ électrique ;

l'opérateur hamiltonien $H_1 = -\frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ devient :

$$H_{DE} = \frac{e}{m} \frac{\mathcal{E}}{\omega} p_z \sin \omega t$$

Les éléments de matrice de cet hamiltonien sont :

$$\langle f | H_{DE} | i \rangle = \frac{e\mathcal{E}}{m\omega} \sin \omega t \langle f | p_z | i \rangle$$

On peut les remplacer par les éléments de matrice de Z (position) en utilisant le commutateur :

$$[Z, H_a] = i\hbar \frac{\partial H_a}{\partial p_z} = i\hbar \frac{p_z}{m}$$

avec H_a opérateur hamiltonien atomique.

On obtient par la suite :

$$\langle f | [Z, H_a] | i \rangle = \langle f | Z H_a - H_a Z | i \rangle = -(E_f - E_i) \langle f | Z | i \rangle = \frac{i\hbar}{m} \langle f | p_z | i \rangle$$

soit en posant $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$:

$$\langle f | H_{DE} | i \rangle = i e \frac{\omega_{fi}}{\omega} \mathcal{E} \sin \omega t \langle f | Z | i \rangle$$

Nous rencontrerons souvent cette transformation, ce qui justifie son développement ici.

Or ces éléments de matrice ne sont nuls que si la transition entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ obéit à certaines **règles de sélection** qui portent sur les nombres quantiques l et m de ces états, et leur parité π .

- $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$.
- $\Delta m = m_f - m_i = 0, \pm 1$.
- $\pi_i = -\pi_f$ (Z est un opérateur impair).

Ce sont les règles de sélection des transitions dipolaires électriques ($E1$), d'où le nom donné à l'approximation que nous avons utilisée.

La simplification apportée par l'approximation dipolaire électrique n'est donc pas sans danger puisqu'elle ne nous permet d'étudier que les transitions dipolaires. Cependant, dans la mesure où l'on pourra admettre que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, c'est une bonne approximation puisque les transitions correspondantes sont de loin les plus intenses.

1.4 Absorption des photons dans la matière. Photo-ionisation

1.4.1 Absorption des photons

Ce phénomène peut être traité de manière tout à fait semblable à celui de l'émission du photon, en partant du même opérateur hamiltonien H_1 .

La probabilité du phénomène est donnée par :

$$W_{if} d\Omega = 2r_0 \alpha \frac{\epsilon_0}{m e^2} \omega_{if} |\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\lambda \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \bar{n} d\Omega \quad (18)$$

Cette probabilité est tout naturellement proportionnelle au nombre de photons incidents \bar{n} .

La comparaison des relations (17) et (18) conduit à estimer le rapport des probabilités d'émission et d'absorption des photons :

$$\frac{W_{\text{émission}}}{W_{\text{absorption}}} = \frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}}$$

Ce rapport est nécessaire au maintien de l'équilibre thermique entre radiation et gaz.

C'est surtout dans le domaine de l'infrarouge que cette absorption est la plus intéressante à cause de la richesse en niveaux capables d'absorber (niveaux de vibration et de rotation des molécules). Il y a donc une spectroscopie très riche qui permet de caractériser des espèces et particulièrement les liaisons chimiques par l'examen des spectres d'absorption.

Tout naturellement l'approximation dipolaire s'applique ici. Dans ce cas, en appelant p_z la projection de \mathbf{p} sur l'axe de polarisation et en utilisant les règles de commutation du paragraphe 1.3.2, on obtient à partir de la relation (18) :

$$(W_{if} d\Omega)_{DE} = 2r_0 \alpha \frac{\epsilon_0}{e^2} \omega_{if}^3 |\langle f | Z | i \rangle|^2 \bar{n} d\Omega$$

Nous ne pourrions alors interpréter que les transitions dipolaires électriques. Nous n'en observons de toutes façons par d'autres dans les spectres d'absorption infrarouge.

1.4.2 Effet photoélectrique

1.4.2.1 Définition

Par ce processus le photon cède toute son énergie à un électron lié (nécessairement pour la conservation de l'énergie). Cet électron est éjecté avec une énergie bien définie :

$$E_\Phi = \hbar\omega - B \quad (19)$$

E_Φ énergie cinétique du photoélectron,

B énergie de liaison de l'électron éjecté.

Un électron d'une sous-couche donnée ne contribue à la section efficace de photo-ionisation qu'à partir du moment où l'énergie du photon est supérieure à son énergie de liaison. Cette contribution décroît ensuite régulièrement à partir du seuil d'ionisation car l'électron apparaît, pour le photon, de moins en moins lié. Cela explique l'allure en dents de scie de la fonction d'excitation (figure 1).

Cet effet est à la base de très nombreuses méthodes d'analyse. Avec un spectre excitateur continu on peut étudier l'absorption des photons dans un échantillon et observer les seuils d'ionisation. La structure de ces seuils commence à être interprétée et apporte d'intéressants renseignements sur l'environnement de l'atome ionisé. On peut aussi par la mesure de E_Φ déterminer B si la valeur $\hbar\omega$ est bien connue. La précision obtenue sur ces mesures permet maintenant une caractérisation de l'**état de valence de l'atome ionisé** (ESCA).

On peut également observer le réarrangement du cortège ionisé qui se manifeste par l'émission de rayons X ou d'électrons Auger. La fluorescence X est surtout une méthode d'identification et d'analyse quantitative de choix, même à l'état de traces. L'effet Auger est mieux adapté pour l'étude des surfaces et des éléments légers ; il est, actuellement, largement utilisé, souvent en parallèle avec la spectroscopie ESCA. Ces processus sont schématisés figure 4 et la plupart de ces applications seront développées (§ 1.4.3).

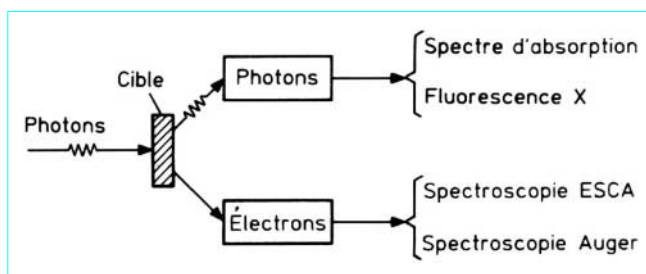


Figure 4 – Applications de l'effet photoélectrique

1.4.2.2 Section efficace de l'effet photoélectrique

Pour estimer la section efficace de l'effet photoélectrique nous devons partir de l'expression H_1 de l'opérateur hamiltonien d'interaction. On en déduit la probabilité de transition par unité de temps, identique à la probabilité (18) mais ici $|f\rangle$ est un état du continuum.

La section efficace, pour l'absorption d'un photon dans une sous-couche n particulière, est obtenue en divisant cette probabilité de transition par le flux incident :

$$\sigma_n \propto \sum_{i,f,\sigma} |\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (20)$$

avec σ état de polarisation de $\boldsymbol{\varepsilon}$;

la somme sur i porte sur tous les électrons de la sous-couche n , celle sur f sur tous les états du continuum permis par la conservation de l'énergie (indiquée par la fonction de Dirac δ) et celle sur σ permet de faire la moyenne des états de polarisation définis par le vecteur $\boldsymbol{\varepsilon}$.

Cette expression contient tout ce qui est nécessaire au calcul de la section efficace de photo-ionisation. Un calcul rigoureux est cependant délicat et sortirait du cadre de cette étude [16] [17].

Une approche simplifiée, mais qui révèle bien les principales caractéristiques de la photo-ionisation, a été développée par Heitler [12]. Ce modèle se limite à l'ionisation en couche K en utilisant des fonctions d'onde hydrogénoïdes et décrit la photoélectron comme une onde plane. À haute énergie cela n'est pas trop irréaliste dans la mesure où ce sont les électrons K qui contribuent à l'essentiel de la section efficace de photo-ionisation. Les résultats ne s'appliquent donc que loin de la discontinuité d'absorption K et se limitent au cas non relativiste. On obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \alpha^2 Z^5 \left(\frac{m_0 c^2}{\hbar\omega} \right)^{7/2} \frac{4\sqrt{2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{(1 - \beta \cos \theta)^4} \quad (21)$$

avec θ angle entre la direction du photon (\mathbf{k}) et de l'électron (\mathbf{p}),

φ angle des plans définis par (\mathbf{p} , \mathbf{k}) d'une part et (\mathbf{k} , $\boldsymbol{\varepsilon}$) d'autre part,

$\beta = v/c$.

La plupart des photoélectrons sont émis dans la direction de polarisation du photon incident. Ce maximum se déplace vers l'avant lorsque l'énergie du photon augmente (figure 5).

Après intégration sur tout l'espace et en tenant compte des deux électrons K il vient :

$$\sigma_K = \sigma_{Th} \frac{\alpha^4}{2} Z^5 \left(\frac{2m_0 c^2}{\hbar\omega} \right)^{7/2} \quad (22)$$

avec σ_{Th} section efficace de diffusion Thomson ($\sigma_{Th} = 0,665$ barn).

Cette expression célèbre montre l'augmentation rapide de la section efficace avec Z (en fait, à basse énergie, la variation est plutôt en Z^4 et tend vers $Z^{4,6}$ à haute énergie) et sa variation très sensible avec l'énergie en $(\hbar\omega)^{-7/2}$; en fait, expérimentalement, elle est plus proche de $(\hbar\omega)^{-3}$.

Près des discontinuités d'absorption, l'équation (22) doit être corrigée d'un facteur :

$$f(\xi) = 2\pi \sqrt{\frac{\omega_1}{\omega}} \frac{\exp(-4\xi \arctan \xi)}{1 - \exp(-2\pi\xi)}$$

avec $\hbar\omega_1$ énergie de liaison de l'électron,

$\xi = \sqrt{\frac{\omega_1}{\omega - \omega_1}}$ rapport entre la vitesse de l'électron sur son orbite et celle du photoélectron éjecté.

Ce terme correctif développé par Stobbe [18] a pour effet de diminuer sensiblement la pente et la valeur de la section efficace au voisinage du seuil d'absorption.

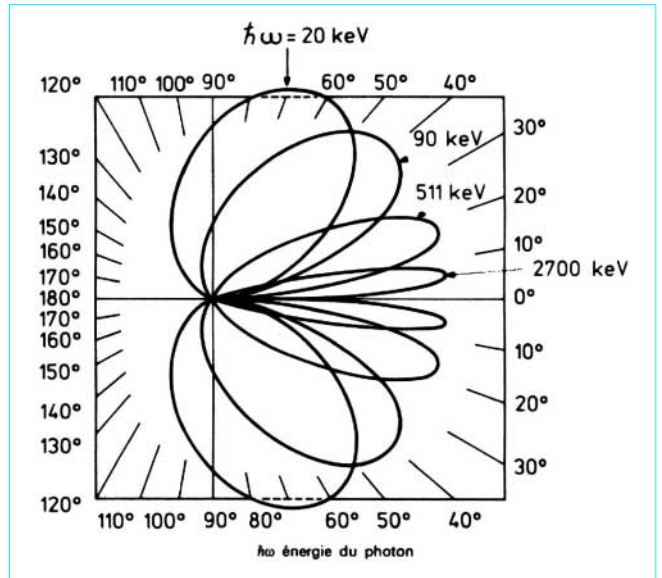


Figure 5 – Représentation polaire de la distribution angulaire du photoélectron pour quelques énergies du photon

À haute énergie ($\hbar\omega > m_0 c^2$) il est nécessaire d'utiliser des fonctions d'onde relativistes. Ces calculs ont été menés par Sauter [19]. Ils conduisent à une diminution sensible de la dépendance de σ avec l'énergie. À la limite des hautes énergies (lorsque $\hbar\omega \gg m_0 c^2$) nous avons :

$$\sigma_K \rightarrow \frac{3}{2} \sigma_{Th} Z^5 \alpha^4 \frac{m_0 c^2}{\hbar\omega}$$

Ces diverses variations sont présentées figure 6.

1.4.2.3 Approches plus récentes de la photo-ionisation

La plupart des modèles de la photo-ionisation considère encore l'action d'un photon sur un électron unique suivie d'une sommation sur tous les électrons de l'atome. Le progrès dans cette approche réside surtout dans l'introduction de fonctions d'onde plus réalistes, faisant intervenir en particulier l'écrantage de la charge du noyau par les électrons autres que celui spécifiquement étudié. Cependant, on conserve le plus souvent un **potentiel central**, pour des raisons de simplifications de calculs, puisque seule la partie radiale de la fonction d'onde intervient alors.

À part la région proche des seuils, les calculs actuels peuvent être considérés comme satisfaisants puisque l'écart entre la théorie et les résultats expérimentaux dépasse rarement 10 %. Ce bon accord montre donc que la photo-ionisation est bien essentiellement un phénomène à un seul électron.

Par essence même, ces modèles sont donc incapables de prévoir l'éjection simultanée de deux électrons ou l'ionisation et l'excitation simultanées. Pourtant on sait expérimentalement que ces phénomènes ne sont pas très rares, surtout en ce qui concerne les couches externes où la probabilité d'éjection simultanée lors d'une ionisation en couche profonde peut atteindre 10 % (figure 7). Ces effets sont principalement attribués au **shake off** (ϵ, ϵ) et au **shake up** (ϵ, η). Lors de la variation brutale du potentiel (due, par exemple, à la modification dans l'écrantage produite par l'éjection du photoélectron) ressentie par le nuage électronique, un électron peut être éjecté vers un état libre (*shake up*) ou vers un état du continuum (*shake off*). Cet effet est, bien sûr, d'autant plus marqué que la variation du champ coulombien est brutale et donc la *secousse* plus forte.

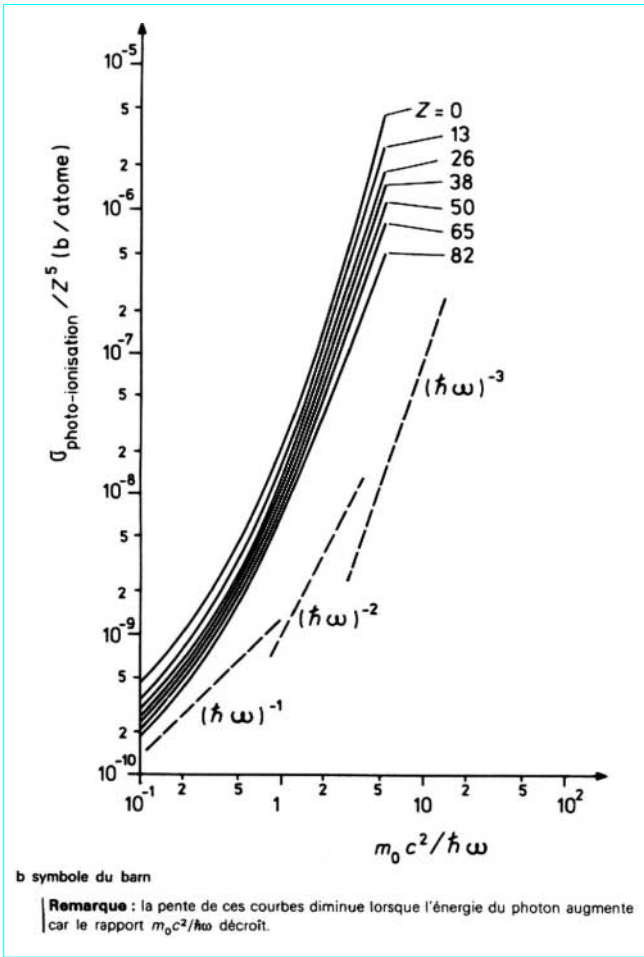


Figure 6 – Variation de la section efficace de l’effet photoélectrique en fonction de l’énergie du photon et du numéro atomique

La plupart du temps ces effets ne sont pas pris en compte dès le départ mais calculés de manière indépendante. Ce calcul est basé sur le modèle de l’**approximation soudaine**, selon lequel la variation de l’hamiltonien est instantanée. La probabilité pour qu’un électron caractérisé par les nombres quantiques (n, l, j) , initialement décrit par la fonction d’onde ψ_i , se retrouve avec les mêmes nombres quantiques, dans l’état final décrit par la fonction d’onde ψ_f , ajustée au nouveau potentiel créé par le départ brusque du photoélectron, est donnée par :

$$(\mathcal{P}_{if})_{n,l,j} = |\psi_f^* \psi_i d^3r|^2$$

Il s’agit d’un simple recouvrement d’orbitales car nous avons en fait une transition monopolaire.

La probabilité totale de la *shake off* et du *shake up* est obtenue en retranchant de 1 la probabilité pour que l’électron ne soit pas éjecté :

$$(\mathcal{P}_{So+Su})_{n,l,j} = 1 - \{[\psi_f^* (n, l, j) \psi_i(n, l, j) d^3r]^2\}^N - \mathcal{P}_F$$

avec \mathcal{P}_F correction pour déduire les transitions vers des états liés occupés, interdites par le principe d’exclusion de Pauli.

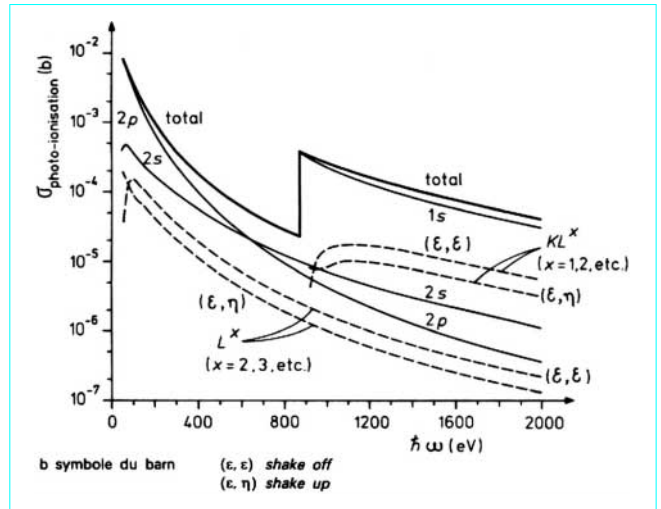


Figure 7 – Contribution des divers processus à la section efficace totale de photo-ionisation du néon

Cette probabilité est aussi une fonction de l’énergie. Elle est nulle au seuil et tend asymptotiquement vers la limitée calculée avec l’expression précédente lorsque l’énergie du photoélectron, donc la rapidité de la variation du potentiel, augmente.

De nombreux auteurs se sont intéressés à ce problème, particulièrement Carlson [20] [21]. L’accord avec les résultats expérimentaux est généralement bon. Cependant, lorsqu’il s’agit de l’éjection simultanée de deux électrons d’une même couche, la probabilité mesurée est 7 à 10 fois supérieure à celle calculée par ces modèles. Le mérite de ces expériences, portant sur l’étude de la double photo-ionisation ou de la double conversion interne en particulier [22] [23], est d’avoir montré les effets de corrélation particulièrement importants entre électrons d’une même sous-couche.

Ce phénomène n’est pas exclusivement lié à la photo-ionisation mais à tous les processus conduisant à une variation brusque du potentiel coulombien. Il fut d’ailleurs observé et décrit pour la première fois lors de l’émission radioactive β^- [24] [25]. On l’a aussi observé suivant la conversion interne et la capture électronique, et enfin, mais avec une probabilité très faible, lors de l’émission α (bien que la charge nucléaire varie de deux unités, la particule α traverse le cortège électronique relativement lentement et les électrons du cortège ont le temps de suivre le réajustement).

Une approche plus récente de la photo-ionisation permet de tenir compte, *a priori*, de tous ces effets. Il s’agit des **théories multiconfigurationnelles** dont se réclament la **Many body perturbation theory** (MBPT) [26] et la **Random phase approximation** (RPA) [27].

D’une manière générale la section efficace est donnée par :

$$\sigma = 4\pi^2 \frac{\alpha^2}{\hbar} \sum_{i,T,p} |\psi_f^* \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \psi_i d^3\mathbf{r}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Cette expression, bien que très semblable dans sa forme à l’expression (20), en diffère sur plusieurs points essentiels :

- ψ_i et ψ_f^* sont des fonctions d’onde à plusieurs électrons et l’hamiltonien contient explicitement les effets de corrélation entre électrons ;
- E_i et E_f sont les énergies totales du système à N électrons ;
- la somme qui porte sur toutes les coordonnées de tous les électrons est réalisée dans l’élément de matrice.

Le seul défaut de ces modèles semble bien être la complexité et la longueur des calculs.

1.4.3 Applications de l'effet photoélectrique

1.4.3.1 Spectroscopie des photoélectrons

1.4.3.1.1 Énergie des photoélectrons

Ce type de spectroscopie est largement décrit dans les articles *Spectroscopie des électrons Auger* [P 2 620] et *Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation* [P 2 625] du traité *Analyse et Caractérisation*, et dans de nombreux livres [28] [29] [30] [31]. Nous nous contenterons de faire quelques remarques liées à l'exposé théorique qui précède.

Lorsque l'énergie du photon incident est connue, l'équation (19) montre que la mesure de l'énergie du photoélectron conduit à une détermination de son énergie de liaison dans l'édifice où il était engagé. Mais il s'agit là bien plus que d'une méthode d'analyse élémentaire, grâce aux progrès réalisés pour améliorer la résolution des spectromètres à électrons et celle des monochromateurs. Le lecteur pourra se référer en particulier aux travaux des groupes d'Uppsala et d'Oak Ridge [28] [29] [31].

Suivant Manson [32] l'équation fondamentale (19) peut être mise sous la forme d'une réaction :

$$\gamma (\hbar\omega, j = 1, \Pi_\gamma = -1) + A^0(E_0, J_0, \Pi_0) \rightarrow A^+(E_f, J_f, \Pi_f) + e^-[E_{cin}, l s j, \Pi_e = (-1)^l]$$

Dans cette expression le photon est décrit par son énergie ($\hbar\omega$) et sa multipolarité (j et Π_γ) ; l'état initial est l'atome dans son état fondamental A^0 (d'énergie totale E_0 , de moment angulaire total J_0 et de parité Π_0). Dans l'état final nous avons un atome ionisé A^+ (caractérisé par E_f, J_f et Π_f) et un photoélectron ($E_{cin}, l s j, \Pi_e$).

Cette réaction n'est pas la plus générale puisque nous remarquons qu'elle traite seulement de l'éjection d'un électron, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique ($j_\gamma = 1, \Pi_\gamma = -1$).

La conservation de l'énergie conduit à :

$$E_{cin} = \hbar\omega - (E_0 - E_f)$$

Cette expression est plus exacte mais surtout plus riche que la formule (19).

Pour une mono-ionisation, à partir d'un niveau atomique nlj on écrira :

$$E_0 - E_f = E(A^0) - E(A^+, nlj, SLJ) = E_{nlj}$$

où nlj, SLJ définissent complètement la lacune dans l'ion A^+ .

Le calcul théorique de ces énergies peut être entrepris et on remarque que la précision des mesures expérimentales a été (et est toujours) un guide et un test précieux et rigoureux pour le développement des modèles théoriques de la photo-ionisation. En particulier, ces mesures ont montré l'importance de corrélations entre électrons et nécessitent pour leur interprétation des **calculs multiconfigurationnels** (de Hartree-Fock, de Dirac-Fock, MBPT, etc.). Par suite, la recherche de l'énergie minimale pour un état $nlj(SLJ)$ peut être insuffisante pour l'identification d'un spectre dans la mesure où l'état final ionisé d'énergie minimale peut correspondre à un état où plusieurs des nombres quantiques diffèrent de ceux à l'état fondamental. Cela est particulièrement à craindre pour les états proches en énergie comme pour le cas des éléments de transition et, bien sûr, pour celui des couches externes des molécules.

L'examen de ces spectres a aussi permis d'observer et de préciser l'importance du *shake up* (on observe des raies discrètes d'énergie puisque le second électron est promu sur un niveau lié libre) ou du *shake off* (spectre continu avec un front abrupt vers les hautes énergies puisqu'alors le second électron est éjecté dans le continuum avec une énergie continûment variable au-dessus d'un

certain seuil). La figure 8 schématise ces processus dans le cas d'une ionisation primaire en couche 1s du néon et la figure 9 montre le spectre réellement observé.

Remarque concernant le *shake up* ou le *shake off* : nous avons tendance à parler du premier et du second électron éjecté. C'est le modèle lui-même qui suggère ce processus en deux étapes. Bien sûr, il n'en est rien dans la réalité et il ne faut voir dans cette image qu'un artifice simplificateur de calcul. En réalité nous devons considérer que le photon interagit avec l'atome dans son ensemble.

1.4.3.1.2 Section efficace et distribution angulaire du photoélectron

Ces deux points sont liés, car les mesures expérimentales sont en fait des sections efficaces différentielles qu'il faut ensuite intégrer sur la distribution angulaire. Le modèle simple de Heitler exposé plus haut s'est vite révélé insuffisant dès que l'on a constaté que la probabilité d'émission du photoélectron n'était pas nulle dans la direction du photon incident comme le laissait prévoir l'équation (21) pour $\theta = 0$.

On admet généralement [33] que la section efficace différentielle est de la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} B_n P_n(\cos\theta)$$

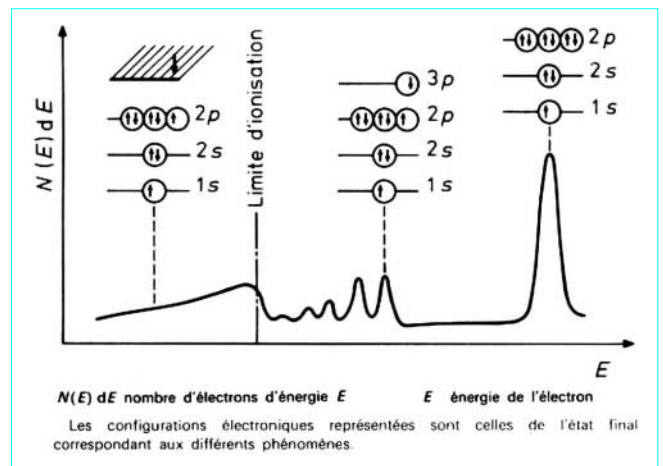
avec $P_n(\cos\theta)$ polynômes de Legendre affectés des coefficients B_n ,

θ angle entre la direction du photoélectron \mathbf{p} et la polarisation du photon ϵ .

B_0 vaut toujours 1 et dans le cadre de l'approximation dipolaire on montre que seul B_2 (qui se réduit à un paramètre d'asymétrie β fonction de l'énergie du photoélectron) n'est pas nul. Alors :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{DE} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)\right]$$

Cependant d'autres termes multipolaires ont parfois été nécessaires, jusqu'aux termes en B_4 [34].



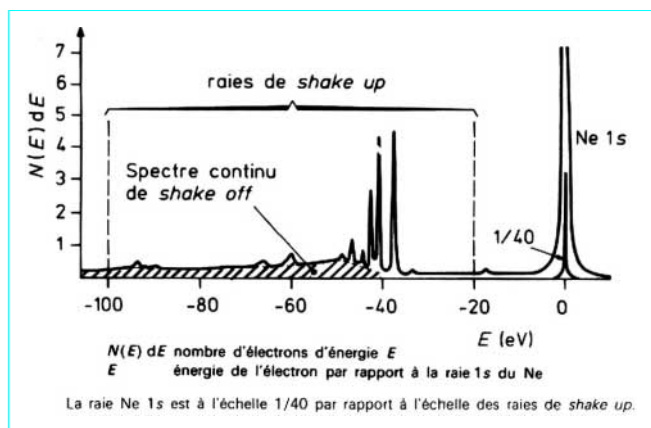


Figure 9 – Spectre expérimental des photoélectrons du néon ionisé en couche 1s [28], p. 244

La comparaison des mesures expérimentales avec les calculs théoriques, qui sont pour la plupart fondés sur l'expression (20) de la section efficace, est un test radical pour le choix des meilleures fonctions d'ondes des états initiaux et finaux. Pour cela il est important de posséder des fonctions d'excitation (variation de σ en fonction de l'énergie du photon incident). Ces courbes sont difficiles à obtenir avec les méthodes expérimentales conventionnelles (raies d'excitation caractéristiques de Al ou Mg le plus souvent). Dans ce sens la disponibilité du rayonnement synchrotron, avec la possibilité de faire varier continûment la longueur d'onde excitatrice de l'ultraviolet aux rayons X, apporte beaucoup.

