

## Calcul de sections efficaces d'ionisation moléculaire avec des représentations gaussiennes complexes du continuum

Arnaud Leclerc<sup>1</sup>, Abdallah Ammar<sup>2</sup> et Ugo Ancarani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPCT, Université de Lorraine, CNRS UMR 7019, Metz, France

<sup>2</sup> LCPQ, IRSAMC, UPS/CNRS, Toulouse, France



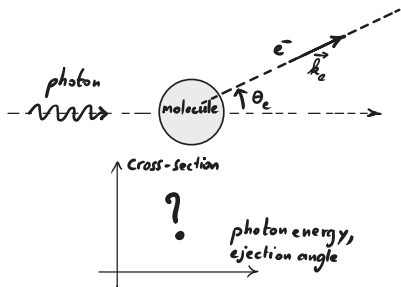
## Calcul de sections efficaces d'ionisation moléculaire avec des représentations gaussiennes complexes du continuum

- 1 Collisions à l'étude
- 2 Bases et représentation du continuum par des gaussiennes
- 3 Application à l'ionisation moléculaire

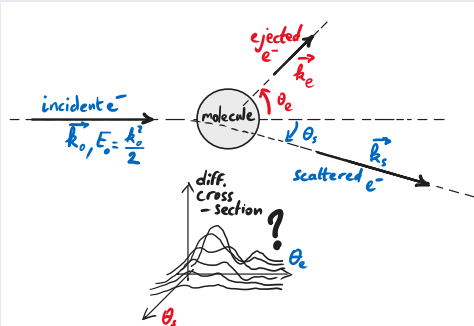
# Ionisation moléculaire par impact de photon ou d'électron

- Phénomènes fondamentaux mais dont la description théorique précise dans un cadre quantique demeure très compliquée.
- Objectif : faciliter les calculs de sections efficaces dans le cas d'une cible moléculaire

## Photoionisation moléculaire



## Ionisation moléculaire par impact d'électron ( $e, 2e$ )



# Éléments de théorie

Le calcul des sections efficaces implique des éléments de matrice de la forme :

$$T_{ik} = \left\langle \underbrace{\Phi_i}_{\text{état initial}} \left| \underbrace{\hat{O}}_{\text{opérateur de transition}} \right| \underbrace{\Psi_k}_{\text{état final}} \right\rangle$$

Les "ingrédients" nécessaires :

- fonction d'onde de l'orbitale initiale ionisée, pour la cible
- fonction d'onde de continuum, pour l'électron éjecté (onde distordue)
- pour (e,2e) : fonction d'onde de continuum, pour  $e^-$  incident / diffusé (ondes planes)
- opérateur :  $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$  ou  $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}$  (photoion.)  
 $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_0|} - \frac{1}{|\vec{r}_0|}$  (e,2e)
- Choix de base primitive pour représenter les fonctions d'onde ?  
(ex.  $\phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \chi_j$ )

## Calcul de sections efficaces d'ionisation moléculaire avec des représentations gaussiennes complexes du continuum

- 1 Collisions à l'étude
- 2 Bases et représentation du continuum par des gaussiennes
- 3 Application à l'ionisation moléculaire

## Bases de fonctions d'onde usuelles (ici centrées sur 0)

- orbitales de type Slater  $\chi_j^S(\vec{r}) = x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} e^{-\zeta_j r}$ ,  $\zeta_j \in \mathbb{R}^{*+}$
- orbitales de type gaussiennes  $\chi_j^G(\vec{r}) = x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} e^{-\alpha_j r^2}$ ,  $\alpha_j \in \mathbb{R}^{*+}$

### Gros avantage des gaussiennes : propriétés mathématiques

- intégrales analytiques, ex.

$$\int_0^\infty e^{-\alpha r^2} dr = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} r^\nu dr = \frac{\Gamma(\frac{\nu+1}{2})}{2\alpha^{\frac{\nu+1}{2}}}, \quad \dots$$

- possibilité de recentrer si plusieurs centres, (molécules)

