UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ
U.F.R. Sci.F.A.-Ecole Doctorale SESAMES
Laboratoire de **P**hysique **M**oléculaire et des **C**ollisions

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur à l'Université Paul Verlaine de Metz

présentée par

Marie BECHER

le 3 octobre 2008

Etude théorique de la double ionisation de la couche L et de la couche K du Béryllium par impact d'électrons rapides

Discipline : Physique

Spécialité : Physique Atomique et des Collisions

Directeur de thèse : B. Joulakian

Membres du jury :

Président	C. Dal Cappello	Professeur	Université de Metz
Rapporteur	M.C. Bacchus	Chargée de recherche	Université de Lyon 1
Rapporteur	A. Lahmam-Bennani	Professeur	Université de Paris-Sud
Examinateur	D. Hennecart	Chargé de recherche	Université de Caen
Directeur	B. Joulakian	Professeur	Université de Metz

Remerciements

Ces pages de remerciements ne constituent pas seulement la phase finale de la rédaction de ce manuscrit, elles marquent aussi la fin de ma vie d'étudiante. C'est donc avec une pointe de nostalgie que je rédige ces quelques lignes.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le professeur Boghos Joulakian pour l'aide qu'il a su m'apporter afin d'amener à bien ce mémoire. Son encadrement, ses conseils, ses encouragements à participer aux diverses conférences et autres séminaires et sa disponibilité m'ont permis de vivre ces trois années de thèse dans les meilleures conditions. Je le remercie de m'avoir toujours considérée comme une collègue et non comme son "esclave", comme il aime à le signaler quelques fois pour plaisanter. Je le remercie également pour ses qualités humaines et la confiance en soi qu'il a su m'inspirer. Sa joie de vivre et son caractère convivial ont créé une atmosphère de confiance très appréciable qui m'a permis d'évoluer sereinement. Encore merci !

Je souhaite remercier également les membres du jury qui ont montré beaucoup d'attention à ce travail. Merci donc Madame Marie-Christine Bacchus, chargée de recherche, et le professeur Azedinne Lahmam-Bennani d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leurs remarques et observations ont été très constructives pour l'amélioration de la rédaction. Je remercie également Monsieur Dominique Hennecart, chargé de recherche, pour sa participation en tant que membre examinateur au même titre que le professeur Claude Dal Cappello qui s'est toujours tenu au courant de l'avancée des travaux durant la thèse.

Je remercie l'ensemble du personnel du LPMC (Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions) pour l'accueil et l'ambiance générale régnant au laboratoire. Un merci, tout particulièrement à Philippe Senot, notre zorro de l'informatique, pour toutes les heures passées sur les ordinateurs à tenter de remédier, toujours avec succès d'ailleurs, aux problèmes techniques en tout genre. Et à Rita Papotto bien sûr, secrétaire du laboratoire et unique collègue féminine, avec qui une complicité s'est construite. Merci à Hacène, collègue et voisin de bureau et mélomane confirmé. Les chansons de Pierre Bachelet, Joe Dassin et autres « mots bleus » de Christophe raisonnant en boucle entre les murs du bureau m'ont laissée heureusement sans séquelle apparente ! Je garderai un très bon souvenir de nos franches rigolades et nos discussions, exclusivement scientifiques ... évidemment !

Merci à l'école doctorale SESAMES, pour les aides financières permettant aux doctorants de participer aux conférences et pour l'organisation de cours d'anglais, orchestrés par Philippe Amard. Enfin un prof marrant qui donne envie d'apprendre la langue ! Je lui suis très reconnaissante de m'avoir aidée à me dépasser et surmonter ma peur maladive de m'exprimer en public.

Même dans une bonne ambiance et avec un bon encadrement, la vie de doctorant n'est pas de tout de repos et les périodes de doutes et de ras-le-bol ne sont pas rares. Heureusement qu'en ces moments, on peut compter sur les copains. Merci à Nono, Manu, Cédric, Pierre, Alex, les potes de promo avec qui j'ai passé quelques soirées mémorables dont heureusement il ne reste aucune trace (enfin presque). Merci également à Fabien pour son écoute, son attention et sa compréhension. Aux copines aussi, Ségo et Julie, pour les sorties entre filles et les séances déchaînées de step-aérobic, indispensables à la survie de mon entourage.

Enfin je souhaite dire un énorme MERCI à toute ma famille. A Isabelle, Sophie, Elizabeth mes belles-soeurs, à Benoît, Etienne et Xavier, mes grands frères pour m'avoir appris à savoir se remettre en question en gardant toujours un œil critique sur ce que l'on fait et ce que l'on est. Leur humour, les délires complices sont une source de réconfort ! merci pour ça !

Si les remerciements était un livre, un chapitre bien gros et bien dense serait probablement consacré pour ma grande sœur Véronique et son mari Thierry, mon beau-frère préféré. Je ne pourrais jamais compenser tout ce qu'ils ont fait pour moi, mais je leur suis à jamais reconnaissante. Pour les week-ends, les vacances, les sorties, mais surtout pour leur gentillesse, leur écoute, leur générosité à toute épreuve, les remontages de moral en tout genre, etc .....

A mes parents bien sûr pour qui j'entamerais sans doute « les remerciements, volume II ». Je tiens à les remercier de m'avoir transmis le goût du travail bien fait. Merci d'avoir toujours été présents, même discrètement, et d'avoir toujours montré à mon égard une confiance totale. Merci pour la patience et la compréhension dont ils ont fait preuve pendant les moments plus difficiles, surtout les quelques mois précédant la soutenance. Ça n'existe peut être pas, mais moi, je leur décerne le prix Nobel des parents.

A ma famille donc à qui, vous l'aurez compris je dois tout et sans qui les choses auraient été bien plus difficiles et compliquées. Leur présence le jour de la soutenance est à mes yeux, bien plus importante que n'importe quel titre.

C'est donc sur ces derniers mots que s'achève ma part de travail dans la rédaction de ce mémoire. A vous maintenant de le lire, si vous en avez le courage ...

Table des matières

Introduction **2**

1 Aspects fondamentaux des collisions ionisantes (e,3e) **6**
1.1 Définition d'une réaction (e,3e) : introduction 6
1.2 Notion de section efficace 8
1.3 Section efficace différentielle 9
1.3.1 Section efficace différentielle par intégration sur les variables directionnelles 10
1.3.2 Section efficace différentielle par intégration sur les variables d'énergie 10
1.4 Section efficace - Limite relativiste 11
1.5 Matrice de Transition T_{fi} 12

2 Construction de la matrice de transition pour une cible à quatre électrons actifs par impact d'électrons rapides **14**
2.1 Description du système - introduction 14
2.1.1 Description de l'état initial 15
2.1.2 Description de l'état final 15
2.2 Elaboration de la section efficace 16
2.3 Réduction de Bethe des intégrales de base 19
2.4 Conclusion 20

3 Description de l'ion résiduel Be^{2+} et de la cible Be - Corrélation avec le terme de Jastrow **22**
3.1 Etat fondamental ^1S d'un système bi-électronique 22
3.1.1 Aperçu de la méthode d'Interaction de Configurations (IC) . . 23
3.1.2 Introduction d'une base corrélée : fonctions de Jastrow 30
3.2 Etat doublement excité $^1S(2s^2)$ d'un système bi-électronique 32
3.2.1 Caractéristiques des états doublement excités et phénomène de résonance 32
3.2.2 Fonctions déterminées par la méthode d'interaction de configurations 34
3.2.3 Fonctions déterminées par la méthode de Jastrow 37

3.3 Etat fondamental ^1S de la cible Be 37
3.3.1 Fonction d'onde Hartree-Fock 37
3.3.2 Fonctions déterminées par la méthode de Jastrow 38
3.4 Conclusion 40

4 Fonction d'onde biélectronique corrélée du type Pluvinage pour les électrons éjectés 41
4.1 Séparation des mouvements 41
4.2 Application de la méthode de Pluvinage 44
4.3 Caractéristiques de la fonction 3C 49
4.3.1 Normalisation de la fonction 3C 49
4.3.2 Comportement asymptotique 51
4.4 Application à l'état final 52
4.5 Conclusion 53

5 Résultats 54
5.1 Repère, géométrie et conditions générales 54
5.2 Régions spatiales et énergétiques 57
5.2.1 Influence de l'énergie de l'électron incident E_i 57
5.2.2 Variation de la SEMD avec l'angle de diffusion θ_d 62
5.2.3 Variation de la SEMD avec les énergies des électrons éjectés E_1, E_2 63
5.2.4 Variation de la SEMD avec les angles d'éjection θ_1, θ_2 64
5.3 Effets de la corrélation électronique 80
5.3.1 Introduction 80
5.3.2 Cas de la double ionisation de la couche L 81
5.3.3 Cas de la double ionisation de la couche K 82
5.4 Conclusion du chapitre 84

A Détermination de l'énergie d'ionisation 87
A.1 Energie de double ionisation de la couche L 87
A.2 Energie de double ionisation de la couche K 88
A.3 Energie de double ionisation d'un électron de la couche L et d'un de la couche K 88

B Détermination de la matrice de transfert T_{fi} 89
B.1 Application de l'opérateur de spin total 89
B.2 Définition des intégrales 90
B.3 Invariance par permutation 92

C Présentation succincte de la méthode de Pluvinage 94

D Eléments de matrice H_{mn} : application à un système à deux électrons 96

E Relations entre les moments 99

F Détermination de l'intégrale Q dans la normalisation de la fonction $3C$ 102

Bibliographie 105

Table des figures

1.1 Schéma représentatif de la réaction $(e, 3e)$ 7
1.2 Représentation spatiale des vecteurs d'onde 7

3.1 Spectre atomique des états simplement ou doublement excités d'un système à deux électrons 33
3.2 Matrice d'interaction de configurations de l'hamlitonien 35

4.1 Vecteurs relatifs des trois corps 42

5.1 Représentation coplanaire des angles et des quantités de mouvements des particules du système 55
5.2 Variation de la Section Efficace Multiplement Différentielle (SEMD) en fonction de la variation de E_i pour différents θ_d avec $E_1 = E_2$ et $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$ pour le Double Ionisation de la couche L (DIL) et de la couche K (DIK) 57
5.3 Schéma représentant la diffusion d'une particule incidente 58
5.4 SEMD : Variation de E_i pour $\theta_d = 1^\circ$ 59
5.5 Variation de K en fonction de E_i pour différents θ_d pour DIL et DIK 60
5.6 SEMD : Variation de E_i pour θ_d avec $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$ et $E_1 \neq E_2$ pour DIL 60
5.7 SEMD : Variation de E_i pour θ_d avec $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$ et $E_1 \neq E_2$ pour DIK 61
5.8 SEMD : Variation de E_i pour une configuration optimale 62
5.9 Représentation spatiale des moments orthogonaux dans l'étude de la variation de SEMD en fonction de θ_d 63
5.10 SEMD : Variation de θ_d 63
5.11 SEMD : Variation de E_1 et E_2 64
5.12 SEMD : Variation de θ_1 et θ_2 65
5.13 Schémas des processus $(e, 3e)$ et $(\gamma, 2e)$ 66
5.14 SEMD : Variation symétrique de θ_1 et θ_2 autour de $\vec{K}$ 66
5.15 SEMD : Zones particulières pour la variation de θ_1 et θ_2 69
5.16 SEMD : Variation de θ_1 et θ_2 dans "les zones interdites" 70
5.17 SEMD : Variation de θ_2 pour différents θ_1 pour DIL 71
5.18 Schéma symbolique des régions de pics binaire ou de recul 72

5.19 SEMD : Variation de θ_2 pour différents θ_1 pour DIK 73
5.20 SEMD : comparaison avec $(\gamma, 2e)$ 74
5.21 Schémas pour $(e, 3e)$ et $(\gamma, 2e)$ 74
5.22 SEMD : Variation de θ_1 et θ_2 pour différents θ_d pour DIL 76
5.23 SEMD : Variation de θ_1 et θ_2 pour différents θ_d pour DIK 77
5.24 SEMD : Variation de θ_2. Comparaison de DIL et DIK avec He pour les mêmes données. 79
5.25 SEMD : Variation de θ_2. Comparaison de DIL et DIK avec He avec le moment de transfert K constant. 80
5.26 Comparaison des fonctions finales pour DIL 81
5.27 Comparaison des fonctions initiales pour DIL 82
5.28 Comparaison des fonctions finales pour DIK 83
5.29 Comparaison des fonctions initiales pour DIK 84

Liste des tableaux

3.1 Paramètres des orbitales HF $1s, 2s, 3s$ de He 26
3.2 Paramètres des orbitales HF $2p, 3p$ de He 26
3.3 Energies d'ionisation HF de He 27
3.4 Paramètres des orbitales HF $1s, 2s, 3s$ de Be^{2+} 27
3.5 Paramètres des orbitales HF $2p, 3p$ de Be^{2+} 27
3.6 Energies d'ionisation HF de Be^{2+} 28
3.7 Energies de $He(1s^2)$ 29
3.8 Paramètres des orbitales HF $2s', 3s'$ de He 36
3.9 Energies de $He(2s^2)$ 36
3.10 Paramètres des orbitales HF $2s', 3s'$ de Be^{2+} 37
3.11 Paramètres des orbitales HF $1s, 2s$ de Be 38

5.1 Relations entre les moments 61
5.2 Positions du pic binaire 67
5.3 Positions du pic de recul 68

Introduction

Les processus de collisions inélastiques comme l'ionisation des atomes et des molécules par impact électronique, représentent l'un des moyens les plus efficaces de sonder la matière et d'en établir une analyse structurale. Les travaux concernant ces processus, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux apportent une large contribution à la compréhension des mécanismes réactionnels et des interactions fondamentales. Les résultats obtenus dans ce domaine particulier trouvent leur applications en astrophysique, en physique des plasmas ou encore dans l'étude des processus radio-induits sur les cellules vivantes.

L'intérêt porté à ce sujet s'amplifie constamment avec l'évolution des techniques expérimentales. Ainsi pour le cas de la double ionisation qui nous concerne particulièrement dans ce mémoire, les premiers travaux théoriques de M.H. Mittleman [1], de F.W. Byron et C.J. Joachain [2] et I.J. Kang et al [3] ont été spécialement motivés par les expériences de T.A. Carlson [4], B.L. Schram et al [5] et de F. Fiquet-Fayard [6] qui avaient réalisé les mesures de la section efficace totale de la double ionisation de l'hélium. Ces travaux ont ouvert la voie à d'autres études comme celles de R.J. Tweed [7], M. Ya. Amusia [8], V.G. Neudatchin et al [9] et Yu.F. Smirnov et al [10] qui ont pu identifier les différents mécanismes de double ionisation et établir un socle théorique pour l'étude de la double ionisation donnant l'assistance théorique nécessaire aux expériences menées dans ce domaine.

Le développement des techniques de détection en coïncidence des particules résiduelles, qu'elles soient les électrons ou les ions, d'un processus d'ionisation, ont permis la réalisation d'expériences dites "complètes" de simple puis de double ionisation appelées respectivement $(e, 2e)$ et $(e, 3e)$. Dans ces expériences, les valeurs des énergies et les directions d'éjection de l'électron diffusé et des électrons éjectés issues d'une même collision ont pu être déterminées, permettant ainsi l'analyse complète de la dynamique des collisions et le sondage de la corrélation électronique, surtout dans le cas de la double ionisation $(e, 3e)$. La première expérience de double ionisation $(e, 3e)$ a été réalisée par le groupe de A. Lahmam Bennani à Orsay en 1989 [11] et a suscité les premiers calculs de section efficace multiplement différentielle directement liés à cette expérience. Ceux-ci ont été réalisés par C. Dal Cappello et H. Le Rouzo [12] qui ont développé pour l'atome d'hélium, une procédure en première approximation de Born, basée sur l'utilisation d'un produit de fonctions coulombiennes pour la description du double continuum des deux électrons éjectés.

Le processus $(e, 3e)$ étant très sensible à la corrélation électronique des électrons de

la cible et entre les particules résiduelles, B. Joulakian et C. Dal Cappello [13] ont modifié la procédure précédente pour l'hélium, en introduisant dans leurs calculs des fonctions d'onde corrélées du type Hylleraas pour les électrons liés, et la fonction 3C pour le double continuum. Cette dernière, proposée initialement par C.R. Garibotti et J.E. Miraglia (1980) [14] pour décrire un système de deux électrons d'énergies positives dans le champ d'un centre coulombien venait d'être appliqué avec succès et d'une façon élégante par M. Brauner et al [15] à l'ionisation $(e, 2e)$. Les travaux théoriques sur les mécanismes de collisions $(e, 3e)$ par impact d'électrons rapides se sont ensuite succédés avec ceux de Yu.V. Popov [16], J.Berakdar et H. Klar [17] et autres auteurs [18, 19, 20].

Le groupe d'Orsay en étroite collaboration avec différents théoriciens a réalisé plusieurs études sur la double ionisation des gaz rares comme l'argon [21, 22], le néon [23] ou le krypton [24]. Vu le faible taux de coïncidence, surtout dans le cas de l'hélium, des expériences appelées communément $(e, 3-1e)$ dans lesquelles deux électrons parmi trois émergents sont détectés, ont été proposées et réalisées par le groupe d'Orsay [25, 26, 27] qui ont également fait appel à des travaux théoriques [28, 29, 30]. Une évolution importante a également été apportée par le remplacement de l'appareil de mono-détection par un appareillage original utilisant des techniques de multi-analyse et multi-détection constituées d'un double analyseur toroïdal recueillant les deux électrons éjectés dans la presque totalité du plan de collision, tout en préservant l'information angulaire à l'arrivée sur les détecteurs sensibles en position [31, 32, 33].
Les expériences de double ionisation par électron ou photon sont actuellement réalisées dans plusieurs laboratoires répartis en Europe comme à Heidelberg en Allemagne (J. Ullrich) utilisant la technique COLTRIMS qui procède par la mesure du temps de vol de l'ion positif et les électrons détectés, pour déterminer leurs vecteurs d'onde [34], à Rome [35], aux Etats Unis [36, 37] ou encore au Japon [38].

Des tentatives d'introduire les effets de second ordre jouant un rôle prépondérant dans des situations où les mécanismes "two step" sont prédominants ont également été signalées [39, 40, 41]. Nous devons également citer les travaux de I. Bray et A.S. Kheifets qui ont proposé et appliqué une procédure basée sur la méthode " Convergent Close Coupling " (CCC) qui donne des résultats encourageants et un bon accord avec les expériences de double ionisation, qu'elle soit par impact d'électrons $(e, 3e)$ ou de photons $(\gamma, 2e)$ [42, 43, 44].

Les travaux sur la double ionisation de molécules sont plus rares étant donnée la complexité de décrire le double continuum bicentrique. Citons cependant les récents travaux de V. Sérov et al (2007) [45], utilisant la méthode "Time Dependent Scaling " (TDS) de O. Chuluumbatar et al [46] utilisant la fonction à deux centres appelée " Two Center Continuum " (TCC) et celui de A. Mansouri et al [39] utilisant une base monocentrique étendue pour les fonctions d'onde.

Dans la bibliographie nous donnons une liste non exhaustive d'autres travaux sur les différents aspects fondamentaux de $(e, 3e)$ dont l'analyse détaillée dépasse les limites de cette introduction. Cette diversité montre l'intérêt persistant des chercheurs sur ce processus [47]-[57].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la double ionisation du béryllium, de-

venu récemment l'objet d'intérêt grandissant depuis que son utilisation est envisagée comme matériau de première paroi dans les tokamaks (projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)). Il est choisi pour sa faible masse atomique, affectant peu le comportement des plasmas en fusion.

Plusieurs travaux théoriques sur le béryllium ont été réalisés ces dernières années. Kheifets et Bray [58] ont appliqué leur procédure CCC utilisant l'approximation du coeur gelé et avec le modèle de double shake-off sur la photo-double ionisation de la couche L du béryllium. Hasegawa et al [38] ont effectué un calcul de Dirac-Fock pour identifier ou prédire les pics de résonances dans l'étude de la photo-double excitation des couches L et K du béryllium.

Le travail présenté dans ce rapport porte sur la double ionisation des couches interne K et externe L d'un atome de béryllium par impact d'électrons rapides. Cette étude mène à une procédure de détermination de la section efficace multiplement différentielle directement liée aux observations expérimentales. Ceci conduit, à cause de la structure en couches fermées du béryllium, à la détermination de fonctions d'onde originales pour la description de la cible et de l'ion résiduel dans ses deux états et surtout la description du double continuum.