1.4.3.2 Étude des seuils d'absorption

Il semble que ce soit Kossel [35] qui ait le premier suggéré une augmentation brutale de l'absorption des rayons X lorsque leur énergie devient égale à celle nécessaire pour promouvoir un électron lié vers un état libre du même atome. L'étude de ces seuils est riche d'enseignements et bénéficie pleinement de l'utilisation du rayonnement synchrotron. Elle intéresse aussi bien le chimiste que le physicien. Cependant de très beaux travaux ont été réalisés et sont encore obtenus à l'aide de tubes à rayons X plus ou moins conventionnels. À titre d'exemple nous présentons le spectre du seuil K de l'argon obtenu en absorption par Parratt (figure 10) [36] [37] [38]. Il est très intéressant de comparer ce spectre avec la figure 1.

Cette région de quelques électronvolts de part et d'autre du seuil d'absorption apporte des renseignements sur l'énergie de liaison de l'électron, sur la position d'états électroniques liés mais vides et sur la position d'états de résonance au début du continuum. Dans les solides, cette région est aussi le siège d'effets à N corps et plusieurs essais ont été tentés pour interpréter ces seuils en termes d'excitation à plusieurs électrons ou d'excitation de plasmas [36].

Ces études spectroscopiques portent désormais le nom de XANES (*X ray absorption near edge structure*).

■ L'examen détaillé de la figure 10 pose le problème de savoir où se trouve le vrai seuil d'absorption. Historiquement, il sera attribué au premier point d'inflexion de la courbe d'absorption. Mais celui-ci peut être masqué, comme dans l'exemple reproduit, par de nombreuses transitions discrètes vers des états libres.

En assimilant le continuum à une suite d'états discrets d'énergie bien définie, Richtmeyer [39] en a déduit la fameuse dépendance en arc tangente du coefficient d'atténuation au niveau d'un seuil :

$$\mu(E) = C \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)$$

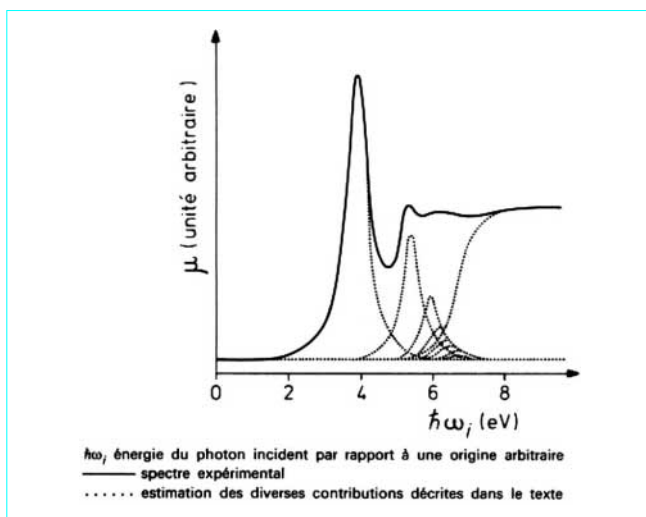


Figure 10 – Seuil d'absorption K de l'argon à haute résolution [36]

avec E_0 énergie du premier des états du continuum (ce serait le vrai seuil),

Γ largeur du niveau initial (celle des niveaux du continuum est supposée négligeable dans ce modèle),

C constante qui correspond à la valeur du coefficient d'atténuation loin du seuil ($C = \mu_{\max}$; par suite $E = E_0$ quand $\mu(E) = \mu_{\max}/2$).

La série de pics précédant souvent le seuil, comme c'est ici le cas, est interprétée comme une série d'excitations des électrons du cœur (de la couche K pour la figure 10) vers des états libres. On a remarqué qu'elle obéissait aux règles de sélection dipolaire. Au niveau du seuil K on observe donc des transitions du type $1s \rightarrow np$.

De nombreuses tentatives ont été faites pour reconstruire l'allure des spectres expérimentaux à l'aide d'une série de Rydberg où l'intensité de la transition vers l'état n serait proportionnelle à :

$$(n^2 - 1)/n^5$$

L'accord est souvent satisfaisant, dans le cas des gaz rares et de quelques molécules simples comme Cl_2 en particulier. Pour des édifices plus complexes, il peut être nécessaire de tenir compte de l'éclatement des niveaux par effet Stark produit par le champ électrique des autres atomes. On a aussi suggéré que certains mélanges de configuration à symétrie p et d pouvaient autoriser des transitions du type $1s \rightarrow nd$ (dans GeBr_4 par exemple).

Une bonne revue de ces effets a été faite par Azaroff [40].

■ L'énergie d'un électron dans un édifice atomique résulte de l'attraction du noyau mais aussi de l'interaction des autres électrons. Selon la molécule dans laquelle cet atome est engagé, on s'attend à des modifications importantes des énergies de liaison et, par suite, de la position des seuils d'absorption. D'une manière générale la position du seuil se déplace vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation augmente.

La position des seuils d'absorption est donc un élément important de caractérisation chimique.

C'est aussi à cause de ce déplacement du seuil que la spectroscopie des photoélectrons nous informe sur le type de liaison chimique. Il est surprenant que les déplacements, qui affectent les différents seuils, soient tous du même ordre de grandeur. En conséquence, les déplacements chimiques sont pratiquement invisibles en spectroscopie X puisque les raies X mesurent la différence d'énergie entre deux états, et non pas l'énergie de ces états.

■ La forme des seuils, quant à elle, sera très influencée par la coordination ou la nature des ligands qui entourent l'atome étudié. La structure des seuils est donc un outil efficace de caractérisation des espèces chimiques.

Ces effets sont illustrés figure 11 pour différents composés du fer.

■ Sur le spectre du seuil d'absorption des gaz rares, principalement, des structures, de très faible amplitude par rapport au seuil et relativement éloignées de celui-ci, ont aussi été remarquées. Elles sont dues aux doubles excitations ou doubles ionisations, c'est-à-dire aux *shake up* et *shake off* accompagnant l'ionisation *K*. Un exemple de ces structures est présenté figure 12, toujours sur le seuil *K* de l'argon.

Ces effets existent aussi dans les molécules mais leur observation est masquée par d'autres structures que nous étudierons plus loin.

■ L'étude des seuils semble donc apporter des renseignements très comparables à ceux de la spectroscopie des photoélectrons. Du point de vue de l'énergie des seuils, les résultats de la spectroscopie des photoélectrons sont cependant bien supérieurs car on observe des raies discrètes se détachant sur un fond peu intense au lieu de la simple variation de l'intensité de ce fond en absorption X. Cependant les techniques mises en jeu et la préparation de l'échantillon sont autrement plus simples en absorption, surtout avec l'utilisation du rayonnement synchrotron. D'autre part, la forme même des seuils ne manquera pas d'apporter des informations importantes quand on saura mieux l'interpréter. Enfin, en étudiant la structure du seuil quelques centaines d'électronvolts plus loin, apparaissent d'autres structures, riches d'informations et que nous allons étudier maintenant.

La spectroscopie des photoélectrons et l'absorption X sont donc des méthodes très complémentaires.

1.4.3.3 Spectre EXAFS

Dans la région qui s'étend de 50 eV à près de 1 000 eV au-dessus du seuil, le spectre d'absorption présente (sauf dans le cas des gaz monoatomiques) de très faibles oscillations par rapport à la décroissance monotone prédite par les modèles de la photo-ionisation. Ces structures ont reçu, très tôt, une interprétation correcte par Kronig [41] et portèrent longtemps son nom. Plus encore que pour l'étude des seuils, le véritable essor de cette spectroscopie est lié à l'utilisation du rayonnement synchrotron qui a permis sa redécouverte. Cette spectroscopie a alors été appelée EXAFS (*Extended X ray absorption fine structure*).

Ces oscillations, superposées au spectre d'absorption, ont des périodes qui croissent et une intensité qui diminue avec l'énergie du photoélectron. Elles sont très nettes près du seuil et disparaissent 800 ou 1 000 eV plus loin. La figure 13 illustre bien cet effet sur le spectre d'absorption du néon gazeux (atome libre) et sur celui du même élément à l'état solide.

Les théories s'accordent pour décrire ce phénomène en considérant la rétrodiffusion de l'onde associée au photoélectron par les atomes voisins.

Nous avons vu que, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, le coefficient d'atténuation exprimé à partir de la règle d'or de Fermi était de la forme :

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | \varepsilon \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Les premières interprétations considéraient la modulation de la densité des états finals comme responsable de ces oscillations. Elles présupposent un milieu cristallin ordonné et sont classées sous le nom de **théories à ordre lointain**. Les théories plus récentes attribuent ces oscillations à la modulation de l'élément de matrice puisque dans l'état final $|f\rangle$ intervient la rétrodiffusion de l'onde par les atomes voisins. Ce sont des **théories à ordre local** et l'EXAFS constitue ainsi une sonde remarquable pour l'étude de l'ordre local autour d'un atome.

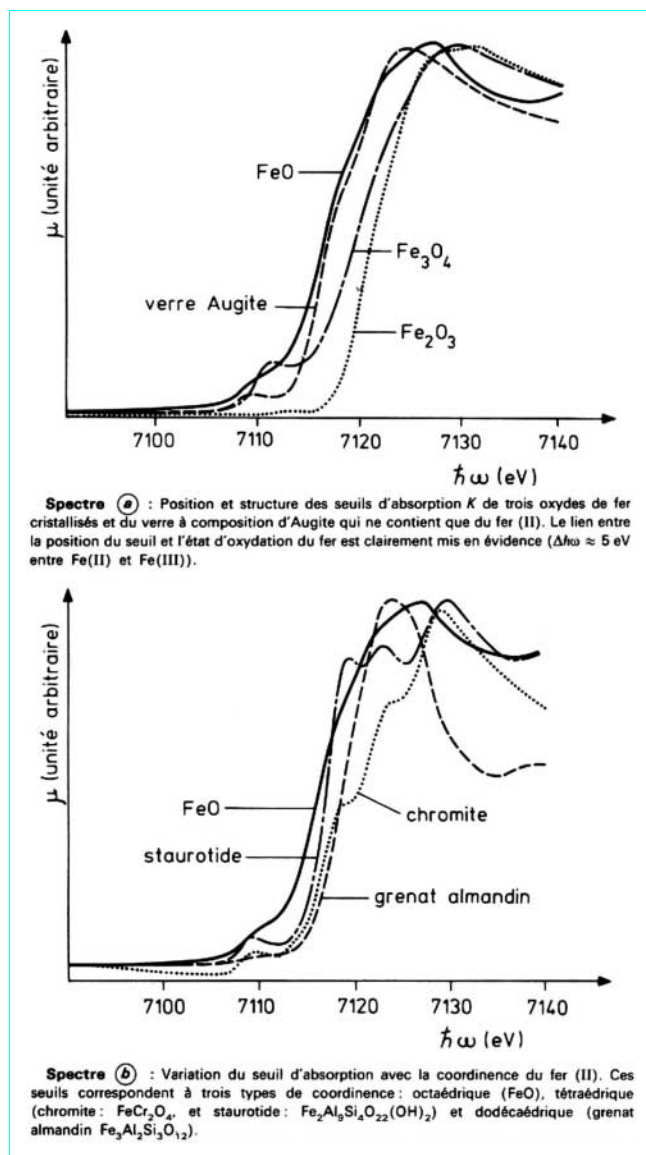


Figure 11 – Exemples de structures XANES [43]

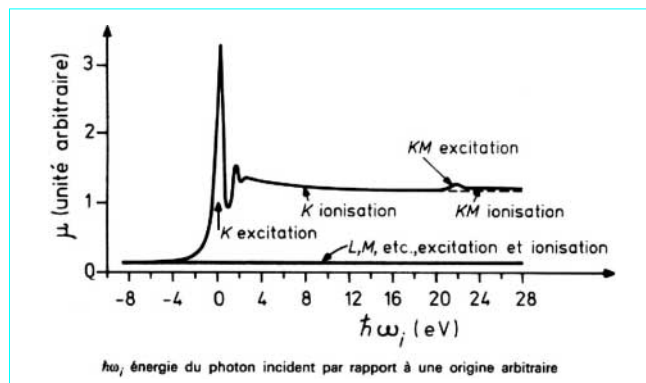


Figure 12 – Spectre d'absorption *K* de l'argon [40]

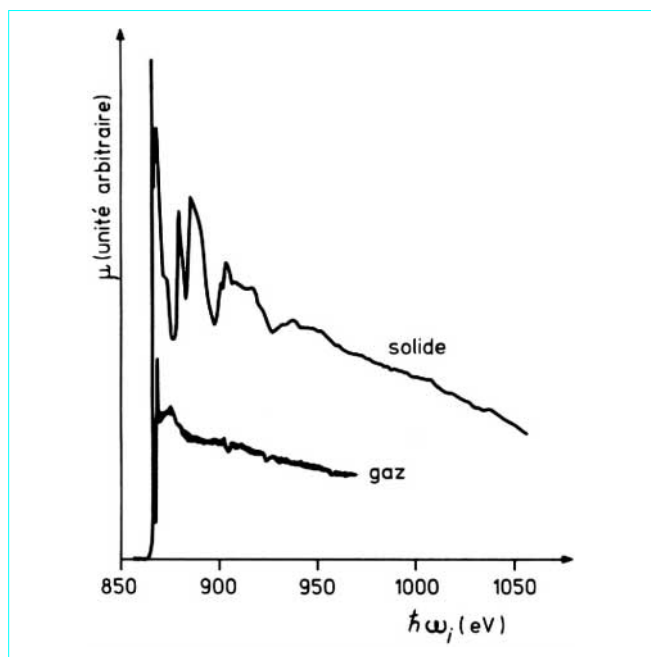


Figure 13 – Absorption en fonction de l'énergie des photons X incidents pour le seuil K du néon, à l'état solide et gazeux [42]

Les modulations EXAFS sont habituellement décrites par un paramètre $\chi(k)$ tel que :

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0) / \mu_0$$

avec μ_0 coefficient d'atténuation pour l'atome libre.

Pour les seuils K (et dans des états finals de symétrie p , les seuls à être décrits dans le cadre de l'approximation dipolaire) et en utilisant des fonctions de Hankel pour décrire le photoélectron on obtient :

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \exp(-2s_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\Lambda(k)}\right) |f_j(\pi, k)| \times \sin[2kR_j + 2\delta'_j(k) + \arg f_j(\pi, k)]$$

avec N_j nombre d'atomes situés à la distance R_j de l'atome central,

$f_j(\pi, k)$ amplitude de rétrodiffusion sur l'atome diffuseur j ,

δ'_j déphasage subi par l'onde et créé par le potentiel de l'atome central et qui intervient à la sortie du photoélectron et au retour de l'onde rétrodiffusée,

s_j écart-type des distributions des distances R_j ,

$\Lambda(k)$ libre parcours moyen du photoélectron.

Le dernier terme de cette expression est obtenu directement à partir de μ . Les deux premiers termes sont des termes d'amortissement, le premier traduisant les fluctuations sur les distances R_j , le second les effets inélastiques responsables du libre parcours moyen du photoélectron. Il s'ensuit que, si les fluctuations sur R_j sont trop importantes, les fluctuations EXAFS seront de trop faible amplitude pour être observées. Une amélioration peut être obtenue en refroidissant l'échantillon.

Le spectre EXAFS peut donc nous renseigner sur :

- la distance entre l'atome central et l'atome diffuseur (on peut parfois atteindre une précision de 10^{-3} nm) ;
- le nombre d'atomes diffuseurs (précision de 0,2 à 0,5 atome) ;

- les fluctuations sur R_j (précision sur s_j^2 de l'ordre de 10^{-4} nm² dans des mesures comparatives) ;

- l'identité de l'atome rétrodiffuseur (on peut distinguer deux atomes diffuseurs dont les numéros atomiques diffèrent de 10).

La sélectivité de cette méthode (puisque l'on excite spécifiquement le seuil d'un élément) et l'utilisation du rayonnement synchrotron font que cette méthode d'étude est aujourd'hui très utilisée pour résoudre des problèmes de physique du solide, de chimie dans des domaines très variés (catalyse, géologie, etc.) et même de biologie.

Tout comme pour l'étude des seuils, on peut choisir d'observer les fluctuations EXAFS non plus en étudiant le phénomène d'absorption mais en mesurant l'intensité de la fluorescence X qui accompagne la photo-ionisation. Cette manière de faire est tout aussi spécifique et devrait permettre un gain sensible dans le rapport *signal/fond*, pour la caractérisation des éléments à l'état de traces. On parle pour un proche avenir de faire des spectres EXAFS au niveau de quelques dizaines de ppm !

De très bonnes revues sur ces problèmes sont mentionnées dans les références bibliographiques [42] à [49].

1.5 Diffusion des photons

1.5.1 Théorie sommaire de la diffusion du photon sur un électron

Selon ce phénomène un photon est absorbé par le système, un autre réémis. Mais, d'une part, comme dans l'étude précédente les théories considèrent chaque électron individuellement et, d'autre part, cette présentation évidente de l'interaction ne doit pas nous faire oublier que nous devons aussi considérer le cas de l'émission d'un photon suivie d'une absorption.

Cette diffusion peut avoir lieu sur un électron libre : c'est la diffusion Thomson. Un électron libre, dans le champ électromagnétique variable d'un faisceau de photons, est mis en oscillation et va se comporter comme une antenne. Ce problème peut être traité par l'électrodynamique classique.

Beaucoup plus générale est l'interaction sur un électron lié. Dans ces conditions nous devons considérer la diffusion élastique (le photon diffusé a même longueur d'onde que le photon incident mais une direction différente) représentée par la diffusion Rayleigh, ou inélastique, dans laquelle un électron est excité soit vers un niveau lié libre (ce sera la diffusion Raman), soit dans un état du continuum (effet Compton). Dans la limite des hautes énergies, ou plus précisément lorsque l'énergie du photon est grande devant l'énergie de liaison, l'électron peut être considéré comme libre, ce qui a pour effet de simplifier la description théorique de ces divers phénomènes.

Dans l'expression de l'opérateur hamiltonien d'interaction développée plus haut [équations (14) et (15)] le terme H_2 , qui fait intervenir les divers produits des opérateurs a^+ et a , est bien naturellement associé à ces processus à deux photons. Il décrit donc la diffusion mais aussi l'émission ou l'absorption de deux photons. Cependant il est très important de remarquer que H_1 , au deuxième ordre, par l'introduction d'états intermédiaires, s'applique aussi à la description de ces phénomènes.

À partir de ces deux opérateurs hamiltoniens et en utilisant la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition s'écrira tout simplement :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle F | H_2 | I \rangle + \sum_N \frac{\langle F | H_1 | N \rangle \langle N | H_1 | I \rangle}{E_I - E_N} \right|^2 \rho_f(E_f)$$

avec $|I\rangle = |i\rangle \dots n_{\lambda i} \dots n_{\lambda f} \dots$ état initial,

$|F\rangle = |f\rangle \dots n_{\lambda f} - 1 \dots n_{\lambda f} + 1 \dots$ état final,

N état intermédiaire et sommation portant sur tous ces états.

Nous utiliserons cette relation sous la forme plus condensée :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |A|^2 \rho_f(E_f) \quad (23)$$

En reprenant les expressions des opérateurs hamiltoniens H_1 et H_2 [équations (14) et (15)] et en utilisant les propriétés des opérateurs a^+ et a , on obtient l'expression développée des éléments de matrice de A :

$$A_{\text{vitesse}} = \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 m L^3} \frac{1}{\sqrt{\omega_i \omega_f}} \left\{ \varepsilon_i \cdot \varepsilon_f \langle f | \exp(i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}) | i \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{m} \sum_n \left[\frac{\langle f | \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) \varepsilon_f \cdot \mathbf{p} | n \rangle \langle n | \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \varepsilon_i \cdot \mathbf{p} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_i} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle f | \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) \varepsilon_i \cdot \mathbf{p} | n \rangle \langle n | \exp(-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \varepsilon_f \cdot \mathbf{p} | i \rangle}{E_i - E_n - \hbar\omega_f} \right] \right\} \sqrt{n_i(n_f + 1)} \quad (24)$$

La somme entre crochets contient deux termes liés aux deux types d'états intermédiaires envisagés :

$$|n\rangle \dots n_i - 1 \dots n_f \dots$$

et $|n\rangle \dots n_i \dots n_f + 1 \dots$

selon qu'il y a d'abord absorption ou émission du photon. Ces deux phénomènes sont représentés figure 14.

Nous avons utilisé la dénomination A_{vitesse} pour rappeler que ce sont les opérateurs impulsion qui interviennent dans (24).

Le second terme de A_{vitesse} est, pour les grandes énergies (au-dessus de quelques kiloélectronvolts), généralement négligeable devant le terme en H_2 sauf dans des cas particuliers où $\hbar\omega_i$ est proche de l'énergie d'un niveau discret de l'atome. Alors H_1 au deuxième ordre peut devenir le terme prépondérant.

Comme nous l'avons fait précédemment (§ 1.3.2), on peut ici aussi remplacer les éléments de matrice de \mathbf{p} par ceux de \mathbf{r} . On obtient alors une autre expression de A (A_{longueur}) souvent plus commode d'emploi, surtout dans les phénomènes de diffusion de photons de faible énergie, donc dans un domaine où l'approximation dipolaire électrique se justifie ($\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 1$). Dans le cadre de cette approximation, on démontre que :

$$A_{\text{longueur}} = \frac{\hbar e^2}{2\varepsilon_0 L^3} \sqrt{\omega_i \omega_f} \\ \sum_n \left[\frac{\langle f | \varepsilon_f \cdot \mathbf{r} | n \rangle \langle n | \varepsilon_i \cdot \mathbf{r} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_i} + \frac{\langle f | \varepsilon_i \cdot \mathbf{r} | n \rangle \langle n | \varepsilon_f \cdot \mathbf{r} | i \rangle}{E_i - E_n - \hbar\omega_f} \right] \sqrt{n_i(n_f + 1)} \quad (25)$$

À part le fait d'avoir remplacé partout $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ par 1 [ce qui impose aux états $|n\rangle$ de respecter les règles de sélection dipolaire dans l'expression (25)], nous n'avons fait aucune hypothèse particulière pour passer de l'expression vitesse à l'expression longueur de A. L'une ou l'autre doit conduire au même résultat quant à la probabilité de transition. Ce sont uniquement les calculs qui seront plus simples en utilisant, selon le phénomène étudié, l'une ou l'autre de ces formes équivalentes.

Ces deux expressions servent de base à la description de tous les phénomènes de diffusion de photons. En particulier nous remarquons que si :

- $\langle f | = \langle i |$ il s'agit d'une diffusion élastique ; c'est la diffusion Rayleigh ;
- $\langle f | = \langle \text{discret} |$ la diffusion est inélastique et l'état final est un état excité de l'atome ; c'est la diffusion Raman ;
- $\langle f | = \langle \text{continuum} |$ la diffusion est inélastique et laisse l'atome dans un état ionisé ; c'est la diffusion Compton.

1.5.2 Diffusion élastique des photons

1.5.2.1 Cas limite des grandes énergies

Nous entendons par là que :

$$\hbar\omega_i \gg E_i - E_n$$

ce qui est souvent le cas si l'on considère l'interaction des rayons X avec des électrons faiblement liés comme dans les atomes légers ou à la limite si l'électron est libre.

La forme A_{vitesse} de l'expression (24) est plus commode d'emploi pour traiter ce cas car, à la limite, les deux termes qui contiennent H_1 sont faibles et se compensent.

En reportant l'équation (24) dans l'équation (23) et en utilisant l'expression (16) de $\rho(E)$ il vient pour la probabilité de transition :

$$W_{if} d\Omega = r_0^2 (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_f) \frac{\omega_f}{\omega_i} |\langle f | \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \frac{\bar{n}_i (\bar{n}_i + 1)}{L^3} d\Omega$$

avec $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$.

Si $\bar{n}_i = 0$ (pas de diffusion induite) et en remarquant que $\frac{n_i c}{L^3}$

représente en fait le flux incident Φ (nombre de particules par unité de volume multiplié par leur vitesse) on en déduit la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{W_{if}}{\Phi} = r_0^2 (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_f) \frac{\omega_f}{\omega_i} |\langle f | \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2$$

soit $\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} \frac{\omega_f}{\omega_i} |\langle f | \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \quad (26)$

avec $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} = r_0^2 (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_f) = r_0^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$

Pour de la lumière non polarisée, il s'agit de la **section efficace de diffusion Thomson**. Il apparaît ainsi que de nombreux phénomènes de diffusion sont liés à la section efficace de diffusion Thomson.

Dans le cas de la diffusion élastique ($\omega_i = \omega_f$ et $\langle f | = \langle i |$), l'expression (26) est souvent écrite sous la forme :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{el}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} f^2$$

avec $f = \langle i | \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle$ **facteur de diffusion atomique**.

La diffusion élastique est donc un moyen d'investigation de la distribution spatiale électronique dans les atomes libres ou les molécules simples tout au moins.

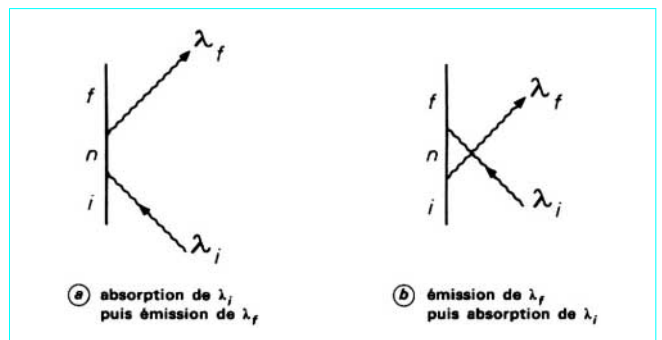


Figure 14 – Schémas représentant la diffusion d'un photon sur un électron

Cependant, pour des énergies proches des discontinuités d'absorption, on observe de larges variations de la section efficace de diffusion élastique ; c'est la **dispersion anormale**. Cela s'explique très bien en revenant à la forme initiale de A_{vitesse} dans laquelle on ne peut plus négliger l'effet des termes en H_1 au second ordre. Le facteur f est alors remplacé par :

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

avec $\Delta f'$ et $\Delta f''$ facteurs correctifs de dispersion anormale.

La disponibilité grandissante du rayonnement synchrotron, qui permet d'obtenir des faisceaux intenses et monochromatiques de lumière polarisée de longueur d'onde continûment variable sur une large plage, va permettre d'accroître sensiblement nos connaissances dans ce domaine.

1.5.2.2 Diffusion Rayleigh

Le phénomène est surtout observé à faible énergie (à cause de la conservation de l'énergie). Dans ces conditions la forme A_{longueur} est plus appropriée. Nous ne détaillerons pas ce phénomène largement développé dans la partie Optique du présent traité.