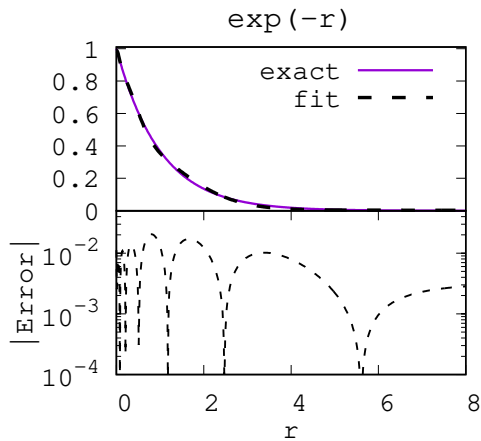
$$e^{-\alpha(x-A)^2} e^{-\beta(x-B)^2} = K e^{-\gamma(x-C)^2}$$

$$\text{avec } \gamma = \alpha + \beta, \quad C = \frac{\alpha A + \beta B}{\alpha + \beta}, \quad K = -\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |A - B|^2$$

⇒ standard pour représenter des **états liés**.

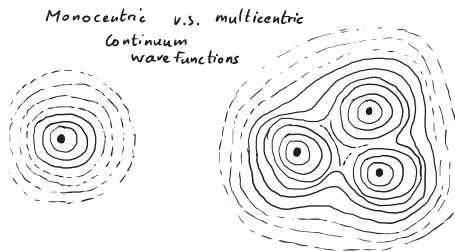
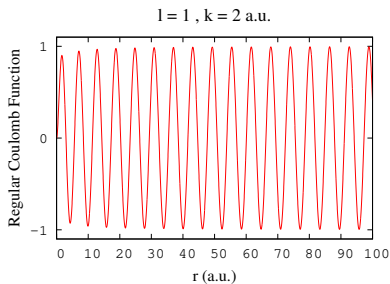
## Bases de fonctions d'onde usuelles

Représentation d'une STO par 5 rGTO,  $e^{-r} \approx \sum_{j=1}^5 c_j e^{-\alpha_j r^2}$



# Difficultés relatives au continuum

## Ex. Fonction régulière de Coulomb



- molécules : continuum multicentrique
- dans un premier temps : modèle monocentrique, potentiel moyenné angulairement
- oscillations jusqu'à  $l' \infty$

**Peut-on utiliser des gaussiennes pour représenter ce type de fonctions d'onde ?**



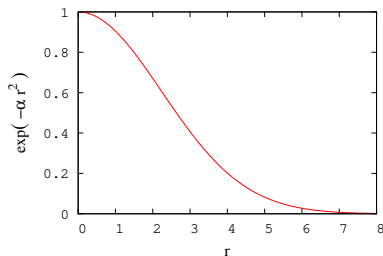
# Continuum et gaussiennes complexes

Non... mais oui, finalement.

À condition d'utiliser les bonnes gaussiennes.

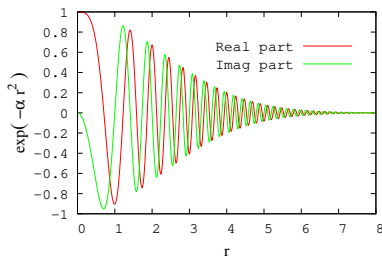
Gaussienne réelle  
 $\exp(-\alpha r^2)$  avec  $\alpha \in \mathbb{R}$

$\alpha = 0.1$



Gaussienne complexe  
 $\exp(-\alpha r^2)$  avec  $\alpha \in \mathbb{C}$

$\alpha = 0.1 + \pi i$



(presque) les mêmes propriétés mathématiques !

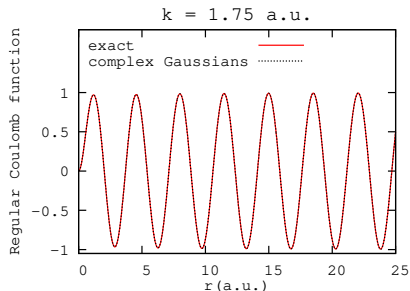
# Représentation gaussienne complexe du continuum

$$G_\nu(r) = \sum_{i=1}^N [c_i]_\nu \exp(-\alpha_i r^2), \quad [c_i]_\nu, \alpha_i \in \mathbb{C}$$

$$O(\{[c_i]_\nu\}, \{\alpha_i\}) = \sum_\nu \frac{\sum_\kappa |f_\nu(r_\kappa) - G_\nu(r_\kappa)|^2}{\sum_\kappa |f_\nu(r_\kappa)|^2} + D(\Re(\{\alpha_i\}))$$