La représentation des états excités d'un système à deux électrons, que nous rencontrons dans ce travail, a suscité une remise en question des concepts quantiques basés sur le modèle des particules indépendantes dans les années 60, depuis l'expérience de Madden et Codling [59] donnant le spectre de l'hélium et les niveaux d'énergie des états discrets de résonance dans la zone située au-dessus du seuil de première ionisation, incompatible avec les prédictions théoriques. De nombreux travaux sur les états résonants des deux électrons se sont ensuite succédés, permettant l'acquisition de différents concepts théoriques complexes. Le recours à des méthodes d'approximation a été nécessaire pour décrire la dynamique des deux électrons, par l'introduction de coordonnées hypersphériques [60, 61], l'utilisation de groupe de symétrie [62] ou encore par une approche portée sur la séparation adiabatique moléculaire [63, 64]. Ces concepts ont été développés à l'aide de techniques de calcul élaborées, comme la méthode multi-configurations Hartree-Fock, méthode variationnelle appliquée notamment sur l'étude des états auto-ionisés des ions négatifs comme H^- ou He^-, par C. Froese-Fischer [65], M. Chrysos et C.A. Nicolaides [66, 67] ou la méthode de rotation complexe représentant un outil important pour le calcul des énergies des états de résonances des systèmes bi-électroniques et utilisée pour les calculs d'énergie de différents états et les sections efficaces [68, 69].
Dans ce travail, nous ne sommes concernés que par les niveaux doublement excités $2s^2$ de l'ion Be^{2+} dont le traitement sera donné dans le chapitre 3.

Ce mémoire constitué de cinq chapitres sera organisé de la façon suivante. Dans le premier nous présenterons les notions de base des collisions inélastiques, l'expression de la section efficace simplement et multiplement différentielle sera ainsi donnée dans le cas particulier de collisions entre une cible et un électron rapide.

Dans le deuxième chapitre nous développerons notre approche basée sur le principe

de symétrie de Pauli, pour l'élaboration de la procédure de détermination de la matrice de transfert en terme d'intégrales de base tenant compte de tous les échanges possibles.

La représentation des fonctions d'onde décrivant les états de la cible, de l'ion résiduel et des électrons éjectés fait l'objet des deux chapitres suivants.
Dans le chapitre 3, les états discrets de l'ion résiduel, dans son état fondamental et doublement excité seront décrits à travers l'utilisation de deux méthodes, celle d'interaction de configuration et celle faisant intervenir les fonctions de Jastrow. Un aperçu sur les principes et caractéristiques de chacune des méthodes sera présenté. L'étude sera élargie à la représentation du système cible initial composé de l'atome de Béryllium fondamental.
Les électrons éjectés du double continuum seront décrits par une fonction corrélée 3C présentée dans le chapitre 4.

Dans le cinquième et dernier chapitre nous présenterons et analyserons un ensemble de résultats représentatifs. Différentes figures représentant la variation de la section efficace en fonction des différents paramètres du système (angles et énergies d'incidence, de diffusion et d'éjection) seront interprétées de manière classique. Nous montrerons également qu'une analogie entre les expériences (e,3e) et (γ ,2e) est possible dans le cadre de faibles moments de transfert. Une étude comparative des différentes fonctions d'onde à travers l'analyse de graphes appropriés sera également présentée.

Dans l'annexe A, nous détaillerons la détermination des énergies d'ionisation nécessaires dans le cas de la double ionisation de la couche L ou K du béryllium. Dans l'annexe B, nous donnerons les expressions des termes directs, d'échange ou de capture dont dépend le calcul de la matrice de transition. Un résumé de la méthode de Pluvinage fera l'objet de l'annexe C. L'annexe D contiendra les compléments concernant l'élaboration des termes d'interaction dans la méthode des fonctions de Jastrow. L'annexe E donnera les relations entre les moments, utiles pour la construction de la fonction 3C. Enfin, dans l'annexe F, nous présenterons le calcul analytique de l'intégrale permettant le calcul de la norme de la fonction 3C.

Chapitre 1

Aspects fondamentaux des collisions ionisantes (e,3e)

Dans ce chapitre, les notions de base utilisées dans les études de collisions inélastiques, en particulier les expériences (e,3e) seront présentées. Nous verrons les principales caractéristiques de ces processus comme les concepts de section efficace et de section efficace différentielle, qui constitueront la base de ce travail. Le cas des domaines énergétiques relativistes sera également présenté.

1.1 Définition d'une réaction (e,3e) : introduction

Le processus (e,3e) est une expérience de collision inélastique associée à la double ionisation d'atomes ou de molécules par impact d'électrons. Il est appliqué dans l'hypothèse de mono-collision où chaque électron-projectile est supposé n'interagir qu'avec une seule cible, largement justifiée pour des cibles en état de gaz dilué. Dans les expériences (e,3e), les trois électrons émergents, généralement un électron rapide diffusé et deux électrons lents éjectés de la cible, sont détectés en coïncidence, permettant une connaissance complète de la cinématique dans l'état final.
Considérons la double ionisation d'un atome A, par impact d'un électron e_i d'impulsion $\overrightarrow{k_i}$ et d'énergie E_i.
$e_i + A \longrightarrow A^{2+} + e_1 + e_2 + e_d$
A^{2+} représente l'ion résiduel, e_d, e_1, e_2 représentent respectivement les électrons diffusé et éjectés. Nous représentons ce processus sur le schéma de la figure (1.1).

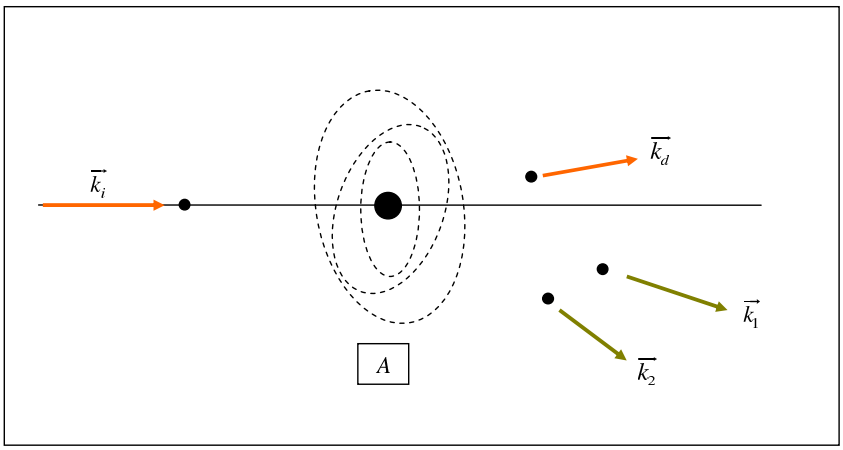

FIG. 1.1 – Schéma représentatif de la réaction (e,3e)

Le repère est lié à la cible, considérée initialement immobile dans le laboratoire. Ceci peut être réalisé actuellement en cas de nécessité par un refroidissement transversal du faisceau des cibles. On attribue respectivement aux électrons diffusé et éjectés, les vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}$, avec les énergies E_d, E_1, E_2. Le moment de recul de l'ion est associé au vecteur $\overrightarrow{q}$ (figure 1.2)

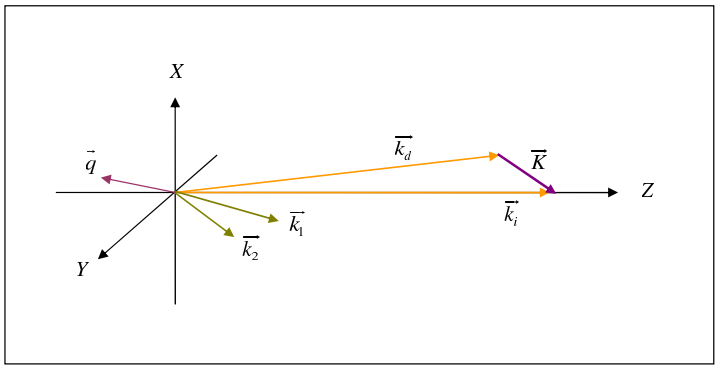

FIG. 1.2 – Représentation spatiale des vecteurs d'onde

La masse de l'électron-projectile étant très petite devant celle de la cible, le transfert d'énergie cinétique de l'électron à l'ion est négligé. Ceci nous permet d'établir les équations de conservation d'énergie et de quantité de mouvement, données par :

$$E_i = E_d + E_1 + E_2 + I^{2+} \tag{1.1}$$

et

$$\overrightarrow{k_i} = \overrightarrow{k_d} + \overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overrightarrow{q} \tag{1.2}$$

où I^{2+} représente le potentiel de double ionisation de la cible tel que

$$I^{2+} = E_{A^{2+}} - E_A \tag{1.3}$$

Le vecteur de transfert d'impulsion $\overrightarrow{K}$ est défini par

$$\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_i} - \overrightarrow{k_d} \tag{1.4}$$

Les montages expérimentaux de détection en coïncidence actuels mesurent directement ces quantités avec différents degrés de résolution.

1.2 Notion de section efficace

Dans cette partie, nous donnerons notre notion de section efficace, d'abord dans un cadre tout à fait général, puis appliquée à notre étude.
Soit un faisceau fin, homogène, de divergence négligeable, constitué de N électrons d'énergies égales par unité de surface et par unité de temps. Ce faisceau est orienté vers un ensemble de n particules de centres de diffusion. Supposons que N_f de ces électrons émergent par unité de temps, dans une direction (θ_0, φ_0) d'un élément d'angle solide $d\Omega$. N_f est proportionnel à N, n et $d\Omega$, à condition que le flux soit suffisamment faible pour que les particules incidentes n'interfèrent pas entre elles et que les cibles soient suffisamment loin l'une de l'autre pour avoir une seule collision par particule incidente.

$$N_f(\theta_0, \varphi_0) = nN \left[\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{(\theta_0,\varphi_0)} \right] d\Omega \tag{1.5}$$

Ici le facteur de proportionnalité $\left[\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{(\theta_0,\varphi_0)} \right]$ est appelé section efficace différentielle. Il a la dimension d'une surface. Physiquement, il représente la surface du flux incident total qui contient le nombre de particules diffusées dans l'élément de volume $d\Omega$ par une cible unique (ou par un centre diffuseur). La section totale définie par

$$\sigma = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{(\theta_0,\varphi_0)} \right] d\Omega = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{(\theta_0,\varphi_0)} \right] \sin\theta d\theta d\varphi \tag{1.6}$$

représente alors la surface de flux qui contient l'ensemble des électrons diffusés. La section efficace différentielle peut également être liée à la notion de probabilité P. En effet, pour une direction (θ_0, φ_0), elle est donnée par

$$d\sigma = \frac{N_f(\theta_0, \varphi_0)}{nN} = \frac{\mathrm{P}}{N} \tag{1.7}$$

Dans le cas des diffusions inélastiques qui nous concernent, une partie de l'énergie incidente est transmise à la cible, altérant sa structure interne de différentes manières, excitation, ionisation, absorption, dissociation. Nous pouvons exprimer la probabilité dans l'expression précédente, par la probabilité de transition par unité de

temps $P_{i\to f} = |\langle\Psi_i(\overrightarrow{r},t) \mid \Psi_f(\overrightarrow{r},t)\rangle|$ d'un état initial préparé avec une énergie $E_{in} = E_A + E_i$ et une quantité de mouvement $\overrightarrow{p_i}$, à un état final observé par les détecteurs appropriés avec une énergie $E_f = E_d + E_1 + E_2 + E_{A^{2+}}$ et une quantité de mouvement $\overrightarrow{p_f}$. Pour une telle transition quantique, la probabilité peut être donnée par

$$P_{i\to f} = \frac{(2\pi)^4}{k_i}\delta\left(E_{in} - E_f\right)\delta\left(\overrightarrow{p_i} - \overrightarrow{p_f}\right)|T_{fi}|^2 N \tag{1.8}$$

où $\mid T_{fi} \mid$ représente la matrice de transition des états stationnaires, N le flux de particules incidentes et les fonctions δ assurent les conservations d'énergie et de quantité de mouvement. Pour une démonstration complète de cette expression, nous nous référons à l'ouvrage de Goldberger [70].

Dans le cas particulier de l'ionisation (e,3e), nous étudions le passage d'un état initial bien défini par les énergies des électrons incidents E_i et ceux de la cible, à un état final, où comme nous l'avons précisé, les électrons diffusé et éjectés, ainsi que l'ion résiduel, sont représentés par leurs énergies E_d, E_1, E_2 et leurs vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{q}$.

1.3 Section efficace différentielle

La section efficace est calculée en intégrant sur toutes les valeurs possibles de $\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}$ et $\overrightarrow{q}$, tout en préservant les conditions de conservation des énergies et des quantités de mouvement, données plus haut. On aura

$$\begin{aligned}\sigma = &\tfrac{(2\pi)^4}{k_i}\textstyle\int d\overrightarrow{k_1}d\overrightarrow{k_2}d\overrightarrow{k_d}d\overrightarrow{q}\\ &\times\delta\left(E_{in} - E_f\right)\delta\left(\overrightarrow{k_i} - \left(\overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overrightarrow{k_d} + \overrightarrow{q}\right)\right)|T_{fi}|^2\end{aligned} \tag{1.9}$$

La fonction $\delta\left(\overrightarrow{k_i} - \left(\overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overrightarrow{k_d} + \overrightarrow{q}\right)\right)$ permet, par ses propriétés mathématiques, d'éliminer une des intégrales. L'intégration de l'expression sur $d\vec{q}$, conduit à une nouvelle relation

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i}\int d\overrightarrow{k_1}d\overrightarrow{k_2}d\overrightarrow{k_d}\,\delta\left(E_{in} - E_f\right)|T_{fi}|^2 \tag{1.10}$$

avec la condition $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{K} - (\overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2})$ et qui correspond à une expérience de collision dans laquelle, seule l'existence de l'ion A^{2+} dans un état donné est observée. D'un point de vue expérimental, un détecteur est disposé loin de la zone d'interaction et mesure le nombre de particules diffusées et/ou éjectées par unité de temps. L'accumulation des divers paramètres énergétiques et directionnels associés à chacune des particules émergentes, implique une restriction dans les mesures de comptabilisation des particules de l'état final. Pour limiter la détection à des valeurs précises d'énergie et d'angles de direction, les détecteurs n'occupent qu'un angle solide $d\Omega$ et n'observent par conséquent qu'une partie des particules éjectées ou diffusées. On parle alors de section efficace différentielle. Pour plus de clarté, voyons progressivement les sections efficaces, de la simple à la quintuplement différentielle.

1.3.1 Section efficace différentielle par intégration sur les variables directionnelles

Si le détecteur permet de déterminer la direction de l'un des électrons émergents en coïncidence avec l'ion de charge positive 2, la section efficace est simplement différentielle. Supposons que l'électron détecté corresponde à l'électron diffusé. En utilisant la relation $d\overrightarrow{k_d} = k_d^2 dk_d d\Omega_d$, avec $d\Omega_d = sin\theta_d d\theta_d d\varphi_d$ elle s'écrira sous la forme

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 dk_d d\overrightarrow{k_1} d\overrightarrow{k_2}\ \delta\left(E_{in} - E_f\right) |T_{fi}|^2 \tag{1.11}$$

qui symbolise la probabilité de détecter l'électron dans un élément de volume Ω_d centré sur la direction (θ_d, φ_d) après une ionisation double. En suivant la même logique, nous pouvons écrire les sections efficaces doublement et triplement différentielles décrivant la probabilité de détecter un ou les deux électrons éjectés, respectivement dans les directions Ω_1 et Ω_2 centrées sur (θ_1, φ_1) et(θ_2, φ_2) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 dk_d k_1^2 dk_1 d\overrightarrow{k_2}\ \delta\left(E_{in} - E_f\right) |T_{fi}|^2 \tag{1.12}$$

et

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 dk_d k_1^2 dk_1 k_2^2 dk_2\ \delta\left(E_{in} - E_f\right) |T_{fi}|^2 \tag{1.13}$$

1.3.2 Section efficace différentielle par intégration sur les variables d'énergie

Ajoutons la possibilité d'une détection en énergie des électrons par ces mêmes détecteurs. D'après l'égalité $E = \frac{k^2}{2}$ et en utilisant la relation $dE = kdk$, nous pouvons écrire, en partant de l'expression de la section efficace triplement différentielle :

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d dE_d k_1 dE_1 k_2 dE_2\ \delta\left(E_{in} - E_f\right) |T_{fi}|^2 \tag{1.14}$$

Dans un processus inélastique donné pour lequel I^{2+} est connu, la valeur de l'énergie de l'électron incident E_i est choisie et les valeurs des énergies E_d, E_1, E_2 sont déduites de la contrainte imposée par la conservation de l'énergie. Si le détecteur de l'électron 1 est réglé sur une valeur donnée E_1 et par conséquent de k_1, nous pourrons écrire

$$\begin{aligned} \frac{d^4\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_1 \int k_d dE_d k_2 dE_2 \\ \times\delta\left(E_i - \left(E_d + E_1 + E_2 + I^{2+}\right)\right) |T_{fi}|^2 \end{aligned} \tag{1.15}$$

Si le deuxième détecteur est réglé sur une valeur E_2, le troisième sera obligatoirement sur $E_d = E_i - (E_1 + E_2 + I^{2+})$ pour satisfaire la condition de conservation de l'énergie, exprimée à travers la fonction de Dirac δ. Nous pourrons alors écrire :

$$\frac{d^5\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_d k_1 k_2\ |T_{fi}|^2 \tag{1.16}$$

qui représente la probabilité de détecter en coïncidence l'électron diffusé dans une direction donnée et les électrons éjectés dans des directions et avec des énergies données.

1.4 Section efficace - Limite relativiste

Intéressons nous à l'expression de la section efficace dans le domaine énergétique relativiste. De manière équivalente à la relation (1.8), la probabilité d'interaction entre l'état initial et l'état final d'une expérience $(e, 3e)$ est donnée par

$$P_{i\to f} = \frac{(2\pi)^4}{|\overrightarrow{v_i}|}\delta\left(E_{in} - E_f\right)\delta\left(\overrightarrow{p_i} - \overrightarrow{p_f}\right)N \tag{1.17}$$

Dans un régime relativiste,

$$\begin{gathered} E_i^2 = p_i^2c^2 + m_0^2c^4 = \left(m_ic^2\right)^2 \\ p_i = m_iv_i \end{gathered} \tag{1.18}$$

Par la transformation directe

$$E_i = \frac{p_ic^2}{v_i} \quad \to \quad \frac{1}{v_i} = \frac{E_i}{p_ic^2} = \frac{E_i}{k_ic^2} \tag{1.19}$$

la section efficace devient

$$d\sigma = \frac{P_{i\to f}}{N} = \frac{(2\pi)^4}{k_ic^2}E_i\delta(E_{in} - E_f)\delta(\overrightarrow{p_i} - \overrightarrow{p_f})\left|T_{fi}\right|^2 \tag{1.20}$$

En tenant compte de la dégénérescence sur les orientations des particules émergentes

$$\begin{gathered} \sigma = \tfrac{(2\pi)^4E_i}{k_ic^2}\int d\overrightarrow{k_d}d\overrightarrow{k_1}d\overrightarrow{k_2}d\overrightarrow{q} \\ \times\delta(E_{in} - E_f)\delta(\overrightarrow{k_i} - (\overrightarrow{k_d} + \overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overrightarrow{q}))\left|T_{fi}\right|^2 \end{gathered} \tag{1.21}$$

La contrainte de la conservation de la quantité de mouvement formulée par la fonction de Dirac permet d'éliminer l'intégrale sur $\overrightarrow{q}$, tel que

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4E_i}{k_ic^2}\int d\overrightarrow{k_d}d\overrightarrow{k_1}d\overrightarrow{k_2}\delta(E_{in} - E_f)\left|T_{fi}\right|^2 \tag{1.22}$$

Avec $d\overrightarrow{k} = k^2dkd\Omega$ et en sachant que $kdk = \frac{EdE}{c^2}$, on peut écrire $d\overrightarrow{k} = \frac{kE}{c^2}dEd\Omega$, puis

$$\begin{gathered} \sigma = \tfrac{(2\pi)^4E_i}{k_ic^2}\int \tfrac{k_dE_d}{c^2}dE_dd\Omega_d\tfrac{k_1E_1}{c^2}dE_1d\Omega_1\tfrac{k_2E_2}{c^2}dE_2d\Omega_2 \\ \times\delta(E_{in} - E_f)\left|T_{fi}\right|^2 \end{gathered} \tag{1.23}$$

La contrainte sur la conservation de l'énergie permet d'éliminer l'intégrale sur dE_d tel que

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4 E_i k_d E_d}{k_i c^8} \int d\Omega_s k_1 E_1 dE_1 d\Omega_1 k_2 E_2 dE_2 d\Omega_2 \left|T_{fi}\right|^2 \tag{1.24}$$

Les intégrations successives sur les variables directionnelles et sur les variables d'énergie conduisent à une section efficace multiplement différentielle, analogue à (1.16)

$$\sigma^{(5)} = \frac{d^5\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^4}{c^8} \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} E_i E_d E_1 E_2 \left|T_{fi}\right|^2 \tag{1.25}$$

Nous remarquons que le passage à la limite non-relativiste dépend des énergies. L'énergie relativiste est donnée par $E = T_c + m_0 c^2$ où T_c correspond à l'énergie cinétique.

$$E_i E_1 E_2 E_d = m_0^4 c^8 \left[1 + \frac{T_{ci}}{m_0 c^2}\right] \left[1 + \frac{T_{c1}}{m_0 c^2}\right] \left[1 + \frac{T_{c2}}{m_0 c^2}\right] \left[1 + \frac{T_{cd}}{m_0 c^2}\right] \tag{1.26}$$

Si $\frac{T_c}{m_0 c^2} \to 0$, alors l'égalité ci-dessus devient simplement $E_i E_1 E_2 E_d = m_0^4 c^8$ et la section efficace s'écrit en unité atomique

$$\sigma^{(5)} = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \left|T_{fi}\right|^2 \tag{1.27}$$

correspondante à l'expression de la section efficace multiplement différentielle, non relativiste donnée par l'équation (1.16).