Remarquons simplement que si dans l'équation (25) nous faisons $\omega_j = \omega_f$ (diffusion élastique) et si nous remplaçons $\rho(E)$ par la relation (16), nous obtenons immédiatement la dépendance en ω^4 de la section efficace de diffusion Rayleigh (c'est-à-dire la célèbre loi en $1/\lambda^4$).

Un calcul plus poussé, sortant du cadre de cette étude, montre que les éléments de matrice peuvent être développés en

composantes du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ (article *Spectrométrie Raman* [P 2 865] du traité Analyse et Caractérisation).

Rappelons enfin que les formes proposées pour A_{vitesse} et A_{longueur} ne concernent qu'un seul électron. Dans le cas de la diffusion sur un atome ou sur une molécule il faut effectuer la substitution :

$$\exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \rightarrow U = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j)$$

où la somme porte sur les N électrons du système.

Il apparaît alors, et cela est surtout évident à partir de l'expression en longueur, que pour la diffusion sur un atome, A est proportionnel à Z (numéro atomique). On retrouve alors la dépendance en Z^2 de la section efficace de diffusion Rayleigh.

Finalement nous écrivons :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rayleigh}} = r_0^2 \frac{m^2}{e^4} \omega^4 (\boldsymbol{\varepsilon}_f \cdot \vec{\alpha} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i)^2 \quad (27)$$

1.5.3 Diffusion inélastique des photons

Selon ce processus, une partie de l'énergie du photon incident est cédée à un électron du système qui sera soit laissé dans un état excité (effet Raman), soit éjecté dans le continuum (effet Compton).

1.5.3.1 Diffusion Raman

1.5.3.1.1 Description

Cet effet, prévu par Smekal dès 1923, fut observé pour la première fois en 1928 par Raman. Dans un milieu éclairé par une lumière monochromatique ($\hbar\omega_i$), en plus d'une fraction transmise ou absorbée, une très faible fraction est réfléchiée dans toutes les directions ; c'est l'**effet Tyndall**. L'analyse de cette lumière diffusée révèle essentiellement la présence de photons d'énergie $\hbar\omega_j$ (diffusion Rayleigh) et, en bien plus faible proportion, des photons d'énergie différente, souvent plus faible ($\hbar\omega_f$).

L'interprétation en est relativement simple et est schématisée figure 15. Un atome dans l'état fondamental (énergie E_i) absorbe un photon d'énergie $\hbar\omega_i$. Il est porté dans un état intermédiaire

(virtuel) et revient soit vers l'état fondamental (diffusion Rayleigh), soit vers un état excité du système (effet Raman).

L'énergie du photon diffusé est :

$$\hbar\omega_f = \hbar\omega_i - E_f + E_i$$

Ce n'est pas tellement l'énergie du photon diffusé mais plutôt son écart par rapport à la radiation excitatrice qui est important :

$$\hbar\omega_f - \hbar\omega_i = E_i - E_f$$

Cet écart nous renseigne en effet sur les divers états d'énergie du milieu étudié, tout au moins ceux autorisés par les règles de sélection. C'est en ce sens une remarquable méthode de caractérisation chimique.

Généralement les états finals observés sont des états de vibration de la molécule étudiée. Ils correspondent à ce que l'on appelle les **grands déplacements Raman**. On peut aussi atteindre (et observer si la résolution expérimentale est suffisante) des **déplacements plus faibles** correspondant à des états finals de bandes de rotation greffées sur ces divers niveaux de vibration.

L'énergie correspondant à ces déplacements est dans le domaine infrarouge, si bien que l'effet Raman apporte des renseignements similaires à ceux obtenus en spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge. Cela explique la perte d'intérêt pour la spectroscopie Raman dès que l'on a pu disposer de moyens d'études sophistiqués dans le domaine infrarouge. Avec l'apparition des lasers, et surtout des lasers à fréquence variable, la spectroscopie Raman s'est à nouveau développée, en particulier avec la mise au point des microsondes (article *Spéctrométrie Raman* [P 2 865] du traité Analyse et Caractérisation), ce qui n'est que justice car nous verrons que ces deux techniques sont très complémentaires.

Si la molécule absorbante était déjà dans un état excité, le photon diffusé peut conduire à l'état fondamental. Il aura une énergie plus grande que celle de la raie excitatrice. Ce sont les **raies anti-Stokes**, symétriques des **raies Stokes** par rapport à la diffusion Rayleigh. Naturellement leur intensité sera plus faible que celle des raies Stokes puisque la proportion de molécules dans un état initial excité est plus faible que dans l'état fondamental.

1.5.3.1.2 Section efficace

Des calculs analogues à ceux exposés dans le cas de la diffusion Rayleigh, utilisant aussi la forme A_{longueur} , conduisent à une section efficace de diffusion Raman du type :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Raman}} = r_0^2 \frac{m^2}{e^4} \omega_i \omega_f^3 [\boldsymbol{\varepsilon}_f \cdot \vec{\alpha}_{if}(\omega) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i]^2 \quad (28)$$

avec $\vec{\alpha}(\omega)$ tenseur de polarisabilité dynamique appliqué à la transition $E_i \rightarrow E_f$ et qui dépend de la fréquence du photon excitateur.

Puisque $\omega_f < \omega_i$, il apparaît immédiatement par comparaison avec l'expression (27) que l'intensité des raies Raman est faible devant celle de la diffusion Rayleigh. Néanmoins, l'écart $\omega_i - \omega_f$ étant indépendant de ω_i , il est justifié d'étudier l'effet Raman dans un domaine de fréquence assez éloigné de l'infrarouge. D'ailleurs la disponibilité de matériel performant dans le domaine visible (monochromateur, détecteur, verre, etc.) est aussi un argument non négligeable.

Qu'advient-il de l'effet Raman à haute énergie ? En tant que tel, il n'a pas été observé dans le domaine des rayons X, mais des considérations expérimentales simples l'interdisent. En effet, dans ce domaine, il est très difficile d'obtenir des raies excitatrices de largeur inférieure à 1 eV. Cela correspond à des fréquences voisines de $8\,000\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire bien supérieures à la plupart des déplacements observables. La structure Raman est donc complètement confondue dans la largeur naturelle des raies X et ne peut pas être observée dans ce domaine (en ce qui concerne, bien sûr, les niveaux de vibration-rotation).

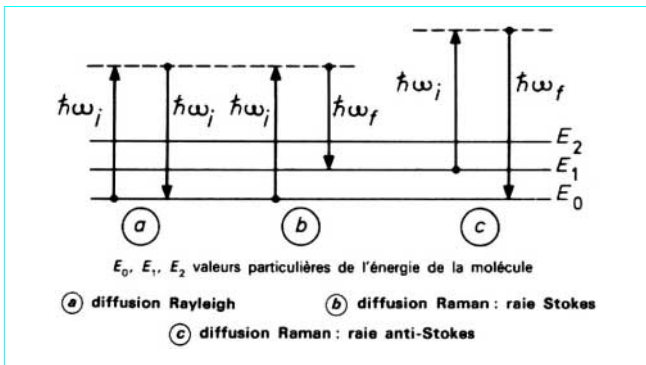


Figure 15 – Niveaux énergétiques vibrationnels et transitions spectrales

1.5.3.1.3 Effet Raman résonnant

Si l'on se réfère à la forme A_{vitesse} ou A_{longueur} , on remarque immédiatement que la section efficace de diffusion va augmenter considérablement si l'énergie du photon incident approche de celle d'une transition discrète ($E_i - E_n$), puisque dans ce cas un des dénominateurs de l'expression (24) ou (25) devient nul. D'ailleurs pour éviter que la section efficace ne devienne infinie lorsque :

$$\hbar\omega = E_i - E_n$$

il est d'usage d'introduire dans l'expression des dénominateurs de A un terme $i\Gamma/2$ où Γ est la largeur du niveau intermédiaire.

Ce phénomène est mis à profit en particulier avec les lasers à longueur d'onde variable où il permet entre autres l'étude de solutions très diluées (jusqu'au ppm). Il a aussi permis d'observer l'effet Raman dans le domaine des rayons X sur des niveaux profonds d'atomes [50] [51].

1.5.3.1.4 Comparaison des spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman

Les spectroscopies Raman et infrarouge peuvent sembler redondantes dans leurs résultats. En fait, elles sont très complémentaires et cela est lié essentiellement aux règles de sélection dipolaire.

Imaginons, par exemple, les différents niveaux de rotation-vibration d'une molécule diatomique, hétéronucléaire, telle que HCl. Sur chaque état de vibration vient se greffer une bande de rotation avec la séquence de moment angulaire $J, J+1, J+2, \dots$ (article *Théorie des spectres atomiques* [P 2 655] du traité *Analyse et Caractérisation*). Ce spectre d'absorption infrarouge révélera chacune des transitions entre deux membres successifs de ces bandes car la règle de sélection dipolaire électrique $\Delta J = \pm 1$ est respectée.

Cependant, pour des molécules diatomiques homonucléaires, telles que H_2, Cl_2, \dots , on n'observe pas de spectre d'absorption infrarouge. Or ces molécules sont électriquement symétriques, tant au repos qu'au cours de leur mouvement de rotation ou de vibration. Ces molécules ne présentent donc pas de moment dipolaire électrique ni aucune variation de celui-ci par rapport aux coordonnées des atomes ou des molécules. Nous avons vu (§ 1.4.1) que la probabilité de transition, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, était obtenue par l'intermédiaire d'éléments de matrices de la forme $\langle f|p|i\rangle$. Sommé sur tous les électrons du système et toujours dans le cas particulier des molécules homopolaires (mais aussi des atomes libres) p , qui représente en fait le moment dipolaire électrique, est donc nul. Ainsi la théorie prévoit l'absence de spectres d'absorption infrarouge des molécules diatomiques homonucléaires.

Le spectre Raman de la même molécule (HCl par exemple) est moins riche que le spectre d'absorption infrarouge. Une étude détaillée montre que l'on n'observe que les transitions telles que

$\Delta J = 0, \pm 2$. Dans ce domaine aussi, l'approximation dipolaire électrique est valable contre toute apparence. Effectivement, notre explication de l'effet Raman fait intervenir un état intermédiaire $|n\rangle$ entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Les règles de sélection de l'approximation dipolaire électrique exigent entre autres que l'on ait l'une des éventualités suivantes :

$DE \quad DE$ $ i\rangle \rightarrow n\rangle \rightarrow f\rangle$		
J	$J+1$	$J+2$
J	$J+1$	J
J	$J-1$	J
J	$J-1$	$J-2$

DE : transition dipolaire électrique.

Les règles de sélection sont alors $\Delta J = 0, \pm 2$, en parfait accord avec les spectres observés.

Le spectre Raman semble donc moins riche que le spectre infrarouge.

Nous avons montré [relation (28)] que la section efficace de diffusion Raman dépendait de la polarisabilité de la molécule étudiée, c'est-à-dire des déformations subies par le cortège électronique sous l'action du champ électromagnétique du photon incident. Or dans le domaine du visible, domaine de la spectroscopie Raman, la fréquence excitatrice est assez élevée pour induire dans la molécule, qu'elle soit électriquement symétrique ou non, un moment électrique non nul. Il est donc normal que des molécules diatomiques homonucléaires (telles que Cl_2) présentent un spectre de diffusion Raman.

Ainsi le spectre Raman, qui est souvent moins riche que le spectre d'absorption infrarouge, permet d'étudier des molécules dont le moment dipolaire électrique est nul. Les spectroscopies Raman et infrarouge sont donc bien complémentaires.

1.5.3.2 Diffusion Compton

1.5.3.2.1 Diffusion Compton sur un électron libre

Historiquement la diffusion Compton a été perçue comme le choc élastique d'un photon sur un électron libre (figure 16).

Selon ce modèle le photon incident est diffusé d'un angle θ et cède une partie de son énergie à l'électron qui part dans la direction φ . Le photon est diffusé de 0 à 180° et l'électron de 0 à 90° . L'énergie du photon diffusé $\hbar\omega_f$ dépend de l'angle de diffusion, et les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement conduisent aux relations bien connues :

$$\hbar\omega_f = \frac{\hbar\omega_i}{1 + \frac{\hbar\omega_i}{m_0c^2} (1 - \cos \theta)}$$

ou

$$\lambda_f - \lambda_i = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \theta) \tag{29}$$

Cette dernière relation fait apparaître l'indépendance remarquable du déplacement Compton par rapport à la longueur d'onde incidente.

L'estimation de la section efficace de diffusion Compton est un problème complexe qui ne peut être résolu que par la mécanique quantique. Elle a été formulée en 1929 par Klein Nishina dans le cas relativiste pour un électron au repos :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Compton}} = \frac{1}{2} r_0^2 \left(\frac{\omega_f}{\omega_i}\right)^2 \left(\frac{\omega_i}{\omega_f} + \frac{\omega_f}{\omega_i} - \sin^2 \theta\right)$$

avec $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Compton}}$ exprimé en cm^2/sr .

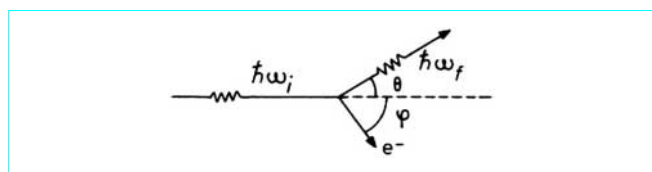


Figure 16 – Effet Compton sur un électron libre

Cette expression fait bien apparaître une diffusion préférentielle vers l'avant (figure 17). On remarque aussi que dans le cas de la diffusion élastique ($\omega_i = \omega_f$) on retrouve la section efficace de diffusion Thomson.

La diffusion Compton étant incohérente ($\omega_i \neq \omega_f$), si nous étudions un système à plusieurs électrons, il faut sommer les intensités et non pas les amplitudes comme dans le cas de la diffusion cohérente. À la limite des hautes énergies (assez grande devant toutes les énergies de liaison pour que tous les électrons puissent être considérés comme libres), la section efficace de diffusion Compton devient 2 fois celle obtenue pour un électron. Aux énergies plus faibles, on ne peut plus négliger le mouvement des électrons, ce qui induit une sorte de relation de phase et une partie de la diffusion Compton devient de la diffusion Rayleigh.

1.5.3.2 Diffusion Compton sur un électron lié

En fait, les électrons libres sont rares et l'effet Compton s'appliquera plutôt à la diffusion sur des électrons dont l'énergie de liaison est faible devant l'énergie du photon incident. Il s'agit d'une diffusion inélastique mais qui, à la différence de l'effet Raman, laisse l'atome dans un état ionisé. Nous devons tenir compte de la quantité de mouvement de l'électron (figure 18). Si \mathbf{p}_i est la quantité de mouvement de l'électron avant l'interaction et \mathbf{p}_f la quantité de mouvement de l'électron après, nous écrivons la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie sous la forme (cas non relativiste) :

$$\hbar \mathbf{k}_i + \mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_f + \mathbf{p}_f$$

et
$$\hbar \omega_i + \frac{p_i^2}{2m} = \hbar \omega_f + \frac{p_f^2}{2m}$$

Si \mathbf{K} est le vecteur de diffusion ($\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$) et $\hbar \omega$ l'énergie transférée ($\hbar \omega = \hbar \omega_i - \hbar \omega_f$) ces deux relations conduisent à :

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + \frac{\hbar}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{K}$$

ou
$$\lambda_f - \lambda_i = \frac{\lambda_i \lambda_f}{2\pi c} \left(\frac{\hbar}{2m} K^2 + \frac{1}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{K} \right)$$

Le premier terme représente le déplacement Compton classique. En explicitant \mathbf{K} en fonction de λ_i et λ_f et en supposant de faibles transferts (donc $\lambda_f \approx \lambda_i$) le premier terme donne en effet :

$$\lambda_C - \lambda_i = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) = \Delta \lambda_C$$

Alors le second terme apparaît comme un élargissement de la raie diffusée autour de la valeur moyenne λ_C :

$$\lambda_f - \lambda_i = \lambda_C - \lambda_i + \frac{\lambda_i \lambda_f}{mc} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{K}$$

Si O_z est orienté selon \mathbf{K} alors :

$$\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{K} = p_z K$$

et
$$\lambda_f - \lambda_C = \frac{p_z}{mc} \sqrt{\lambda_i^2 + \lambda_f^2 - 2\lambda_i \lambda_f \cos \theta} = \Delta \lambda_D$$

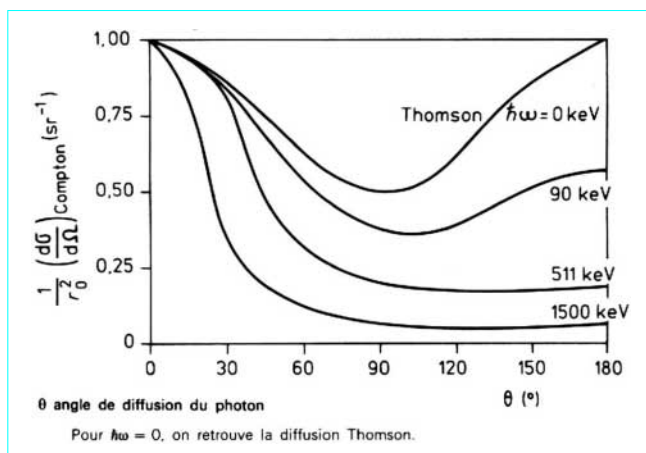


Figure 17 – Distribution angulaire du photon diffusé Compton sur un électron libre

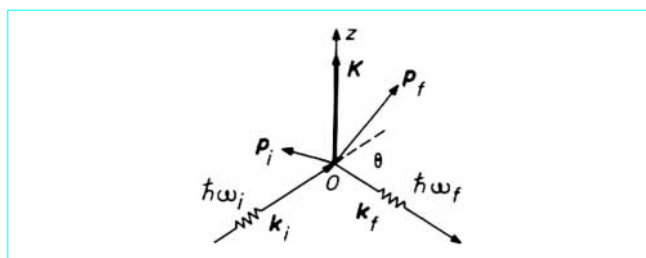


Figure 18 – Effet Compton sur un électron lié

C'est un élargissement Doppler de la raie Compton dû à la quantité de mouvement non nulle de l'électron. Ces deux déplacements sont schématisés figure 19.

La forme de la raie Compton, observée à un certain angle de diffusion, est donc une mesure directe de p_z sans avoir recours à l'observation de l'électron diffusé. On peut s'attendre à un profil complexe, très large à la base, pour les électrons du cœur pour lesquels p_z est grand, et très serré au centre à cause des électrons de valence (figure 20).

1.5.3.2.3 Aspect théorique de la diffusion Compton

Du point de vue théorique c'est la forme A_{vitesse} qui est la plus commode pour décrire l'effet Compton. Compte tenu du fait que cet effet est surtout important à haute énergie, nous pouvons utiliser l'expression (26) de la section efficace de diffusion.

Dans les ouvrages traitant de l'effet Compton il est d'usage d'écrire cette expression sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} \frac{\omega_f}{\omega_i} S(\mathbf{K}, \omega)$$

avec $S(\mathbf{K}, \omega)$ facteur de structure dynamique défini par :

$$S(\mathbf{K}, \omega) = \sum_f |\langle f | \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i)$$

L'état final est un état du continuum et la somme porte sur tous les états compris dans la bande $d\omega$.

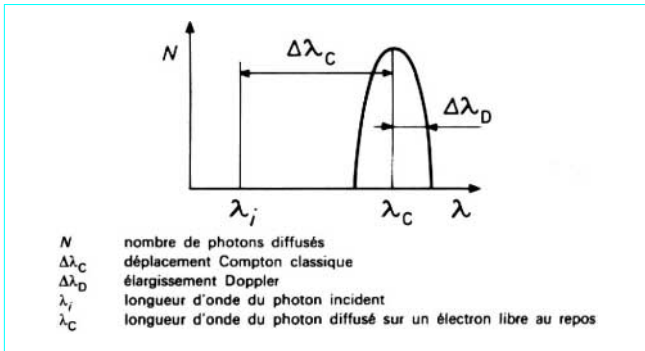


Figure 19 – Spectre Compton sur un électron lié

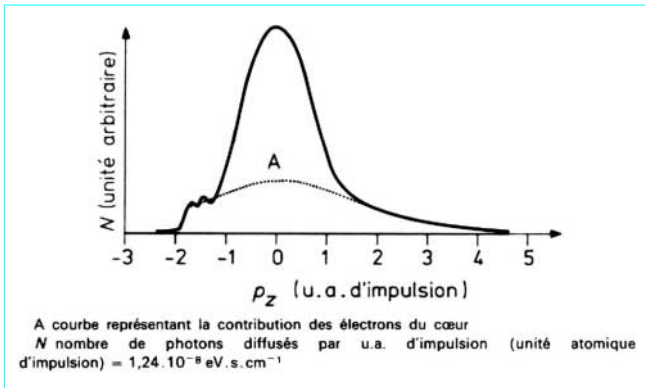


Figure 20 – Exemple de profil Compton sur un échantillon de béryllium

En ce sens la diffusion élastique et la diffusion Compton apportent des informations très complémentaires. C'est aussi une présentation très semblable à celle rencontrée dans la diffusion inélastique des électrons.

De nombreux articles traitent de la manière d'obtenir le **profil Compton** à partir de la détermination des facteurs de structure dynamique [52].

1.6 Interaction des photons avec les milieux organisés

Nous avons vu que l'interaction des photons avec les atomes faisait apparaître certains effets cohérents. Il est alors évident que la répartition spatiale de ces atomes aura une influence déterminante sur l'intensité diffusée par un matériau.

Ainsi, dans un corps amorphe ou un liquide, l'onde diffusée par un atome (avec une faible intensité) n'est jamais en phase avec celle diffusée par les autres atomes. On n'a une intensité observable que s'il y a accord de phase entre les ondes diffusées par l'ensemble des atomes du milieu.

Cette condition est remplie, pour les photons de faible longueur d'onde (inférieure à quelques dixièmes de nanomètre), dans les milieux cristallins. Bragg, le premier, a montré que des interférences constructives étaient possibles pour des photons diffusés symétriquement par rapport au plan du cristal et pour des directions bien précises, fonctions de la longueur d'onde et de la distance interréticulaire des plans considérés. C'est la célèbre **loi de Bragg** :

$$\eta\lambda = 2d \sin \theta_B \tag{30}$$

avec d distance interréticulaire,
 θ_B angle d'incidence du photon sur le cristal (l'angle de diffusion est donc $2\theta_B$),
 η ordre de réflexion.

Une étude plus détaillée montre que la diffusion a lieu pour un angle θ_v très légèrement différent de celui calculé d'après la relation (30) (la différence n'est que de quelques secondes d'angle) et que l'intensité diffusée est appréciable dans un petit domaine angulaire autour de cette valeur de θ_v (typiquement aussi de l'ordre de quelques secondes d'angle pour des cristaux parfaits). Ces effets, qui peuvent heureusement être mis à profit (en particulier θ_v et l'angle d'acceptance de diffraction sont fonction de l'ordre de réflexion), sont dus à l'indice de réfraction des rayons X qui est, en fait, très légèrement différent de 1.

Très schématiquement, nous pouvons rappeler que l'**intensité diffusée par un électron isolé** est donnée par la section efficace de diffusion Thomson (§ 1.5.2.1) :

$$I_{\text{électron}} = \sigma_{\text{Th}} I_0$$

avec I_0 nombre de photons incidents par unité de temps.

Dans le cas d'un atome nous avons vu qu'il fallait faire intervenir un **facteur de diffusion atomique** f d'où :

$$I_{\text{atome}} = f^2 I_{\text{électron}}$$

(f^2 varie avec $\sin \theta/\lambda$ et tend vers Z le numéro atomique).

Pour un cristal on aura :

$$I_{\text{cristal}} = \mathcal{F}_{kk\ell}^2 I_{\text{électron}}$$

avec \mathcal{F} **facteur de structure de la maille** qui dépend du plan considéré ($kk\ell$), des coordonnées géométriques des atomes dans la maille et du facteur de diffusion de chaque atome.

La mesure de l'intensité diffusée et des angles de diffusion apporte donc des renseignements capitaux sur la structure des matériaux cristallins, ce qui fait des rayons X un outil universellement utilisé dans l'étude du milieu solide. Dans ce domaine aussi, l'utilisation du rayonnement synchrotron avec ses caractéristiques de faisceau continu, très intense et naturellement peu divergent, a été très enrichissante.

Ces méthodes (Laue, chambre de Debye-Scherrer, diffusion aux petits angles, etc.), leurs caractéristiques et leurs détails sont décrits dans les articles *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X* [P 1 080] et *Rayonnement synchrotron et applications* [P 2 700] dans le traité *Analyse et Caractérisation*, et dans les références bibliographiques [53] [54] [55] [56].

2. Interaction des particules lourdes chargées avec la matière

Par particule lourde chargée, nous entendons tout projectile de masse supérieure ou égale à celle du proton. Les protons, fournis par la plupart des gros et petits accélérateurs, et les particules α de radioactivité furent longtemps les seuls projectiles utilisés. On a alors affaire à des ions nus, tout au moins en début de trajectoire. Depuis quelques années on peut disposer d'une gamme considérable d'ions (jusqu'à l'uranium) dans un vaste domaine d'énergie (du kiloélectronvolt au gigaélectronvolt par unité de masse atomique) et dans des états de charge très divers.

Dans un premier temps on s'est surtout intéressé au passage de ces particules dans la matière pour déterminer, entre autres, des relations parcours-énergie. Ces travaux se poursuivent encore car

de nombreuses méthodes d'analyse utilisent le bombardement par des particules lourdes. Cependant c'est plutôt l'aspect de la collision qui retient actuellement l'attention des expérimentateurs et des théoriciens.

À cause de leur longue portée, ce sont surtout des effets coulombiens qui sont observés et qui seront surtout développés ici. Nous ne parlerons donc pas de réactions nucléaires, beaucoup plus rares, bien que ce soit un sujet d'importance capitale tant pour l'étude de la structure nucléaire que pour ses applications à la synthèse de nouveaux noyaux ou à des fins analytiques.

Tout au long de cet exposé nous conviendrons d'affecter l'indice 1 au projectile (caractérisé par sa masse m_1 , sa charge qui, pour les plus légers, sera souvent Z_1 , sa vitesse v_1 , son énergie E_1 , etc.) et l'indice 2 à l'atome cible. Enfin cette étude concernera presque exclusivement des particules non relativistes, ce qui est justifié pour les particules lourdes.

2.1 Passage des particules lourdes chargées dans la matière

2.1.1 Généralités

Nos connaissances dans ce domaine reposent sur des faits expérimentaux simples. La particule incidente peut être diffusée élastiquement par le noyau, c'est la **diffusion Rutherford** observée par Geiger et Marsden et qui est à la base du modèle atomique actuel. Ces particules peuvent aussi ioniser et exciter le milieu traversé. Ces processus inélastiques ont été observés dès la découverte de la radioactivité et mis à profit pour la détection des **rayonnements ionisants** à une époque où l'on ne connaissait même pas la structure de l'atome. Enfin, ces particules ont un parcours fini dans la matière, lié à l'énergie initiale et au milieu traversé.

Contrairement aux photons, les particules chargées ne disparaissent pas (sauf au cours de très rares réactions nucléaires) mais sont freinées, jusqu'à leur **thermalisation** si l'épaisseur de la cible est suffisante. L'interaction avec le milieu se fait par un **grand nombre de très faibles échanges d'énergie**. Il y a là un aspect statistique important.