## Algorithme d'optimisation :

- 1 choisir un ensemble de départ  $\{\Re(\alpha_i), \Im(\alpha_i)\}$
- 2 optimiser  $\{[c_i]_\nu\}$  par moindres carrés (LAPACK)
- 3 optimiser  $\{\alpha_i\}$  par une méthode de région de confiance (BOBYQA)
- 4 itérer (2)-(3) jusqu'à convergence



A Ammar, A Leclerc and L U Ancarani, J Comput Chem, 41, 2365 (2020)

# Intégrales typiques... analytiques

$$\mathcal{T}_{i k} = \left\langle \underbrace{\Phi_i}_{\text{état initial}} \left| \underbrace{\hat{O}}_{\text{opérateur de transition}} \right| \underbrace{\Psi_k}_{\text{état final}} \right\rangle$$

⋮

approximation d'un électron actif,  
décomposition en ondes partielles,  
intégration sur les angles d'Euler,  
optimisation des gaussiennes,

⋮

$$\mathcal{I}_{l, k_e, \lambda}(\zeta, n, q) = \sum_{s=1}^N [c_s]_{l, k_e}^* \int_0^\infty e^{-[\alpha_s]_l^* r^2} r^{n+l+1} e^{-\zeta r} j_\lambda(qr) dr, \quad (1)$$

qui s'évaluent par des sommes de fonctions spéciales  
(fonction cylindre parabolique, fonction de Tricomi)

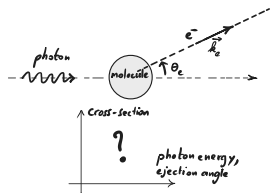
A Ammar, A Leclerc and L U Ancarani, Adv. Quantum Chem., 83, 287 (2021).

A Ammar, A Leclerc and L U Ancarani, Adv. Quantum Chem., accepté (2023).

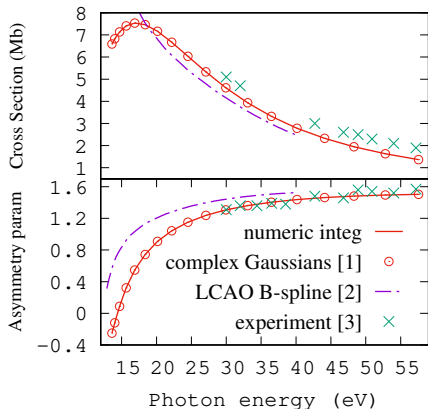
## Calcul de sections efficaces d'ionisation moléculaire avec des représentations gaussiennes complexes du continuum

- 1 Collisions à l'étude
- 2 Bases et représentation du continuum par des gaussiennes
- 3 Application à l'ionisation moléculaire

# Photoionisation de H<sub>2</sub>O (1b<sub>1</sub>) - jauge vitesse



- état initial :  $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ , orbitales monocentriques de type Slater  
R Moccia, J Chem Phys, 40, (1964)
- fonctions radiales de continuum basées sur l'approximation d'échange statique pour le potentiel
- Représentation du continuum sur **30 cGTOs** optimisées jusqu'à 30 u.a. (1.6nm)
- calcul de **section efficace et paramètre d'asymétrie**,



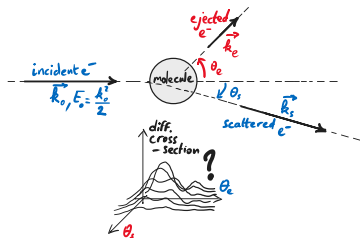
$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}_e} = \frac{\sigma(k_e)}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos(\theta))]$$

[1] A Ammar, L U Ancarani & A Leclerc, J Comput Chem, 42, 2294 (2021)

[2] T Moitra *et al*, J Phys Chem Lett, 11, 5330 (2020)

[3] M S Banna *et al*, J Chem Phys, 84, 4739 (1986)