L'utilisation de cette formule n'est alors efficace que dans le cadre non relativiste, c'est à dire à des énergies cinétiques petites devant $m_0 c^2$. Dans notre étude, les électrons éjectés sont considérés comme relativement lents, justifiant ainsi l'approximation précédente. Il suffit de cadrer les valeurs de l'énergie de l'électron incident dans les limites adéquates. Les expressions des sections efficaces sont établies, montrant le passage entre le cas relativiste et non relativiste. Reste maintenant à étudier la quantité T_{fi} représentant l'amplitude de diffusion.

1.5 Matrice de Transition T_{fi}

La matrice de transition T_{fi} est déterminante dans l'expression de la section efficace, puisqu'elle décrit le passage de l'état initial à l'état final. Son expression découle d'une étude précise de l'évolution du système au cours du temps et est donnée par

$$T_{fi} = \langle \chi_f | T | \chi_i \rangle \tag{1.28}$$

où χ_i et χ_f représentent les fonctions d'onde des états initial et final du système. L'opérateur de transition T peut se développer comme une série infinie de termes, appelée développement de Born

$$T = V + V' \frac{1}{E_{in} + i\eta - H_0'} V + V' \frac{1}{E_{in} + i\eta - H_0'} V' \frac{1}{E_{in} + i\eta - H} V \tag{1.29}$$

où H', H_0 et V, V' représentent respectivement les hamiltoniens et les potentiels d'interaction entre les particules du système à différents moments de l'interaction. E_{in} représente l'énergie totale du système initial et le terme η provient d'un terme d'amortissement introduit préalablement dans l'établissement de l'expression de la matrice de transition.

Dans notre cas, nous ne tiendrons compte que du premier terme du développement, négligeant tous les termes d'ordre supérieur. Ce traitement est surtout valable pour des électrons incidents suffisamment rapides relativement aux électrons atomiques de la cible. L'amplitude de diffusion devient alors simplement

$$T_{fi} = \langle \chi_f | V | \chi_i \rangle \tag{1.30}$$

où le terme de perturbation V représentant le potentiel d'interaction entre l'électron-projectile et la cible, ne dépend que des distances inter-particules. Cette relation sera conservée tout au long de ce travail dans les calculs de section efficace.

La détermination de la matrice de transition nécessite des fonctions d'onde optimisées pour décrire l'état initial et l'état final. Une étude précise du système collisionnel est déterminant pour la suite du travail.

Chapitre 2

Construction de la matrice de transition pour une cible à quatre électrons actifs par impact d'électrons rapides

Dans l'étude de la double ionisation d'une cible atomique à quatre électrons actifs avec une configuration $1s^2 2s^2$, nous pouvons supposer l'éjection de deux électrons de différentes manières : l'éjection de deux électrons de la couche externe L avec une énergie d'ionisation[1] $I_L^{2+} = 1.011$ $u.a.$, de la couche interne K avec $I_K^{2+} = 11.17$ $u.a.$, ou un électron de chacune des deux couches avec $I_{LK}^{2+} = 5.369$ $u.a.$. Dans ce travail, nous ne nous intéresserons qu'aux deux premiers cas, le troisième présentant un intérêt moindre, compte tenu de la corrélation relativement faible entre les électrons des couches distinctes. Dans ce chapitre nous allons présenter notre approche pour la détermination des intégrales de base avec lesquelles la matrice de transition sera constituée.

2.1 Description du système - introduction

Dans l'approche non relativiste de la double ionisation d'atomes ou de molécules, où le terme de perturbation présenté dans le chapitre précédent (équation 1.30) est dépourvu de termes contenant des opérateurs de spin, le spin total est supposé être conservé dans la transition d'un état initial donné à un état final. Pour un faisceau d'électrons non polarisé assimilé à un faisceau dans lequel la moitié des électrons ont un spin individuel $+1/2$ et l'autre moitié $-1/2$, nous pouvons, pour les collisions électron-atomes, coupler le spin de l'électron incident avec celui de la cible et construire différents états de spin du système. Dans notre étude, l'état initial de la cible est représenté par un atome à couches fermées. L'état de spin total du système initial est

[1] Calculs des I^{2+} dans l'annexe A

alors imposé par celui de l'électron incident c'est à dire $S = \frac{1}{2}$ et $M_s = \pm\frac{1}{2}$. La même symétrie sera retrouvée pour l'état final. Pour décrire de façon précise leurs différents états quantiques, une représentation des cinq électrons sous forme de déterminant de Slater se montre appropriée.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{5!}} \begin{vmatrix} \varsigma_1(1) & \varsigma_1(2) & . & . & \varsigma_1(5) \\ \varsigma_2(1) & \varsigma_2(2) & . & . & \varsigma_2(5) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ \varsigma_5(1) & . & . & . & \varsigma_5(5) \end{vmatrix} = |\varsigma_1\varsigma_2\varsigma_3\varsigma_4\varsigma_5| \tag{2.1}$$

où ς représentent les différentes spin-orbites.

2.1.1 Description de l'état initial

Le système est composé initialement par un électron incident et un atome de béryllium ayant la structure à couches fermées $1s^2 2s^2$. Il est exprimé directement par un déterminant de Slater unique, construit par le produit de l'onde incidente représentée par la fonction d'onde χ_i et $\bar{\chi}_i$ et les spin-orbites φ_j et $\bar{\varphi}_j$. La barre sur ces fonctions désigne un spin individuel négatif $m_s = -\frac{1}{2}$. Ainsi, pour l'état avec un $M_s = +\frac{1}{2}$, nous avons :

$$\psi_{i\uparrow}\left(S = \frac{1}{2}, M_s = \frac{1}{2}\right) = D_0 = |\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2}| \tag{2.2}$$

et pour $M_s = -\frac{1}{2}$

$$\psi_{i\downarrow}\left(S = \frac{1}{2}, M_s = -\frac{1}{2}\right) = D_0' = |\overline{\chi_i}\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2}| \tag{2.3}$$

2.1.2 Description de l'état final

Dans l'état final, le système est constitué de deux électrons liés à l'ion résiduel et de trois électrons émergents, le diffusé et les deux éjectés. L'électron diffusé sera représenté par la fonction d'onde χ_d ou $\bar{\chi}_d$. Les deux électrons éjectés seront représentés symboliquement par les fonctions d'onde χ_1 et χ_2. Nous verrons plus loin comment les termes de corrélation entre ces deux électrons peuvent être introduits dans nos expressions. Les électrons de l'ion résiduel seront décrits par les spinorbitales mono-électroniques ϕ_j et $\bar{\phi}_j$.
Contrairement à l'état initial, la configuration de l'état final offre plusieurs possibilités pour le choix des déterminants satisfaisant le problème aux valeurs propres $\widehat{S_z}D_j = M_s D_j$.
Pour l'état $M_s = +\frac{1}{2}$, nous considérons la combinaison linéaire

$$\psi_{f\uparrow}\left(S = \frac{1}{2}; M_s = \frac{1}{2}\right) = c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3 \tag{2.4}$$

avec

$$D_1 = \left|\overline{\chi_d}\phi\overline{\phi}\chi_1\chi_2\right| \quad , \quad D_2 = \left|\chi_d\phi\overline{\phi}\chi_1\overline{\chi_2}\right| \quad , \quad D_3 = \left|\chi_d\phi\overline{\phi}\overline{\chi_1}\chi_2\right| \tag{2.5}$$

satisfaisant toutes, la relation $\widehat{S_z}D_j = +\frac{1}{2}D_j$.
De la même manière on aura pour l'autre symétrie :

$$\psi_{f\downarrow}\left(S = \frac{1}{2}; M_s = -\frac{1}{2}\right) = c_4D_4 + c_5D_5 + c_6D_6 \tag{2.6}$$

avec

$$D_4 = \left|\overline{\chi_d}\phi\overline{\phi}\chi_1\overline{\chi_2}\right| \quad , \quad D_5 = \left|\overline{\chi_d}\phi\overline{\phi}\overline{\chi_1}\chi_2\right| \quad , \quad D_6 = \left|\chi_d\phi\overline{\phi}\overline{\chi_1\chi_2}\right| \tag{2.7}$$

satisfaisant toutes, la relation $\widehat{S_z}D_j = -\frac{1}{2}D_j$.
Pour obtenir les coefficients appropriés, des conditions supplémentaires sont nécessaires. Aussi, en tenant compte des relations relatives à l'opérateur $\widehat{S^2}$, pour la symétrie considérée, c'est à dire $\widehat{S^2}\psi_f = \frac{3}{4}\psi_f$, nous parvenons rapidement aux déductions suivantes[2] :

$$\widehat{S^2}\psi_{f\uparrow} = \frac{3}{4}[c_1D_1 + c_2D_2 + c_3D_3] = \frac{3}{4}\psi_{f\uparrow} \quad \text{si} \quad c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

et

$$\widehat{S^2}\psi_{f\downarrow} = \frac{3}{4}[c_4D_4 + c_5D_5 + c_6D_6] = \frac{3}{4}\psi_{f\downarrow} \quad \text{si} \quad c_4^2 + c_5^2 + c_6^2 = 1$$

Ces deux relations impliquent une infinité de combinaisons possibles et empêchent de conclure sur une solution unique pour les fonctions d'onde de l'état final[3]. Pour surmonter cette difficulté, nous allons employer les propriétés d'invariance des fonctions, lors des permutations électroniques. Une étude approfondie sur le sujet[4] permet de choisir :

$$\begin{aligned} \psi_{f\uparrow}\left(S = \tfrac{1}{2}; M_s = \tfrac{1}{2}\right) &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left|D_2 - D_3\right\rangle \\ \psi_{f\downarrow}\left(S = \tfrac{1}{2}; M_s = -\tfrac{1}{2}\right) &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left|D_4 - D_5\right\rangle \end{aligned} \tag{2.8}$$

2.2 Elaboration de la section efficace

Dans le cadre d'un traitement non relativiste, considérant le premier terme du développement de Born, la section efficace multiplement différentielle associée à la dynamique de double ionisation du béryllium par impact électronique, est donnée par la somme des deux termes correspondant aux deux états de spin finaux.

$$\begin{aligned} \sigma^{(5)} &= \tfrac{d^5\sigma}{d\theta_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} \\ &= (2\pi)^4 \tfrac{k_d k_1 k_2}{k_i}\tfrac{1}{2}\left(\left|T_{fi(M_s=1/2)}\right|^2 + \left|T_{fi(M_s=-1/2)}\right|^2\right) \end{aligned} \tag{2.9}$$

[2] Voir partie B.1 de l'annexe B
[3] Voir partie B.1 de l'annexe B
[4] Voir partie B.2 et B.3 de l'annexe B

Ici le facteur $\frac{1}{2}$ fait la moyenne sur les états de spin initiaux. Comme il a déjà été défini dans le chapitre précédent, les k_i, k_d, k_1 et k_2, représentent respectivement les quantités de mouvement des électrons incident, diffusé et éjectés ; E_1, E_2, Ω_1, Ω_2 les énergies et angles solides des deux électrons éjectés et Ω_d l'angle solide de l'électron diffusé. Dans l'expression (2.9), les deux symétries donnent le même résultat. Nous gardons l'une des deux, ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \sigma^{(5)} &= \tfrac{d^5\sigma}{d\theta_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} \\ &= (2\pi)^4 \tfrac{k_d k_1 k_2}{k_i} \left|T_{fi}\right|^2 \end{aligned} \tag{2.10}$$

en reprenant l'expression de la matrice de transition T_{fi} du chapitre précédent.

$$T_{fi} = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \tag{2.11}$$

Nous pouvons maintenant développer notre expression

$$T_{fi} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \langle D_2 | V | D_0 \rangle - \tfrac{1}{\sqrt{2}} \langle D_3 | V | D_0 \rangle \tag{2.12}$$

Pour le système à 5 électrons, ces éléments peuvent être mis sous la forme d'une sommation de 120×120 termes.
Considérons à titre d'exemple un élément parmi d'autres

$$\begin{gathered} \left\langle \chi_d(\overrightarrow{r_0})\, \phi(\overrightarrow{r_1})\, \overline{\phi}(\overrightarrow{r_2})\, \chi_1(\overrightarrow{r_3})\, \overline{\chi_2}(\overrightarrow{r_4}) \right| \\ V \\ \left| \chi_i(\overrightarrow{r_0})\, \varphi_1(\overrightarrow{r_1})\, \overline{\varphi_1}(\overrightarrow{r_2})\, \varphi_2(\overrightarrow{r_3})\, \overline{\varphi_2}(\overrightarrow{r_4}) \right\rangle \end{gathered} \tag{2.13}$$

où chaque spin-orbitale peut être exprimée comme un produit dépendant des coordonnées d'espace et une fonction de spin individuel comme

$$\begin{gathered} \langle \chi_d(\overrightarrow{r_0})\, \alpha(i_0)\ \ \phi(\overrightarrow{r_1})\, \alpha(i_1)\ \ \phi(\overrightarrow{r_2})\, \beta(i_2)\ \ \chi_1(\overrightarrow{r_3})\, \alpha(i_3)\ \ \chi_2(\overrightarrow{r_4})\, \beta(i_4) | \\ V \\ | \chi_i(\overrightarrow{r_0})\, \alpha(j_0)\ \ \varphi_1(\overrightarrow{r_1})\, \alpha(j_1)\ \ \varphi_1(\overrightarrow{r_2})\, \beta(j_2)\ \ \varphi_2(\overrightarrow{r_3})\, \alpha(j_3)\ \ \varphi_2(\overrightarrow{r_4})\, \beta(j_4) \rangle \end{gathered} \tag{2.14}$$

$\alpha(i)$ désigne un état de spin individuel $m_s = +\frac{1}{2}$ et $\beta(i)$ un état $m_s = -\frac{1}{2}$. Ici les indices $i_0 \neq i_1 \neq i_2 \neq i_3 \neq i_4$ et $j_0 \neq j_1 \neq j_2 \neq j_3 \neq j_4$ prennent alternativement les valeurs $0, 1, 2, 3, 4$ pour constituer les 120 permutations possibles. L'opérateur V dans l'équation (2.11) ne dépendant pas du spin, nous pouvons séparer la partie de spin dans les éléments de matrice

$$\begin{aligned} &\langle \chi_d(i_0)\, \phi(i_1)\, \phi(i_2)\, \chi_1(i_3)\, \chi_2(i_4) | V | \chi_i(j_0)\, \varphi_1(j_1)\, \varphi_1(j_2)\, \varphi_2(j_3)\, \varphi_2(j_4) \rangle \\ &\times \langle \alpha(i_0)\, \alpha(i_1)\, \beta(i_2)\, \alpha(i_3)\, \beta(i_4) \mid \alpha(j_0)\, \alpha(j_1)\, \beta(j_2)\, \alpha(j_3)\, \beta(j_4) \rangle \end{aligned} \tag{2.15}$$

La condition $\begin{array}{l} \langle \alpha(i) \mid \alpha(i) \rangle = 1 \\ \langle \beta(i) \mid \beta(i) \rangle = 1 \\ \langle \alpha(i) \mid \beta(i) \rangle = 0 \end{array}$ avec $i = 0, ...4$ nous permet d'éliminer dans l'équation (2.11) les éléments dans lesquels le spin individuel des électrons n'est pas conservé. Les éléments restants ne sont fonction que des variables d'espace.

Après élimination des termes et réarrangement[5], nous pouvons exprimer la matrice de transition de l'équation (2.11) sous la forme

$$T_{fi} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 2\left[f_1 + f_2 - f_3 - f_4\right] \\ -\left[g_1 + g_1' + g_2 + g_2' - g_3 - g_3' - g_4 - g_4'\right] \\ -\left[2h_1 + 2h_2 - h_3 - h_4 - h_5 - h_6\right] \end{pmatrix} \tag{2.16}$$

où les termes f correspondent au cas où $j_0 = i_0$ dans l'expression (2.15), les g pour lesquels $j_0 = i_1$ *ou* i_2 et les termes h pour lesquels $j_0 = i_3$ *ou* i_4. Voyons plus en détails ces intégrales.

Les termes directs .
Les quatre termes directs $f_j (j = 1, 2, 3, 4)$ sont tels que

$$\begin{aligned} f_1 &= \left\langle \chi_d\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{r_0}\right) \vartheta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_3}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_4}\right) \middle| V \middle| \chi_i\left(\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{r_0}\right) \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \\ f_2 &= \left\langle \chi_d\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{r_0}\right) \vartheta\left(\overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \middle| V \middle| \chi_i\left(\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{r_0}\right) \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \\ f_3 &= \left\langle \chi_d\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{r_0}\right) \vartheta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_3}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_2}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_4}\right) \middle| V \middle| \chi_i\left(\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{r_0}\right) \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \\ f_4 &= \left\langle \chi_d\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{r_0}\right) \vartheta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_3}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_4}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \middle| V \middle| \chi_i\left(\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{r_0}\right) \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \end{aligned} \tag{2.17}$$

où les fonctions ξ représentent le double continuum des deux électrons éjectés et les ϑ les deux électrons liés de l'ion résiduel. La fonction Θ représente les quatre électrons liés de la cible. Dans ces expressions l'électron diffusé, représenté par la fonction d'onde χ_d et l'électron incident, décrit par χ_i sont toujours associés au même vecteur position $\overrightarrow{r_0}$. Les fonctions Θ, ϑ et ξ sont, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, des fonctions à quatre ou deux électrons ne dépendant que des variables d'espace sans spin et ne nécessitant aucune permutation. Cette représentation nous permettra d'introduire facilement les termes de corrélation r_{ij}.

Les termes d'échange .
Les termes d'échange g_j et g_j' , $(j = 1, 2, 3, 4)$, sont définis par :

$$\begin{aligned} g_j\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}\right) &= f_j\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_2}\right) \\ g_j'\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}\right) &= g_j\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{k_1}\right) \end{aligned} \tag{2.18}$$

Les termes de capture .
Enfin, les termes de capture $h_j, (j = 1, .., 6)$, tels que :

$$\begin{aligned} h_1 &= \left\langle \chi_d\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{r_1}\right) \vartheta\left(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r_2}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_3}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_4}\right) \middle| V \middle| \chi_i\left(\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{r_0}\right) \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \\ h_2 &= \left\langle \chi_d\left(\overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{r_3}\right) \vartheta\left(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r_4}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \middle| V \middle| \chi_i\left(\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{r_0}\right) \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \end{aligned} \tag{2.19}$$

[5] Voir partie B.2 et B.3 de l'annexe B

et

$$\begin{aligned} h_3\left(\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_2}\right) &= h_1\left(\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_2}\right) \\ h_4\left(\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_2}\right) &= h_1\left(\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_1}\right) \\ h_5\left(\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_2}\right) &= h_2\left(\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_2}\right) \\ h_6\left(\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_2}\right) &= h_2\left(\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{k_d},\overrightarrow{k_1}\right) \end{aligned} \tag{2.20}$$

Dans notre étude, les électrons éjectés sont considérés comme relativement lents par rapport au projectile très rapide (keV). Ces conditions justifient le fait de négliger les intégrales d'échange et de capture g_j, g'_j et h_j de l'électron incident. Il s'en suit l'expression simplifiée suivante de la matrice de transfert :

$$T_{fi} = \sqrt{2}\,(f_1 + f_2 - f_3 - f_4) \tag{2.21}$$

Avant d'introduire des fonctions d'onde originales dans les prochains chapitres, nous allons apporter une réduction supplémentaire en effectuant l'intégration sur les coordonnées d'espace de l'électron incident.