2.1.2 Principaux processus d'interaction des particules lourdes chargées avec la matière

2.1.2.1 Diffusion élastique sur le noyau : diffusion Rutherford

Au cours de cette diffusion élastique la particule est diffusée d'un angle θ , sans rayonner ni exciter le noyau. Elle perd seulement l'énergie cinétique nécessaire à la conservation de la quantité de mouvement.

L'énergie de la particule diffusée est donnée (dans le système du laboratoire) en fonction de l'angle de diffusion par la relation :

$$E_1 = E_{1,0} \left[1 - 2(1 - \cos \bar{\theta}) \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \right]$$

avec $E_{1,0}$ énergie initiale de la particule 1,

$$\bar{\theta} = \theta + \arcsin \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right) \text{ angle de diffusion mesuré}$$

dans le centre de masse.

La section efficace peut être déduite de manière classique par la méthode du paramètre d'impact puisqu'il existe une relation entre ce paramètre d'impact b et l'angle de diffusion θ :

$$d\sigma = 2\pi b db$$

c'est-à-dire que la probabilité de déviation d'un angle θ à $d\theta$ près est égale à la probabilité pour la particule d'avoir un paramètre d'impact b à db près.

On en déduit la variation bien connue, et vérifiée, en $1/\sin^4 \frac{\bar{\theta}}{2}$ de la section efficace de diffusion élastique sur un noyau :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\bar{\Omega}} \right)_R = \frac{1}{8} r_0^2 \left(\frac{m_0 c^2}{\mu v_1^2} \right)^2 \frac{(Z_1 Z_2)^2}{\sin^4 \frac{\bar{\theta}}{2}}$$

avec $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-15}$ m rayon classique de l'électron,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ masse réduite,}$$

$d\bar{\Omega}$ angle solide d'observation (dans le centre de masse).

D'une manière plus générale, compte tenu du mouvement du centre de masse, nous aurons :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\bar{\Omega}} \right)_R = \frac{r_0^2}{4} \left(\frac{m_0 c^2}{m_1 v_1^2} \right)^2 \frac{(Z_1 Z_2)^2}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\cos \theta \pm \sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \sin^2 \theta} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \sin^2 \theta}} \quad (31)$$

Si $m_1 < m_2$, le signe plus est seulement utilisé. Pour $m_1 > m_2$ il faut calculer et ajouter les contributions du signe plus et du signe moins.

À la limite des petits angles ($\sin \theta \approx \theta$), c'est-à-dire pour de grands paramètres d'impact, $(d\sigma/d\bar{\Omega})_R$ varie en $1/\theta^4$. Mais alors la charge nucléaire est largement, sinon totalement, *écrantée* par les électrons du cortège et l'expression (31) ne peut plus être retenue. C'est d'ailleurs cet effet d'*écrantage* qui empêche la section efficace de diverger lorsque θ tend vers 0.

La dépendance en $1/v_1^4$ explique que la diffusion Rutherford soit un phénomène relativement rare, sauf en fin de parcours lorsque la vitesse de la particule est très diminuée. Pour cette raison la trajectoire des particules lourdes chargées est rectiligne, sauf en fin de parcours où de grands échanges de quantité de mouvement peuvent conduire à des déviations importantes. Mais ici aussi l'expression (31) doit être utilisée avec précaution car la particule 1 a tendance à capter des électrons et la charge de l'ion incident ne peut plus être assimilée à Z_1 .

La diffusion Rutherford a de nombreuses et intéressantes applications. Pour un angle θ donné la mesure de E_1 permet d'évaluer la masse du noyau cible m_2 . C'est une méthode d'analyse dont le plus beau succès est certes d'avoir fourni la première composition du sol lunaire. Depuis lors, elle est utilisée en laboratoire (article *Analyse par observation directe de réactions nucléaires. Rétro-diffusion de particules chargées* [P 2 561] dans le traité *Analyse et Caractérisation*) où la possibilité qu'elle offre d'obtenir des profils de concentration d'impuretés à la surface des matériaux est très appréciée.

Ce phénomène est aussi largement utilisé en physique nucléaire pour la détermination du facteur de forme nucléaire, par exemple, mais tout simplement aussi pour contrôler l'intensité d'un faisceau pendant les expériences sous irradiation de particules chargées.

2.1.2.2 Diffusion élastique sur un électron

Ce processus n'intervient que pour des particules de faible énergie (inférieure à 100 eV) et conduit surtout à des diffusions vers l'avant. En effet, l'énergie reçue par l'électron doit être trop faible pour conduire à une ionisation ou à une excitation. Ce phénomène entre dans l'**effet Ramsauer**.

2.1.2.3 Diffusion inélastique avec un noyau

La particule est déviée et peut rayonner une partie de son énergie, c'est le phénomène de **bremstrahlung (rayonnement de freinage)**. En fait, ce phénomène n'intervient pratiquement que pour des électrons de haute énergie et sera étudié au paragraphe 3.1.3.

Au cours de cette diffusion la particule peut aussi céder de l'énergie au noyau, le laissant dans un état excité. C'est l'**excitation coulombienne**, phénomène intéressant, mais rare, qui apporte des informations importantes sur la structure nucléaire.

2.1.2.4 Diffusion inélastique avec un électron

C'est le mécanisme prépondérant de perte d'énergie des particules chargées, le seul pratiquement à être utilisé pour leur détection et la mesure de leur énergie. Selon l'énergie, ces collisions conduisent par divers mécanismes à l'excitation ou à l'ionisation du milieu traversé.

Au cours du ralentissement un très grand nombre d'espèces secondaires sont créées par la particule primaire. Pour la plupart, il s'agit d'électrons de faible énergie (par exemple, une particule α de 5 MeV produit en moyenne près de 150 000 ionisations pendant son ralentissement dans l'air), mais aussi d'ions et de radicaux libres ; c'est le **stade physique** de l'interaction. Certains de ces électrons ont une énergie suffisante pour, à leur tour, créer des ionisations ou des excitations et finalement ce sont eux les responsables des dégâts occasionnés dans ce milieu. On a, en effet, pu estimer que l'énergie cédée au milieu par ces électrons représentait la part la plus importante de l'énergie totale transférée (pratiquement dans un rapport 2/3) ; c'est le **stade physico-chimique**. On atteint ensuite le **stade chimique ou biochimique** dans lequel des radicaux libres ou des ions produisent différents types de réactions. Ces ions ou radicaux libres ont parfois une énergie bien au-dessus de l'équilibre thermique, ce qui peut conduire à la synthèse d'espèces chimiques peu habituelles ; c'est le **domaine de la chimie des atomes chauds**.

2.1.3 Pouvoir d'arrêt d'un matériau pour les particules lourdes chargées

2.1.3.1 Définition

Vis-à-vis du passage des particules chargées, un matériau est caractérisé par son **pouvoir d'arrêt** (*stopping power*), c'est-à-dire la perte d'énergie spécifique par unité de parcours (dE/dx).

C'est une donnée fondamentale dans l'étude du ralentissement et qui permet l'estimation du **parcours** (*range*). De nombreux auteurs se sont attachés à la formulation de cette grandeur, de manière classique, quantique, relativiste ou non [57] [58] [59].

On trouvera aussi des tables donnant le pouvoir d'arrêt [60] [61].

Nous présenterons dans ce paragraphe une approche classique et non relativiste du problème.

2.1.3.2 Section efficace pour céder une énergie Q

Considérons une particule 1, caractérisée par m_1 , v_1 et Z_1 , s'approchant avec le paramètre d'impact b d'une particule 2 au repos, caractérisée par m_2 et Z_2 (figure 21). La particule 1 exerce une force sur la particule 2 et lui cède lors de son passage une impulsion p définie par :

$$p = \int F dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F}{v_1} dx = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{v_1(x^2 + b^2)}$$

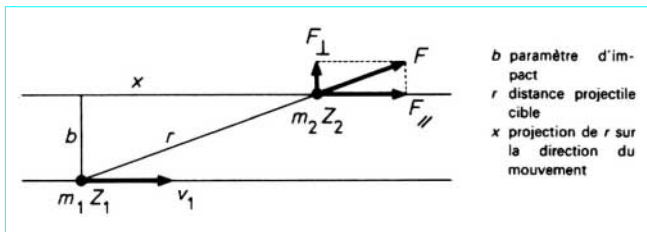


Figure 21 - Action de la particule projectile sur la particule cible

Si nous supposons que l'impulsion cédée est faible, nous pouvons admettre que le paramètre d'impact b ne varie pas de manière importante pendant le passage de la particule 1 et que la vitesse de cette particule ne sera pas sensiblement modifiée au cours de son interaction ; b et v_1 peuvent alors être considérés comme des constantes dans l'intégration. De plus, seule la composante F_{\perp} est importante puisque $F_{//}$ prend une valeur opposée sur deux positions symétriques de la particule 1 [$(F_{//})_x = -(F_{//})_{-x}$].

Nous obtenons alors :

$$p = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 v_1 b}$$

Par suite, l'énergie cinétique, ΔE_1 , perdue par la particule 1, ou Q , cédée à la particule 2, est :

$$\Delta E_1 = Q = \frac{p^2}{2m_2} = \frac{2(Z_1 Z_2 e^2)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_2 v_1^2 b^2} \tag{32}$$

On en déduit une relation entre le paramètre d'impact b et l'énergie cédée Q , d'où la section efficace du phénomène :

$$d\sigma = 2\pi b db$$

soit
$$\frac{d\sigma}{dQ} = \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{8\pi\epsilon_0^2 m_2 v_1^2} \frac{1}{Q^2} \tag{33}$$

On peut montrer que les hypothèses ayant conduit à l'expression (33) sont vérifiées si :

$$\frac{2Z_1 Z_2}{137 v_1} > 1$$

La même expression (elle ne dépend pas de h) peut être déduite d'un calcul purement quantique. Là aussi nous sommes amenés à faire certaines approximations (approximations de Born) qui sont justifiées si :

$$\frac{2Z_1 Z_2}{137 v_1} < 1$$

Nous admettrons donc que la relation (33) est dans tous les cas une bonne base de départ. Cette relation mérite d'être discutée car elle montre que l'énergie cédée est faible puisque $d\sigma/dQ$ varie en $1/Q^2$. Elle indique aussi que la particule 1 cède surtout son énergie aux électrons du milieu traversé à cause de la variation en $1/m_2$. Enfin, la probabilité de céder une énergie donnée est d'autant plus élevée que l'énergie de la particule 1 est faible en raison de la variation en $1/v_1^2$. Le ralentissement de la particule 1 va donc en s'accroissant. Cependant, il ne faut pas oublier que la charge effective de la particule 1 diminue en fin de parcours, par capture d'électrons, ce qui diminue quelque peu cette tendance.

2.1.3.3 Pouvoir d'arrêt d'un matériau. Formule de Bethe

2.1.3.3.1 Pouvoir d'arrêt d'un matériau

Il ressort de ce qui précède que la particule 2 est généralement un électron. Nous utiliserons la relation (33) sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{dQ} = \frac{Z_1^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m_0 v_1^2 Q^2} \tag{34}$$

Si la particule parcourt une distance dx dans un milieu contenant N_V atomes par cm^3 (donc possédant $N_V Z_2$ électrons par cm^3) elle perd, **en moyenne**, une énergie donnée par :

$$dE = N_V Z_2 dx \int \frac{d\sigma}{dQ} Q dQ$$

soit en reportant l'expression (34) :

$$\frac{dE}{dx} = N_V Z_2 \frac{Z_1^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m_0 v_1^2} \ln \frac{Q_{\max}}{Q_{\min}}$$

Le seul problème est l'estimation de Q_{\max} et Q_{\min} , qui bien évidemment ne peuvent pas être respectivement égaux à ∞ et 0. De nombreux raisonnements qui s'accordent sur le résultat permettent de fixer ces limites [57] [58] [59]. L'estimation de Q_{\max} est simple. L'impulsion maximale cédée à l'électron ne peut dépasser $2m_0 v_1$, ce qui correspond à :

$$Q_{\max} = 2m_0 v_1^2$$

L'estimation de Q_{\min} est beaucoup plus délicate. Nous nous contenterons de remarquer que, l'atome étant un système quantifié, un électron ne peut accepter une énergie insuffisante pour l'exciter sur un état libre. Par suite, $Q_{\min} \geq I$, où I représente une sorte de potentiel moyen d'ionisation. Block [62] a montré que l'on avait une relation du type :

$$I \approx kZ_2$$

avec k voisin de 15 eV ;

par suite :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{N_V}{8\pi\epsilon_0^2 m_0} Z_2 \frac{Z_1^2 e^4}{v_1^2} \ln \frac{2m_0 v_1^2}{I} \quad (35)$$

Cette relation est approchée. En mécanique quantique, relativiste, Bethe [57] obtient une relation plus exacte :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{N_V}{8\pi\epsilon_0^2 m_0} Z_2 \frac{Z_1^2 e^4}{v_1^2} \left[\ln \frac{2m_0 v_1^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \frac{C_K}{Z_2} \right] \quad (36)$$

avec $\frac{dE}{dx}$ exprimé en MeV · cm⁻¹.

L'introduction des effets relativistes ($\beta = v_1/c$) a pour effet de diminuer la perte d'énergie pour des particules de très haute énergie. Le paramètre C_K tient compte du fait que les électrons K sont bien souvent trop liés pour pouvoir être éjectés. Par suite, il est exagéré de considérer que les Z_2 électrons de l'atome cible participent également au ralentissement. Pour des noyaux lourds il faudrait de même tenir compte de l'énergie de liaison des autres couches.

Dans les tables, il est d'usage d'exprimer la perte d'énergie par unité de masse surfacique et non par unité de parcours :

$$\frac{m}{S} = \rho x$$

avec ρ masse volumique.

Nous obtenons alors :

$$\frac{dE}{d\zeta} = \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0^2 m_0} \frac{Z_2}{A_2} \frac{Z_1^2 e^4}{v_1^2} \ln \frac{2m_0 v_1^2}{I} \quad (37)$$

avec $\frac{dE}{d\zeta} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$ et $\frac{dE}{d\zeta}$ exprimé en MeV · cm² · g⁻¹,

N_A nombre d'Avogadro,

A_2 nombre de masse de la particule 2.

Mis à part les éléments les plus légers, Z_2/A_2 varie peu d'un élément à l'autre. Par suite, pour une particule d'énergie donnée, $dE/d\zeta$ est relativement indépendant du milieu traversé.

2.1.3.3.2 Variation du pouvoir d'arrêt avec l'énergie de la particule

À basse énergie (pour $E_1 < 500 I$) le terme $\ln(2m_0 v_1^2/I)$ augmente très rapidement avec E_1 et dE/dx varie de la même façon. Il faut aussi tenir compte du fait que, à ces faibles énergies, la charge de la particule n'est plus Z_1 . Elle est plus ou moins *écrantée* par les électrons captés, ce qui diminue les interactions coulombiennes (terme en Z_1^2). Au fur et à mesure que v_1 augmente, la charge effective tend vers Z_1 et dE/dx augmente. Nous montrons figure 22 comment évolue la proportion des divers états de charge en fonction de la vitesse v_1 de la particule incidente.

Au-delà de cette limite et jusqu'à des énergies de l'ordre de $m_1 c^2$, on peut pratiquement négliger la variation du terme logarithmique. Par suite, dE/dx varie pratiquement en $1/E_1$.

À très haute énergie les effets relativistes font remonter légèrement la perte d'énergie.

Un autre phénomène important apparaît à très basse énergie, il s'agit de la collision élastique sur les noyaux (diffusion Rutherford) puisque $(d\sigma/d\Omega)_R$ varie en $1/E_1^2$. Cette contribution s'ajoute au pouvoir d'arrêt électronique seul évoqué jusqu'ici. Ce mécanisme de perte d'énergie a été étudié théoriquement par Lindhard [63]. Il se fait sentir jusque vers 10 keV par nucléon pour les particules les plus légères mais jusque vers 500 keV par nucléon pour des ions très lourds comme l'uranium.

Nous présentons figure 23 une courbe typique du pouvoir d'arrêt pour différents ions dans l'aluminium.

2.1.3.3.3 Pouvoir d'arrêt d'un composé

Selon la règle d'additivité de Bragg, le pouvoir d'arrêt d'un composé est donné par :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{composé}} = \sum_i m_i \left(\frac{dE}{dx}\right)_i$$

avec $\left(\frac{dE}{dx}\right)_i$ pouvoir d'arrêt de l'élément i ,
 m_i sa fraction en masse.

Il semble que l'on ait observé de faibles variations par rapport à cette loi. Elles ne sont pas encore interprétées clairement [64] [65].

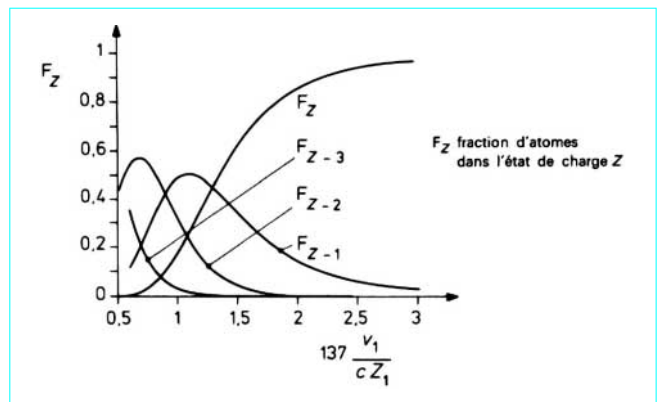


Figure 22 – Courbe universelle donnant la distribution des états de charge d'un ion en fonction de sa vitesse

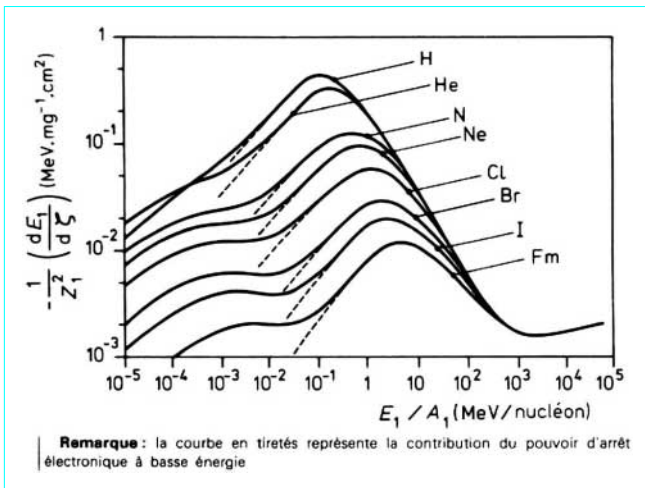


Figure 23 – Pouvoir d'arrêt de divers projectiles dans l'aluminium

2.1.3.3.4 Cas des ions lourds

Le ralentissement des ions très lourds ressemble à celui des particules α en fin de parcours. Ces ions sont caractérisés par des charges effectives élevées (20, 30 ou plus) mais aussi par des vitesses relativement faibles. En début de trajectoire, la perte d'énergie par ionisation coulombienne est donc très forte mais elle diminue très rapidement car l'ion capte de plus en plus d'électrons. Ce sont alors les pertes d'énergie par collisions élastiques nucléaires qui deviennent prépondérantes, même à des énergies de l'ordre de plusieurs mégaélectronvolts par nucléon dans le cas des ions Fm (fermium). Ces diffusions nucléaires étant, somme toute, assez rares, il en résulte un parcours anormalement grand pour les ions très lourds. Par exemple à 0,1 MeV par nucléon, le parcours des ions Fm dans l'aluminium est deux fois plus grand que celui des ions Cl.

Compte tenu de leur faible vitesse, on peut utiliser l'expression non relativiste du pouvoir d'arrêt (37) dans laquelle il est d'usage de remplacer Z_1 par $\gamma_1 Z_1$ où γ_1 est le degré d'épluchage de l'ion (par exemple pour C^{3+} , $\gamma = 3/6 = 0,5$). On obtient :

$$\frac{dE}{d\zeta_m} = \frac{1}{Z_1^2} \frac{dE}{d\zeta} = \frac{N_A e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m_0} \frac{Z_2}{A_2} \frac{\gamma_1^2}{v_1^2} \ln \frac{2m_0 v_1^2}{I} \quad (38)$$

En portant $\frac{1}{Z_1^2} \left(\frac{dE}{d\zeta}\right)$ en fonction de l'énergie par nucléon de la

particule 1 (E_1/A_1 est un paramètre commode car deux ions qui ont même énergie par nucléon ont même vitesse), on peut considérer la courbe correspondant aux protons comme universelle. À très haute vitesse, c'est-à-dire pour des énergies de l'ordre de 10 à 100 MeV par nucléon, le degré d'épluchage tend vers 1 pour tous les ions et, pour un matériau donné, la perte d'énergie spécifique ainsi exprimée doit être la même pour tous les ions. C'est bien ce qui apparaît sur la figure 23.

À partir de la relation (38), si nous comparons pour un même milieu ralentisseur la perte d'énergie de deux ions G et H de même vitesse, il vient :

$$(dE/d\zeta_m)_G / (dE/d\zeta_m)_H = (\gamma_G/\gamma_H)^2$$

Dans ces nouvelles unités le rapport des pouvoirs d'arrêt est simplement le rapport des degrés d'épluchage au carré. C'est une méthode simple pour mesurer la variation de γ avec l'énergie.

2.1.3.3.5 Application à l'identification des particules

À partir de la relation (35) et en faisant la substitution $v_1^2 = 2E_1/m_1$, on voit que, pour un milieu donné, la connaissance simultanée de dE/dx et de E_1 ne dépend pratiquement que du produit $m_1 Z_1^2$. C'est une méthode d'identification des particules, courante en physique nucléaire. On utilise des télescopes constitués par des ensembles spéciaux de deux détecteurs. Le premier, très mince, qui laisse traverser la particule, mesure l'énergie perdue ΔE dans la traversée Δx , le second plus épais arrête la particule et mesure l'énergie restante $E - \Delta E$. On en déduit dE/dx et E qui caractérisent la particule incidente (pour peu que le produit $m_1 Z_1^2$ soit, bien sûr, unique).

2.1.3.4 Parcours des particules lourdes dans la matière

2.1.3.4.1 Parcours

L'intégration de l'expression du pouvoir d'arrêt conduit, théoriquement tout au moins, au parcours de la particule lourde (rappelons que l'on peut admettre que ces trajectoires sont rectilignes car les diffusions Rutherford sont peu importantes) :

$$R = \int_0^{E_1} dE / (dE/dx)$$

Dans la réalité notre connaissance de dE/dx aux faibles énergies est trop incomplète (variation du degré d'épluchage avec la vitesse, importance de la diffusion nucléaire) pour obtenir une expression analytique valable du parcours.

En pratique, il est d'usage de séparer cette intégrale en deux parties :

- la première $\int_0^{E_1}$ représente la fin de parcours (faibles énergies) dont la contribution est obtenue à partir de résultats expérimentaux et dans laquelle les effets cités précédemment sont importants ;

- la seconde $\int_{E_1}^{E_1}$ peut, elle, être obtenue théoriquement de manière satisfaisante.

La figure 24 montre ces parcours pour différents ions dans l'aluminium.

2.1.3.4.2 Estimation du parcours dans divers milieux

Pour une même particule, de même énergie, le parcours dans divers milieux peut être estimé par la règle de Bragg-Kleemann selon laquelle :

$$R_A/R_E = \rho_E/\rho_A \sqrt{A_A/A_E}$$

avec R_A et R_E parcours respectivement de l'ion étudié et de l'ion étalon,

ρ_A et ρ_E masses volumiques respectivement de l'ion étudié et de l'ion étalon,

A_A et A_E nombres de masse respectivement de l'ion étudié et de l'ion étalon.

Cette règle suppose connu le parcours dans un matériau étalon (en général l'air ou l'aluminium pour lesquels on dispose de beaucoup de mesures expérimentales). La précision obtenue avec cette relation est généralement de 10 à 15 %, ce qui peut suffire dans certaines approximations.

2.1.3.4.3 Straggling

La perte d'énergie dans la traversée d'une épaisseur Δx calculée à partir des expressions précédentes est une valeur moyenne. Pour chaque particule, prise individuellement, on observe des fluctua-

tions autour de cette valeur moyenne, car statistiquement ces particules n'auront pas toutes subi le même nombre de collisions durant leur parcours. Il s'ensuit que, pour une perte d'énergie donnée (jusqu'à l'arrêt par exemple), le parcours fluctue lui aussi autour d'une valeur moyenne. Ces dernières fluctuations sont habituellement appelées **straggling**. Cela apparaît sur la figure 25 qui donne le nombre de particules dont le parcours est supérieur à une valeur x . La dérivée de cette courbe illustre mieux les fluctuations de parcours ; pour des événements purement aléatoires, ce devrait être une courbe de Gauss.

En admettant des fluctuations gaussiennes on peut démontrer, à partir de la relation (35), que les fluctuations de la perte d'énergie autour de la valeur moyenne $\langle \Delta E \rangle$ sont caractérisées par un écart quadratique moyen :

$$s_E^2 = \frac{N_V e^4}{4\pi\epsilon_0^2} Z_1^2 Z_2 \Delta x$$

Il est remarquable que, dans cette expression due à Bohr [66], l'énergie de la particule 1 n'intervienne pas.

Expérimentalement, il apparaît que tel n'est pas le cas au-dessus de quelques MeV. De plus, la distribution présente une dissymétrie vers les hautes énergies que l'on peut expliquer en tenant compte des collisions qui conduisent à de grands transferts d'énergie.

Les fluctuations sur le parcours sont liées à celles sur l'énergie par la relation simple :

$$s_E^2 = \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 s_x^2$$

obtenue en assimilant $\Delta E/\Delta x$ à dE/dx et $\langle \Delta E^2 \rangle$ à s_E^2 .

En sommant les fluctuations sur chaque élément de parcours ($s_E^2/\Delta x$) sur l'ensemble du parcours R on obtient les fluctuations totales :

$$\begin{aligned} s_x^2 &= \int_0^R \frac{s_E^2}{\Delta x} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-2} dx = \int_0^E \frac{s_E^2}{\Delta x} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-3} dE \\ &= \frac{N_V e^4}{4\pi\epsilon_0^2} Z_2 Z_1^2 \int_0^E \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-3} dE \end{aligned}$$

Alors la probabilité pour qu'une particule d'énergie E ait un parcours x est donnée par la loi de probabilité normale :

$$P(x) = \frac{1}{s_x \sqrt{2\pi}} \exp \left[- (x - \bar{R})^2 / 2s_x^2 \right] dx$$

La littérature utilise souvent un **paramètre de straggling** :

$$\alpha_0 = \sqrt{2} s_x$$

qui est la demi-largeur pour une hauteur 1/e de la courbe de dispersion du parcours (figure 25).

Cette loi semble assez bien vérifiée pour les particules α de radioactivité. Il n'en est plus de même à haute énergie, et surtout pour les ions très lourds, à cause de l'importance des diffusions nucléaires négligées dans ce modèle.

2.1.3.4.4 Applications

La mesure de l'énergie des particules lourdes, après la traversée d'un écran, est une méthode précise pour la détermination de faibles épaisseurs. Elle peut être utilisée en continu, ce qui est un avantage certain pour des contrôles de production [4] [5]. L'intensité des rayons X émis après les ionisations causées par le passage de la particule est aussi très utilisée dans la mesure et le contrôle des épaisseurs de revêtements métalliques.