# Collision (e,2e), CH<sub>4</sub>.



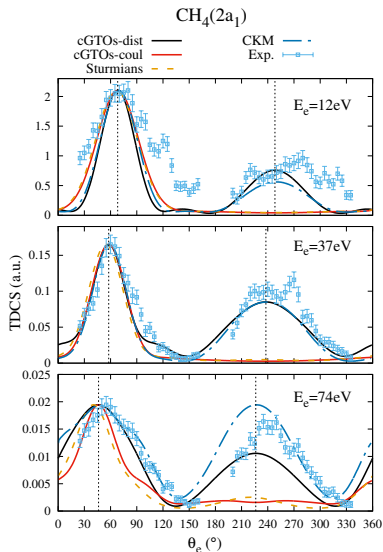
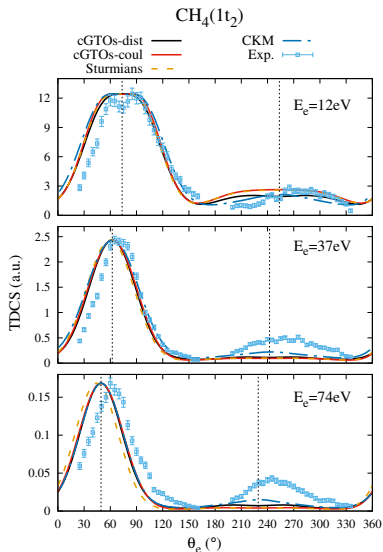
- géométrie coplanaire et détection en coïncidence
- état initial  $1a_1^2 2a_1^2 1t_6^6$
- ondes planes pour les électrons incidents et diffusés, échange négligé
- onde distordue pour l'électron éjecté : représentation du continuum sur **30 cGTOs**
- calcul de **section efficace triplement différentielle**

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e dE_e}$$

Test de deux jeux de paramètres expérimentaux :

- A. Lahmam-Bennani *et al*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. 42, 165201 (2009).
- E. Ali *et al*, J. Chem. Phys. 150, 194302 (2019).

# Collision (e,2e), CH<sub>4</sub> ( $\theta_s = -6^\circ$ , $E_s = 500$ eV, $E_e$ variable)



cGTOs : ce travail. dist : onde distordue, coul : onde coulombienne.

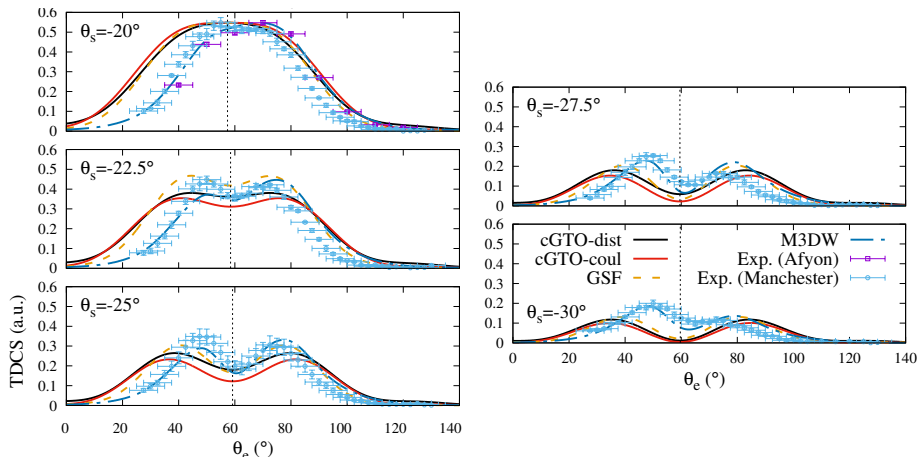
Sturmians : C. M. Granados-Castro and L. U. Ancarani, Eur. Phys. J. D 71, 1 (2017)

CKM : C.Y. Lin, C.W. McCurdy & T. N. Rescigno, Phys. Rev. A 89, 052718 (2014)

Exp : A. Lahmam-Bennani *et al*, J. Phys. B : At. Mol. Opt. 42, 165201 (2009).

# Collision (e,2e), CH<sub>4</sub> ( $E_0 = 250$ eV, $E_e = 50$ eV, $\theta_s$ variable)

## Orbitale $1t_2$ , zoom sur pic binaire



cGTOs : ce travail. dist : onde distordue, coul : onde coulombienne.

M3DW, GSF, Exp : E. Ali *et al*, J. Chem. Phys. 150, 194302 (2019).



# Conclusions

- Il est possible d'optimiser un ensemble de **fonction gaussiennes complexes (cGTOs)** avec suffisamment de précision pour des applications au continuum électronique (domaines réalistes de distance radiale et d'énergie).
- Nous obtenons des résultats de qualité en **photoionisation moléculaire, ionisation moléculaire par impact électronique.**
- Approche multicentrique en cours de développement.
- l'étape d'optimisation gaussienne n'a pas besoin d'être répétée...  
⇒ **applications assez faciles une fois la base connue !**

# Merci