2.3 Réduction de Bethe des intégrales de base

Dans le régime de grande vitesse d'incidence et pour des cibles neutres, nous représentons les électrons incident et diffusé par des ondes planes, telles que

$$\chi\left(\overrightarrow{k},\overrightarrow{r}\right) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \times e^{i\,\overrightarrow{k}\,.\,\overrightarrow{r}} \tag{2.22}$$

La perturbation V du premier terme du développement de Born donné par la relation (1.30), représente le potentiel d'interaction donné par

$$V = -\frac{Z}{r_0} + \sum_{j=1}^{Z} \frac{1}{|\overrightarrow{r_0} - \overrightarrow{r_j}|} \tag{2.23}$$

pour $Z = 4$ et avec $\overrightarrow{r_0}$ le vecteur position de l'électron incident par rapport au noyau et $\overrightarrow{r_j}$ les positions de chacun des électrons j de la cible par rapport au noyau.
Nous sommes alors amenés à calculer des intégrales de Bethe I_{Beth}, du type

$$I_{Beth} = \left\langle e^{i\overrightarrow{k_d}.\overrightarrow{r_0}} u'_{(n'l')}\left(\vec{r}_j\right) \middle| \frac{1}{r_{0j}} \middle| e^{i\overrightarrow{k_i}.\overrightarrow{r_0}} u_{(nl)}\left(\vec{r}_j\right) \right\rangle \tag{2.24}$$

où les orbitales u_{nl} et $u'_{n'l'}$ dépendent de la même variable r_j et avec la notation $r_{0j} = |\overrightarrow{r_0} - \overrightarrow{r_j}|$.
Après quelques changements de variables appropriés, cette intégrale se ramène à

$$I_{Beth} = \frac{4\pi}{K^2} \left\langle u'\left(\vec{r}_j\right)\right| e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_j}} \left|u\left(\vec{r}_j\right)\right\rangle \tag{2.25}$$

avec $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_i} - \overrightarrow{k_d}$, la quantité de mouvement transférée à la cible par l'électron incident.
Dans le cas particulier où la variable r_j n'intervient pas, c'est-à-dire pour $u_{nl}(\overrightarrow{r_j}) = u'_{n'l'}(\overrightarrow{r_j}) = 1$ et $r_{0j} \to r_0$, l'intégrale devient simplement

$$\left\langle e^{i\overrightarrow{k_d}.\overrightarrow{r_0}} \middle| \frac{1}{r_0} \middle| e^{i\overrightarrow{k_i}.\overrightarrow{r_0}} \right\rangle = \frac{4\pi}{K^2} \tag{2.26}$$

L'utilisation de l'intégrale de Bethe sur tout l'espace de coordonnées $\vec{r_0}$ dans les intégrales f_j permet de les mettre sous une forme réduite

$$f_j = \frac{1}{2\pi^2 K^2} F_j \tag{2.27}$$

avec

$$F_1 = \left\langle \vartheta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_3}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_4}\right) \middle| U \left| \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \right. \tag{2.28}$$

et

$$F_2 = \left\langle \vartheta\left(\overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \middle| U \left| \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \right. \tag{2.29}$$

et

$$F_3 = \left\langle \vartheta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_3}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_2}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_4}\right) \middle| U \left| \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \right. \tag{2.30}$$

$$F_4 = \left\langle \vartheta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_3}\right) \xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_4}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \middle| U \left| \Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) \right\rangle \right. \tag{2.31}$$

Ici l'opérateur U désigne une nouvelle forme du potentiel défini comme

$$U = -Z + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_1}} + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_2}} + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_3}} + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_4}} \tag{2.32}$$

Nous obtenons finalement, en tenant compte des transformations précédentes l'expression de la section efficace multiplement différentielle

$$\sigma^{(5)} = \frac{8}{K^4} \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \left|F_1 + F_2 - F_3 - F_4\right|^2 \tag{2.33}$$

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une description du système, dans son état initial et final par l'utilisation des déterminants de Slater. Leur utilisation dans l'expression de la section efficace a permis de mettre en évidence les différents termes qui participent de façon plus ou moins importante au calcul de la matrice de transition.

Pour déterminer la matrice de transition, les fonctions d'onde pour les quatre électrons de la cible, les deux de l'ion résiduel et enfin les deux électrons éjectés sont requises. Le béryllium se trouve dans son état fondamental, mais les états des électrons

de l'état final en revanche méritent une attention spécifique. En effet, nous pouvons voir l'état final comme un système composé de deux sous-systèmes à deux électrons chacun. Le premier représente l'ion résiduel avec les états discrets des électrons liés au noyau. Dans le cas de l'ionisation de la couche externe, ce sous-système se trouve dans son état fondamental. Dans celui de l'ionisation de la couche interne, il se trouve dans une configuration doublement excitée ($2s^2$). Le second, qui peut être vu comme un cas particulier de double excitation, représente les électrons éjectés qui sont toujours soumis au champ du noyau et qui possèdent des énergies positives.

Chapitre 3

Description de l'ion résiduel Be^{2+} et de la cible Be - Corrélation avec le terme de Jastrow

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la détermination de la matrice de transition nécessite une description de la structure électronique de l'ion résiduel, dans son état fondamental $^1S(1s^2)$ dans le cas de l'ionisation de la couche L, et dans un état doublement excité $^1S(2s^2)$ pour l'ionisation de la couche K. La description des états liés d'un système atomique à deux électrons est un sujet largement consommé dans la littérature. Pourtant peu de fonctions sont disponibles pour le système Be^{2+} et spécialement pour l'état doublement excité. Nous allons donc développer dans ce chapitre notre approche d'Interaction de Configuration (IC) pour la détermination des fonctions d'onde nécessaires de cet ion. Nous présenterons également des fonctions d'onde corrélées appelées fonctions de Jastrow. Nous élargirons enfin cette étude aux systèmes à quatre électrons pour l'état fondamental comme l'atome de Be représentant la cible.

3.1 Etat fondamental ^1S d'un système bi-électronique

L'étude de systèmes atomiques à deux électrons provoque encore aujourd'hui l'intérêt des chercheurs [71]. Les études théoriques et expérimentales faites dans le passé sur ce type de systèmes, et notamment sur l'hélium, ont joué un rôle clé dans le développement de la mécanique quantique jusqu'à fin 1920 (Bohr et Sommerfeld). Bien qu'insolvables de façon précise, de nombreux travaux sur l'hélium et systèmes similaires ont permis une avancée certaine dans la compréhension des mécanismes réactionnels et dans la détermination des niveaux d'énergie. En comparaison avec l'expérience, le modèle des particules indépendantes s'est révélé dans certains cas (niveaux excités) particulièrement inadapté à la description fidèle des états et des niveaux d'énergie du système. L'introduction de termes de corrélation au sein de fonctions d'onde appropriées est incontournable pour décrire précisément les états

excités de ces systèmes.

3.1.1 Aperçu de la méthode d'Interaction de Configurations (IC)

Principe de la méthode IC

Le principe de la méthode d'interaction de configurations est basé sur une approche variationnelle où la fonction d'essai Ψ est développée sur une base de fonctions, construites à partir de différentes configurations électroniques de l'atome satisfaisant les symétries de l'état considéré. Sans perdre la généralité, nous allons présenter ici notre approche sur les systèmes bi-électroniques.
Pour un état donné, désigné par les nombres quantiques (l, m, s, m_s) représentant respectivement les valeurs propres des opérateurs $\widehat{L^2}, \widehat{L_z}, \widehat{S^2}, \widehat{S_z}$, nous pouvons écrire l'énergie électronique du système sous la forme

$$E = \frac{\langle \Psi\,(l, m, s, m_s)|\, H\, |\Psi\,(l, m, s, m_s)\rangle}{\langle \Psi\,(l, m, s, m_s)\mid \Psi\,(l, m, s, m_s)\rangle} \tag{3.1}$$

L'opérateur $\widehat{H}$ est donné par

$$\widehat{H} = \widehat{h_1} + \widehat{h_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{3.2}$$

avec

$$\widehat{h_i} = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \tag{3.3}$$

où $Z = 4$ pour Be^{2+}.
La fonction d'onde d'essai $\Psi(l, m, s, m_s)$ sera développée sur une base de fonctions telles que

$$\Psi(l, m, s, m_s) = \sum_i a_i \varphi_i \tag{3.4}$$

Par substitution dans l'expression (3.1) nous obtenons

$$\begin{gathered} \sum_i \sum_j a_i^* a_j H_{ij} = \sum_i \sum_j a_i^* a_j E\; S_{ij} \\ H_{ij} = \langle \varphi_i|\, H\, |\varphi_j\rangle \quad , \quad S_{ij} = \langle \varphi_i \mid \varphi_j\rangle \end{gathered} \tag{3.5}$$

L'optimisation variationnelle de cette équation mène à un système d'équations algébriques qui peut se mettre sous une forme matricielle représentée symboliquement par

$$[H]\,[A] = \varepsilon\,[S]\,[A] \tag{3.6}$$

Les valeurs et vecteurs propres de cette équation permettent d'établir le spectre des niveaux d'énergie de symétrie (l, m, s, m_s).

Construction des fonctions φ_i

A partir d'une configuration, nous construisons une fonction φ_i satisfaisant, pour une symétrie (l, m, s, m_s) donnée, les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{L}^2\varphi_i &= l\,(l+1)\,\varphi_i \\ \hat{S}^2\varphi_i &= s\,(s+1)\,\varphi_i \end{aligned} \tag{3.7}$$

et

$$\begin{aligned} \hat{L}_z\varphi_i &= m\varphi_i \\ \hat{S}_z\varphi_i &= m_s\varphi_i \end{aligned} \tag{3.8}$$

Pour un système à deux électrons comme dans le cas de Be^{2+} qui nous intéresse, et toujours pour une symétrie ^1S, nous pouvons envisager différentes configurations, comme $(1s^2)$,$(1s2s)$,$(1s3s)$, ...,$(2p^2)$, $(2p3p)$, ...$(3d^2)$, etc. Pour chaque configuration nous pouvons construire plusieurs déterminants de Slater satisfaisant les quatre conditions évoquées plus haut. La fonction φ_i sera par conséquent composée d'une combinaison linéaire des déterminants possibles. Ainsi,

$$\varphi_i = \sum_{ki} b_{ki} D_{ki} \tag{3.9}$$

chacun des déterminants s'écrivant sous la forme

$$D_k = |u\,(n_{k1}l_{k1}m_{k1}ms_{k1}) \quad u\,(n_{k2}l_{k2}m_{k2}ms_{k2})| \tag{3.10}$$

respectant les conditions $l_{k1} = l_{k2}$, $m_{k1} = -m_{k2}$, $ms_{k1} = -ms_{k2}$, indispensables dans le cas d'une symétrie ^1S considérée ici.

A titre d'exemple, pour une configuration $(2p^2)$, nous aurions les déterminants

$$D_1 = |u_{2p_0}\ \overline{u_{2p_0}}| \quad D_2 = |u_{2p_1}\ \overline{u_{2p_{-1}}}| \quad D_3 = |u_{2p_{-1}}\ \overline{u_{2p_1}}|$$

et pour une configuration $(2p3p)$,

$$\begin{aligned} D_1 &= |u_{2p_0}\ \overline{u_{3p_0}}| \quad D_2 = |u_{2p_1}\ \overline{u_{3p_{-1}}}| \quad D_3 = |u_{2p_{-1}}\ \overline{u_{3p_1}}| \\ D_4 &= |\overline{u_{2p_0}}\ u_{3p_0}| \quad D_5 = |\overline{u_{2p_1}}\ u_{3p_{-1}}| \quad D_6 = |\overline{u_{2p_{-1}}}\ u_{3p_1}| \end{aligned}$$

où la barre sur les orbitales indique un spin négatif ($ms = -\frac{1}{2}$). Les coefficients b_{ki} sont finalement déterminés en imposant les conditions (3.7).
Ainsi pour les deux exemples précédents, nous obtenons les fonctions d'onde

$$\varphi_{2p^2}\,(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[-\,|u_{2p_1}\ \overline{u_{2p_{-1}}}| + |u_{2p_0}\ \overline{u_{2p_0}}| - |u_{2p_{-1}}\ \overline{u_{2p_1}}|\right]$$

$$\varphi_{2p3p}\,(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\begin{array}{l} -\,|u_{2p_1}\ \overline{u_{3p_{-1}}}| + |\overline{u_{2p_1}}\ u_{3p_{-1}}| + |u_{2p_0}\ \overline{u_{3p_0}}| \\ -\,|\overline{u_{2p_0}}\ u_{3p_0}| - |u_{2p_{-1}}\ \overline{u_{3p_1}}| + |\overline{u_{2p_{-1}}}\ u_{3p_1}| \end{array}\right]$$

De façon générale, pour une configuration i donnée par $(n_{i1}l_i\ n_{i2}l_i)$ pour une symétrie ^1S, la fonction $\varphi(n_{i1}l_i\ n_{i2}l_i)$ est donnée par

$$\begin{aligned}\varphi_{n_{i1}l\ n_{i2}l}\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right) &= \sum_{m_k=-l_i}^{+l_i} \frac{(-1)^{m_k}}{\sqrt{2(2l_i+1)}} \\ &\times \left[\ \left|u_{(n_{i1}l_im_kms_k)}\ u_{(n_{i2}l_i-m_k-ms_k)}\right| - \left|u_{(n_{i1}l_im_k-ms_k)}\ u_{(n_{i2}l_i-m_kms_k)}\right|\right]\end{aligned} \tag{3.11}$$

ou plus simplement

$$\varphi_{n_il\ n_il}\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right) = \sum_{m_k=-l_i}^{+l_i} \frac{(-1)^{m_k}}{\sqrt{2\left(2l_i+1\right)}} \times \left[\left|u_{(n_il_im_kms_k)}\ u_{(n_il_i-m_k-ms_k)}\right|\right] \tag{3.12}$$

si $n_{i1} = n_{i2}$. Ces expressions ont été établies après une étude construite sur des exemples de configurations, puis généralisée pour toute configuration.

Les orbitales $u_{n,l,m}$ utilisées sont obtenues à partir des solutions Hartree-Fock. Leur expression est donnée sous une forme de combinaison linéaire de fonctions de Slater telle que

$$u\left(nlm\right) = \sum_j C_{nj}N_{lj}e^{-\alpha_{lj}r}r^{\mu_{lj}}Y_l^m \tag{3.13}$$

$$N_{lj} = \frac{(2\alpha_{lj})^{\mu_{lj}+\frac{3}{2}}}{\sqrt{\left[2\left(\mu_{lj}+1\right)\right]!}} \tag{3.14}$$

Pour chaque valeur l, on choisit des valeurs optimales pour α_j et μ_j. Les coefficients C_j dépendent du nombre quantique n (pour un même l). Nous avons élaboré plusieurs programmes permettant de résoudre les équations d'Hartree-Fock en couches fermées et ouvertes avec la méthode d'Hall-Roothaan [72] écrivant les équations sous forme matricielle. Ces programmes permettent d'obtenir les coefficients C_j ainsi que les énergies de chaque orbitale considérée.
Avant de les appliquer à l'ion Be^{2+} de notre problème, une première étude a été réalisée sur l'hélium. A titre d'exemple nous indiquons dans le tableau (3.1) les valeurs des paramètres α_j, μ_j et C_j pour les orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ pour une base de $j = 9$ termes. De même, dans le tableau (3.2) nous donnons les paramètres pour les orbitales $2p$ et $3p$ avec une base de $j = 6$ termes.

orbitales s ($l = 0$) pour He					
base de j termes			coefficients C_{nj} de u_{ns}		
j	μ_j	α_j	C_{1j} ($1s$)	C_{2j} ($2s$)	C_{3j} ($3s$)
1	0	0.02813	0.002235	0.0033434	-0.011607
2	0	0.143	0.70291	1.12822	-5.27017
3	0	0.40996	-0.91436	-4.58658	-2.34692
4	0	0.64843	0.58547	2.55701	2.12215
5	0	1.43	0.60285	0.085104	-0.047867
6	0	2.4415	0.31724	0.069117	0.048709
7	1	0.143	-0.19267	-0.30561	1.3500152
8	1	0.24415	-0.49204	-0.81764	4.707505
9	1	0.40996	0.37152	1.30329	0.86731

TAB. 3.1 – Paramètres des orbitales HF $1s, 2s, 3s$ de He

orbitales p ($l = 1$) pour He				
base de $\jmath$ termes			coefficients $C_{n\jmath}$ de u_{np}	
$\jmath$	$\mu_\jmath$	$\alpha_\jmath$	$C_{2\jmath}$ ($2p$)	$C_{3\jmath}$ ($3p$)
1	1	0.03831	0.015139	0.2518
2	1	0.135	-0.268203	-2.5919
3	1	0.41037	0.91872	0.64229
4	1	1.35	0.18426	0.12799
5	2	0.135	-0.031953	-0.34122
6	2	0.26638	0.19181	1.5788

TAB. 3.2 – Paramètres des orbitales HF $2p, 3p$ de He

Pour constater l'influence du choix et de l'étendue de la base, nous avons appliqué nos programmes sur une base plus complète de $j = 17$ termes. Les énergies d'ionisation, permettant de passer du niveau $1s$ au niveau nl obtenues pour ces deux choix de base, sont données dans le tableau (3.3) et comparées aux valeurs expérimentales issues des tables de Moore [73].
Nous constatons un bon accord, même pour la base $j = 9$. Ceci nous incite à opter pour une base contenant relativement peu de termes, pour réduire le temps de calcul.

	E(u.a.) HF		E(u.a.) expérimentales
	base $j = 9$	base $j = 17$	
$1s^2$	0.917323219	0.917955504	0.9033775589
$1s2s$	0.158294796	0.158332884	0.145858268
$1s3s$	0.0646354392	0.0646557636	0.061175879
$1s2p$	0.12205728	0.122473994	0.123728155
$1s3p$	0.052932619	0.0547432914	0.055050182

TAB. 3.3 – Energies d'ionisation HF de He

Procédons maintenant au cas de l'ion Be^{2+}. Les paramètres des orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ de Be^{2+} sont représentés dans le tableau (3.4), pour une base de $j = 6$ termes. Ceux relatifs aux orbitales $2p$ et $3p$ sont donnés dans le tableau (3.5) avec une base de $\jmath = 4$ termes.

orbitales s ($l = 0$) pour Be^{2+}					
base de j termes			coefficients C_{nj} de u_{ns}		
j	μ_j	α_j	C_{1j} $(1s)$	C_{2j} $(2s)$	C_{3j} $(3s)$
1	0	3.4703	-0.91932	-0.32475	-0.108067
2	0	6.3681	-0.087631	-0.01148	-0.035144
3	1	0.7516	-0.0001893	0.24314	-1.2845
4	1	0.9084	0.0003155	-0.49699	-0.66379
5	1	1.4236	0.0001298	1.4378	1.8554
6	1	2.76163	-0.004468	-0.17564	-0.33182

TAB. 3.4 – Paramètres des orbitales HF $1s, 2s, 3s$ de Be^{2+}

orbitales p ($l = 1$) pour Be^{2+}				
base de $\jmath$ termes			coefficients $C_{n\jmath}$ de u_{np}	
$\jmath$	$\mu_\jmath$	$\alpha_\jmath$	$C_{2\jmath}$ $(2p)$	$C_{3\jmath}$ $(3p)$
1	1	3.5413	0.16183	-0.05609
2	1	6.2381	-0.04231	0.014765
3	1	0.82169	-3.3258	7.6528
4	1	0.9105	0.41469	-7.1413

TAB. 3.5 – Paramètres des orbitales HF $2p, 3p$ de Be^{2+}

Dans le tableau (3.6), nous comparons les énergies d'ionisation calculées par nos programmes avec les paramètres précédents, aux valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (Tables de Moore par exemple [73]).

	E(u.a.) HF	E(u.a.) expérimentales
$1s^2$	5.66711537	5.6543
$1s2s$	1.23715101	
$1s3s$	0.530815336	
$1s2p$	1.07753932	1.109932309
$1s3p$	0.485434922	0.495535634

TAB. 3.6 – Energies d'ionisation HF de Be^{2+}

Le bon accord entre les deux sources de résultats permet de tester la validité des orbitales de Be^{2+} qui seront utilisées dans la suite, pour la détermination de la fonction d'onde d'essai de l'interaction de configurations, et plus tard dans le calcul des sections efficaces.