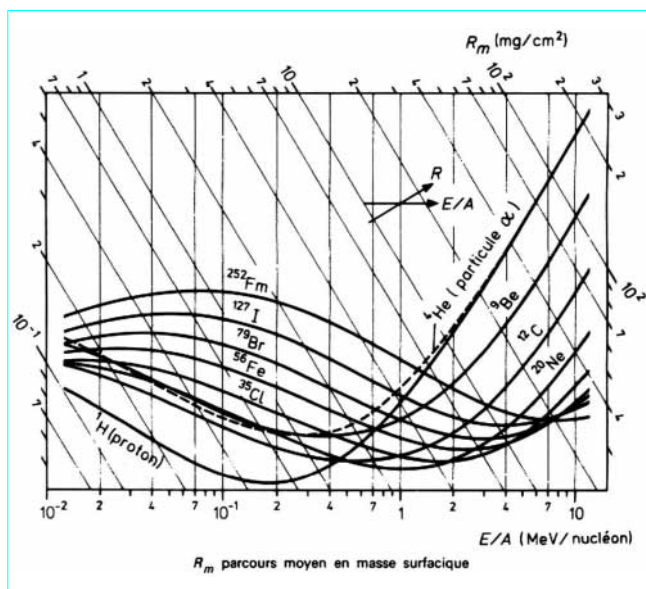


Figure 24 – Parcours de divers projectiles dans l'aluminium [59]

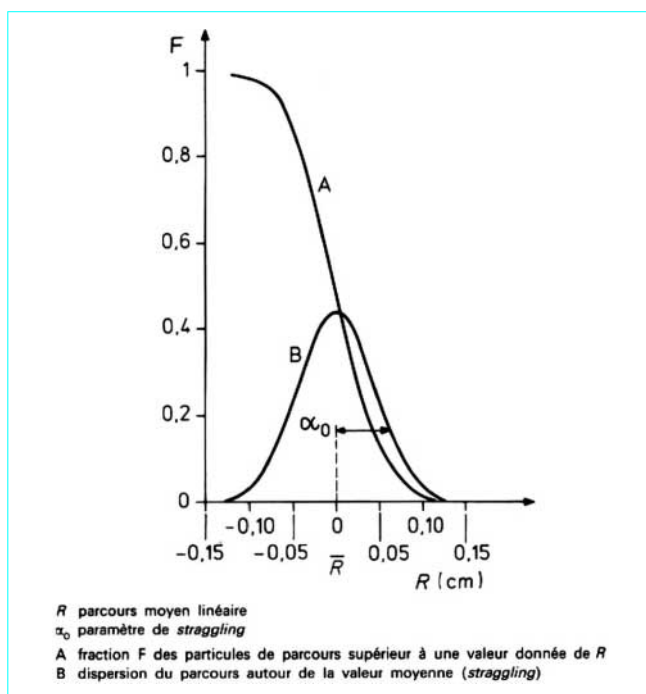


Figure 25 – Courbes de détermination du parcours moyen

2.2 Ionisation par les particules lourdes chargées

2.2.1 Énergie moyenne d'ionisation

Une revue très complète de cette notion de l'énergie moyenne d'ionisation est faite par Christophorou [68].

2.2.1.1 Ionisation spécifique des gaz par les particules chargées

Les courbes donnant le nombre d'ionisations par unité de parcours dans les gaz (en fait le courant d'ionisation mesuré) en fonction du parcours illustrent bien le ralentissement que subissent les particules chargées. Ce sont les courbes de Bragg (figure 26).

2.2.1.2 Notion d'énergie moyenne d'ionisation dans les gaz

La surface de ces courbes représente le nombre total d'ionisations N_i produit par une particule d'énergie E_0 . L'énergie moyenne d'ionisation est :

$$W = E_0 / N_i$$

Les mesures exactes de W sont délicates, elles sont très influencées par les moindres traces d'impuretés dans le gaz. Celles-ci ont généralement tendance à diminuer la valeur réelle de W .

L'énergie moyenne d'ionisation W est supérieure au potentiel d'ionisation, puisqu'une partie de l'énergie est perdue pour exciter le milieu ou lors de collisions élastiques nucléaires. Mais il est remarquable que W varie assez peu d'un gaz à un autre et qu'il soit pratiquement indépendant de la nature et de l'énergie de la particule incidente ; cette remarque est surtout vérifiée pour les gaz rares. Ce phénomène est assez mal compris [67], mais il est d'importance capitale puisque l'on a ainsi une méthode simple et précise de mesurer l'énergie des rayonnements ionisants, mise à profit dans pratiquement tous les détecteurs utilisés en physique nucléaire.

On retiendra pour W dans les gaz une valeur moyenne d'environ 35 eV.

2.2.1.3 Ionisation dans les solides

Dans les solides, et particulièrement dans les semi-conducteurs où ce phénomène a été très étudié, on observe plutôt des transferts des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. L'équivalent de la création d'une paire électron-ion dans un gaz sera l'apparition d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur. Pour ces matériaux l'énergie moyenne d'ionisation est près de dix fois plus faible que pour les gaz. Cette propriété est utilisée pour la réalisation de détecteurs à base de silicium ou de germanium dont la résolution est bien supérieure à celle des détecteurs à gaz.

2.2.2 Aspect théorique de l'ionisation par les particules chargées

Nota : le lecteur pourra trouver dans les références bibliographiques [69] [70] une description complète de cet aspect.

Les mesures systématiques des sections efficaces d'ionisation, surtout en couches internes (σ_K ou σ_L), ont rapidement montré que les modèles fondés sur une simple ionisation coulombienne n'étaient pas suffisants pour interpréter l'ensemble des résultats. La figure 27 montre dans un diagramme Z_1/Z_2 (rapport du numéro atomique du projectile au numéro atomique de l'ion cible) en fonction de v_1/v_K (rapport de la vitesse du projectile à la vitesse des électrons K de l'atome cible) les domaines de validité des divers modèles actuels.

2.2.2.1 Méthodes d'étude

Les sections efficaces d'ionisation, dans les couches internes principalement, sont le plus souvent obtenues à partir de la mesure de l'intensité des raies X caractéristiques (σ_{XK} ou σ_{XL}) sur des cibles minces, bombardées par le faisceau d'un accélérateur. Le plus souvent, le contrôle du faisceau fait appel à la diffusion Rutherford (figure 28).

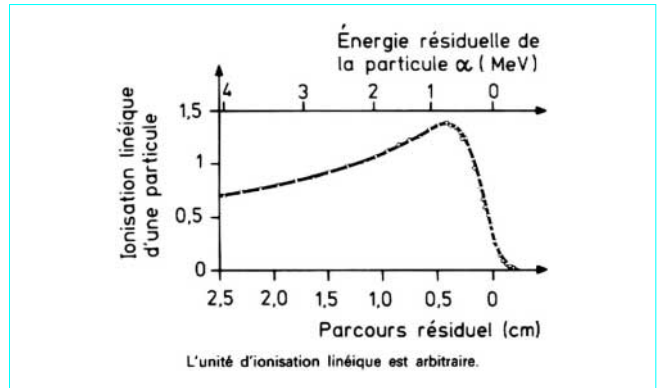


Figure 26 – Ionisation linéique des particules α de polonium dans l'air

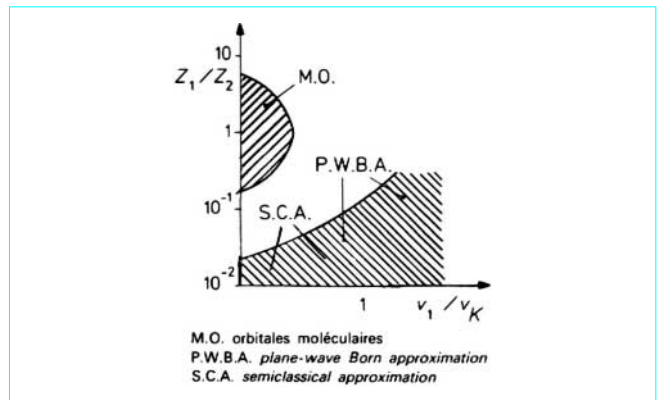


Figure 27 – Régions de validité des différentes théories décrivant les collisions atomiques

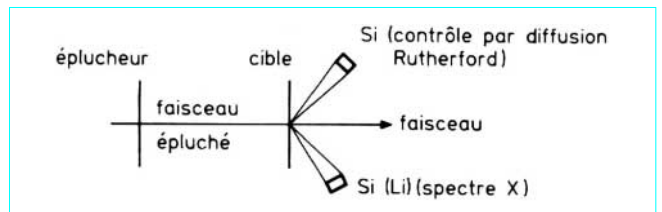


Figure 28 – Expérience de mesure des sections efficaces d'ionisation interne

Si l'on connaît le rendement de fluorescence ω , la section efficace d'ionisation est obtenue par la relation :

$$\sigma = \sigma_X / \omega$$

Cependant, on a souvent affaire à des ions multi-ionisés pour lesquels il est difficile de connaître ce rendement car il existe encore peu de données. Une description générale sur ce sujet important est faite par Bambynek *et al.* [71].

Plus rarement, sauf en ce qui concerne les couches externes, les mesures seront faites à partir de l'intensité des raies du spectre Auger en compétition avec la fluorescence X.

2.2.2.2 Ionisation coulombienne

Les principales méthodes de calcul sont : **PWBA** (*plane-wave Born approximation*) [72], **SCA** (*semiclassical approximation*) [73] et **BEA** (*classical binary encounter approximation*) [74] [75] [76]. Les deux dernières méthodes font essentiellement référence au paramètre d'impact pour décrire la collision. La première ne retient que le premier terme du développement de l'hamiltonien d'interaction dans le calcul de la probabilité de transition. L'interaction coulombienne est traitée comme une perturbation et le système est décrit par une onde plane.

D'une manière générale la section efficace d'ionisation est donnée sous la forme :

$$\sigma(E) \propto N \frac{Z_1^2}{B_2^2} G(v)$$

- avec N nombre d'électrons dans la couche considérée,
- B_2 énergie de liaison de l'électron arraché à l'atome cible,
- $G(v)$ fonction qui dépend du rapport des vitesses v_1/v_e , v_e étant la vitesse moyenne de l'électron cible sur son orbite.

La quantité $\sigma B_2^2 / Z_1^2$ devrait être une fonction universelle du rapport v_1/v_e . C'est ce qui apparaît figure 29 où cette quantité est portée en fonction de $E_1 m_e / m_1 B_2$, c'est-à-dire en fonction du rapport $(v_1/v_e)^2$. Les trois approches conduisent à des lois d'échelles similaires ; il faut noter le remarquable accord entre les calculs et les valeurs mesurées qui porte sur près de 6 ordres de grandeur de la section efficace.

Des désaccords assez sérieux ont été cependant notés, surtout pour les faibles valeurs de v_1/v_e dans le cas des projectiles très légers (H, particules α). Les sections efficaces mesurées sont plus faibles, parfois d'un facteur 10, que les prévisions théoriques. Dans ce cas particulier une meilleure approche est obtenue en prenant en compte la déflexion importante subie par le projectile dans le champ coulombien du noyau cible ; en moyenne la particule passe alors plus loin du centre de l'atome cible que si elle suivait une trajectoire rectiligne. De même, il a été suggéré que, pour les faibles vitesses, la charge positive du projectile a pour effet d'augmenter l'énergie de liaison des électrons cibles. Dans les deux hypothèses il doit s'ensuivre une diminution de la section efficace d'ionisation.

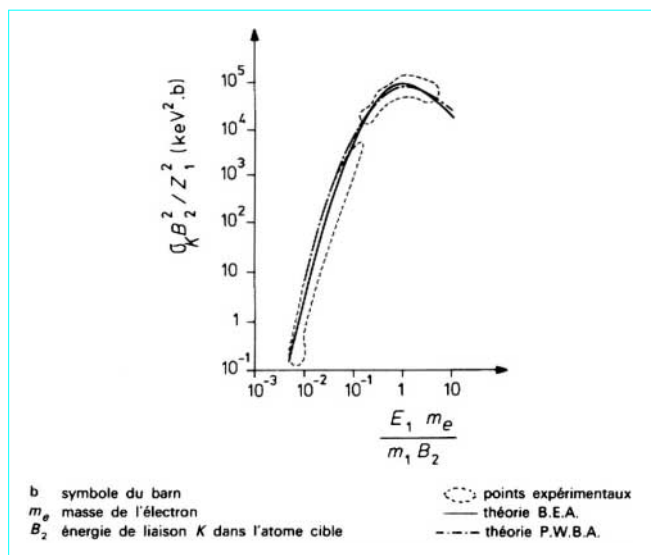


Figure 29 – Courbes universelles de section efficace d'ionisation K pour les particules lourdes

On peut donc dire que ces modèles décrivent correctement l'ionisation pour des projectiles nus et pour des vitesses moyennes ou grandes devant celle des électrons orbitaux. Il n'en est pas de même avec les ions lourds auxquels il reste généralement quelques électrons et qui ont des vitesses faibles.

2.2.2.3 Modèle des orbitales moléculaires

Deux observations ont suggéré la nécessité d'un autre modèle.

Par exemple, si l'on s'intéresse à l'ionisation en couche profonde du projectile (il s'agira d'ions lourds essentiellement), cette fois les modèles coulombiens prévoient une augmentation monotone de la section efficace avec la charge du noyau cible Z_2 . La figure 30, obtenue à partir de produits de fission projetés sur différentes cibles, montre de larges variations (pouvant atteindre un facteur 10) par rapport à ces prévisions. Ces variations périodiques apparaissent lorsque l'énergie de liaison de l'électron éjecté du projectile est proche de l'énergie de liaison d'un électron de l'atome cible (K, L ou M).

De même, à très faible vitesse (typiquement $v_1/v_e \approx 0,01$) et pour des ions lourds, les sections efficaces mesurées sont systématiquement plus élevées, de plusieurs ordres de grandeur, que les prévisions des modèles coulombiens (figure 31).

Ces phénomènes sont maintenant bien compris à partir du modèle des orbitales moléculaires (MO) (appelé aussi **promotion d'électron** ou **excitation de Pauli**) qui emprunte les idées de la théorie quantique des molécules diatomiques [77] [78]. À grande distance, les niveaux d'énergie des deux atomes ne sont pas modifiés. À très faible distance, l'ordre des niveaux des deux partenaires est gravement perturbé et un électron d'une couche interne promu vers un état libre peut laisser une lacune dans cette couche lorsque les deux atomes se séparent en fin de collision. Des diagrammes de corrélation (tel celui présenté figure 32 dans le cas de la collision Ar-Ar) entre les niveaux des atomes séparés (Ar) et de l'atome uni (Kr) présentent de nombreux croisements permettant de comprendre, de manière qualitative tout au moins, ces transferts d'ionisation entre noyau projectile et noyau cible. On comprend aussi que ce phénomène soit accru lors de collisions symétriques, ou peu dissymétriques, à cause du meilleur recouvrement des états.

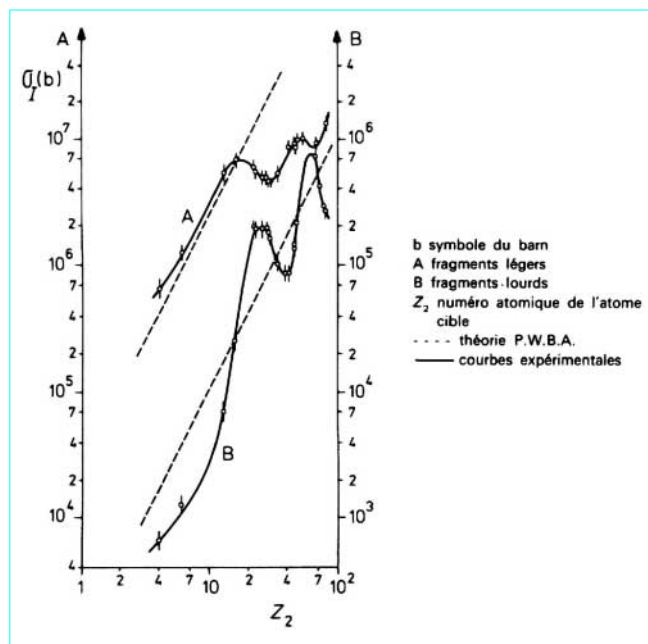


Figure 30 – Sections efficaces d'ionisation pour les produits de fission pour différentes cibles

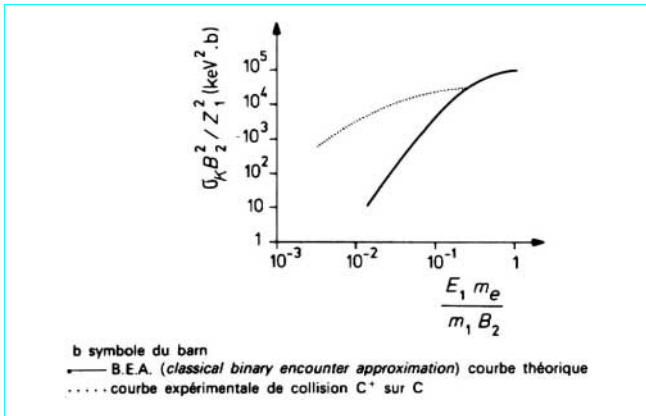


Figure 31 – Section efficace d’ionisation à basse énergie

Ce modèle permet aussi d’expliquer les bandes continues de raies X (et non plus des raies X caractéristiques) observées dans certaines collisions à faible énergie d’atomes lourds [79]. Si une lacune initiale dans une couche interne (créée par une première collision) a une vie moyenne assez courte, on peut observer au cours d’une deuxième collision des raies X dont l’énergie dépendra de la distance entre les deux atomes au moment de la désexcitation.

Enfin, en utilisant des ions très lourds que l’on sait maintenant accélérer (uranium par exemple), on peut, par ce mécanisme, espérer observer les rayons X de l’atome uni et avoir le spectre X d’atomes superlourds que l’on ne sait pas encore produire. En particulier, certains théoriciens prévoient que pour $Z \geq 169$ le niveau K plonge dans les états d’énergie négative. Si une ionisation est produite en couche K, elle devrait être comblée par un électron du continuum négatif avec émission d’un électron positif. L’observation de cet électron positif fait d’ailleurs l’objet de recherches intenses [80].

2.2.2.4 Spectroscopie des atomes multi-ionisés

2.2.2.4.1 Probabilité de multi-ionisation

L’étude du spectre X à haute résolution d’atomes multi-ionisés est d’une grande richesse. Un des premiers enseignements est la probabilité très importante de création de multi-ionisations.

Avec des projectiles lourds, une lacune en couche interne (K par exemple) sera le plus souvent accompagnée de nombreuses lacunes en couches L, M, etc. Le spectre X observé provient d’un état initial avec des lacunes du type $K^{-1}L^{-n}M^{-n'}$. Ces multi-ionisations ont pour effet de modifier l’écrantage du noyau et les raies X correspondantes sont déplacées vers les hautes énergies (raies satellites ou hyper-satellites pour des états initiaux $K^{-2}L^{-n}M^{-n'}$). La largeur naturelle des raies X et le faible décalage en énergie apporté par des lacunes additionnelles en couche M font que les structures du type $K^{-1}L^{-n}$ ne sont pas observables. Un spectre typique est présenté figure 33. La surface des raies satellites permet d’estimer la section efficace de multi-ionisation. En fait, cela suppose la connaissance du rendement de fluorescence d’états multi-ionisés, ce qui est encore un problème délicat.

Du point de vue théorique les modèles faisant intervenir le paramètre d’impact sont les plus utilisés (BEA ou SCA). La section efficace peut être exprimée comme l’intégrale, sur tous les paramètres d’impact, de la probabilité $\mathcal{P}_j(b)$ de création d’une ionisation, dans la couche j contenant N_j électrons :

$$\sigma_j = N_j \int_0^\infty 2\pi b \mathcal{P}_j(b) db$$

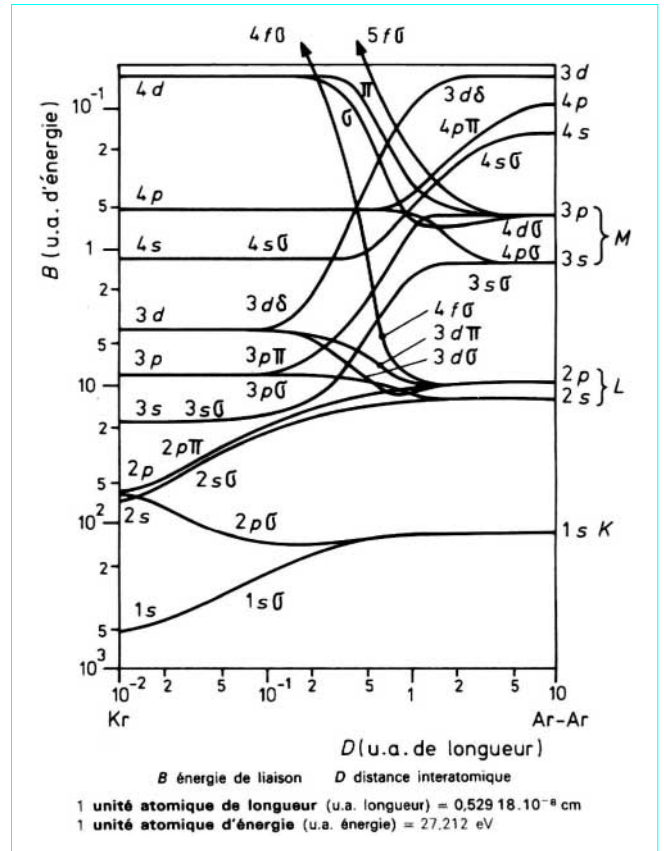


Figure 32 – Diagramme des orbitales moléculaires pour le système Ar-Ar

En supposant les événements indépendants, la section efficace d’ionisation simultanée d’un électron K et de n électrons L sera donnée par :

$$\sigma_{K,nL} = 2 \int_0^\infty 2\pi b \mathcal{P}_K(b) \mathcal{P}_{nL}(b) db$$

dans laquelle, selon un modèle statistique on a :

$$\mathcal{P}_{nL}(b) = C_n^{(8)} [\mathcal{P}_L(b)]^n [1 - \mathcal{P}_L(b)]^{8-n}$$

avec $C_n^{(8)}$ coefficient binomial, $\mathcal{P}_L(b)$ probabilité d’ionisation d’un électron L (les électrons sont supposés tous équivalents) pour un paramètre d’impact b.

Des expériences ont permis d’évaluer la probabilité d’ionisation en fonction du paramètre d’impact, en mesurant le taux de production de rayons X en coïncidence avec l’ion défléchi d’un certain angle. L’allure de ces courbes est présentée figure 34 dans le cas de protons de 800 keV sur une cible de calcium [81]. Ces courbes nous montrent que, d’une part, les extensions de \mathcal{P}_K et \mathcal{P}_L sont respectivement de l’ordre de R_K et R_L , rayons des orbites de Bohr correspondants et que, d’autre part, \mathcal{P}_L varie peu dans la région où \mathcal{P}_K n’est pas nulle. Par suite :

$$\sigma_{K,nL} \propto 4\pi \mathcal{P}_{nL}(0) \int_0^\infty b \mathcal{P}_K(b) db = 4\pi \mathcal{P}_{nL}(0) \sigma_K$$

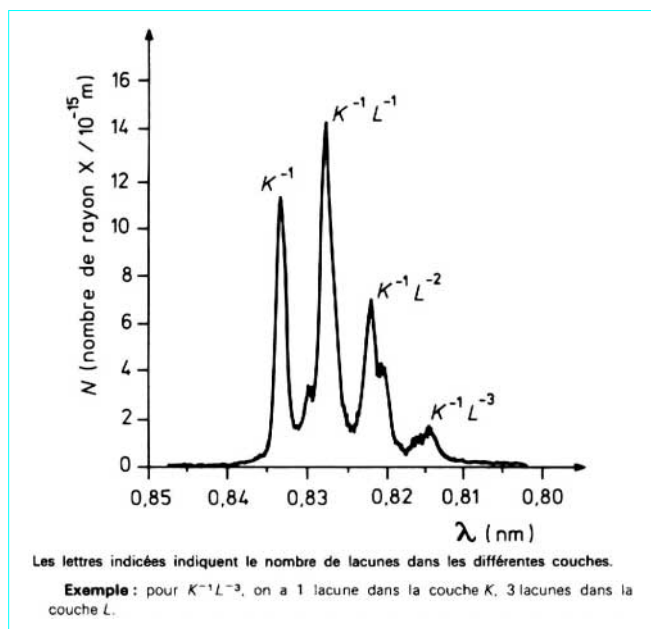


Figure 33 – Spectre de satellites de l'aluminium [81]

2.2.2.4.2 Spectroscopie des ions à plusieurs lacunes internes

Dans un premier temps le bombardement d'une cible n'a été utilisé que pour créer des atomes multi-ionisés. De toutes les espèces produites dans la cible, celles contenant deux lacunes en couche K (associées à un nombre minimal de lacunes externes malheureusement inévitables) ont été particulièrement étudiées. C'était, en effet, le moyen le plus efficace de mieux connaître les systèmes à deux électrons, les deux électrons manquants jouant le rôle, du point de vue spectroscopique, des deux électrons des espèces héliumoides que l'on ne savait pas produire au-delà de l'oxygène. La comparaison avec les calculs théoriques extrêmement précis disponibles est très importante puisque l'on peut ainsi tester la validité de l'électrodynamique quantique dans des cas très relativistes.

La désexcitation radiative d'états doublement ionisés dans la couche K a lieu essentiellement par des transitions hypersatellites (états lacunaires $K^{-2} \rightarrow K^{-1}L^{-1}$) suivies d'une transition satellite (états lacunaires $K^{-1}L^{-1} \rightarrow L^{-2}$). Le schéma de désexcitation de ces états est donné figure 35. Seules deux transitions ont été observées :

$$K_{\alpha_1}^h ({}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1) \quad \text{et} \quad K_{\alpha_2}^h ({}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1)$$

Pour les éléments légers, la transition $K_{\alpha_2}^h$, qui est une raie d'inter-combinaison, est interdite en pur couplage LS et n'apparaît pas ou très peu (alors que c'est la transition la plus intense dans le cas des atomes mono-ionisés K). L'intensité relative de ces deux raies [82], leur largeur [83] et leur énergie ont permis d'étendre considérablement les connaissances sur les espèces héliumoides.

Au cours de la désexcitation le deuxième électron peut être actif. La production d'espèces doublement ionisées K a aussi permis une meilleure investigation de l'effet Auger radiatif (pendant la transition K_{α} un autre électron est éjecté vers un niveau libre ou dans le continuum) [84]. Ces états peuvent également se désexciter par des transitions à deux électrons-un photon récemment découvertes dans le domaine X (états lacunaires $K^{-2} \rightarrow L^{-2}$) [85].

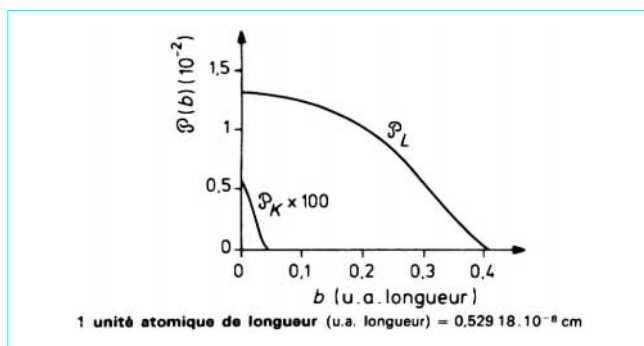
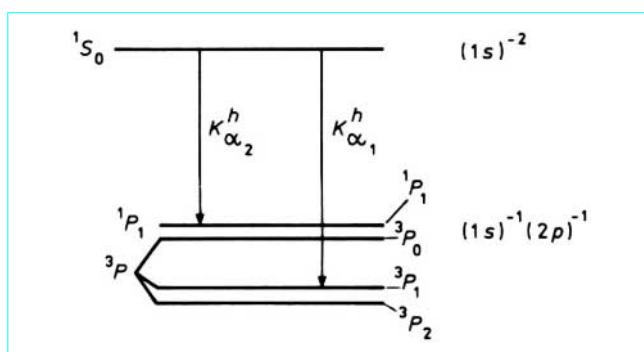


Figure 34 – Probabilité d'ionisation en couches K et L en fonction du paramètre d'impact


 Figure 35 – Schéma de désexcitation des états K^{-2}

2.2.2.4.3 Spectroscopie des atomes à un ou deux électrons

Les moyens actuels et nos connaissances sur l'interaction des ions dans la matière permettent de bien contrôler la production d'ions lourds à peu d'électrons. On peut donc envisager la spectroscopie d'ions hydrogénoïdes et héliumoides pour des numéros atomiques élevés.

La technique consiste à éplucher l'ion convenablement accéléré par des écrans d'épaisseur et de numéro atomique correctement choisis ; c'est l'opération d'épluchage (*stripping*). Suit alors un tri des espèces produites par un aimant qui sélectionne un rapport donné *charge/masse*. Les inconvénients de cette méthode sont, d'une part, la lourdeur des machines à mettre en œuvre et, d'autre part, le fait que les ions obtenus ont nécessairement des vitesses élevées conduisant à des déplacements Doppler importants dans le spectre des rayons X observés. De plus, si l'ouverture angulaire des spectromètres utilisés est grande, on observe un élargissement Doppler des raies qui interdit toute étude de structure fine de ces raies. Cependant, la grande vitesse de ces ions est largement mise à profit pour l'étude des durées de vie des espèces produites par des méthodes de temps de vol, relativement faciles à mettre en œuvre [86] [87].

L'étude à haute résolution du spectre X des atomes lourds à un seul électron est d'une importance particulière. Du point de vue théorique, il s'agit d'un problème à deux corps maîtrisé d'une manière remarquable pour l'hydrogène. En effet, dans ce cas, la précision extrême des méthodes spectroscopiques, du domaine visible ou ultraviolet, ne parvient pas à mettre en défaut les plus récents calculs théoriques. Avec les noyaux lourds, les effets magnétiques, qui sont des effets relativistes, prennent une importance de plus en plus

grande et peuvent en principe être mesurés. Par exemple, la correction due au *Lamb shift* de l'état $1s$ n'est que de $3 \cdot 10^{-4}$ % en énergie pour l'hydrogène, mais atteint 4 eV dans le cas du fer hydrogénoïde. Jusqu'en 1981, on ne possédait que la mesure du *Lamb shift* de l'hydrogène ; depuis, il a été mesuré pour l'argon, le chlore et le fer hydrogénoïde, et l'accord entre les prévisions théoriques et les mesures expérimentales est excellent [88] [89].

La spectroscopie des atomes lourds à deux électrons est tout aussi fondamentale, car ce système peut être considéré comme l'exemple le plus simple du problème à trois corps. Il semble parfaitement maîtrisé pour l'hélium, mais il est nécessaire de l'étudier dans le cas plus contraignant d'atomes héliumoides lourds.

On trouvera une revue très complète, tant théorique qu'expérimentale, de ces problèmes dans l'article de Briand [90].

2.2.2.4.4 Capture d'électrons

Il était généralement admis que lorsque la vitesse d'un ion était supérieure à celle des électrons orbitaux du matériau cible, celui-ci avait tendance à perdre des électrons. Le phénomène de capture au contraire deviendrait prépondérant au-dessous de cette limite.

Les spectres X à haute résolution d'ions lourds très épluchés ont apporté des informations très importantes dans ce domaine encore mal connu, en particulier en ce qui concerne la capture lors de collisions très dissymétriques et à haute vitesse. Les techniques et les intensités de faisceau actuelles permettent même d'envisager des expériences, offrant la possibilité d'identifier la couche dans laquelle l'électron a été capté dans la cible, ainsi que la couche d'arrivée dans l'atome projectile.

À titre d'exemple, nous présentons le spectre du fer hydrogénoïde obtenu par bombardement d'une cible gazeuse d'azote par des ions fer nus. La série complète des raies Lyman du fer ($np \rightarrow 1s$) apparaît distinctement, convergeant vers la limite de série (figure 36).

Des progrès considérables ont été faits dans ce domaine [92].

2.2.3 Applications à l'analyse par fluorescence X

Avec des ions légers (protons ou particules α) et de faible énergie (donc obtenus à partir de machines relativement simples), la production simultanée d'ionisations K et L est peu probable. Le spectre X, observé avec des détecteurs Si-Li, permet de caractériser les éléments constituant la cible. C'est donc une méthode d'analyse, qui a reçu le nom de **PIXE** (*Particule Induced X ray Emission*).

L'avantage, par rapport aux faisceaux d'électrons comme agent exciteur, réside dans la sensible diminution du fond, causé par le rayonnement de freinage, qui est négligeable avec des particules lourdes. La sensibilité est donc meilleure mais au détriment de machines plus lourdes.

Il a aussi été réalisé des microsondes, avec un faisceau de quelques micromètres de diamètre seulement, permettant une analyse en balayage. L'avantage de ces machines par rapport aux microsondes à électrons se trouve dans la multiplicité des types d'analyse qui peuvent être effectués : fluorescence X classique, rétrodiffusion, réactions nucléaires.

Enfin, signalons que le mécanisme d'ionisation par promotion d'électrons a été utilisé dans des expériences très précises d'analyse.

Des détails complémentaires seront trouvés dans les articles *Analyse par rayons X induits par particules chargées (PIXE)* [P 2 558] et *Analyse par observation directe de réactions nucléaires. Rétrodiffusion de particules chargées* [P 2 561] dans le traité *Analyse et Caractérisation*.

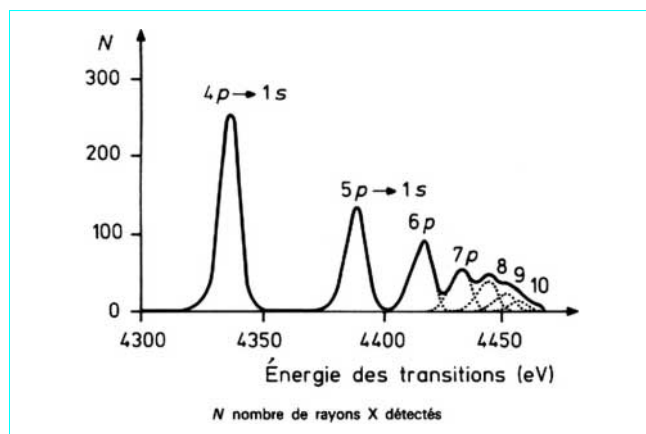


Figure 36 - Série des raies Lyman du fer hydrogénoïde [91]

2.3 Interaction des particules lourdes chargées avec la matière condensée

2.3.1 Généralités

Un aspect important de l'interaction des particules lourdes énergétiques avec les solides est la création de défauts. La nature de ces défauts dépend beaucoup de la structure électronique du matériau et de sa structure géométrique (amorphe, cristalline).

Ainsi, les pertes d'énergie inélastiques sur des électrons peuvent rapidement dégrader les propriétés des isolants ou des semi-conducteurs, alors que, dans le cas des métaux, cette énergie est principalement dissipée sous forme de chaleur sans créer de défauts structurels majeurs. Pour ces matériaux, ce sont surtout les transferts directs élastiques sur les noyaux qui sont responsables des défauts.

Si une énergie suffisante est communiquée au cours de la collision, l'atome cible peut être éjecté de son site régulier (créant une lacune) vers une position interstitielle ; il y a création d'un **défaut de Frenkel**. La quantité de **paires de Frenkel** créées est une mesure du dommage subi par le matériau. Ces défauts peuvent entraîner des modifications mécaniques du matériau, responsables des phénomènes d'usure ou de fatigue très importants pour les structures soumises à de fortes doses de rayonnement (cas des réacteurs nucléaires en particulier). Le lecteur pourra se reporter utilement aux traités *Génie Nucléaire et Matériaux métalliques*.

Dans certains cas l'atome éjecté, au cours du choc primaire, peut déplacer d'autres atomes de leur site qui, à leur tour, peuvent perpétuer le phénomène. Il apparaît une **cascade de déplacements**. De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème. Il semble que sa complexité soit grande et les données expérimentales réellement exploitables encore trop peu nombreuses pour qu'une description théorique satisfaisante puisse être faite.

Ces défauts irréversibles, non seulement responsables de modifications des propriétés physiques, peuvent aussi modifier localement la composition chimique (chimie des atomes chauds).

Enfin certains des effets observés font intervenir exclusivement la structure géométrique du matériau (**channeling, blocking**) et d'autres beaucoup moins (**sputtering**).

C. Lehmann [93] a particulièrement étudié ces phénomènes.

2.3.2 Sputtering

On appelle **sputtering** le phénomène d'éjection d'atomes (ou de molécules), chargés ou neutres, de la surface d'un solide sous l'action de particules lourdes (chargées ou neutres).

Ce phénomène se conçoit bien à partir de la notion de cascade de déplacements (§ 2.3.1). Si cette cascade se développe près de la surface, elle peut conduire à l'éjection d'atomes du milieu cible.

On a longtemps pensé qu'il s'agissait d'une évaporation due à des points chauds créés par le passage de la particule primaire. De nombreux faits expérimentaux montrent maintenant qu'il est plus juste d'attribuer ce phénomène à des transferts de moment angulaire résultant de collisions. Il n'en est cependant pas toujours ainsi, dans les plasmas lasers par exemple.

Deux grands intervenants essentiellement dans l'étude du **sputtering**.

■ **Rendement de sputtering** : c'est le nombre d'atomes éjectés par atome incident. Il est fonction du numéro atomique et de l'énergie de l'ion incident et semble lié au pouvoir d'arrêt du matériau, mais aussi à l'angle d'incidence du projectile sur la surface.

■ **Efficacité de sputtering** : c'est le rapport de l'énergie cinétique des particules éjectées à l'énergie de la particule incidente.

L'interprétation des résultats expérimentaux est souvent très délicate car, s'agissant de phénomènes de surface, ils sont très sensibles à l'état de surface. C'est néanmoins un phénomène important, très étudié à cause de ses implications dans le traitement des surfaces (polissage, revêtement, soudure, etc.). C'est aussi devenu une méthode d'analyse en grand développement, utilisée en particulier pour la détermination de la masse et de la structure des grosses molécules. Cette spectroscopie est connue sous le nom de **PDMS** (*Plasma desorption mass spectrometry* [94]).

2.3.3 Interaction avec les milieux organisés

2.3.3.1 Channeling

La représentation d'une structure cristalline montre que, dans certaines directions d'observation, des *canaux* de pénétration existent. On conçoit qu'une particule cheminant exactement dans la direction de l'un de ces canaux subisse peu d'interactions avec les atomes des parois, c'est-à-dire qu'elle aura une perte d'énergie spécifique plus faible que dans une direction quelconque, et donc un parcours plus grand.

Cet effet, prévu de longue date, a été effectivement observé. À cause de la répulsion entre la particule et les noyaux du cristal, des particules, qui n'arrivent pas exactement dans l'axe de la rangée, sont aussi concernées, ce qui empêche la section efficace de ce phénomène d'être nulle (figure 37). La distance minimale b_m et l'angle d'attaque maximal θ_M que peut supporter une particule pour être ainsi canalisée dépendent principalement de l'énergie du projectile. Par suite, la probabilité de nombreux phénomènes, qui ont lieu à faible paramètre d'impact (diffusion Rutherford, réactions nucléaires, production de rayons X par ionisation en couche interne, production de défauts), est considérablement réduite pour ces particules.

Le **channeling** a reçu plusieurs applications, particulièrement pour l'étude des défauts dans les solides et dans les expériences d'analyse par rétrodiffusion.

De nombreux articles de revues [95] [96] [97] [98] ont été écrits sur ce sujet.

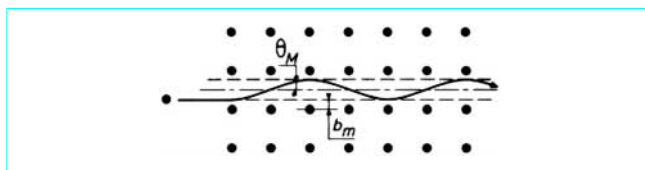


Figure 37 – Schématisation du **channeling** dans un réseau plan

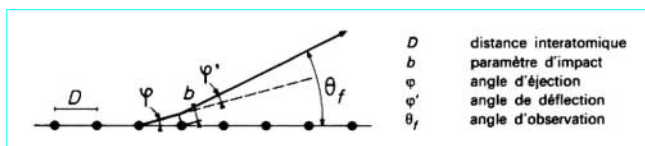


Figure 38 – Schématisation du **blocking** d'un noyau éjecté d'une rangée d'atomes

2.3.3.2 Blocking

C'est un phénomène pratiquement opposé au **channeling** mais qui repose sur les mêmes principes (figure 38). Alors que le **channeling** concerne les particules d'un faisceau extérieur arrivant dans une direction favorable, le **blocking** concerne une particule émise de l'intérieur même du cristal. C'est le cas d'un atome radioactif qui occuperait un site du réseau.

Pour être observées depuis l'extérieur dans une direction du réseau, ces particules doivent être émises avec un paramètre d'impact si faible par rapport aux autres voisins qu'elles subissent une forte déviation Rutherford. L'observation dans les directions de faible indice cristallographique est donc défavorisée, c'est-à-dire bloquée.

Cet effet a reçu une application particulièrement spectaculaire en physique nucléaire pour la mesure de la durée de vie de noyaux composés, dans le domaine de 10^{-16} à 10^{-19} secondes.

3. Interaction des électrons avec la matière

Du point de vue des phénomènes macroscopiques primaires, l'interaction des électrons avec la matière offre de nombreuses similitudes avec celle des autres particules chargées. La différence provient essentiellement de l'impossibilité de discerner l'électron incident de l'électron cible après le choc, mais aussi de ce que les électrons doivent, bien souvent, être considérés comme relativistes.

Du point de vue théorique, l'analogie se fait plutôt avec le photon, et le même formalisme sera utilisé dans de nombreux cas, surtout à haute énergie. Cette analogie ne se retrouve pas seulement dans les calculs théoriques, mais bien dans la pratique où électrons et photons apportent souvent des informations analogues ou complémentaires. Le choix électron ou photon dans l'étude d'un phénomène est peut-être une affaire de convenance. Il est certain que les faisceaux d'électrons que l'on sait maintenant réaliser (monochromaticité, intensité, focalisation), la disponibilité de ces machines, ainsi que la qualité des moyens d'analyse sont des facteurs très importants en faveur de la spectroscopie d'électron. Cependant, le développement du rayonnement synchrotron fait que l'utilisation des électrons devient moins universelle, et plusieurs domaines de recherche bénéficient de cette nouvelle source de lumière.

3.1 Passage des électrons dans la matière

Trois processus sont principalement responsables de la perte d'énergie des électrons traversant la matière :

- la **diffusion inélastique sur les électrons** du cortège, qui conduit à des ionisations ou à des excitations de l'atome cible ;
- la **diffusion élastique nucléaire**, qui est un phénomène beaucoup plus probable que dans le cas des particules lourdes ;
- la **diffusion inélastique nucléaire** avec émission de rayonnement de freinage (bremsstrahlung).

3.1.1 Pouvoir d'arrêt d'un matériau pour des électrons

La probabilité pour qu'un électron cède une énergie Q à un autre électron ne peut être obtenue directement à partir de l'expression (33) établie dans le cas des particules lourdes. Les deux électrons n'étant pas discernables après le choc, on ne peut donc distinguer le cas où l'électron incident aurait cédé l'énergie Q pour se retrouver avec l'énergie $E - Q$, du cas inverse. D'autre part, l'énergie maximale cédée au cours d'un seul choc ne peut pas dépasser $E/2$ pour des particules identiques, toujours à cause de l'impossibilité de les distinguer après le choc. Nous écrivons donc :

$$\left(\frac{d\sigma}{dQ}\right)_{\text{électron}} = \frac{e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m_0 v_1^2} \left[\frac{1}{Q^2} + \frac{1}{(E-Q)^2} \right]$$

avec $Q \leq \frac{E}{2}$.

À partir de ces considérations, on obtient une expression du pouvoir d'arrêt d'un matériau, valable pour des électrons relativistes [99] :

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{N_V Z_2}{8\pi\epsilon_0^2 m_0 v_1^2} \left[\ln \frac{2m_0 c^2}{I} + \ln(\gamma - 1) + \frac{1}{2} \ln(\gamma + 1) - \left(3 + \frac{2}{\gamma} - \frac{1}{\gamma^2}\right) \ln \sqrt{2} + \frac{1}{16} - \frac{1}{8\gamma} + \frac{9}{16\gamma^2} \right]$$

avec $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ et $\beta = v_1/c$,

I potentiel moyen d'ionisation,

N_V nombre d'atomes par unité de volume.

3.1.2 Diffusion élastique des électrons par les atomes

Ce phénomène est beaucoup plus probable et beaucoup plus complexe que dans le cas des particules lourdes.

La section efficace de diffusion élastique (diffusion Rutherford) d'un électron sur un autre électron est modifiée par rapport à l'expression classique (31). Dans le cas non relativiste elle a été établie **pour deux particules identiques** (*) pour la première fois par Mott [100] [101] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Mott}}^* = \left(\frac{r_0 Z_2}{2\beta}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin^4 \frac{\bar{\theta}}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\bar{\theta}}{2}} - \frac{\cos \left[\frac{Z_2 e^2}{\hbar v_1} \ln \left(\tan^2 \frac{\bar{\theta}}{2} \right) \right]}{\sin^2 \frac{\bar{\theta}}{2} \cos \frac{\bar{\theta}}{2}} \right)$$

avec $\bar{\theta}$ angle de diffusion dans le centre de masse.

Le premier terme n'est autre que la section efficace de diffusion Rutherford. Le deuxième terme tient compte de l'impossibilité de discerner les deux électrons après le choc et du fait qu'ils partent dans deux directions en formant un angle de 90° . Le dernier terme qui dépend de \hbar est un terme d'interférence quantique.

Le cas relativiste a été traité par Möller [102].

Si nous abordons la collision avec un atome, une autre difficulté survient. Même pour de grands paramètres d'impact, on observe des diffusions importantes. La charge nucléaire est alors partiellement *écrantée* par les électrons du cortège du noyau cible, si bien que la section efficace de diffusion élastique, établie dans le cas des particules lourdes, ne peut plus être utilisée ici. Une description non relativiste prenant en compte cet *écrantage* a été donnée par Molière [103].

Dans le cas relativiste, mais en négligeant l'*écrantage*, ce qui est justifié en dehors des faibles angles de diffusion qui correspondent aux grands paramètres d'impact, Mott [101] a étudié la diffusion des électrons par les atomes. La section efficace du processus est exprimée par rapport à la section efficace de diffusion Rutherford sous forme d'un développement en puissance de αZ (α : constante de structure fine) par McKinley [104] :

$$(d\sigma)_{\text{Mott}} = (d\sigma)_R \left[1 - \beta^2 \sin^2 \frac{\bar{\theta}}{2} + \pi \alpha \beta Z_2 \left(1 - \sin \frac{\bar{\theta}}{2} \right) \sin \frac{\bar{\theta}}{2} \right]$$

Cette relation ne doit pas être confondue avec l'expression précédente qui concerne des particules identiques.

Lorsque l'épaisseur traversée augmente (au-delà du **libre parcours moyen de diffusion** $1/\sigma N_V$), apparaît la possibilité de plusieurs diffusions successives. Cette **région de pluridiffusion** (*plural scattering*) est mal connue.

Pour des épaisseurs plus grandes encore, on arrive dans le domaine des **diffusions multiples** (typiquement une vingtaine de collisions successives). On peut alors utiliser un calcul statistique de la distribution angulaire des électrons diffusés suivant, approximativement, une loi gaussienne. La probabilité pour qu'un électron sorte de l'écran dans une direction comprise entre θ et $\theta + d\theta$ est alors donnée par :

$$\mathcal{P}(\theta) d\theta = \frac{2\theta}{\langle \theta^2 \rangle} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\langle \theta^2 \rangle}\right) d\theta$$

avec $\langle \theta^2 \rangle$ angle quadratique moyen de diffusion qui peut, le plus souvent, être estimé correctement à partir de l'expression de la section efficace de diffusion donnée par Mott.

Enfin, pour des cibles très épaisses, on atteint le stade de **diffusion complète**. Bethe [105] en a donné une expression analytique.

La fréquence des collisions conduisant à des diffusions importantes fait que la rétrodiffusion des électrons est loin d'être négligeable.

L'électron, étant insensible aux forces nucléaires (il subit l'interaction faible), est une sonde remarquable dans l'étude de la structure nucléaire. Pour des électrons de grande énergie, le noyau ne peut plus être considéré comme ponctuel et il y aura interférence destructive des ondes réfléchies en différents points du volume nucléaire. Il apparaît alors dans l'expression de la section efficace de diffusion nucléaire un **facteur de forme nucléaire** et les expériences de diffusion à haute énergie permettent de mesurer la distribution des charges dans le noyau. Avec des projectiles plus énergétiques on a pu aussi déterminer la distribution des mésons dans le nucléon.

3.1.3 Perte d'énergie par bremsstrahlung

Avec les électrons de haute énergie nous observons un phénomène nouveau, la perte d'énergie par rayonnement de freinage (**bremsstrahlung**). Une particule chargée et accélérée perd une partie de son énergie sous forme de rayonnement électromagnétique et cela apparaît particulièrement lorsqu'un électron est accéléré dans le champ coulombien du noyau.

Le spectre de ce rayonnement est continu en longueur d'onde et s'étend de l'infini à une valeur minimale correspondant à l'énergie de la particule. À partir du formalisme que nous avons développé

concernant l'interaction des photons avec la matière, Heitler [12] a obtenu une estimation du pouvoir d'arrêt d'un matériau selon ce processus :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{radiative}} = -N_V r_0^2 \alpha Z_2^2 (E + m_0 c^2) \left[4 \ln \frac{2(E + m_0 c^2)}{m_0 c^2} - \frac{4}{3} \right]$$

Le facteur r_0^2 masque le fait que ce pouvoir d'arrêt varie en $1/m_1^2$, ce qui explique qu'il soit parfaitement négligeable pour les particules lourdes chargées.

Cette perte d'énergie est fonction du carré du numéro atomique de l'élément cible alors que, pour la perte d'énergie par ionisation, la variation est linéaire en Z_2 (§ 3.1.1). De plus, pour des énergies assez grandes devant $m_0 c^2$, le pouvoir d'arrêt par bremsstrahlung augmente à peu près linéairement avec l'énergie de l'électron alors que, dans le cas de l'ionisation, il décroît rapidement pour ne remonter que logarithmiquement en région relativiste.

Dans la région relativiste on obtient approximativement pour le rapport des deux processus de ralentissement :

$$\frac{(dE/dx)_{\text{radiative}}}{(dE/dx)_{\text{collision}}} = \frac{(E + m_0 c^2) Z_2}{1600 m_0 c^2}$$

c'est-à-dire que les deux effets sont d'importance identique pour une **énergie critique** de :

$$E_{\text{cr}} \approx \frac{1600 m_0 c^2}{Z_2}$$

L'importance relative de ces deux phénomènes apparaît clairement figure 39.

Ce phénomène de bremsstrahlung est très important. Il est responsable du spectre continu des rayons X des tubes à rayons X. C'est aussi une limitation sévère en sensibilité pour toutes les méthodes d'analyse par fluorescence X utilisant soit des tubes à rayons X, soit des faisceaux d'électrons comme rayonnement excitateur. C'est enfin un phénomène général qui concerne tout électron accéléré. C'est le cas dans les accélérateurs d'électrons où cet effet néfaste est maintenant largement utilisé comme source de rayonnement électromagnétique (rayonnement synchrotron).

3.1.4 Effet Cerenkov

Lorsque la vitesse d'une particule dans un milieu est supérieure à la vitesse de phase de la lumière dans ce milieu, c'est-à-dire si :

$$v_1 > \frac{c}{n}$$

avec n indice de réfraction,

on peut observer l'émission de rayonnement électromagnétique. C'est l'effet Cerenkov [106] dont l'explication théorique est due à Franck et Tamm [107]. Cet effet qui est dû à la polarisation du milieu traversé ne doit pas être confondu avec le bremsstrahlung décrit au paragraphe 3.1.3.

La lumière Cerenkov est émise dans un cône de demi-angle de sommet θ , axé selon la trajectoire de la particule et donné par :

$$\cos \theta = c/nv_1$$

C'est une méthode de détection et de mesure de la vitesse très utilisée en physique des particules puisque cet effet, découvert avec des électrons, s'applique en fait à toute particule chargée de vitesse suffisante.

La perte d'énergie selon ce processus est tout à fait négligeable (de l'ordre du keV/cm), mais correspond à l'émission d'un nombre suffisant de photons dans le domaine visible pour assurer une

détection efficace. Ce nombre de photons émis dans la bande de fréquence $\Delta\nu$ est donné par :

$$N = \frac{2\pi\alpha Z_1^2}{c} \Delta\nu \sin^2\theta$$

avec N exprimé en photons/cm.

Cela correspond pour des particules de charge unité à près de $450 \sin^2\theta$ photons/cm, émis dans le domaine du visible.

3.1.5 Parcours des électrons dans la matière

À cause des grands transferts d'impulsion possibles au cours des diverses collisions, la trajectoire d'un électron est très sinuose et il est difficile de parler de parcours. On définit un **parcours moyen** $\langle R \rangle$ comme l'épaisseur d'un matériau qui réduit l'intensité d'un faisceau d'électrons monoénergétiques de moitié. Ce parcours moyen est près de deux fois plus court que le trajet réellement effectué dans le milieu.

À l'heure actuelle on ne dispose pas d'expression analytique permettant de calculer le parcours des électrons, mais de formules empiriques [108] :

$$\langle R \rangle = 0,412 E^n$$

avec $n = 1,265 - 0,0954 \ln E$ pour $0,01 < E < 3$ MeV,

$$\langle R \rangle = 0,530 E - 0,106$$

pour $2,5 < E < 20$ MeV.

$\langle R \rangle$ s'exprime en g/cm².

Ces expressions sont valables en toute rigueur pour l'aluminium, mais peuvent fournir des ordres de grandeur pour les autres matériaux.

On dispose aussi de tables numériques de ces parcours pour divers matériaux [109].