Passage à l'Interaction de Configuration

Les fonctions φ_i étant à présent complètement définies par les orbitales, nous pouvons déterminer les éléments H_{ij} et S_{ij} de l'équation matricielle (3.6). L'orthonormalisation des orbitales u permet de ramener la matrice de recouvrement S à l'identité. La seule diagonalisation de la matrice H permet alors d'obtenir la matrice des coefficients A nécessaires à l'établissement de la fonction d'onde d'essai Ψ. Pour l'état $^1S(1s^2)$ d'un système à deux électrons, elle s'écrit finalement comme

$$\begin{aligned}\Psi\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right) &= \sum_i \frac{a_i}{\sqrt{AI}} \sum_{m_k=-l_i}^{+l_i} \frac{(-1)^{m_k}}{\sqrt{2(2l_i+1)}} \\ &\times \left[\left|u_{(n_{i1}l_im_kms_k)}\ u_{(n_{i2}l_i-m_k-ms_k)}\right| - \left|u_{(n_{i1}l_im_k-ms_k)}\ u_{(n_{i2}l_i-m_kms_k)}\right|\right]\end{aligned} \tag{3.15}$$

Le facteur AI prend la valeur 2 pour $n_{i1} = n_{i2}$ et 1 pour $n_{i1} \neq n_{i2}$.
Pour obtenir les coefficients a_i de chaque configuration i, nous avons élaboré un programme qui diagonalise la matrice H, après le calcul des éléments H_{ij}, déterminés par une somme d'intégrales analytiques.

A titre d'exemple, nous présentons dans le tableau (3.7) les différentes énergies obtenues dans le calcul du niveau fondamental de l'hélium, en fonction des différentes configurations envisagées. Dans le cas de l'hélium, nous choisissons trois ensembles de configurations.
L'ensemble A avec
$\Psi_A = a_A\varphi\left(1s^2\right)$
l'ensemble B
$\Psi_B = a_{B1}\varphi\left(1s^2\right) + a_{B2}\varphi\left(1s2s\right) + a_{B3}\varphi\left(1s3s\right)$
et l'ensemble C comme
$$\begin{aligned}\Psi_C &= a_{C1}\varphi\left(1s^2\right) + a_{C2}\varphi\left(1s2s\right) + a_{C3}\varphi\left(1s3s\right) + a_{C4}\varphi\left(2s^2\right) + a_{C5}\varphi\left(2s3s\right) \\ &+a_{C6}\varphi\left(3s^2\right) + a_{C7}\varphi\left(2p^2\right) + a_{C8}\varphi\left(2p3p\right) + a_{C9}\varphi\left(3p^2\right)\end{aligned}$$

	Energies de $He(^1S(1s^2))$ en u.a.	
	base $j = 9$	base $j = 17$
A	E=-2.86128072	E=-2.86167999
B	E=-2.86128072	E=-2.86167998
C	E=-2.86171512	E=-2.86210896
	Eexp = -2.9037243777034119589 (Bürgers, 1995) [69]	

TAB. 3.7 – Energies de $He(1s^2)$

Naturellement l'augmentation du nombre de configurations améliore lentement la précision de l'énergie. Nous constatons en effet, qu'il est nécessaire d'introduire les orbitales p pour noter une variation de la valeur de l'énergie. Pour atteindre la valeur -2.903 $u.a.$ ou s'en approcher, il faudrait considérer un très grand nombre de configurations, donc de déterminants, introduisant des orbitales p, d, f et au-delà. Pour les obtenir, il faudrait alors envisager une base de termes beaucoup plus importante dans les programmes de calculs Hartree-Fock évoqués précédemment, pour optimiser la qualité des orbitales. Ceci s'avère délicat et source de difficultés numériques. Des essais ont été réalisés pour de telles configurations, mais les résultats se sont montrés peu concluants. Par ailleurs, dans le cas de la base $j = 9$, les coefficients relatifs à chaque configuration obtenus sont $a_A = 1$ pour le choix A, $a_{B1} = 0.9999$ et $a_{B2}, a_{B3} \ll a_{B1}$ pour l'ensemble B, et $a_{C1} = 0.99989$ avec les autres $a_{C2..C9}$ de l'ordre de 1.10^{-3} pour C. Pour le cas de la base $j = 17$, nous obtenons des valeurs similaires. La configuration $1s^2$ prédomine dans la description de l'état fondamental de l'atome. Nous ferons donc le choix de limiter le nombre de configurations au profit du temps de calcul et en évitant les problèmes de convergence liés à l'obtention des orbitales, se répercutant sur le calcul de l'énergie.

Fonction d'onde IC de $Be^{2+}(1s^2)^1S$ dans l'expression de la matrice de transition

En tenant compte de la procédure développée dans le chapitre 2, nous devons remplacer dans les intégrales F_j de l'équation (2.28), la fonction $\vartheta(\vec{r_{i_1}}, \vec{r_{i_2}})$ écrivant l'ion $Be^{2+}(1s^2)^1S$ et représentée par un produit de fonctions d'onde de coordonnées d'espace. Une expression de $\vartheta(\vec{r_{i_1}}, \vec{r_{i_2}})$ construite sur la méthode IC et pouvant s'appliquer à notre problème est donnée par :

$$\vartheta\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}\right) = \sum_i \frac{a_i}{\sqrt{AI}} \sum_{l=-m}^{m} \frac{2 \times (-1)^m}{\sqrt{2\,(2l+1)}} u'_{1i}\left(\vec{r_1}\right) u'_{2i}\left(\vec{r_2}\right) \tag{3.16}$$

Pour l'état fondamental de l'ion résiduel, seule la configuration $1s^2$ sera utilisée car elle contribue très largement à la description de l'état en question, et pour les raisons d'ordre technique évoquées dans le paragraphe précédent concernant l'atome d'hélium.

Avec une base de 6 termes pour les orbitales s, donnée précédemment, nous obtenons :

$$\vartheta\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right)=u'_{(1s)}\left(\overrightarrow{r_1}\right)u'_{(1s)}\left(\overrightarrow{r_2}\right) \tag{3.17}$$

avec une énergie de $E_{(Be^{2+}(1s^2))}=-13.6112979\ u.a.$ pour le niveau fondamental de l'ion résiduel, comparée à la valeur expérimentale de $-13.6533\ u.a.$ [73].

Même si la méthode de IC présente une certaine limite, elle permet, comme nous le verrons dans le chapitre 5 consacré à la détermination des sections efficaces multiplement différentielles, d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus par des fonctions corrélées.

3.1.2 Introduction d'une base corrélée : fonctions de Jastrow

Pour dépasser la limite Hartree-Fock nous envisageons une deuxième méthode permettant d'établir les fonctions d'onde d'états liés des systèmes à quelques électrons introduisant la corrélation au sein même de la fonction. Il s'agit des fonctions dites de Jastrow, étudiées notamment par C. Lesech [74, 75], dont nous allons présenter le mode de construction ainsi que les caractéristiques essentielles.

Formation des fonctions de Jastrow

Théorie :

La méthode est basée sur celle de Pluvinage[1] [76, 77], qui consiste à séparer l'hamiltonien du système en deux équations semi-séparables. Dans cette approche, l'interaction électron-électron est introduite comme collision mutuelle par la répulsion coulombienne.

L'équation de Schrödinger d'un système atomique à N électrons est donnée par :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_{3N}-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_i}+\sum_{i\prec j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi\left(\overrightarrow{r}\right)=E\Psi\left(\overrightarrow{r}\right) \tag{3.18}$$

où $\triangle_{3N}$ représente le laplacien à 3N dimensions et où la charge est ramenée ici à l'unité atomique. $\overrightarrow{r}$ représente symboliquement les vecteurs positions de l'ensemble des électrons.

En suivant la méthode de Pluvinage, nous pouvons écrire la fonction $\Psi(\overrightarrow{r})$ comme le produit de deux fonctions, tel que

$$\Psi\left(\overrightarrow{r}\right)=\Phi\left(\overrightarrow{r}\right)J\left(r,r_{qp}\right) \tag{3.19}$$

où r_{qp} représente ici symboliquement les distances entre les électrons.

La fonction $\Phi(\overrightarrow{r})$ décrit le mouvement libre des particules indépendantes dans le champ du noyau. Elle est construite sous forme de combinaison linaire de plusieurs configurations, sous la forme

$$\Phi\left(\overrightarrow{r}\right)=\sum_{m}C_m\Phi_m\left(\overrightarrow{r}\right) \tag{3.20}$$

[1] Voir Annexe C

et est solution de l'équation de Schrödinger. Ainsi, pour une configuration m

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_{3N} - \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_i}\right)\Phi_m = E_m\Phi_m \tag{3.21}$$

La fonction J, dit terme de Jastrow, est introduite pour décrire l'interaction électron-noyau ainsi que la corrélation entre électrons et doit être symétrique en cas de permutation des variables $\overrightarrow{r_q}$, $\overrightarrow{r_p}$.

Calcul des niveaux d'énergie :

L'application de l'hamiltonien du système sur la fonction $\Psi = \Phi J$ mène au calcul d'éléments de type

$$H_{mn} = \langle \Phi_m J | \, H \, | \Phi_n J \rangle \tag{3.22}$$

entre deux configurations, et permet de déterminer les niveaux d'énergie. Ce calcul peut se mettre sous forme matricielle dont les éléments diagonaux et hors diagonaux sont donnés respectivement par[2] [74],[75] :

$$H_{mm} = E_m + \frac{\langle \Phi_m | \sum_i \frac{\overrightarrow{\nabla}_i J . \overrightarrow{\nabla}_i J}{2} + J^2 \left(\sum_{i \prec j} \frac{1}{r_{ij}} \right) | \Phi_m \rangle}{\langle J\Phi_m \mid J\Phi_m \rangle} \tag{3.23}$$

$$H_{mn} = \frac{E_m + E_n}{2} + \frac{\langle \Phi_m | \sum_i \frac{\overrightarrow{\nabla}_i J . \overrightarrow{\nabla}_i J}{2} + J^2 \left(\sum_{i \prec j} \frac{1}{r_{ij}} \right) | \Phi_n \rangle}{\langle J\Phi_m \mid J\Phi_n \rangle} \tag{3.24}$$

Les Φ_m sont considérées comme étant des fonctions ne dépendant que des coordonnées d'espace. Il n'est plus question ici de spins, cette condition a été écartée lors du développement des déterminants de $\Phi_m(\overrightarrow{r})$ et sous la condition d'orthonormalité des fonctions de spin.

La fonction J décrit les interactions électron-nucléons et la corrélation électron-électron. Sa forme mathématique est donnée par :

$$J\left(r, r_{qp}\right) = \exp\left\{ \sum_i \ln\left[\cosh\left(\lambda r_i\right)\right] + \sum_{i \prec j} \frac{c r_{ij}}{1 + b r_{ij}} \right\} \tag{3.25}$$

Le premier terme de l'expression précédente décrit l'interaction électron-noyau. Le choix de la fonction, de type hyperbolique, s'est avéré très efficace dans le cas des systèmes à deux électrons, et a donc été étendu aux systèmes à trois ou quatre électrons.

[2] Détails en Annexe D

Il satisfait aux conditions de cusp électron-noyau. En effet, quand le i^{eme} électron se situe proche du noyau et les autres électrons supposés être à distances finies arbitraires, la fonction $cosh(\lambda r_i)$ tend vers 1, donnant la limite

$$\lim_{r_i \to 0} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} = -Z\Psi\,(0) \tag{3.26}$$

en accord avec la condition de cusp électron-noyau. λ joue le rôle de paramètre d'écran quand $r_i \mapsto \infty$, en raison du comportement en $exp(\lambda r_i)$ des fonctions $cosh(\lambda r_i)$. Le second terme est un facteur proposé par Boys et Handy [78] qui donne une description juste des conditions de cusp dans l'interaction électron-électron pour une valeur de $c = 0.5$ dans le cas d'un spin total d'une paire d'électrons $S = 0$.
Les valeurs des paramètres sont optimisées jusqu'à l'obtention d'une valeur précise des niveaux d'énergie.

Fonction d'onde du $Be^{2+}(1s^2)^1S$ avec Jastrow

Pour la double ionisation de la couche externe, la fonction décrivant l'état fondamental de l'ion résiduel Be^{2+} s'écrit

$$\vartheta\,(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \times e^{-Zr_1} e^{-Zr_2} \times [\cosh(\lambda r_1) + \cosh(\lambda r_2)] \times e^{\frac{ar_{12}}{1+br_{12}}} \tag{3.27}$$

avec $N = 1.68758.10^{-2}$. Pour $\lambda = 0.64$, $a = 0.5$, $b = 0.7$, l'énergie de l'état fondamental de l'ion Be^{2+} est de $E_{Be^{2+}(1s^2)} = -13.652\ a.u.$.

3.2 Etat doublement excité $^1S(2s^2)$ d'un système bi-électronique

Lorsque nous considérons la double ionisation de la couche interne K du béryllium, nous sommes en présence d'un ion résiduel dans un état doublement excité. Ce type de système suscite un grand intérêt de la part des chercheurs depuis l'expérience de Madden et Codling [59] montrant le spectre des états doublement excités de l'hélium et autres systèmes assimilés et mettant en évidence de larges déviations avec la théorie du modèle des particules indépendantes. Ceci a marqué et indiqué clairement que l'interaction électron-électron mène à de nouvelles règles de sélection (pour les transitions radiatives) inconnues jusque là, et qui sont les conséquences directes de la corrélation. Il parait utile de rappeler dans cette partie les principales caractéristiques des états doublement excités comme les phénomènes de résonance et d'auto-ionisation, avant de présenter les expressions des fonctions d'onde de $Be^{2+}(2s^2)$.

3.2.1 Caractéristiques des états doublement excités et phénomène de résonance

Le schéma de la figure (3.1) présente symboliquement le spectre atomique des états simplement et doublement excités d'un système à deux électrons comme l'hélium par exemple.

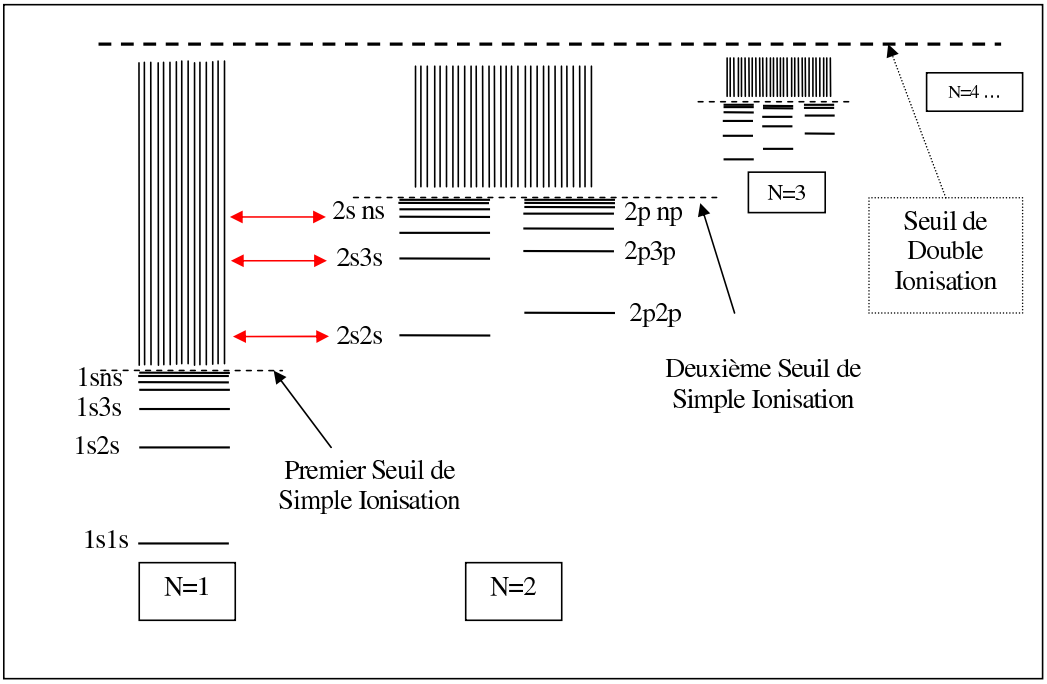

FIG. 3.1 – Spectre atomique des états simplement ou doublement excités d'un système à deux électrons

La première série notée $N = 1$ montre les niveaux d'énergie du système quand un des électrons est excité. Les niveaux se rapprochent de plus en plus pour se confondre finalement au seuil de première ionisation. Au-delà, nous sommes dans le continuum, l'atome est ionisé. La deuxième série notée $N = 2$ montre les niveaux d'énergie lorsque les deux électrons du système sont excités, l'un sur les niveaux $2s, 3s, ...2p, 3p...$ et l'autre supposé resté sur $2s$. Nous pouvons constater que l'énergie correspondante aux états discrets de la deuxième série est la même que celle correspondante au continuum de la première. Dans cette situation le système peut se trouver à la fois dans un état discret et continu. Il y a résonance pour laquelle le système a une plus grande chance de passer dans l'état de la série 1, entrainant une ionisation. Ce phénomène est appelé auto-ionisation pour souligner que la libération de l'électron s'effectue ici, non pas par influence des causes extérieures mais par suite d'une redistribution d'énergie au sein même de l'atome. Ceci montre bien qu'il est très complexe de définir convenablement le système et de représenter les sauts de continuum. De plus, nous constatons la forte proximité entre les niveaux des états s et ceux des états p dans la série $N = 2$, indiquant la nécessité de bien tenir compte des orbitales s et p dans nos calculs, comme nous le verrons plus loin.

Différents concepts théoriques complexes ont été nécessaires pour obtenir le niveau de compréhension sur les résonances des deux électrons acquis aujourd'hui [79]. Parmi les idées majeures de mécanique quantique sur la dynamique des deux électrons, on pourra en citer quelques unes. L'approximation adiabatique en coordonnées

hypersphériques appliquée au problème à deux électrons par Macek en 1968 [60] et réutilisée plus tard par Fano notamment (1983) [61] dans son article traitant les diverses manières d'étudier la corrélation entre deux électrons excités. L'approche théorique algébrique, introduite par Wulfman en 1968 [62], dont l'idée est de comprendre la structure des niveaux des états doublement excités en termes de groupe de symétrie. L'utilisation des propriétés du groupe $SO(4)$ de l'hydrogène permet alors de définir le système par une représentation $SO(4) \times SO(4)$. Ou encore la séparation adiabatique moléculaire, méthode introduite par Feagin et Briggs en 1986 [63][64], qui traite l'atome à deux électrons comme une molécule. L'idée est alors de voir les états atomiques doublement excités en termes de potentiels connus de H_2^+. Ces différents concepts n'auraient pu aboutir sans l'appui de solides techniques de calcul numérique. Parmi elles, nous citerons la méthode multi-configurations Hartree-Fock qui traite les états auto-ionisés, utilisée par Froese et al en 1990 [65], ou encore par Chrysos et al, dans l'étude des états résonants des ions négatifs comme H^- ou He^- [66, 67]. La méthode de rotation complexe représente elle aussi un outil important pour le calcul des énergies des états de résonances des systèmes bi-électroniques. Elle est devenue une approche standard dans les études des systèmes qui couplent états discrets et continuum. Richter et al et Burgers et al notamment [68, 69] l'ont utilisée dans les années 1990 pour les calculs précis des niveaux d'énergie des différents états, les sections efficaces et les fonctions d'onde des états auto-ionisés.

Toutes ces méthodes et techniques numériques fournissent les données sur les énergies des différents états, les niveaux de résonance ou sections efficaces. Dans ce travail, ce sont les fonctions d'onde elles-mêmes qui nous intéressent, sous une forme analytique qui permette de suivre plus facilement les étapes successives de l'étude. Les procédures de calculs énumérées précédemment ne sont pas applicables dans notre cas. Nous allons donc adapter les fonctions d'onde présentées avec la méthode de IC et celles de Jastrow aux états doublement excités.

3.2.2 Fonctions déterminées par la méthode d'interaction de configurations

Nous allons appliquer la méthode variationnelle de IC en traitant les états doublement excités indépendamment des autres états, c'est-à-dire en l'appliquant directement sur la configuration représentant l'état $2s^2$ puis sur les états plus excités. Nous justifions ce choix par le fait que le couplage des états doublement excités avec ceux simplement excités est très négligeable devant les autres interactions. Nous avons représenté schématiquement sur la figure (3.2), la matrice des éléments $H_{ij} =< \varphi_i|V|\varphi_j >$. Sur ce schéma, nous identifions par :
i, j les configurations fondamentales ou monoexcitées ($1s^2$, ...$1sns$),
k, κ les configurations où un des électrons appartient au continuum ($1sk$),
p, q les configurations doublement excitées ($2s^2$, ...$2sNs$).