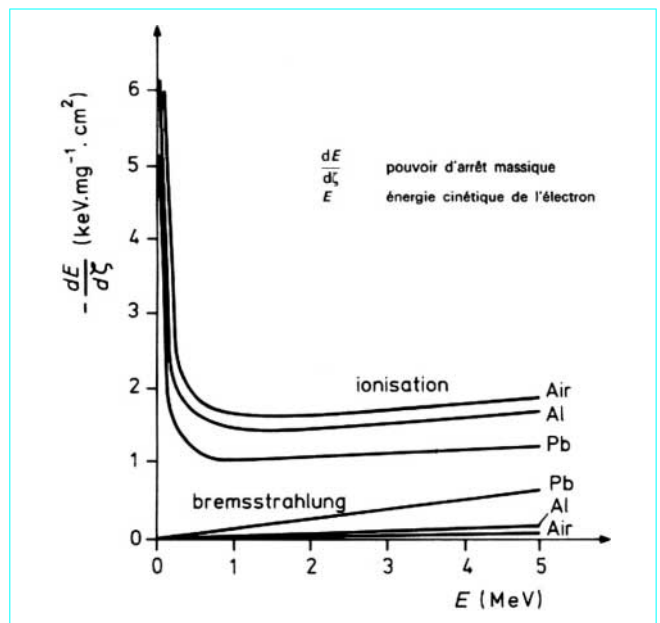


Figure 39 – Pouvoir d'arrêt massique des électrons en fonction de leur énergie

Pour le cas particulier des électrons de radioactivité β , la convolution avec la distribution énergétique du spectre β conduit expérimentalement à une loi d'atténuation exponentielle de l'intensité du faisceau incident :

$$[I(x)]_{\text{spectre } \beta} \approx I_0 \exp -\mu_\ell x$$

avec μ_ℓ coefficient d'atténuation linéique qui dépend du matériau ralentisseur et de l'énergie maximale du spectre β ,
 x profondeur.

3.2 Interaction des électrons avec les atomes et les molécules

3.2.1 Formalisme semi-classique

Reprenons l'exemple d'une particule (E_1, m_1, v_1, Z_1) s'approchant d'un électron avec un paramètre d'impact b (figure 21).

Considérons le champ électrique E ressenti par l'électron lors du passage de la particule 1 et plus particulièrement sa composante perpendiculaire à la direction de la particule 1. Si nous prenons l'origine des temps lorsque la particule 1 est à la distance minimale de l'électron, il vient :

$$E_\perp = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e b}{(v_1^2 t^2 + b^2)^{3/2}}$$

De ce point de vue, l'effet de la collision est identique à ce que ressentirait l'atome, ou la molécule, s'il était soumis à un faisceau de **photons virtuels** dont le spectre serait obtenu en prenant les composantes de Fourier de E_\perp :

$$E_{\omega\perp} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E_\perp(t) \exp(i\omega t) dt$$

d'où
$$E_{\omega\perp} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e}{\pi b v_1} \left[\frac{\omega b}{v_1} J\left(\frac{\omega b}{v_1}\right) \right]$$

avec J fonction de Bessel modifiée de second type telle que $J(x) \rightarrow 1/x$ si $x \rightarrow 0$,

donc
$$E_{\omega\perp} \rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e}{\pi b v_1} \text{ pour } \omega \ll \frac{v_1}{b}$$

On en déduit l'énergie par unité de pulsation, pour $\omega < \frac{v_1}{b}$:

$$U_\omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_1^2 e^2}{\pi v_1} \ln\left(\frac{v_1}{\omega b_{\min}}\right)$$

et le nombre de photons de pulsation ω , en négligeant la variation de v_1 pendant l'interaction :

$$N_\omega = \frac{U_\omega}{\hbar\omega} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_1^2 e^2}{\pi \hbar \omega v_1} \ln\left(\frac{v_1}{\omega b_{\min}}\right) \approx \frac{Cte}{\hbar\omega}$$

L'intensité des photons virtuels ($\propto N_\omega \omega$) est pratiquement constante dans un très large domaine de fréquence.

Par suite, l'effet d'une particule chargée en mouvement est analogue à celui d'un spectre continu de photons dont la distribution spectrale serait donnée par l'expression précédente. Chacun de ces photons induira des transitions vers un état n d'énergie E_n proportionnellement à la force d'oscillateur f_n correspondant à cette transition.

Dans cette **approximation optique** le nombre d'états créés est en première approximation donné par :

$$N_n = Cte f_n/E_n$$

Remarques

— La masse de la particule 1 n'intervient pas. Ce modèle est donc valable pour des particules lourdes. Nous en parlons au sujet des électrons car ils constituent une sonde beaucoup plus utilisée que les protons.

— Il existe une très grande analogie entre les problèmes étudiés avec des électrons et ceux étudiés avec des photons. On peut donc utiliser l'un ou l'autre projectile pour sonder la matière.

Un traitement quantique de l'interaction avec la matière conduit à des conclusions similaires. Bethe [110], dans le cadre de l'approximation de Born, écrit la section efficace pour qu'une particule chargée excite un atome de l'état fondamental 0 à l'état n :

$$d\sigma_n \propto \frac{k_2}{v_1^2} |\langle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_n | V | \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) \psi_0 \rangle|^2 d\Omega$$

avec V potentiel d'interaction coulombienne entre la particule et tous les électrons de l'atome cible.

On en déduit :

$$d\sigma_n = \frac{4\pi a_0^2 Z_1^2}{E_1} R_y^2 \frac{f_n(K)}{E_n} d \ln(Ka)^2$$

avec a_0 rayon de Bohr,

R_y énergie de Rydberg ($R_y = 13,606$ eV),

E_1 énergie cinétique de la particule,

K variation de quantité de mouvement de la particule pendant la collision,

$f_n(K)$ force d'oscillateur généralisée (GOS) relative à cette transition.

Il s'agit aussi d'une analogie avec la photo-absorption et l'on montre que, à la limite des faibles transferts d'impulsion, la force d'oscillateur généralisée est égale à la force d'oscillateur optique (dipolaire) :

$$\lim_{K \rightarrow 0} f_n(K) = f_n$$

Par extrapolation, les expériences de diffusion d'électrons peuvent donc donner les forces d'oscillateur.

3.2.2 Principaux phénomènes pouvant être étudiés

3.2.2.1 Méthodes d'étude

Typiquement l'ensemble expérimental comprend une source d'électrons avec le système de monochromatisation et de transport du faisceau. Il permet de fixer une énergie incidente E_i . Le spectre d'électron est analysé avec un angle θ par rapport à la direction incidente. C'est une valeur moyenne, car la divergence angulaire du faisceau incident et l'acceptance angulaire de l'analyseur définissent un volume de collision effectif qui dépend d'ailleurs de θ . L'analyseur mesure une énergie E_A . Par suite de l'impossibilité de discerner les deux électrons et par convention, l'énergie mesurée E' est celle de l'électron primaire diffusé si :

$$E_A > \frac{E_i}{2}$$

La perte d'énergie (*energy loss*) est équivalente à l'énergie absorbée par l'atome ou la molécule cible pendant la collision :

$$\Delta E = E_i - E'$$

Le spectre de perte d'énergie est donc le pendant du spectre d'absorption obtenu avec des photons. Si $E_A < E_i/2$, il s'agit d'un électron secondaire éjecté au cours de la collision et dont l'énergie sera notée :

$$E'' = E_i - E' - B$$

avec B énergie de liaison que possédait l'électron.

C'est une méthode analogue à la spectroscopie des photoélectrons mais avec une complication importante puisque la détermination de B implique la mesure simultanée de E'' et E' . En effet, il faut mesurer en coïncidence l'énergie de l'électron primaire et celle de l'électron secondaire.

La plupart des expériences sont réalisées avec de très faibles angles de diffusion dans le but évident d'obtenir les forces d'oscillateur des transitions. Cependant, l'étude de la variation du spectre de perte d'énergie en fonction de l'angle de diffusion tend à se généraliser et a permis d'observer des phénomènes intéressants tels que des transitions optiquement interdites (par exemple, des transitions spin interdites peuvent être excitées par des électrons et observées avec de grands angles de diffusion).

Pour des énergies incidentes élevées (très supérieures à la perte d'énergie mesurée), la cible et le projectile peuvent être considérés comme distincts pendant toute l'interaction. Dans ces conditions, la section efficace correspondant à une perte d'énergie donnée varie peu avec l'énergie incidente.

Par contre, à faible énergie incidente, il peut y avoir formation temporaire d'un ion négatif (plus ou moins lié). Il s'agit alors de phénomènes résonnants, dont la section efficace dépend essentiellement de l'énergie incidente. La spectroscopie d'électron est particulièrement bien adaptée à l'étude de ces phénomènes puisque tous les électrons dans la bande passante du faisceau incident ont pratiquement la même probabilité d'interaction (approximation optique développée au paragraphe 3.2.1). Il n'en est pas de même dans les expériences de photo-absorption lorsque la bande passante du faisceau excitateur est supérieure à la largeur naturelle de l'état étudié, ce qui est souvent le cas.

3.2.2.2 Résultats obtenus par observation des électrons diffusés

Une grande similitude existe entre les effets observés par bombardement électronique et par photo-absorption. Nous nous contenterons donc de présenter ici certains des problèmes étudiés. Des revues très détaillées existent sur ce sujet [68] [111].

3.2.2.2.1 Spectres de perte d'énergie à énergie incidente fixe

Les spectres obtenus selon cette technique mettent en évidence des pics correspondant aux niveaux d'excitation électronique suivis par le continuum dès que le potentiel d'ionisation est franchi (figure 40). À haute résolution, on observe les niveaux de vibration et même parfois de rotation (figure 41). Un avantage de la spectroscopie d'électron apparaît donc ici par rapport à la photo-absorption. En effet, en photo-absorption, les spectres de rotation et les spectres de vibration, appartenant à des domaines de longueur d'onde très différents, ne peuvent pas être observés avec le même appareil. En revanche, la spectroscopie d'électron présente l'inconvénient de ne pouvoir étudier que les gaz ou les vapeurs.

D'une manière générale, l'intensité des différents termes d'une série de niveaux de vibrations appartenant à une même transition électronique suit bien les prévisions du principe de Franck Condon. Signalons aussi que de nombreuses séries de Rydberg ont pu être identifiées (dont certaines interdites dans le domaine optique), même pour des molécules relativement complexes.

Avec des électrons de haute énergie (près de 100 keV), le spectre de perte d'énergie permet, lui aussi, d'atteindre les profils Compton (distribution des moments des électrons atomiques), ce qui montre une nouvelle fois l'analogie entre photon et électron en ce qui concerne leur interaction avec la matière, mais aussi la complémentarité de ces diverses méthodes d'études d'un même phénomène. D'une manière générale, il semble que l'utilisation des électrons comme sonde ait comme principal avantage la valeur souvent très élevée des sections efficaces (parfois 10^4 fois supérieures à celles des photons pour ce qui concerne les phénomènes de diffusion) mais cela au prix d'une complexité et d'une précision expérimentale bien plus grandes [112].

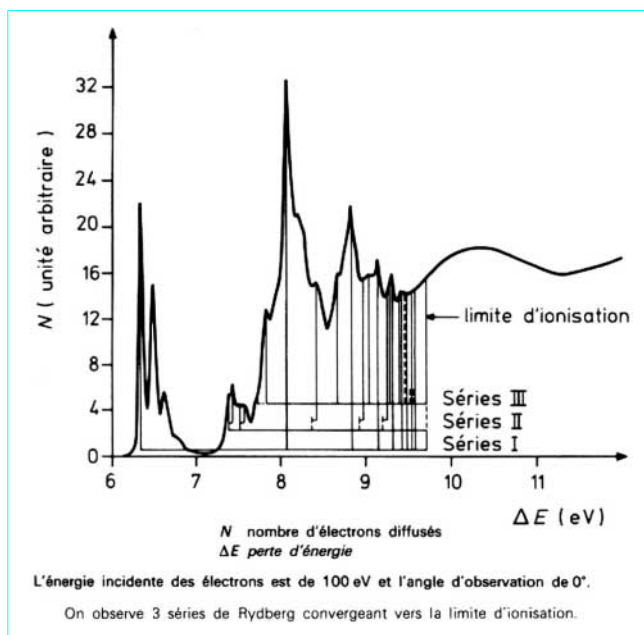


Figure 40 – Spectre de perte d'énergie dans l'acétone

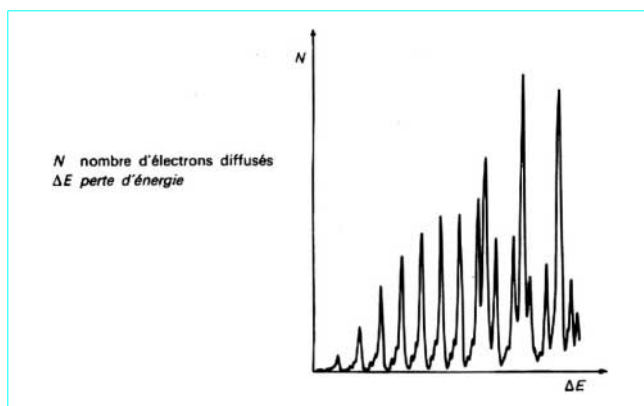


Figure 41 – Spectre de perte d'énergie à haute résolution montrant les structures rotationnelle et vibrationnelle associées à une transition électronique dans H_2

L'étude des spectres de perte d'énergie a donné lieu depuis peu à des applications analytiques intéressantes, particulièrement dans le domaine de la microanalyse où la limite de détection se situerait aux alentours du millier d'atomes (dans des volumes très petits) [113].

3.2.2.2.2 Spectre des électrons secondaires à énergie incidente fixe

Ces spectres sont d'interprétation délicate, puisqu'à une même énergie cinétique de l'électron secondaire peuvent correspondre des électrons éjectés de toutes les orbitales dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie excitatrice ; la différence d'énergie est emportée par l'électron primaire éjecté. Ce n'est que dans le cas où l'on peut effectuer la mesure simultanée des deux électrons que l'on atteint des informations directes, comparables à celles obtenues en spectroscopie des photoélectrons, mais cette technique est beaucoup plus délicate à mettre en œuvre.

3.2.2.3 Expériences à perte d'énergie fixe

Cette technique permet d'évaluer la fonction d'excitation pour l'excitation d'un état particulier. Les résultats ainsi obtenus peuvent différer des fonctions d'excitation déterminées par l'observation du spectre de fluorescence car, d'une part, ce mode de décroissance peut ne pas être unique et, d'autre part, il est souvent nécessaire de tenir compte des cascades issues d'autres niveaux et venant peupler le niveau étudié. La spectroscopie d'électron présente donc un avantage certain pour ces études.

C'est aussi essentiellement par cette technique que sont mesurées les sections efficaces de diffusion élastique.

3.2.2.3 Ionisation par les électrons

Les théories de l'ionisation par les électrons semblent (en ce qui concerne les couches profondes tout particulièrement) être moins exactes que celles relatives aux particules lourdes. À ce sujet, il faut remarquer que l'on dispose de relativement peu de résultats expérimentaux concernant les sections efficaces différentielles en énergie et en distribution angulaire pour appuyer ces théories.

Les calculs les plus utilisés sont ceux de Arthurs et Moiseiwitsch [114] et de Perlman [115]. Une revue récente sur ce sujet est donnée [69]. Ces calculs ne tiennent pas implicitement compte de l'effet d'échange de l'électron incident et de l'électron atomique (ce qui semble justifié par les valeurs très semblables des sections efficaces d'ionisation mesurées par des électrons et des positrons de même énergie) et utilisent le plus souvent des fonctions d'onde peu réalistes. Il semble donc que les difficultés d'application du traitement théorique pourraient largement expliquer les différences avec les résultats expérimentaux.

Nous présentons, figure 42, les résultats des estimations de Cooper et Kolbenstvedt [116] qui montrent la contribution des différentes couches à la section efficace d'ionisation pour un faisceau d'électrons de 400 keV, sur l'or. Quelques points caractéristiques apparaissent, en particulier le pic vers 200 keV attribué à la **diffusion Möller**. Ce pic est déplacé vers les basses énergies par rapport à l'énergie moitié de l'électron incident, d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'électron atomique. De plus, il est élargi par la distribution des moments de l'électron atomique, ce qui explique que pour la couche O ($n = 5$) le pic soit beaucoup plus étroit que les pics provenant des couches plus liées. On remarque aussi que la remontée vers les basses énergies est principalement due aux électrons du cœur (couches L et M). Enfin, la contribution de l'ionisation en couche K est toujours très faible à cause de l'énergie de liaison élevée (environ 80 keV ici). Comparé aux résultats expérimentaux, ce calcul reflète bien l'allure générale de la fonction d'excitation, mais surestime l'importance du pic Möller et de la contribution à faible énergie, d'un facteur 2 environ.

3.3 Cas particulier des positrons

3.3.1 Ralentissement des positrons

Dans toutes les expressions décrivant le pouvoir d'arrêt d'un matériau pour une particule, la charge de cette particule intervient au carré. Il ne devrait donc pas y avoir de différence entre le ralentissement d'un électron et d'un positron. Cependant, au cours d'une collision sur un électron, un positron a la possibilité de perdre toute son énergie, puisqu'il est discernable de l'électron après le choc ; ce phénomène peut introduire des différences. Elles sont cependant faibles car les collisions *dures* (celles qui conduisent à des grandes pertes d'énergie) sont relativement rares et ne contribuent que très peu à la perte d'énergie globale. Des calculs ont permis d'estimer que jusque vers 400 keV le positron se ralentissait plus rapidement que l'électron ; au-dessus de cette énergie le contraire se produit. Cette différence serait pratiquement indépendante du numéro atomique du matériau cible et toujours assez faible

(inférieure à 10 %) [117]. Elle ne semble pas avoir été observée expérimentalement avec certitude, d'autant plus que le phénomène d'annihilation en vol vient lui-même réduire le parcours moyen du positron par rapport à celui d'un électron de même énergie.

3.3.2 Annihilation des positrons

La différence essentielle dans le ralentissement du positron réside dans son devenir. Il disparaît par interaction avec un électron, avec le plus souvent émission de deux photons (annihilation). Ce processus a été très tôt décrit théoriquement sur la base de la théorie de Dirac sur l'électron. C'est le phénomène inverse de la création de paire qui a été traité selon la théorie du *bremsstrahlung* par Heitler [12] dans le cadre de l'approximation de Born.

On a coutume de distinguer l'**annihilation en vol** et l'**annihilation au repos**. Dans le premier cas, un positron qui interagit avec un électron lié peut conduire à l'émission d'un seul photon monoénergétique. La probabilité de ce phénomène augmente rapidement avec le numéro atomique de l'élément (Z^5) et passe par un maximum pour des positrons de 1 MeV. Mais le plus souvent, l'annihilation a lieu avec émission de deux photons qui se partagent l'énergie disponible de manière continue suivant l'angle d'émission entre les deux photons. La section efficace de ce phénomène diminue rapidement avec l'énergie du positron et varie seulement en Z . Par suite, l'annihilation avec un seul photon est surtout observable pour des éléments lourds où elle peut atteindre 20 % des annihilations pour des positrons de 5 MeV dans le plomb.

Si l'électron cible est libre, ou trop peu lié pour que l'atome puisse assurer la conservation de la quantité de mouvement, seule l'annihilation par deux photons est possible. La probabilité est maximale lorsqu'un électron juste au-dessus du continuum des états d'énergie positive va combler un trou à la surface de la mer des états d'énergie négative. C'est l'annihilation au repos qui se traduit par l'émission de deux photons d'énergie m_0c^2 et émis avec un angle de 180° .

Un positron suffisamment ralenti peut capturer un électron et former un système métastable qui sera l'analogue d'un atome d'hydrogène dans lequel il aurait remplacé le proton ; c'est le **positronium**.

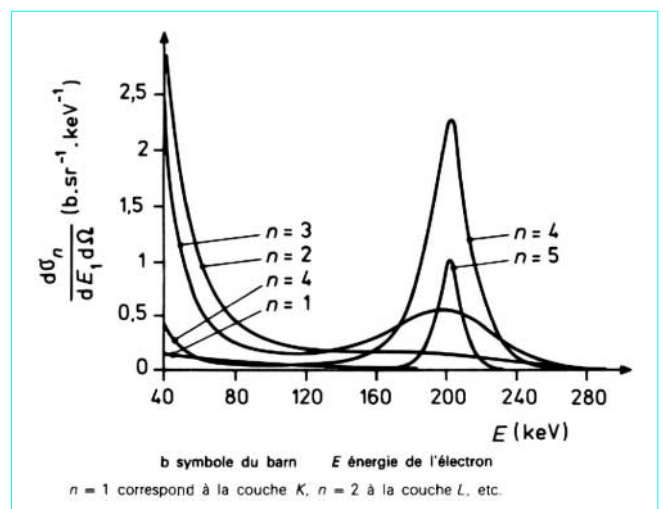


Figure 42 – Section efficace différentielle double d'ionisation de l'or par des électrons de 400 keV en fonction de l'énergie de l'électron éjecté à 40°

Le positronium, tout comme l'atome d'hydrogène, peut exister sous deux formes :

— le **parapositronium** (les spins de l'électron et du positron sont antiparallèles) dont la vie moyenne est d'environ 120 ps et qui s'annihile par émission de deux photons ;

— l'**orthopositronium** (spins parallèles), de durée de vie mille fois plus longue (environ 140 ns), qui s'annihile par émission de trois photons.

À cause de la durée de vie relativement longue de l'état triplet, et compte tenu de la probabilité trois fois plus grande de capture d'un électron dans l'état triplet, l'annihilation par émission de trois photons est assez rare (environ 0,3 % des cas).

3.3.3 Applications

L'observation de l'annihilation des positrons a reçu de nombreuses et intéressantes applications [118] [119]. Les différentes méthodes reposent soit sur la mesure de l'angle entre les deux photons d'annihilation ou leur distribution énergétique, soit sur la vie moyenne du positron.

À cause de la quantité de mouvement non nulle de la paire électron-positron, la direction d'émission des deux photons n'est plus colinéaire. Les lois de conservation conduisent à :

$$\theta \approx p_{\perp} / m_0 c$$

avec $\pi - \theta$ angle entre les deux photons dans le laboratoire,

p_{\perp} composante de la quantité de mouvement perpendiculaire à la direction d'émission.

L'annihilation ayant lieu le plus souvent lorsque le positron est totalement thermalisé, la mesure de θ conduit directement à la distribution des quantités de mouvement des électrons atomiques. On obtient ainsi des profils Compton, tout comme avec les photons ou les électrons. Cependant θ est généralement très faible ($\leq 1^\circ$) et ces expériences sont longues (plusieurs jours par spectres) et relativement délicates. Ces expériences se sont néanmoins fort développées dans l'étude des solides où la faible valeur du libre parcours moyen de diffusion des électrons interdit l'utilisation de méthodes plus conventionnelles.

Des informations moins précises peuvent aussi être obtenues plus facilement par la mesure de la largeur spectrale du photon d'annihilation. Tout comme la raie de diffusion Compton, celle-ci est élargie par effet Doppler essentiellement dû à la quantité de mouvement de l'électron atomique. Avec des détecteurs Ge-Li de très haute résolution, cet élargissement peut être estimé et relié aux déformations subies par un solide.

Enfin, la mesure de la durée de vie du positron apporte aussi des renseignements sur la densité électronique du milieu traversé.

Les applications les plus marquantes sont sans doute, dans le domaine chimique, l'étude de la chimie du positronium. Citons aussi les applications en physique du solide où les défauts dans les cristaux peuvent capter préférentiellement le positron. Dans ces sites, la densité électronique est souvent plus faible, ce qui allonge la durée de vie du positron.

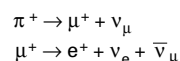
Mais la plus spectaculaire des applications de l'annihilation du positron est sans doute, dans le domaine médical, la caméra à positrons qui permet l'étude détaillée du métabolisme humain.

3.4 Interaction des autres particules légères chargées avec la matière

La physique des hautes énergies a conduit à s'intéresser au ralentissement des autres particules légères (muons, pions, kaons, etc.) dans un but principal d'identification à partir de leur trace. C'est un sujet trop limité et peu différent de ceux déjà évoqués.

Cependant l'interaction de ces rayonnements avec la matière suscite un intérêt grandissant, surtout dans le domaine de la chimie et de la physique des matériaux, malgré de grandes difficultés expérimentales. Nous renvoyons à l'ouvrage très récent de Chappert et Grymzpan qui couvre tous les aspects actuels de ces applications [120] et nous nous contentons de donner ici un aperçu de la méthode.

Les grands accélérateurs de particules fournissent des faisceaux intenses de pions qui disparaissent rapidement pour donner des muons. Ce processus viole la conservation de la parité (interaction faible) et permet d'obtenir des faisceaux de muons hautement polarisés. À partir des pions positifs π^+ on a les désintégrations suivantes :



avec e^+ positron,

μ^+ muon positif,

ν_e neutrino associé à l'électron,

ν_{μ} neutrino associé au muon,

$\bar{\nu}_{\mu}$ antineutrino associé au muon.

Ce processus est préférentiellement émis dans la direction du spin du μ^+ avec une distribution angulaire :

$$W(\theta) = 1 + A \cos \theta$$

avec A constante.

En présence d'un champ magnétique transverse, il y aura précession du spin de μ^+ , ce qui va induire des perturbations dans la distribution angulaire d'émission du positron. Dans une direction donnée par rapport à celle d'arrivée du μ^+ , le nombre de positrons détectés va donc osciller avec une fréquence qui dépend du champ magnétique.

La spectroscopie μ SR (*muon spin rotation*) met ce phénomène à profit pour étudier le champ magnétique local B et ses inhomogénéités ΔB en physique et chimie du solide.

Un faisceau de μ^+ polarisé est envoyé sur un échantillon après avoir traversé un scintillateur qui fixe le temps 0. Dans une autre direction un détecteur compte le nombre de positrons émis dans cet angle en fonction du temps écoulé depuis l'arrivée du μ^+ . Le **nombre de positrons détectés** suit une loi du type :

$$N(t) = N_0 \{ \exp(-t/\tau) [1 + A \exp(-t/T) \cos(\omega t + \Phi)] + b \}$$

avec A constante,

N_0 nombre de positrons au temps 0,

T temps de relaxation transversal,

b bruit de fond indépendant du temps.

Les oscillations introduites par le terme $\cos(\omega t + \Phi)$ se superposent à la décroissance exponentielle du nombre de muons (vie moyenne $\tau = 2,2 \mu\text{s}$). Le terme $A \exp(-t/T)$ tient compte de la dépolarisation introduite par des champs aléatoires locaux. Après soustraction du bruit de fond et de la décroissance exponentielle, la transformée de Fourier du spectre permet d'obtenir très directement ω et T qui sont reliés à B et ΔB par :

$$\omega = \gamma B \quad \text{et} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{2} \gamma \Delta B$$

avec $\gamma = 8,5 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
A	masse atomique de l'élément
\mathbf{A}	potentiel vecteur
\mathbf{B}	induction magnétique
B	énergie de liaison
\mathbf{E}	champ électrique
E	énergie de la particule (symbole général)
E_1	énergie de la particule incidente
E_Φ	énergie cinétique du photoélectron
\mathcal{E}	amplitude du champ électrique
\mathcal{F}	facteur de structure de la maille
H	opérateur hamiltonien d'interaction photon-électron associé à \mathcal{H}
H_{DE}	opérateur hamiltonien dipolaire électrique
\mathcal{H}	fonction de Hamilton
I	nombre de photons par unité de temps
I	potentiel moyen d'ionisation
\mathbf{J}	vecteur densité de courant
$J(x)$	fonction de Bessel modifiée du 2 ^e type
K	variation de la quantité de mouvement de la particule pendant la collision
\mathbf{K}	vecteur de diffusion ($\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$)
L	périodicité (correspondant à une longueur)
N	nombre de particules
N	nombre d'ionisation
N_A	constante d'Avogadro
N_V	nombre d'atomes par unité de volume
$P_n(\cos \theta)$	polynôme de Legendre
Q	énergie cédée à la particule
R	parcours linéaire
R_m	parcours en masse
$\langle R \rangle$	parcours moyen
Ry	énergie de Rydberg ($Ry = 13,606 \text{ eV}$)
$S(\mathbf{K}, \omega)$	facteur de structure dynamique
U	potentiel scalaire
V	énergie potentielle
W	énergie moyenne d'ionisation
W_{if}	probabilité de transition de l'état i vers l'état f
Z	numéro atomique (symbole général)
Z_1 ou Z_2	numéro atomique de la particule incidente ou cible
a	opérateur d'annihilation d'un photon
a^\dagger	opérateur de création d'un photon
a_0	rayon de Bohr
b	paramètre d'impact
c	célérité de la lumière
dE/dx	pouvoir d'arrêt linéique

Du fait du nombre élevé de symboles utilisés et de la normalisation qui attribue une lettre précise à certaines grandeurs physiques, nous serons amenés à employer le même symbole pour deux grandeurs différentes. En aucun cas, il n'en résulte d'ambiguïté.