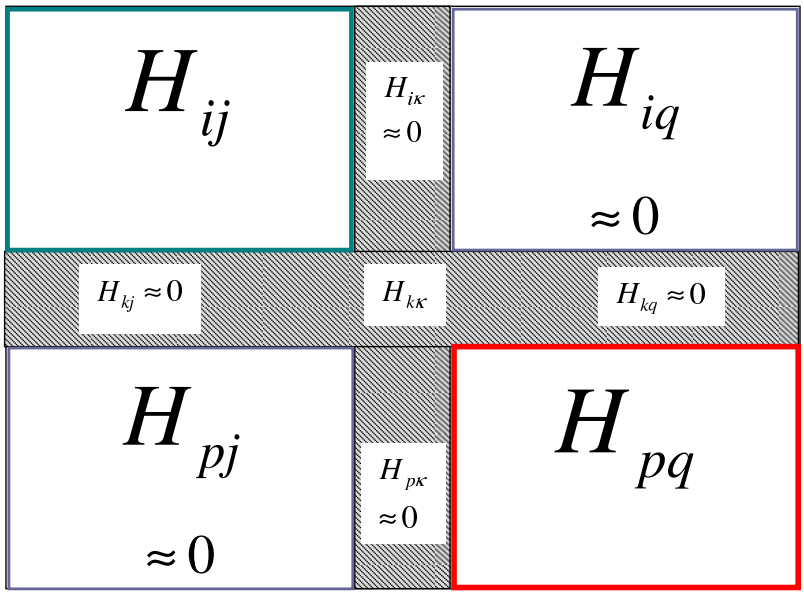

FIG. 3.2 – Matrice IC de l'hamiltonien électronique

Comme pour le cas de l'état fondamental, nous avons également testé cette méthode sur l'atome d'hélium en considérant les ensembles de configurations suivants.
L'ensemble A_c avec
$\Psi_{A_c} = a_{A_c1}\varphi\left(2s'^2\right) + a_{A_c2}\varphi\left(2p^2\right)$
et l'ensemble B_c avec
$\Psi_{B_c} = a_{B_c1}\varphi\left(2s'^2\right) + a_{B_c2}\varphi\left(2s'3s'\right) + a_{B_c3}\varphi\left(3s'^2\right)$
$+a_{B_c4}\varphi\left(2p^2\right) + a_{B_c5}\varphi\left(2p3p\right) + a_{B_c6}\varphi\left(3p^2\right)$
La forte proximité des niveaux $2s$ et $2p$ implique de les considérer toujours ensemble. Un choix supplémentaire de configurations C_c sera donné pour la base la plus grande seulement, en ajoutant la configuration $3d^2$ à l'ensemble précédent B_c.
Nous notons s' les orbitales que nous utilisons dans le cas des états doublement excités et qui sont différentes des orbitales s données dans la première partie du chapitre. Les nouveaux paramètres pour les orbitales s' sont obtenues avec solutions HF en couches ouvertes et donnés par le tableau (3.8).

Nous obtenons alors les énergies de l'état $He(^1S(2s^2))$, données dans le tableau (3.9) pour les différents ensembles de configurations.
Pour la base $\jmath = 6$, nous avons obtenu les coefficients
$a_{A_c1} = 0.95848969$, $a_{A_c2} = -0.285127191$
et
$a_{B_c1} = 0.92624$, $a_{B_c2} = -0.20233$, $a_{B_c3} = -0.0061642$, $a_{B_c4} = -0.29323$, $a_{B_c5} = -0.1205$,
$a_{B_c6} = -0.02429$.

orbitales s' ($l = 0$) pour $He(2s^2)$				
base de j termes			coefficients C_{nj} de $u_{ns'}$	
j	μ_j	α_j	C_{1j} $(2s')$	C_{2j} $(3s')$
1	0	0.02813	0.0018733	-0.0065897
2	0	0.143	0.56124	-2.7416
3	0	0.40996	0.13522	-2.34064
4	0	0.64843	-2.02565	1.0006013
5	0	1.43	1.2886	0.36005
6	0	2.4415	-0.067125	-0.020559
7	1	0.143	-0.15534	0.71461
8	1	0.24415	-0.38166	2.22804
9	1	0.40996	0.064555	2.08982

TAB. 3.8 – Paramètres des orbitales HF $2s', 3s'$ de He

	Energies de $He(^1S(2s^2))$ en u.a.	
	base $j = 9$, $\jmath = 6$	base $j = 17$, $\jmath = 12$
Ac	E=-0.724468106	E=-0.726303306
Bc	E=-0.736919948	E=-0.739823963
Cc		E=-0.739829012
	Eexp = -0.777867636	
	(Bürgers, 1995) [69]	

TAB. 3.9 – Energies de $He(2s^2)$

A la différence de l'état fondamental, nous remarquons que le poids de la fonction ne repose pas majoritairement sur une seule configuration, mais que l'ajout de configurations influe de façon beaucoup plus significative ici, sur la valeur de l'énergie. Dans le cas d'états doublement excités, la procédure IC demande l'emploi de bases extrêmement étendues pour arriver à un accord raisonnable. Malgré ses limites, nous allons l'appliquer au cas de l'ion $Be^{2+}(2s^2)$.

Fonction d'onde du $Be^{2+}(2s^2)^1S$ avec IC

Privilégiant le temps de calcul, nous choisissons l'ensemble de configurations $(2s^2+2p^2)$ le plus restreint, pour décrire l'état $(2s^2)^1S$ de l'ion Be^{2+}. Nous considérons une base de $j = 6$ termes pour les orbitales s' dont les paramètres sont donnés dans le tableau (3.10), et une base $\jmath = 4$ termes pour les orbitales p dont les paramètres ont déjà été définis dans le tableau (3.5) de la première partie du chapitre.

orbitales s' $(l=0)$ pour Be^{2+}				
base de j termes			coefficients C_{nj} de u_{ns}	
j	μ_j	α_j	C_{2j} $(2s')$	C_{3j} $(3s')$
1	0	3.4703	-0.528094	-0.19828
2	0	6.3681	0.0525829	0.0014789
3	1	0.7516	0.5459777	-0.154305
4	1	0.9084	-1.03361	-2.08522
5	1	1.4236	1.48532	1.9927
6	1	2.76163	0.17173	-0.13694

TAB. 3.10 – Paramètres des orbitales HF $2s', 3s'$ de Be^{2+}

En adaptant la méthode IC à notre procédure, nous aurons alors la fonction :

$$\vartheta\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right) = a_{2s^2}\left[u'_{(2s')}\left(\overrightarrow{r_1}\right)u'_{(2s')}\left(\overrightarrow{r_2}\right)\right] + a_{2p^2}\left[u'_{(2p')}\left(\overrightarrow{r_1}\right)u'_{(2p')}\left(\overrightarrow{r_2}\right)\right] \tag{3.28}$$

avec $a_{2s^2} = 0.945635452$ et $a_{2p^2} = -0.325228523$.
Nous obtenons alors l'énergie $E_{(Be^{2+}(2s^2))} = -3.47704744$ $u.a.$ pour l'état doublement excité de l'ion résiduel.

3.2.3 Fonctions déterminées par la méthode de Jastrow

Fonction d'onde du $Be^{2+}(2s^2)^1S$ avec Jastrow

Dans le cas de la double ionisation de la couche interne, elle prendra la forme

$$\begin{aligned}\vartheta\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right) &= \tfrac{1}{\sqrt{N}} \times e^{-\frac{Zr_1}{2}} e^{-\frac{Zr_2}{2}} \\ &\times \left[\left(1-\tfrac{Zr_1}{2}\right)\left(1-\tfrac{Zr_2}{2}\right) + amix\left(r_1^2+r_2^2-r_{12}^2\right)\right] \\ &\times \left[\cosh\left(\lambda r_1\right)+\cosh\left(\lambda r_1\right)\right] \times e^{\frac{ar_{12}}{1+br_{12}}}\end{aligned} \tag{3.29}$$

avec $N = 3.33949$. Pour $\lambda = 0.16$, $a = 0.5$, $b = 0.35$ et $amix = -0.7043$, l'énergie de l'état doublement excité de l'ion Be^{2+} est de $E_{Be^{2+}(2s^2)} = -3.542$ $a.u.$ Cette expression tient compte des forts mixages entre les deux sous-couches $2s$ et $2p$. Cette corrélation intra-couches est capitale pour la qualité des états doublement excités.

3.3 Etat fondamental ^1S de la cible Be

3.3.1 Fonction d'onde Hartree-Fock

L'état ^1S de l'atome neutre de béryllium, constitué de deux couches complètes, ne présente pas de difficulté majeure car il peut être représenté dans le cadre d'une approche Hartree-Fock par un seul déterminant construit par des spin-orbitales appropriées. Nous avons fait ici le choix d'utiliser les orbitales de Slater données par

Clementi et Roetti [80]. Notre fonction Θ des expressions (2.28) et (2.29) prendra alors la forme d'un simple produit des orbitales Hatree-Fock, donnée par :

$$\Theta\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2},\overrightarrow{r_3},\overrightarrow{r_4}\right)=u_{1s}\left(\overrightarrow{r_1}\right)u_{1s}\left(\overrightarrow{r_2}\right)u_{2s}\left(\overrightarrow{r_3}\right)u_{2s}\left(\overrightarrow{r_4}\right) \tag{3.30}$$

où les orbitales de Clementi sont définies (quand $l=0$) comme

$$u_{n0}=\sum_j C_{nj}N_{0j}e^{-\alpha_{0j}r}r^{\mu_{0j}}Y_0^0 \tag{3.31}$$

avec

$$N_{0j}=\frac{(2\alpha_{0j})^{\mu_{0j}+\frac{3}{2}}}{\sqrt{\left[2\left(\mu_{0j}+1\right)\right]!}} \tag{3.32}$$

Les orbitales u_{n0} sont écrites comme une combinaison de j base, dont les valeurs α_j, μ_j et N_j correspondent à l'orbitale $l=0$. L'identification des orbitales u_{1s} et u_{2s} se fait par les coefficients C_j. Elles sont données par le tableau (3.11).

orbitales s $(l=0)$ pour Be				
base de j termes			coefficients C_{nj} de u_{ns}	
j	μ_j	α_j	C_{1j} $(1s)$	C_{2j} $(2s)$
1	0	3.4703	-0.91792	-0.17065
2	0	6.3681	0.08742	-0.01469
3	1	0.7516	0.00147	0.11551
4	1	0.9084	-0.00267	-0.67835
5	1	1.4236	0.00222	0.30265
6	1	2.76163	0.00597	-0.09232

TAB. 3.11 – Paramètres des orbitales HF $1s, 2s$ de Be

La partie angulaire est, dans ce cas, simplement une constante telle que $Y_0^0=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. La valeur de l'énergie de l'état fondamental est obtenue pour $E_{Be}=-14.57302$ $u.a.$ Il est à rappeler ici que nous atteignons avec cette fonction la limite de l'énergie Hartree-Fock, qui ne peut pas atteindre la limite expérimentale. Cette différence entre les valeurs d'énergie expérimentale et d'énergie Hartree-Fock est souvent considérée comme énergie de corrélation.

3.3.2 Fonctions déterminées par la méthode de Jastrow

La fonction d'onde corrélée qui sera utilisée dans notre calcul a la forme d'une combinaison linéaire des configurations $(1s^2,2s^2)$ et $(1s^2,2p^2)$ dans la symétrie ^1S

$$\Psi=\varphi_1\left(1s^2,2s^2\right)+amix\ \varphi_2\left(1s^2,2p^2\right) \tag{3.33}$$

avec

$$\varphi_1\left(1s^2, 2s^2\right) = \left[1s_{(1)}2s_{(3)} - 1s_{(3)}2s_{(1)}\right]\left[1s_{(2)}2s_{(4)} - 1s_{(4)}2s_{(2)}\right] \times J \tag{3.34}$$

et

$$\begin{array}{l} \varphi_2\left(1s^2, 2p^2\right) = J\times \\ \left\{\begin{array}{l} 1s_{(1)}2p_{(3)}\left[1s_{(2)}2p_{(4)}\cos\left(\theta_{3,4}\right) - 1s_{(4)}2p_{(2)}\cos\left(\theta_{2,3}\right)\right] \\ +1s_{(3)}2p_{(1)}\left[1s_{(4)}2p_{(2)}\cos\left(\theta_{1,2}\right) - 1s_{(2)}2p_{(4)}\cos\left(\theta_{1,4}\right)\right] \end{array}\right\} \end{array} \tag{3.35}$$

où $1, 2, 3, 4$ désignent les quatre électrons. Les orbitales $1s, 2s, 2p$ sont de type hydrogènoïde telles que

$$1s_{(i)} = e^{-Zr_i} \quad ; \quad 2s_{(i)} = \left(1 - \frac{Zr_i}{2}\right)e^{-\frac{Zr_i}{2}} \quad ; \quad 2p_{m(i)} = r_i e^{-\frac{Zr_i}{2}} \tag{3.36}$$

avec toujours $Z = 4$. Le facteur de Jastrow est défini comme

$$\begin{array}{l} J = \left[\cosh\left(\lambda r_1\right)\cosh\left(\lambda r_2\right)\cosh\left(\lambda r_3\right)\cosh\left(\lambda r_4\right)\right] \\ \quad \times \exp\left\{\frac{ar_{12}}{1+br_{12}} + \frac{ar_{13}}{1+br_{13}} + \frac{ar_{14}}{1+br_{14}} + \frac{ar_{23}}{1+br_{23}} + \frac{ar_{24}}{1+br_{24}} + \frac{ar_{34}}{1+br_{34}}\right\} \end{array} \tag{3.37}$$

avec $\lambda = 0.84$, $a = 0.5$ et $b = 1.6$. La fonction Ψ telle qu'elle est donnée ici avec ces coefficients, n'est pas normée. Elle est entièrement corrélée. Pour les valeurs numériques données ci-dessus et avec $amix = -1.0183$, l'énergie est $E_{Be} = -14.649$ $u.a.$.

Cette fonction corrélée représente particulièrement bien l'état initial du béryllium dans son état fondamental. Cependant, nous choisirons une fonction d'onde de Jastrow de l'état initial, ne mettant en jeu que les corrélations entre les électrons appartenant à une même couche atomique. Pour comprendre cette variation, nous devons penser à la représentation des électrons aussi bien dans l'état initial que final. En effet, dans la fonction de l'état final, contrairement à celle ci-dessus, seules les corrélations entre électrons de même "nature" sont considérées, les corrélations entre électrons éjectés et les corrélations entre les électrons atomiques. Tout ceci nous incite à en faire de même pour l'état initial en traitant également les électrons de l'atome de béryllium sous forme de paires d'électrons et de tenir compte uniquement des corrélations entre électrons d'une même couche. En gardant les notations des expressions (2.28) et (2.29), nous avons

$$\Theta\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{r_3}, \overrightarrow{r_4}\right) = \frac{1}{\sqrt{N}}\left(\zeta_1 + amix\zeta_2\right) \times J \tag{3.38}$$

Dans l'équation (3.38), les termes $\zeta_1, \zeta_2 et J$ sont donnés par

$$\begin{array}{l} \zeta_1 = R_{1s}\left(r_1\right)R_{1s}\left(r_2\right)R_{2s}\left(r_3\right)R_{2s}\left(r_4\right) \\ \zeta_2 = R_{1s}\left(r_1\right)R_{1s}\left(r_2\right)R_{2p}\left(r_3\right)R_{2p}\left(r_4\right)\cos\theta_{34} \end{array} \tag{3.39}$$

avec R_{1s}, R_{2s}, R_{2p}, fonctions d'onde radiales hydrogénoïdes non normalisées, telles que

$$\begin{array}{l} R_{1s}\left(r\right) = e^{-Zr} \\ R_{2s}\left(r\right) = \left(1 - \frac{Zr}{2}\right)e^{-\frac{Zr}{2}} \\ R_{2p}\left(r\right) = re^{-\frac{Zr}{2}} \end{array} \tag{3.40}$$

et

$$\cos\theta_{34} = \frac{r_3^2 + r_4^2 - r_{34}^2}{2r_3r_4} \tag{3.41}$$

Le terme de Jastrow s'écrira alors

$$\begin{aligned} J = [\cosh(\lambda r_1)\cosh(\lambda r_2)\cosh(\lambda r_3)\cosh(\lambda r_4)] \\ \times e^{\frac{ar_{12}}{1+br_{12}}} \times e^{\frac{ar_{34}}{1+br_{34}}} \end{aligned} \tag{3.42}$$

Pour les valeurs numériques $\lambda = 0.88$, $a = 0.5$, $b = 1.4$ et $amix = -0.9$ la valeur de l'énergie de l'état fondamental est $E = -14.659$ $u.a.$, et reste meilleure que les fonctions plus compliquées.
On peut noter ici que la fonction (3.38) est normalisée par le facteur $\frac{1}{\sqrt{N}}$ avec $N = 8.32776.10^{-2}$.

Pour tester l'effet de la corrélation initiale, il est possible d'abaisser encore le degré de corrélation de la fonction précédente en faisant tendre le paramètre b vers l'infini, et en éliminant par conséquent les termes en exponentiels. Avec d'autres paramètres $\lambda = 0.92$, $a = 0.5$, $b \mapsto \infty$, $amix = -0.997$, l'énergie devient $E = -14.625$ $u.a.$, et la norme est de $N = 5.15994.10^{-2}$.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les expressions des fonctions d'onde décrivant les états liés d'un système à deux électrons dans son état fondamental et doublement excité, représentant les cas particuliers de l'ion résiduel dans notre problème, ainsi que ceux du système à quatre électrons dans son état fondamental de la cible initiale. Deux méthodes ont été présentées, celle de l'interaction de configuration et l'autre utilisant les fonctions de Jastrow. La première présente des limites dans le cas de systèmes creux. La seconde est particulièrement intéressante pour notre étude, puisqu'elle permet de décrire les états liés avec peu de paramètres, introduisant la corrélation et respectant les conditions de cusp. L'intérêt de ces deux méthodes est de permettre une comparaison entre les différents résultats par le degré de corrélation introduit. Il reste à définir les fonctions ξ décrivant les électrons éjectés, avant de procéder au calcul de la section efficace. Ce point sera développé dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

Fonction d'onde biélectronique corrélée du type Pluvinage pour les électrons éjectés

Les deux électrons atomiques, une fois éjectés, se trouvent au-delà du seuil de double ionisation mais toujours dans le champ coulombien de l'ion et leur interaction mutuelle. La description quantique de ce double continuum coulombien électronique représente un des problèmes de base de la physique atomique. Dans notre cas, nous allons traiter ce double continuum comme un problème à trois corps, dont un lourd (ion) et deux légers (les deux électrons), l'électron diffusé étant supposé ne pas interagir avec ces derniers. Nous allons présenter dans ce qui suit une approche appelée communément méthode de Pluvinage [76] qui permet la description des états électroniques d'un tel système avec des fonctions d'onde dans lesquelles les termes de corrélation sont naturellement présents et qui ne nécessitent pas l'utilisation de méthodes variationnelles. Dans cette partie, nous allons présenter le principe de construction de la fonction communément appelée 3C [15] faisant allusion aux trois interactions coulombiennes. Cette fonction et ses variantes ont été appliquées par plusieurs auteurs [81, 82] pour décrire le double continuum dans différents processus collisionnels.

4.1 Séparation des mouvements

Considérons une réaction de simple ionisation d'un atome neutre A,
$e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$.
A l'issu de la réaction, nous sommes en présence d'un système de trois particules interagissant par des forces coulombiennes, représenté sur le schéma de la figure (4.1).

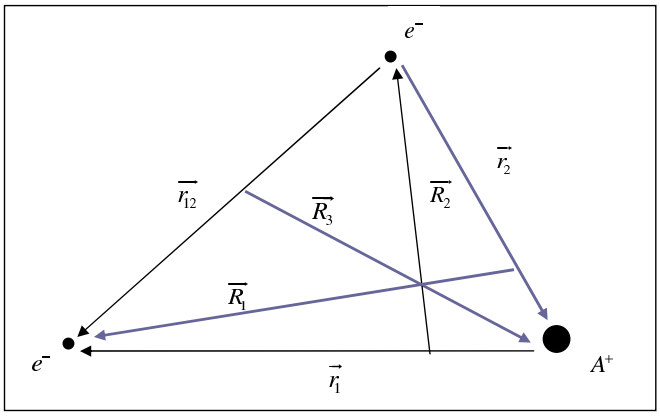

FIG. 4.1 – Vecteurs relatifs des trois corps A^+, e^- et e^-

Soient m_1, m_2, m_3 respectivement les masses du projectile, de l'électron atomique et de l'ion, $\overrightarrow{\rho_1}$, $\overrightarrow{\rho_2}, \overrightarrow{\rho_3}$ leurs positions par rapport au repère du laboratoire O. Nous définissons les coordonnées d'espace :

$$\left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{r_1} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{\rho_3} \\ \overrightarrow{r_2} = \overrightarrow{\rho_2} - \overrightarrow{\rho_3} \\ \overrightarrow{r_{12}} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{\rho_2} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{R} = \frac{m_2\overrightarrow{\rho_2}+m_3\overrightarrow{\rho_3}}{m_2+m_3} \\ \overrightarrow{R'} = \frac{m_1\overrightarrow{\rho_1}+m_3\overrightarrow{\rho_3}}{m_1+m_3} \\ \overrightarrow{R''} = \frac{m_1\overrightarrow{\rho_1}+m_2\overrightarrow{\rho_2}}{m_1+m_2} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{R_1} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{R} \\ \overrightarrow{R_2} = \overrightarrow{\rho_2} - \overrightarrow{R'} \\ \overrightarrow{R_3} = \overrightarrow{\rho_3} - \overrightarrow{R''} \end{array} \right\} \tag{4.1}$$

et les masses réduites

$$m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \quad ; \quad M_k = \frac{m_k\,(m_i + m_j)}{m_i + m_j + m_k} \tag{4.2}$$

Dans le système du laboratoire, l'hamiltonien est donné par

$$H = \Delta - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{4.3}$$

où $\frac{Z}{r_i}$ représente le potentiel d'interaction entre l'ion A^+ et un des électrons. Z représente ici la charge 'vue' par l'électron éjecté ou diffusé. Δ décrit symboliquement le mouvement des particules en l'absence de toutes interactions. Il s'écrit, dans le repère galiléen du laboratoire :

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{\rho_1}}}{2m_1} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{\rho_2}}}{2m_2} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{\rho_3}}}{2m_3} \tag{4.4}$$

Nous traitons en premier lieu les particules, projectile, électron, noyau sur le même pied d'égalité. En leur attribuant respectivement les numéros $1, 2, 3$ nous pouvons les associer de trois façons différentes : $1 + (2 + 3)$, $2 + (1 + 3)$, $3 + (1 + 2)$.

La notation $i+(j+k)$ signifie que le centre de masse $(j+k)$ est associé à la masse de i. Pour l'arrangement $1+(2+3)$, on introduit les variables correspondantes à 2 et 3

$$\begin{cases} \overrightarrow{r_2} = \overrightarrow{\rho_2} - \overrightarrow{\rho_3} \\ \overrightarrow{R} = \frac{m_2\overrightarrow{\rho_2}+m_3\overrightarrow{\rho_3}}{m_2+m_3} \end{cases} \tag{4.5}$$

qui nous permet de trouver l'expression de la partie cinétique

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{\rho_1}}}{2m_1} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{r_2}}}{2m_{23}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R}}}{2\left(m_2+m_3\right)} \tag{4.6}$$

où $m_{23} = \frac{m_2 m_3}{m_2+m_3}$ représente la masse réduite entre les particules 2 et 3. Introduisons ensuite les variables de 1

$$\begin{cases} \overrightarrow{R_1} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{R} \\ \overrightarrow{R_{CM}} = \frac{(m_2+m_3)\overrightarrow{R}+m_1\overrightarrow{\rho_1}}{m_1+m_2+m_3} \end{cases} \tag{4.7}$$

qui nous donnent les transformations

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_2}}}{2m_{23}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_1}}}{2M_1} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_{CM}}}}{2\left(m_1+m_2+m_3\right)} \tag{4.8}$$

où nous rappelons que $M_1 = \frac{m_1(m_2+m_3)}{m_1+m_2+m_3}$ représente la masse réduite entre la particule 1 et le couple de particules $2+3$. En procédant de façon similaire avec les deux autres associations, nous obtenons deux autres expressions pour Δ

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_1}}}{2m_{13}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_2}}}{2M_2} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_{CM}}}}{2\left(m_1+m_2+m_3\right)} \tag{4.9}$$

pour $2+(1+3)$, et

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_{12}}}}{2m_{12}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_3}}}{2M_3} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_{CM}}}}{2\left(m_1+m_2+m_3\right)} \tag{4.10}$$

pour $3+(1+2)$. Dans chacune des expressions $\Delta_{\overrightarrow{R_{CM}}}$ décrit le mouvement d'une particule de masse $m_1+m_2+m_3$ et correspond au mouvement du centre de masses en l'absence de champ coulombien. Dans un repère fixé sur le centre de masses, Δ devient simplement :

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_2}}}{2m_{23}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_1}}}{2M_1} = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_1}}}{2m_{13}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_2}}}{2M_2} = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_{12}}}}{2m_{12}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_3}}}{2M_3} \tag{4.11}$$

avec les masses réduites telles qu'elles sont données plus haut. Δ décrit le mouvement d'un système à 6 degrés de liberté dans le repère du centre de masses.

Relations entre les différents groupes de moments

En utilisant les différentes relations entre les coordonnées de chaque particule dans le repère du laboratoire, et en les dérivant par rapport au temps, nous pouvons trouver des relations entre les moments associés à chaque particule[1].

$$\begin{cases} \overrightarrow{K_2} = \overrightarrow{k_2} - \frac{m_2}{m_2+m_3}\overrightarrow{K_1} \\ \overrightarrow{k_1} = \frac{m_1}{m_1+m_3}\overrightarrow{k_2} + \left(1 - \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_3)(m_2+m_3)}\right)\overrightarrow{K_1} \end{cases} \tag{4.12}$$

et

$$\begin{cases} \overrightarrow{k_{12}} = \left(-1 + \frac{m_2 m_3}{(m_1+m_2)(m_1+m_3)}\right)\overrightarrow{K_2} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\overrightarrow{k_1} \\ \overrightarrow{K_3} = -\frac{m_3}{m_1+m_3}\overrightarrow{K_2} - \overrightarrow{k_1} \end{cases} \tag{4.13}$$

La grande différence de masse entre l'ion et chaque électron justifie l'approximation suivante

$$\frac{m_1}{m_1+m_3} = \frac{m_2}{m_2+m_3} \to 0; \quad \frac{m_1}{m_1+m_2} = \frac{m_2}{m_1+m_2} = \frac{1}{2}; \quad \frac{m_3}{m_1+m_3} = \frac{m_3}{m_2+m_3} \approx 1 \tag{4.14}$$

l'expression précédente devient alors

$$\overrightarrow{k_{12}} = \frac{1}{2}\left(\overrightarrow{k_1} - \overrightarrow{k_2}\right) \tag{4.15}$$

De plus, par substitution, vérifions

$$\overrightarrow{K_2}.\overrightarrow{R_2} + \overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1} = \overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2} + \overrightarrow{K_1}.\overrightarrow{R_1} = \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}} + \overrightarrow{K_3}.\overrightarrow{R_3} \tag{4.16}$$

L'énergie totale du système dans le repère du centre de masses est donnée par les relations suivantes :

$$E = \frac{K_1^2}{2M_1} + \frac{k_2^2}{2m_{23}} = \frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{K_2^2}{2M_2} = \frac{K_3^2}{2M_3} + \frac{k_{12}^2}{2m_{12}} \tag{4.17}$$

4.2 Application de la méthode de Pluvinage

Soit Ψ_f la fonction d'onde finale qui satisfait l'équation de Schrödinger associée au laplacien Δ décrivant le mouvement libre des particules en l'absence de toutes interactions dans le repère du centre de masses, telle que :

$$\left(\Delta - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right)\Psi_f = E_f \Psi_f \tag{4.18}$$

E_f est l'énergie cinétique totale du système dans le repère du centre de masses.
La solution peut s'écrire suivant la méthode de Pluvinage[2] comme le produit de deux termes, dépendant des coordonnées décrites précédemment

$$\Psi_f\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right)\psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) \tag{4.19}$$

[1] Voir Annexe E
[2] Annexe C

où ξ et ψ satisfont les équations séparables

$$\left[\Delta - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}\right] \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = E_\xi \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \tag{4.20}$$

$$\left[\Delta + \frac{1}{r_{12}}\right] \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) = E_\psi \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) \tag{4.21}$$

dans lesquelles le laplacien Δ peut s'écrire des diverses façons données par la relation (4.11), selon les groupes de coordonnées considérées.
Cherchons à résoudre la première équation (4.20). Pour cela, choisissons le laplacien

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_2}}}{2m_{23}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_1}}}{2M_1} \tag{4.22}$$

De plus, d'après le schéma, nous pouvons établir les relations entre les vecteurs comme

$$\overrightarrow{R_1} = -\frac{m_2}{m_2 + m_3}\overrightarrow{R_2} + \left(1 - \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_3)(m_2 + m_3)}\right)\overrightarrow{r_1} \tag{4.23}$$

La masse du noyau étant largement supérieure à celle des électrons, l'approximation $m_1 = m_2 \ll m_3$ permet d'assimiler les deux vecteurs $\overrightarrow{R_1} \approx \overrightarrow{r_1}$. L'équation devient

$$\left[-\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_1}}}{2M_1} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{r_2}}}{2m_{23}} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}\right] \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = E_\xi \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \tag{4.24}$$

avec

$$E_\xi \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = \left(\frac{k_2^2}{2m_{23}} + \frac{K_1^2}{2M_1}\right) \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = E_f \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \tag{4.25}$$

Cette équation décrit un mouvement semblable à celui de deux particules indépendantes. Nous écrivons ξ comme le produit de deux fonctions dépendantes respectivement des variables r_1 et r_2, chacune d'elles étant solution de l'équation de Schrödinger à une particule dans un potentiel coulombien. Pour des énergies positives, elles prennent la forme d'ondes coulombiennes.

$$\begin{aligned} &\xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \\ &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\pi\alpha_1}{2}} \Gamma(1 - i\alpha_1) e^{i\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}} {}_1F_1\left(i\alpha_1, 1, -i\left(k_1 r_1 + \overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)\right) \\ &\times (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\pi\alpha_2}{2}} \Gamma(1 - i\alpha_2) e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}} {}_1F_1\left(i\alpha_2, 1, -i\left(k_2 r_2 + \overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)\right) \end{aligned} \tag{4.26}$$

avec

$$\alpha_1 = -\frac{Z}{k_1} \quad ; \quad \alpha_2 = -\frac{Z}{k_2} \tag{4.27}$$

Il est à noter qu'en toute rigueur, la première coulombienne ainsi que α_1 sont fonction de K_1 et non de k_1. Cependant, l'approximation $\overrightarrow{R_1} \approx \overrightarrow{r_1}$ permet de simplifier la relation (4.12) à $\overrightarrow{k_1} \approx \overrightarrow{K_1}$, d'où l'expression de la coulombienne en k_1.

Intéressons nous maintenant à la deuxième équation (4.21).
Prenons cette fois le laplacien

$$\Delta = -\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_{12}}}}{2m_{12}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_3}}}{2M_3} \tag{4.28}$$

L'équation devient alors

$$\left[-\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_{12}}}}{2m_{12}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_3}}}{2M_3} + \frac{1}{r_{12}}\right] \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) = E_\psi \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) \tag{4.29}$$

avec

$$E_\psi \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) = \left(\frac{k_{12}^2}{2m_{12}} + \frac{K_3^2}{2M_3}\right) \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) = E_f \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) \tag{4.30}$$

Cette équation décrit le mouvement d'une particule libre de coordonnées $\overrightarrow{R_3}$ et de masse M_3 et celui d'une particule de coordonnées $\overrightarrow{r_{12}}$ et de masse $m_{12} = \frac{1}{2}$ (en u.a.) avec une énergie positive. La solution ψ peut alors s'écrire comme le produit d'une onde plane et d'une fonction coulombienne telle que

$$\begin{aligned} &\psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\overrightarrow{K_3}.\overrightarrow{R_3}} \\ &\times (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\pi\alpha_3}{2}} \Gamma(1 - i\alpha_3) e^{i\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}} {}_1F_1\left(i\alpha_3, 1, -i\left(k_{12}r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right) \end{aligned} \tag{4.31}$$

avec

$$\alpha_3 = \frac{1}{2k_{12}} \quad ; \quad \overrightarrow{k_{12}} = \frac{\overrightarrow{k_1} - \overrightarrow{k_2}}{2} \tag{4.32}$$

Nous pouvons alors établir la fonction d'onde finale, donnée par le produit des fonctions $\xi\psi$ qui contient le produit de quatre ondes planes

$$e^{i\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}} \times e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}} \times e^{i\overrightarrow{K_3}.\overrightarrow{R_3}} \times e^{i\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}}$$

décrivant un système à 12 degrés de liberté. Ce produit correspond à une double considération des facteurs onde plane résultant de la procédure d'approximation de Pluvinage (équation (4.20)). Comme nous cherchons à décrire un système à 6 degrés de liberté pour le mouvement relatif des trois corps définis dans le centre de masses (équation (4.11)), nous devons éliminer les coordonnées superflues. Nous introduisons un terme correctif χ au produit précédent, comme l'ont proposé C.R. Garibotti et al [14] puis par M. Brauner et al [15].

$$\Psi_f\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = \xi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \psi\left(\overrightarrow{r_{12}}, \overrightarrow{R_3}\right) \chi\left(\overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{R_1}\right) \tag{4.33}$$

La détermination de ce dernier s'obtient en résolvant l'équation (4.24) avec $\Psi_f = \xi\psi\chi$, c'est à dire

$$\left[-\frac{\Delta_{\overrightarrow{r_2}}}{2m_{23}} - \frac{\Delta_{\overrightarrow{R_1}}}{2M_1} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right] \xi\psi\chi = E_f \xi\psi\chi \tag{4.34}$$

en appliquant l'identité $\Delta\varphi_1\varphi_2 = \varphi_2\Delta\varphi_1 + 2\overrightarrow{\nabla}\varphi_1.\overrightarrow{\nabla}\varphi_2 + \varphi_1\Delta\varphi_2$, puis en divisant par Ψ_f, on a

$$\begin{aligned}
&-\frac{1}{m_{23}}\left[\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\psi}}{\psi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\chi}}{\chi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\xi}}{\xi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\psi}}{\psi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\chi}}{\chi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\xi}}{\xi}\right]\\
&-\frac{1}{M_1}\left[\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\psi}}{\psi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\chi}}{\chi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\xi}}{\xi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\psi}}{\psi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\chi}}{\chi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\xi}}{\xi}\right]\\
&-\frac{1}{2m_{23}}\frac{\Delta_{r_2}\xi}{\xi} - \frac{1}{2M_1}\frac{\Delta_{R_1}\xi}{\xi} + \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}\right)\frac{\xi}{\xi} + -\frac{1}{2m_{23}}\frac{\Delta_{r_2}\psi}{\psi} - \frac{1}{2M_1}\frac{\Delta_{R_1}\psi}{\psi}\frac{1}{r_{12}}\frac{\psi}{\psi}\\
&-\frac{1}{2m_{23}}\frac{\Delta_{r_2}\chi}{\chi} - \frac{1}{2M_1}\frac{\Delta_{R_1}\chi}{\chi} - E_f = 0
\end{aligned} \tag{4.35}$$

Tenant compte de l'égalité entre les différents laplaciens et en utilisant les relations (4.20) et (4.21), nous avons

$$\begin{aligned}
&-\frac{1}{m_{23}}\left[\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\psi}}{\psi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\chi}}{\chi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\xi}}{\xi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\psi}}{\psi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\chi}}{\chi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\xi}}{\xi}\right]\\
&-\frac{1}{M_1}\left[\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\psi}}{\psi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\chi}}{\chi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\xi}}{\xi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\psi}}{\psi} + \frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\chi}}{\chi}.\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\xi}}{\xi}\right]\\
&-\frac{1}{2m_{23}}\frac{\Delta_{r_2}\chi}{\chi} - \frac{1}{2M_1}\frac{\Delta_{R_1}\chi}{\chi} + E_\xi + E_\psi - E_f = 0
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Avec l'égalité (4.16) et l'approximation $\vec{R_1} \approx \vec{r_1}$, l'expression (4.31) peut s'écrire

$$\begin{aligned}
\psi = (2\pi)^{-3}\, e^{-\frac{\pi\alpha_3}{2}}\Gamma(1 - i\alpha_3) \times e^{i\overrightarrow{K_1}.\overrightarrow{r_1}} e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}}\\
\times {}_1F_1\left(i\alpha_3, 1, -i\left(k_{12}r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Nous sommes alors en mesure de calculer les termes de dérivations suivants :

$$\begin{aligned}
&\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\psi}}{\psi} = i\overrightarrow{k_2} + \alpha_3\frac{{}_1F_1\left(i\alpha_3+1,2,-i\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)}{{}_1F_1\left(i\alpha_3,1,-i\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)}\overrightarrow{\nabla_{r_2}}\left(k_{12}r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\\
&\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\psi}}{\psi} \approx \frac{\overrightarrow{\nabla_{r_1}\psi}}{\psi} = i\overrightarrow{K_1} + \alpha_3\frac{{}_1F_1\left(i\alpha_3+1,2,-i\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)}{{}_1F_1\left(i\alpha_3,1,-i\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)}\overrightarrow{\nabla_{r_1}}\left(k_{12}r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\\
&\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\xi}}{\xi} = i\overrightarrow{k_2} + \alpha_2\frac{{}_1F_1\left(i\alpha_2+1,2,-i\left(k_2r_2+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)\right)}{{}_1F_1\left(i\alpha_2,1,-i\left(k_2r_2+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)\right)}\overrightarrow{\nabla_{r_2}}\left(k_2r_2 + \overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)\\
&\frac{\overrightarrow{\nabla_{R_1}\xi}}{\xi} \approx \frac{\overrightarrow{\nabla_{r_1}\xi}}{\xi} = i\overrightarrow{k_1} + \alpha_1\frac{{}_1F_1\left(i\alpha_1+1,2,-i\left(k_1r_1+\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)\right)}{{}_1F_1\left(i\alpha_1,1,-i\left(k_1r_1+\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)\right)}\overrightarrow{\nabla_{r_1}}\left(k_1r_1 + \overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Aux grandes distances, $\frac{{}_1F_1\left(i\alpha_j+1,2,-i\left(k_jr_j+\overrightarrow{k_j}.\overrightarrow{r_j}\right)\right)}{{}_1F_1\left(i\alpha_j,1,-i\left(k_jr_j+\overrightarrow{k_j}.\overrightarrow{r_j}\right)\right)} \to 0$. De plus, rappelons que dans l'approximation des masses, $\overrightarrow{k_1} \approx \overrightarrow{K_1}$. L'expression précédente devient finalement

$$\begin{aligned}
&\left[-\frac{1}{2m_{23}}\frac{\Delta_{r_2}\chi}{\chi} - \frac{1}{2M_1}\frac{\Delta_{R_1}\chi}{\chi} - E_f\right] + E_\xi + E_\psi\\
&-\frac{1}{m_{23}}\left[2i\overrightarrow{k_2}\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_2}\chi}}{\chi} - \overrightarrow{k_2}^2\right] - \frac{1}{M_1}\left[2i\overrightarrow{k_1}\frac{\overrightarrow{\nabla_{r_1}\psi}}{\psi} - \overrightarrow{k_1}^2\right] = 0
\end{aligned} \tag{4.39}$$

et d'après les égalités (4.17), (4.25) et (4.30),

$$\begin{aligned}&\left(-\tfrac{1}{2m_{23}}\Delta_{\overrightarrow{r_2}}-\tfrac{1}{2M_1}\Delta_{\overrightarrow{r_1}}\right)\chi-\tfrac{1}{m_{23}}\left(2i\overrightarrow{k_2}\overrightarrow{\nabla_{r_2}}-\overrightarrow{k_2^2}-m_{23}E_f\right)\chi\\&-\tfrac{1}{M_1}\left(2i\overrightarrow{k_1}\overrightarrow{\nabla_{r_1}}-\overrightarrow{k_1^2}-M_1E_f\right)\chi=E_f\chi\end{aligned}\tag{4.40}$$

La dernière équation est à présent établie. Reste à déterminer la fonction χ, qui, rappelons-le, joue le rôle de terme correctif à la fonction d'onde finale. Le choix de solution χ' le plus simple s'obtient aisément en négligeant, dans l'expression précédente, les deuxième et troisième termes de gauche de l'égalité, c'est à dire en considérant l'égalité

$$\left(-\frac{1}{2m_{23}}\Delta_{\overrightarrow{r_2}}-\frac{1}{2M_1}\Delta_{\overrightarrow{r_1}}\right)\chi'=E_f\chi'=\left(\frac{k_2^2}{2m_{23}}+\frac{K_1^2}{2M_1}\right)\chi'\tag{4.41}$$