En général, les symboles en caractères gras correspondent à des vecteurs. Les modules de ces vecteurs sont notés en caractères maigres.

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
$dE/d\zeta$	pouvoir d'arrêt massique
$d^3\mathbf{r}$	élément de volume
e	charge de l'électron
e^+	positron
f_n	force d'oscillateur
f	facteur de diffusion atomique
h	constante de Planck
\hbar	constante réduite de Planck ($\hbar = h/2\pi$)
$\hbar\omega$	énergie du photon
\mathbf{k}	vecteur d'onde du photon ($k = 2\pi/\lambda = \omega/c$)
m	masse de l'électron en mouvement
m_0	masse de l'électron au repos
m_1 ou m_2	masse de la particule incidente ou cible
n	indice de réfraction
\bar{n}	nombre de photons par état
\mathbf{p}	impulsion de la particule (symbole général)
p_i	variable canonique
q_i	variable canonique
\mathbf{r}	coordonnées spatiales de la particule
r_0	rayon classique de l'électron ($r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 m_0 c^2$)
s	écart quadratique moyen
\mathbf{v}	vitesse de l'électron
v_1	module de la vitesse de la particule incidente
ΔE	perte d'énergie
ΔU	laplacien du potentiel scalaire U
Ω	angle solide
∇U	gradient du potentiel scalaire U
$\nabla \cdot \mathbf{A}$	divergence de \mathbf{A}
$\nabla \times \mathbf{A}$	rotationnel de \mathbf{A}
α_0	paramètre de <i>straggling</i>
α	constante de structure fine ($\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0 \hbar c$)
$\vec{\alpha}$	tenseur de polarisabilité
β	vitesse réduite ($\beta = v/c$)
γ_1	degré d'épluchage
ϵ	permittivité relative (<i>constante diélectrique</i>)
ϵ_0	constante électrique ou permittivité du vide
$\epsilon_{\mathbf{k},\sigma} = \epsilon_\lambda$	vecteur de polarisation du photon
θ	angle
κ	coefficient d'extinction
λ	longueur d'onde
μ_a	coefficient d'atténuation atomique
μ_d	coefficient d'atténuation par diffusion
μ_ℓ	coefficient d'atténuation linéique
μ_m	coefficient d'atténuation massique
μ_0	perméabilité du vide

Du fait du nombre élevé de symboles utilisés et de la normalisation qui attribue une lettre précise à certaines grandeurs physiques, nous serons amenés à employer le même symbole pour deux grandeurs différentes. En aucun cas, il n'en résulte d'ambiguïté.

En général, les symboles en caractères gras correspondent à des vecteurs. Les modules de ces vecteurs sont notés en caractères maigres.

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
μ^+	muon positif
ν	fréquence ($\nu = c/\lambda$)
ν_e	neutrino associé à l'électron
ν_μ et $\bar{\nu}_\mu$	neutrino et antineutrino associés au muon
ρ	masse volumique
ρ	densité de charge
$\rho(E)$	densité d'état
σ	section efficace (symbole général)
σ	état de la polarisation de ϵ_λ
φ	fonction propre

Du fait du nombre élevé de symboles utilisés et de la normalisation qui attribue une lettre précise à certaines grandeurs physiques, nous serons amenés à employer le même symbole pour deux grandeurs différentes. En aucun cas, il n'en résulte d'ambiguïté.

En général, les symboles en caractères gras correspondent à des vecteurs. Les modules de ces vecteurs sont notés en caractères maigres.

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
$\chi(k)$	paramètre caractérisant les fluctuations EXAFS
ψ	fonction d'onde
ω	pulsation de la particule incidente ($\omega = 2\pi\nu$)

Du fait du nombre élevé de symboles utilisés et de la normalisation qui attribue une lettre précise à certaines grandeurs physiques, nous serons amenés à employer le même symbole pour deux grandeurs différentes. En aucun cas, il n'en résulte d'ambiguïté.

En général, les symboles en caractères gras correspondent à des vecteurs. Les modules de ces vecteurs sont notés en caractères maigres.

unité atomique de longueur = $\hbar^2/m_e^2 = 0,529\ 18 \cdot 10^{-8}$ cm
 unité atomique d'énergie = $me^4/\hbar^2 = 27,212$ eV
 unité atomique d'impulsion = $me^2/\hbar^2 = 1,24 \cdot 10^{-8}$ eV · s · cm⁻¹
 unité atomique de temps = $\hbar^3/me^4 = 2,418\ 9 \cdot 10^{-17}$ s

Références bibliographiques

- [1] DAVISSON (C.M.) et EVANS (R.D.). – *Gamma ray absorption coefficients*. Rev. Mod. Phys. (USA), 24, p. 79-107 (1952) (●).
- [2] GRODSTEIN (G.W.). – *X-ray attenuation coefficients from 10 keV to 100 MeV*. National Bureau of Standards. Circular 583, Washington DC (1957) (●).
- [3] HENKE (B.L.) et SHATTENBURG (M.L.). – *Parameters for the calculation of X-ray absorption coefficients for H through Ge in the 100-1 500 eV region*. Advances in X-ray analysis, vol. 19, Kendall (1976) (●).
- [4] *Industrial measurement and control by radiation techniques*. IEE Conf. Publication, n° 84 (GB) (■).
- [5] KRAEMER (R.). – *Les radioisotopes dans l'industrie*. Éd. Radio (■).
- [6] BARKLA PHIL. – *Note on the Energy of Scattered X-radiation*. Phil. Mag. (GB), 21, n° 6, p. 648 (1911).
- [7] COHEN TANOUDJI (C.), DIU (B.) et LALOË (F.). – *Mécanique quantique*. Hermann, p. 1291 (1980) (▲).
- [8] COHEN TANOUDJI (C.), DIU (B.) et LALOË (F.). – *Mécanique quantique*. Hermann, p. 1432 (1980) (▲).
- [9] COHEN TANOUDJI (C.), DIU (B.) et LALOË (F.). – *Mécanique quantique*. Hermann, p. 1297 et 1483 (1980) (▲).
- [10] COHEN TANOUDJI (C.), DIU (B.) et LALOË (F.). – *Mécanique quantique*. Hermann, p. 1298 (1980) (▲).
- [11] MESSIAN (A.). – *Mécanique quantique*. Dunod (1964) (▲).
- [12] HEITLER (W.). – *The quantum theory of radiation*. Clarendon Press Oxford (1954) (◆).
- [13] LANDAU (L.) et LIFSHITZ (E.). – (Théorie quantique relativiste). Première partie, Éd. Moscou (1972) (◆).
- [14] SOBEL'MAN (I.I.). – *Introduction to the theory of atomic spectra*. Pergamon Press (1972) (◆).
- [15] BARCHEWITZ (P.). – *Spectroscopie atomique et moléculaire*. Masson (1970) (◆).
- [16] FANO (U.) et COOPER (J.W.). – *Spectral distribution of atomic oscillator strengths*. Rev. Mod. Phys. (USA), 40, p. 441-507 (1968).
- [17] COOPER (J.W.). – *Photoionization of inner shell electrons* dans : CRISEMAN (B.). – Atomic inner shell processes. Academic Press (1975).
- [18] STOBBE (M.). – *Zur Quantenmechanik photoelektrischer Prozesse*. Ann. der Phys. (D), 7, p. 661-715 (1930).
- [19] SAUTER. – *Über den atomaren Photoeffekt bei großer Härte der anregenden Strahlung*. Ann. der Phys. (D), 9, p. 217-248 (1931).
- [20] CARLSON (T.A.), NESTOR (C.W.), TUCKER (T.C.) et MALIK (F.B.). – *Calculation of electron Shake off for elements from Z = 2 to 92 with the use of self-consistent-field wave functions*. Phys. Rev. (USA), 169, p. 27-36 (1968).
- [21] CARLSON (T.A.) et NESTOR (C.W.). – *Calculation of electron Shake off probabilities as the result of X ray photoionization of the rare gases*. Phys. Rev. (USA), A8, p. 2887-2894 (1973).
- [22] BRIAND (J.P.), ROZET (J.P.), CHEVALLIER (P.), CHETIOUI (A.), TAVERNIER (M.) et TOUATI (A.). – *Double K vacancy production during nuclear electron capture of ²⁰⁷Bi*. J. Phys. B (GB), 13, p. 4751 (1980).
- [23] BRIAND (J.P.), CHEVALLIER (P.), CHETIOUI (A.), ROZET (J.P.), TAVERNIER (M.) et TOUATI (A.). – *Correlation effects in double K vacancy production*. Phys. Rev. A (USA), 23, p. 39 (1981).
- [24] MIGDALL (A.). – J. Phys. URSS, 4, 449 p. (1941).
- [25] PEINBERG. – J. Phys. URSS, 4, 423 p. (1941).
- [26] KELLY (J.). – *Photoionization accompanied by excitation of Fe*. Phys. Rev. A (USA), 6, p. 1048-1053 (1972).
- [27] AMUS'YA (N.Y.), CHEREPKOV (N.A.) et CHERNVSKEVA (L.V.). – *Cross section of the photoionization of noble gas atoms with allowance for multielectron correlations*. Soviet Physics JETP, 33, p. 90-96 (1971).
- [28] CARLSON (T.A.). – *Photoelectron and Auger spectroscopy*. 417 p., bibl. (1 002 réf.), Plenum Press (1975) (○).
- [29] KRAUSE (M.O.). – *Electron spectroscopy of atoms and molecules*. P. 101-157, bibl. (267 réf.) dans WINICK (H.) et DONIACH (S.). – Synchrotron Radiation research, Plenum Press (1980) (○).
- [30] Nombreux articles de la collection Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications. Ed. Brundle (C.R.) et Baker (A.D.). Academic Press New York (4 volumes) (○).
- [31] SIEGBAHN (K.), NORDLING (C.), FAHLMAN (A.), NORDBERG (R.), HAMRIN (K.), HEDMAN (J.), JOHANSSON (G.), BERGMARK (T.), KARLSSON (S.V.), LINDGREN (I.) et LINDBERG (B.). – ESCA, Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Nova Acta Regiae Societates Scientiarum Upsaliensis Ser IV, vol. 20, Uppsala (1967) (○).
- [32] MANSON. – Adv. Electron. Phys., 41, 73 (1976).
- [33] YANG. – Phys. Rev., 79, 764 (1948).
- [34] TSENG (H.K.), PRATT (R.H.), YU (S.) et ROM (A.). – *Photoelectron angular distributions*. Phys. Rev., A17, 1061 (1978).
- [35] KOSSEL (V.W.). – *Zum Bau der Röntgenspektren*. Z. Physik (D), 1, p. 119-134 (1920).
- [36] PARRATT. – Rev. Mod. Phys., 21, 616 (1959).
- [37] PARRATT (L.G.). – *X ray resonance absorption lines in argon K spectrum*. Phys. Rev. (USA), 56, p. 295-297 (1939).
- [38] PARRATT (L.G.) et JOSSEM (E.L.). – *X ray spectroscopy of the solid state : Potassium Chloride*. Phys. Rev. (USA), 97, p. 916-926 (1955).
- [39] RICHTMEYER (F.K.), BARNES (S.W.) et RAMBERG (E.). – *The widths of the L series lines and of the energy levels of Au (79)*. Phys. Rev. (USA), 46, p. 843-860 (1934).
- [40] AZAROFF. – *X-ray spectroscopy*. International series in pure and applied physics, 561 p., McGraw Hill (1974).

- [41] KRONIG (R. de L.). – *Zur theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptions spektr.* Z. Physik (D), 75, p. 468-475 (1932).
- [42] RAOU (D.), PETIAU (J.), BONDOT (P.), CALAS (C.), FONTAINE (A.), LAGARDE (P.), LEVITZ (P.), LOUPIAS (G.) et SADO (A.). – *L'EXAFS appliqué aux déterminations structurales de milieux désordonnés.* Rev. Phys. Appl. (F), 15, p. 1079 (1980).
- [43] CALAS (G.), LEVITZ (P.), PETIAU (J.), BONDOT (P.) et LOUPIAS (G.). – *Étude de l'ordre local autour du fer dans des verres silicatés naturels ou synthétiques à l'aide de la spectroscopie d'absorption X.* Rev. Phys. Appl. (F), 15, p. 1161 (1980).
- [44] WINICK (H.) et DONIACH (S.). – *Synchrotron radiation research.* Plenum Press (1980).
- [45] BROWN (F.C.). – *Inner Shell thresholds spectra.* p. 61-98 dans *synchrotron Radiation research.* Plenum Press (1980).
- [46] BROWN (G.S.) et DONIACH (S.). – *The principles of X ray absorption spectrometry,* p. 353-380 dans *synchrotron Radiation research.* Plenum Press (1980).
- [47] BROWN (G.S.). – *Extended X ray absorption fine structure in condensed materials,* p. 387-399 dans *synchrotron Radiation research.* Plenum Press (1980).
- [48] LYTLE (F.W.), VIA (G.H.) et SIMFERT (J.H.). – *X ray absorption spectroscopy,* p. 401-423 dans *synchrotron Radiation research.* Plenum Press (1980).
- [49] DONIACH (S.), EISENBERG (P.) et HODGRON (K.O.). – *X ray absorption spectroscopy of biological molecules,* p. 425-457 dans *synchrotron Radiation research.* Plenum Press (1980).
- [50] BRIAND (J.P.), GIRARD (D.), KOSTROUN (V.O.), CHEVALLIER (P.), WOHRER (K.) et MOSSÉ (J.P.). – *X-ray Raman and Compton scattering in the vicinity of a deep atomic level.* Phys. Rev. Lett. (USA), 46, p. 1625 (1981).
- [51] TULKKI (J.) et ÅBERG (T.). – *Behaviour of Raman resonance scattering across the K X-ray absorption edge.* J. Phys. B., 15, p. L 435 (1982).
- [52] WILLIAM (B.). – *Compton scattering.* McGraw Hill (nombreux articles théoriques ou expérimentaux).
- [53] GUINIER (A.). – *Théorie et technique de la radiocristallographie.* 740 p., Dunod (1964).
- [54] COMPTON (A.H.) et ALLISON (S.K.). – *X-rays in theory and experiment.* 828 p., Van Nostrand (1935).
- [55] WARREN (B.G.). – *X-ray diffraction.* Metallurgy and materials Serie, 381 p., Addison Wesley (1969).
- [56] SAUVAGE (A.) et PETROFF (J.F.). – *Application of synchrotron radiation to X-ray topography.* P. 607-638 dans *synchrotron Radiation research.* Plenum Press (1980).
- [57] ALLISON (S.K.) et WARSHAW (S.D.). – *Passage of heavy particles through matter.* Rev. Mod. Phys. (USA), 25, p. 779-817 (1953) (□).
- [58] FANO (U.). – *Penetration of protons, alpha particles, and mesons.* Ann. Rev. Nucl. Sci., vol. 19, p. 1-66 (1963) (□).
- [59] NORTHCLIFFE (L.C.). – *Passage of heavy ions through matter.* Ann. rev. Nucl. Sci., vol. 13, p. 67-102 (1963) (□).
- [60] NORTHCLIFFE (L.C.) et SCHILLING (R.F.). – *Range and stopping power tables for heavy ions.* Nucl. Data tables section A, vol. 7, p. 233-463 (1970) (Δ).
- [61] HUBERT (F.), FLEURY (A.), BIMBOT (R.) et GARDES (D.). – *Range and stopping power tables for 2, 5-100 MeV/nucleon ions in solids.* Ann. de Phys. Supplement, 5, 214 p. (1980) (Δ).
- [62] BLOCK. – *Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen.* Z. Phys. (D), 81, p. 363-376 (1933).
- [63] LINDHARD (J.L.), SCHARFF (M.) et SCHIOTT (H.E.). – *Range concepts and heavy ions ranges.* Kgl. Dansk Videnskab Selskeb Matt Fys. Medd., 33, n° 14 (1963).
- [64] PARK (J.J.) et ZIMMERMAN (E.J.). – *Stopping cross sections of some hydrocarbon gases for 40-250 KeV protons and helium ions.* Phys. Rev. (USA), 131, p. 1611-1618 (1963).
- [65] SAUTER (C.A.) et ZIMMERMAN (E.J.). – *Stopping cross sections of carbon and hydrocarbon solids for low energy protons and helium ions.* Phys. Rev. (USA), A 140, p. 490-498 (1965).
- [66] BOHR (N.). – *On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter.* Phil. Mag. (GB), 30, p. 581-612 (1915).
- [67] FANO (U.). – *On the theory of ionization yield of radiations in different substances.* Phys. Rev. (USA), 70, p. 44-52 (1946).
- [68] CHRISTOPHOROU (L.G.). – *Atomic and molecular radiation physics.* Wiley Interscience (1972).
- [69] MADISON (D.H.) et MERZBACHER (E.). – *Theory of charged particle excitation.* P. 1-72. Dans CRASEMANN (B.). – *Atomic inner shell processes.* Academic Press (1975) (◊).
- [70] RICHARD (P.). – *Ion atom collisions.* Voir référence [66], p. 73-158 (◊).
- [71] BAMBYNEK (W.), CRASEMANN (B.), FINK (R.W.), FREUND (H.U.), MARK (H.), SWIFT (C.D.), PRICE (R.E.) et RAO (P.V.). – *X-ray fluorescence yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities.* Rev. Mod. Phys. (USA), 44, p. 716-813 (1972).
- [72] MERZBACHER (E.) et LEWIS (H.W.). – *X-ray production by heavy charged particles.* Dans FLUGGE (S.). – *Handbuch der Physik,* vol. 34, p. 166-192 (1958).
- [73] BANG (J.) et HANSTEEN (J.). – *Kge Dan. Vidensk Selskab Matt. Fys. Med.,* 31, n° 13 (1959).
- [74] GARCIA (J.D.), GESJUAY (E.) et WEHLER (J.). – *Classical approximation for ionization by proton impact.* Phys. Rev. (USA), 165, p. 66-72 (1968).
- [75] GARCIA (J.D.). – *Inner shell ionization by proton impact.* Phys. Rev. (USA), A1, p. 280-285 (1970).
- [76] GARCIA (J.D.), FORTNER (K.J.) et KAVANAH (T.M.). – *Inner shell vacancy production in ion atom collisions.* Rev. Mod. Phys. (USA), 45, p. 111-77 (1973).
- [77] LICHTEN (W.). – *Molecular wave functions and inelastic atomic collisions.* Phys. Rev. (USA), 164, p. 131-142 (1967).
- [78] BARAT (M.) et LICHTEN (W.). – *Extension of the electron promotion model to asymmetric atomic collisions.* Phys. Rev. (USA), A6, p. 211-229 (1972).
- [79] SARIS (F.W.), van der WEG (W.F.), TAWARA (H.) et LAUBERT (C.F.). – *Radiative transitions between quasi molecular levels during atom-atom collisions.* Phys. Rev. Lett., 28, p. 717-720 (1972).
- [80] MÜLLER (B.), PEITZ (H.), RAFELSKI (J.) et GREINER. – *Solution of the Dirac equation for strong external fields.* Phys. Rev. Lett. (USA), 28, p. 1235-1238 (1972).
- [81] KAUFFMAN (R.L.), McGUIN (J.H.), RICHARD (P.) et MOORE (C.F.). – *Projectils and target dependence of the K_{α} Satellite structure.* Phys. Rev. (USA), A8, p. 1233-1240 (1973).
- [82] ÅBERG (T.), BRIAND (J.P.), CHEVALLIER (P.), CHETIOUI (A.), ROZET (J.P.), TAVERNIER (M.) et TOUATI (A.). – *The K_{α} hypersatellite ratio in intermediate coupling.* J. Phys. B (GB), 9, p. 2815 (1976).
- [83] MOSSÉ (J.P.), CHEVALLIER (P.) et BRIAND (J.P.). – *On the natural width of the hypersatellite lines.* Z. Phys. A. (D), 332, p. 207-209 (1985).
- [84] ÅBERG (T.). – *Theory of the radiative Auger effect.* Phys. Rev. (USA), A4, p. 1735-40 (1971).
- [85] WÖFLI (W.), SKOLLER (C.), BONANI (G.), SUTER (M.) et STÖCKLI (M.). – *Two electron-one electron transitions in heavy ion collisions.* Phys. Rev. Lett. (USA), 35, p. 656-659 (1975).
- [86] MARRUS (R.) et SCHMIEDER (R.W.). – *Forbidden decay of hydrogenlike and heliumlike argon.* Phys. Rev. (USA), A5, p. 1160-1173 (1972).
- [87] MARRUS (R.). – *Forbidden decay modes of one and two electron ions.* NIM, 110, p. 333-42.
- [88] BRIAND (J.P.), MOSSÉ (J.P.), INDELICATO (P.), CHEVALLIER (P.), GIRARD-VERNHE (C.D.), CHETIOUI (A.), RAMOS (M.T.) et DESCLAUX (J.P.). – *Spectroscopy of hydrogenlike and heliumlike argon.* Phys. Rev. (USA), A28, p. 1413-1417 (1983).
- [89] BRIAND (J.P.), TAVERNIER (M.), INDELICATO (P.), MARRUS (R.) et GOULD (H.). – *High precision spectroscopy study of Lyman α lines of hydrogenlike iron. A measurement of the 1 s lumb shift.* Phys. Rev. Lett. (USA), 50, p. 832-835 (1983).
- [90] BRIAND (J.P.). – *High precision spectroscopy studies of few electron ions.* Int. Conf. on X-ray and atomic inner shell physics Eugène Oregon USA, août 1982.
- [91] ROZET (J.P.), CHEVALLIER (P.), LEGAGNEUX-PIQUEMAL (P.), CHETIOUI (A.) et STEPHAN (C.). – *Capture cross section in highly excited p states of Ar^{17+} in high-velocity collisions of 250 MeV Ar^{18+} on N.* J. Phys. B (GB), p. 943-948 (1985).
- [92] BELKIC (D.), GAYET (R.) et SALIN (A.). – *Electron capture in high energy ion atom collisions.* Phys. Report (NL), 56, n° 6, p. 279-329 (1979).
- [93] LEHMANN (C.). – *Interaction of radiations with solids and elementary defect production.* Vol. 10 de la Série Defects in crystalline solids, 341 p., bibl. 1 400 réf., North Holland (1977).
- [94] DELLA NEGRA (S.) et LE BEYEC (Y.). – *Secondary emission from surfaces of solids bombarded by high energy heavy ions. Applications in analytical mass spectrometry and studies with beams from accelerators.* Nucl. Sci. Appl., 1, p. 569-590 (1983).
- [95] SORRIAUX (A.). – *La canalisation des particules. Description et applications.* INSTN CEN Saclay (1975) (∇).
- [96] MORGAN (D.V.). – *Channeling.* Wiley (1973) (∇).
- [97] GEMMELL (D.S.). – *Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals.* Rev. Mod. Phys., 46, 129-227, (800 réf.) (1974) (∇).
- [98] DATZ (S.), ERGINSOY (C.), LEIBFRIED (G.) et LUTZ (H.O.). – *Motion of energetic particles in crystals.* Ann. Rev. Nucl. Sc., 17, 129-188, (138 réf.) (1967) (∇).
- [99] BETHE (H.A.). – *Handbuch der Physik.* Vol. 24, p. 273, Springer Verlag (1933).
- [100] MOTT (W.F.) et MASSEY (H.S.W.). – *The theory of atomic collisions.* P. 90, Oxford University Press (1949).
- [101] MOTT (W.F.). – *The polarisation of electron by double scattering.* Proc. Roy. Soc. (GB), A135, p. 429 (1930).

- [102] MÖLLER (C.). – *Zur theorie der Durchgangs schneller Electroneen durch Materie*. Ann. Physik (D), 14, n° 5, p. 531 (1932).
- [103] MOLIÈRE (G.Z.). – Z. Naturforschung (D), 2A, 133 (1947).
- [104] McKINLEY (W.A.) et FESHBACH (H.). – *The Coulomb scattering of relativistic electrons by nuclei*. Phys. Rev. (USA), 74, p. 1759 (1948).
- [105] BETHE (H.A.), ROSE (M.E.) et SMITH (L.P.). – Proc. Amer. Phil. Soc. (USA), 78, p. 573 (1938).
- [106] CERENKOV (P.A.). – *Visible radiation produced by electrons moving in a medium with velocities exceeding that of light*. Phys. Rev. (USA), 62, p. 378 (1937).
- [107] FRANCK (I.) et TAMM (I.). – C.R. Ac. Sci. USSR, 14, p. 109 (1937).
- [108] KATZ (L.) et PENFOLD (A.S.). – *Range energy relations for electrons and the determination of beta-ray end point energies by absorption*. Rev. Mod. Phys., 24, p. 28 (1952).
- [109] NELMS (A.T.). – NBS (USA). Circular 577 1956 et 577 Supp. (1958).
- [110] BETHE (H.A.). – *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Ann. der Physik (D), 5, n° 5, p. 325 (1930).
- [111] BRUNDLE (C.R.) et BAKER (A.D.). – *Electron spectroscopy : theory, techniques and applications*. Vol. 3, Academic Press (1979).
- [112] BONHAM (R.A.) et WELLENSTEIN (H.F.). – *Electron scattering*. (se reporter à la référence [52]).
- [113] COLLIEX (C.) et TREBBIA (P.). – Proceedings NIH Workshop, Boston Academic Press, New York (1977).
- [114] ARTHURS (A.M.) et MOÏSEWITSCH (B.L.). – *The K shell ionization of atoms by high energy electrons*. Proc. Roy. Soc. (GB) A247, p. 550 (1958).
- [115] PERLMAN (H.S.). – *The relativistic theory of K ionisation by electrons*. Proc. Phys. Soc. (GB), 76, p. 623 (1960).
- [116] COOPER (J.W.) et KOLBENSTHVEDT (H.). – *Differential energy and angular cross sections for ionization by several-hundred keV electrons. Theory and comparison with experiment*. Phys. Rev. (USA), A5, p. 667 (1972).
- [117] ROHRICH (F.) et CARLSON (B.C.). – *Positron electron difference in energy loss and multiple scattering*. Phys. Rev. (USA), 93, p. 38 (1953).
- [118] HAUTOJÄNVI (P.). – *Positrons in solids*. Série Topics in current physics. Springer Verlag (1977).
- [119] STEWART (A.J.) et ROELLIG (L.D.). – *Positron annihilation*. Academic Press (1967).
- [120] CHAPPERT (J.) et GRYMZPAN (R.I.). – *Muons and pions in material research*. North Holland (1984).

- Tables de coefficients d'absorption X et γ .
- Applications de l'absorption γ .
- ▲ Ouvrages de base de mécanique quantique.
- ◆ Ouvrages de base traitant de la quantification du champ électromagnétique.

- Articles généraux portant sur la spectroscopie des photoélectrons.
- Articles généraux sur le passage du rayonnement dans la matière.
- △ Tables de pouvoir d'arrêt des particules lourdes.
- ◇ Revues récentes sur l'ionisation par particules chargées.
- ▽ Articles généraux sur le *channeling* et phénomènes associés.