La solution est un produit d'ondes planes noté

$$\chi'=e^{\pm i\left(\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}+\overrightarrow{K_1}.\overrightarrow{R_1}\right)}\tag{4.42}$$

dans l'approximation $\vec{R_1}\approx\vec{r_1}$. La solution asymptotique décrivant la diffusion des trois particules est alors

$$\begin{aligned}&\Psi_f=\xi\psi\chi\\&=(2\pi)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{\pi\alpha_1}{2}}\Gamma(1-i\alpha_1)e^{i\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}}{}_1F_1\left(i\alpha_1,1,-i\left(k_1r_1+\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)\right)\\&\times(2\pi)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{\pi\alpha_2}{2}}\Gamma(1-i\alpha_2)e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}}{}_1F_1\left(i\alpha_2,1,-i\left(k_2r_2+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)\right)\\&\times(2\pi)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{\pi\alpha_3}{2}}\Gamma(1-i\alpha_3)e^{i\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}}{}_1F_1\left(i\alpha_3,1,-i\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)\\&\times(2\pi)^{-\frac{3}{2}}e^{i\overrightarrow{K_3}.\overrightarrow{R_3}}\times e^{\pm i\left(\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}+\overrightarrow{K_1}.\overrightarrow{R_1}\right)}\end{aligned}\tag{4.43}$$

En choisissant

$$\chi'=e^{-i\left(\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}+\overrightarrow{K_1}.\overrightarrow{R_1}\right)}=e^{-i\left(\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}+\overrightarrow{K_3}.\overrightarrow{R_3}\right)}\tag{4.44}$$

la solution finale devient

$$\begin{aligned}&\Psi_f=\xi\psi\chi\\&=(2\pi)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{\pi\alpha_1}{2}}\Gamma(1-i\alpha_1)e^{i\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}}{}_1F_1\left(i\alpha_1,1,-i\left(k_1r_1+\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)\right)\\&\times(2\pi)^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{\pi\alpha_2}{2}}\Gamma(1-i\alpha_2)e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}}{}_1F_1\left(i\alpha_2,1,-i\left(k_2r_2+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)\right)\\&\times e^{-\frac{\pi\alpha_3}{2}}\Gamma(1-i\alpha_3){}_1F_1\left(i\alpha_3,1,-i\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)\end{aligned}\tag{4.45}$$

Nous pouvons noter la suppression arbitraire d'un facteur $(2\pi)^{-3}$ provenant de l'expression de χ. Pour justifier ceci, il est nécessaire de rappeler l'idée générale des travaux de Brauner et al. En effet, tout le développement est basé sur la supposition

d'écrire la fonction finale comme le produit des trois fonctions précédentes. Après divers études et calculs, il s'avère que l'expression (4.45), sans le facteur $(2\pi)^{-3}$ dont il est question, se montre la plus satisfaisante et répond complètement, comme on le verra dans les prochains paragraphes, aux conditions de normalisation d'une part, et aux conditions asymptotiques d'autre part. Ne perdons pas l'idée que le développement précédent se base sur une supposition qui fonctionne. De manière plus synthétique, on peut écrire la solution finale comme :

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \quad \Psi_f = \xi\psi\chi \\ &\Leftrightarrow (2\pi)^{-3} e^{i\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}} e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}} C\left(\alpha_1, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}\right) C\left(\alpha_2, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) C\left(\alpha_{12}, \overrightarrow{k_{12}}, \overrightarrow{r_{12}}\right) \\ &C\left(\alpha_j, \overrightarrow{k_j}, \overrightarrow{r_j}\right) = e^{-\frac{\pi\alpha_j}{2}} \Gamma\left(1 - i\alpha_j\right) {}_1F_1\left(i\alpha_j, 1, -i\left(k_j r_j + \overrightarrow{k_j}.\overrightarrow{r_j}\right)\right) \end{aligned} \tag{4.46}$$

avec

$$\alpha_1 = -\frac{Z}{k_1} \quad ; \quad \alpha_2 = -\frac{Z}{k_2} \quad ; \quad \alpha_3 = \frac{1}{2k_{12}} \quad ; \quad \overrightarrow{k_{12}} = \frac{\overrightarrow{k_1} - \overrightarrow{k_2}}{2} \tag{4.47}$$

Nous obtenons ainsi une fonction d'onde appelée 3C, à énergie finie qui représente correctement le comportement asymptotique du mouvement des particules, à condition que celles-ci se trouvent toutes à grandes distances les unes des autres.

4.3 Caractéristiques de la fonction 3C

4.3.1 Normalisation de la fonction 3C

La normalisation de la fonction 3C implique le calcul de l'intégrale

$$N \Leftrightarrow \int d\overrightarrow{r_1} d\overrightarrow{r_2}\ \Psi_{3C}\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \Psi^*_{3C}\left(\overrightarrow{k'_1}, \overrightarrow{k'_2}, \overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \tag{4.48}$$

qui peut s'écrire sous la forme

$$\begin{aligned} &N \Leftrightarrow M \int d\overrightarrow{r_1} d\overrightarrow{r_2}\ \xi\left(\alpha_1, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \alpha_2, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \xi^*\left(\alpha'_1, \overrightarrow{k'_1}, \overrightarrow{r_1}; \alpha'_2, \overrightarrow{k'_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \\ &\times {}_1F_1\left(i\alpha_{12}, 1, -i\left(k_{12} r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right) {}_1F_1\left(-i\alpha'_{12}, 1, i\left(k'_{12} r_{12} + \overrightarrow{k'_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right) \end{aligned} \tag{4.49}$$

avec

$$M = e^{-\frac{\pi}{2}\left(\alpha_{12} + \alpha'_{12}\right)} \Gamma\left(1 - i\alpha_{12}\right) \Gamma\left(1 + i\alpha'_{12}\right) \tag{4.50}$$

et où $\xi\left(\alpha_1, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \alpha_2, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right)$ représente la fonction telle qu'elle est donnée par la relation (4.26), c'est à dire le produit de deux fonctions indépendantes

$$\xi\left(\alpha_1, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \alpha_2, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) = \zeta\left(\alpha_1, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}\right) \zeta\left(\alpha_2, \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) \tag{4.51}$$

chacune décrivant le mouvement d'un électron dans un potentiel coulombien,

$$\begin{aligned}\zeta\left(\alpha_j,\overrightarrow{k_j},\overrightarrow{r_j}\right) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}}\, e^{-\frac{\pi\alpha_j}{2}}\Gamma\left(1-i\alpha_j\right)\times e^{i\overrightarrow{k_j}.\overrightarrow{r_j}}\\ &\times{}_1F_1\left(i\alpha_j,1,-i\left(k_jr_j+\overrightarrow{k_j}.\overrightarrow{r_j}\right)\right)\end{aligned} \tag{4.52}$$

et respectant la condition d'orthonormalisation

$$\int\zeta\left(\alpha,\overrightarrow{k},\overrightarrow{r}\right)\zeta^*\left(\alpha',\overrightarrow{k'},\overrightarrow{r}\right)d\overrightarrow{r}=\delta\left(\overrightarrow{k}-\overrightarrow{k'}\right) \tag{4.53}$$

A partir de transformée de la transformée de Fourier d'une fonction, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}&{}_1F_1\left(\alpha_{12},\overrightarrow{k_{12}},\overrightarrow{r_{12}}\right){}_1F_1\left(\alpha'_{12},\overrightarrow{k'_{12}},\overrightarrow{r_{12}}\right)\\ &=\tfrac{1}{(2\pi)^3}\int d\overrightarrow{q}\;d\overrightarrow{r_3}\;{}_1F_1\left(\alpha_{12},\overrightarrow{k_{12}},\overrightarrow{r_3}\right){}_1F_1\left(\alpha'_{12},\overrightarrow{k'_{12}},\overrightarrow{r_3}\right)e^{i\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r_{12}}-\overrightarrow{r_3})}\end{aligned} \tag{4.54}$$

En remplaçant les relations (4.51) et (4.54) dans l'intégrale (4.49) :

$$\begin{aligned}&N\Leftrightarrow M\int d\overrightarrow{q}\int d\overrightarrow{r_1}d\overrightarrow{r_2}d\overrightarrow{r_3}\;\times\tfrac{1}{(2\pi)^3}\times e^{i\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r_{12}}-\overrightarrow{r_3})}\\ &\times{}_1F_1\left(i\alpha_{12},1,-i\left(k_{12}r_3+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_3}\right)\right){}_1F_1\left(-i\alpha'_{12},1,i\left(k'_{12}r_3+\overrightarrow{k'_{12}}.\overrightarrow{r_3}\right)\right)\\ &\times\zeta\left(\alpha_1,\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{r_1}\right)\zeta^*\left(\alpha'_1,\overrightarrow{k'_1},\overrightarrow{r_1}\right)\zeta\left(\alpha_2,\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{r_2}\right)\zeta^*\left(\alpha'_2,\overrightarrow{k'_2},\overrightarrow{r_2}\right)\end{aligned} \tag{4.55}$$

Posons

$$\tau\left(\overrightarrow{q},\overrightarrow{k},\overrightarrow{k'}\right)=\int d\overrightarrow{r}\;e^{i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}}\zeta\left(\alpha,\overrightarrow{k},\overrightarrow{r}\right)\zeta^*\left(\alpha',\overrightarrow{k'},\overrightarrow{r}\right) \tag{4.56}$$

et avec $\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r_{12}}-\overrightarrow{r_3})=\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_1}-\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_2}-\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_3}$, nous obtenons

$$\begin{aligned}&N\Leftrightarrow\tfrac{M}{(2\pi)^3}\int d\overrightarrow{q}\;\tau\left(\overrightarrow{q},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k'_1}\right)\tau\left(\overrightarrow{q},\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{k'_2}\right)\\ &\times\int d\overrightarrow{r_3}\times e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r_3}}\times{}_1F_1\left(\alpha_{12},\overrightarrow{k_{12}},\overrightarrow{r_3}\right){}_1F_1\left(\alpha'_{12},\overrightarrow{k'_{12}},\overrightarrow{r_3}\right)\end{aligned} \tag{4.57}$$

La solution de l'intégrale précédente en r_3, est déterminée à partir de l'intégrale résolue de Nordsieck [83]. Sa solution[3] est donnée par :

$$\begin{aligned}Q&=\int d\overrightarrow{r}\times e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}}\times{}_1F_1\left(\eta,\overrightarrow{k},\overrightarrow{r}\right){}_1F_1\left(\eta',\overrightarrow{k'},\overrightarrow{r}\right)\\ &=-\tfrac{\partial}{\partial\lambda}\Big|_{\lambda\to0}\int d\overrightarrow{r}\times\frac{e^{-\left(i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}+\lambda r\right)}}{r}\times{}_1F_1\left(i\eta,1,-i\left(\overrightarrow{k}.\overrightarrow{r}+kr\right)\right)\\ &\quad{}_1F_1\left(-i\eta',1,i\left(\overrightarrow{k'}.\overrightarrow{r}+k'r\right)\right)\\ &=(2\pi)^3\,\delta\left(\overrightarrow{q}\right)K\left(0\right)\end{aligned} \tag{4.58}$$

où $K(0)$ est une constante[4]. En appliquant cette relation à l'expression de la norme, on trouve

$$N\Leftrightarrow\frac{M}{(2\pi)^3}\int d\overrightarrow{q}\;\tau\left(\overrightarrow{q},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k'_1}\right)\tau\left(\overrightarrow{q},\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{k'_2}\right)\times(2\pi)^3\,\delta\left(\overrightarrow{q}\right)K\left(0\right) \tag{4.59}$$

[3] Annexe F
[4] Annexe F

Les propriétés de la fonction de Dirac imposent

$$N = M\,\tau\left(\overrightarrow{0},\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_1'}\right)\tau\left(\overrightarrow{0},\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{k_2'}\right)K\left(0\right) \tag{4.60}$$

En utilisant la relation (4.56) et d'après la condition (4.53), nous avons

$$N = M\delta\left(\overrightarrow{k_1}-\overrightarrow{k_1'}\right)\delta\left(\overrightarrow{k_2}-\overrightarrow{k_2'}\right)K\left(0\right) \tag{4.61}$$

Nous avons vérifié que la quantité $MK(0)$ se ramène à l'unité dans la limite où le vecteur $\vec{q}$ tend vers 0. De fait, nous aboutissons finalement à

$$\begin{aligned} N &= \int d\overrightarrow{r_1}\int d\overrightarrow{r_2}\Psi_{3C}\left(\overrightarrow{k_1},\overrightarrow{k_2},\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right)\Psi_{3C}^{*}\left(\overrightarrow{k_1'},\overrightarrow{k_2'},\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\right) \\ &= \delta\left(\overrightarrow{k_1}-\overrightarrow{k_1'}\right)\delta\left(\overrightarrow{k_2}-\overrightarrow{k_2'}\right) \end{aligned} \tag{4.62}$$

La fonction 3C est donc bien normée.

4.3.2 Comportement asymptotique

Pour les grandes valeurs de r les fonctions hypergéométriques suivent le comportement :

$${}_1F_1\left(i\alpha,1,-i\left(kr+\overrightarrow{k}.\overrightarrow{r}\right)\right)\rightarrow\frac{e^{-i\alpha\ln\left(kr+\overrightarrow{k}.\overrightarrow{r}\right)}}{e^{-\frac{\pi\alpha}{2}}\Gamma\left(1-i\alpha\right)} \tag{4.63}$$

La fonction d'onde 3C s'écrit dans ce cas

$$\Psi_{3C}\rightarrow\frac{e^{i\left(\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)}}{\left(2\pi\right)^3}e^{-i\phi} \tag{4.64}$$

avec la phase

$$\begin{aligned} \phi = \alpha_1\ln\left(k_1r_1+\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right)+\alpha_2\ln\left(k_2r_2+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right) \\ +\alpha_{12}\ln\left(k_{12}r_{12}+\overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right) \end{aligned} \tag{4.65}$$

Avec un autre point de vue, il est possible d'établir une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger pour un potentiel à grande portée, s'écrivant comme un produit de fonctions

$$\Phi_f^c = \Phi_f e^{i\phi} \tag{4.66}$$

où

$$\Phi_f = \frac{e^{i\left(\overrightarrow{K_1}.\overrightarrow{R_1}+\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)}}{\left(2\pi\right)^3} \tag{4.67}$$

est une onde plane décrivant les particules libres, modulée par un terme de déphasage ϕ, généré par le potentiel.
La résolution de l'équation

$$H\Phi_f^c = E_f \Phi_f^c \tag{4.68}$$

permet, moyennant de nombreux arrangements mathématiques et simplifications dont nous éviterons de donner les détails ici, d'aboutir à l'expression du déphasage

$$\begin{aligned}\phi^{\pm} = \tfrac{-Z}{k_1} \ln\left(k_1 r_1 + \overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right) + \tfrac{-Z}{k_2} \ln\left(k_2 r_2 + \overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right) \\ + \tfrac{1}{2k_{12}} \ln\left(k_{12} r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\end{aligned} \tag{4.69}$$

ce qui permet finalement d'obtenir la fonction d'onde asymptotique totale pour le problème à trois corps dans un potentiel coulombien telle que

$$\Phi_f^c = \Phi_f e^{i\phi} \tag{4.70}$$

avec

$$\Phi_f = \frac{e^{i\left(\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1} + \overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right)}}{(2\pi)^3} \tag{4.71}$$

et

$$\begin{aligned}\phi = \alpha_1 \ln\left(k_1 r_1 + \overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}\right) + \alpha_2 \ln\left(k_2 r_2 + \overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}\right) \\ + \alpha_{12} \ln\left(k_{12} r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\end{aligned} \tag{4.72}$$

Nous retrouvons bien la même relation de phase que celle découlant de l'étude du comportement asymptotique des fonctions hypergéométriques.

4.4 Application à l'état final

Dans notre problème, dans l'état final, les fonctions $\xi(\vec{k_1}, \vec{r_3}; \vec{k_2}, \vec{r_4})$ et $\xi(\vec{k_1}, \vec{r_1}; \vec{k_2}, \vec{r_2})$ représentant les électrons éjectés dans le double continuum seront décrites par la fonction $3C$, produit d'ondes coulombiennes tenant compte des interactions entre les électrons et satisfaisant les conditions asymptotiques. Cette écriture sera commune à toutes nos différentes études. Reprenant les définitions développées dans ce chapitre, on pourra écrire alors :

$$\xi\left(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{r_1}; \overrightarrow{k_2}, \overrightarrow{r_2}\right) = M e^{i\overrightarrow{k_1}.\overrightarrow{r_1}} e^{i\overrightarrow{k_2}.\overrightarrow{r_2}} \tilde{\chi}\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) \tag{4.73}$$

avec la fonction tenant compte de la répulsion entre les deux électrons éjectés,

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}\right) = \prod_{j=1}^{2} {}_1F_1\left(i\alpha_j; 1; -i\left(k_j r_j + \overrightarrow{k_j}.\overrightarrow{r_j}\right)\right) \\ \times {}_1F_1\left(i\alpha_{12}; 1; -i\left(k_{12} r_{12} + \overrightarrow{k_{12}}.\overrightarrow{r_{12}}\right)\right)\end{aligned} \tag{4.74}$$

où les ${}_1F_1$ représentent les séries fonctions hypergéométriques dégénérées, Γ est la fonction Gamma ; et

$$M = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{-\frac{\pi}{2}(\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3)} \times \Gamma(1-i\alpha_1)\,\Gamma(1-i\alpha_2)\,\Gamma(1-i\alpha_{12}) \tag{4.75}$$

où

$$\overrightarrow{k_{12}} = \frac{\overrightarrow{k_1} - \overrightarrow{k_2}}{2} \quad ; \quad \alpha_1 = \frac{-Z}{\left|\overrightarrow{k_1}\right|} \quad ; \quad \alpha_2 = \frac{-Z}{\left|\overrightarrow{k_2}\right|} \quad ; \quad \alpha_{12} = \frac{1}{\left|\overrightarrow{k_1} - \overrightarrow{k_2}\right|} \tag{4.76}$$

4.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la fonction d'onde corrélée décrivant les deux électrons éjectés, appelée communément fonction 3C. Sa détermination est fondée sur un "ansatz", c'est-à-dire une supposition qui fonctionne, mais qui présente quelques limites.
L'utilisation des fonctions hypergéométriques introduisant la corrélation par la variable $\overrightarrow{r_{12}}$ dans les calculs de section efficace, engendre des difficultés numériques dans la détermination des intégrales comme nous le constaterons dans le chapitre suivant. Rappelons que dans notre étude, la section efficace est constituée uniquement de termes directs f_j à cinq électrons, réduits à des intégrales F_j à quatre électrons, après la transformation de Bethe éliminant la variable $\overrightarrow{r_0}$ relative aux électrons incident et diffusé[5]. Les intégrales incluant la fonction 3C sont alors d'ordre 6. Dans une situation plus complexe où les termes de capture et d'échange sont considérés, la transformation de Bethe n'étant plus applicable, et les intégrales dépendantes de la fonction d'onde décrivant les électrons éjectés mêlent la variable $\overrightarrow{r_0}$ menant à des intégrales d'ordre 9. La résolution devient alors très difficile.
Par ailleurs, les comportements physiques, notamment les conditions asymptotiques ne sont pas toujours correctement représentés par la fonction 3C. Dans le cas d'un ion complexe par exemple, à la place de l'atome A de la démonstration, le potentiel n'est plus coulombien et la fonction ne répond par conséquent pas exactement aux comportements physiques. Elle ne satisfait les conditions asymptotiques que dans la situation où les trois corps sont éloignés les uns des autres, qui se retrouve la plupart du temps dans toutes les circonstances dynamiques.

[5] voir chpaitre 2

Chapitre 5

Résultats

Les procédures théoriques développées et présentées dans les chapitres précédents ainsi que dans deux publications récentes [84, 85], concernant la détermination des sections efficaces multiplement différentielles et la description des états quantiques des particules par diverses fonctions d'onde, nous donnent les outils nécessaires à la modélisation d'expériences, réalisables en France (groupe d'Orsay) [11], en Allemagne (Max Planck Institut à Heidelberg) [34] ou aux Etats-Unis (College Park) [36, 37]. Dans ce chapitre nous allons présenter différents résultats et graphes montrant la variation de la section efficace multiplement différentielle (SEMD) du béryllium en fonction de divers paramètres expérimentaux du système (énergies et angles de direction des électrons incident, diffusé ou éjectés). Bien que les expériences de double ionisation en coïncidence $(e, 3e)$ concernent des phénomènes strictement quantiques inhérents à la structure électronique du système complexe en question, et qui nécessitent donc un traitement quantique, nous donnerons des analyses physiques des comportements observés afin d'expliquer les mécanismes pouvant être à l'origine du processus. Nous verrons également une comparaison entre les résultats obtenus pour différentes fonctions d'onde utilisées (présentées dans les chapitres précédents) pour étudier les effets des corrélations.

5.1 Repère, géométrie et conditions générales

Pour l'ensemble de nos résultats, nous faisons les considérations suivantes. Nous nous plaçons dans le régime de hautes énergies de l'électron incident ($E_i \geq 500eV$) et de relativement faibles énergies d'éjection ($E_1, E_2 \leq 50eV$). Sur la figure (5.1), nous montrons dans le repère du laboratoire les vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_i}, \overrightarrow{k_d}, \overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}$ représentant respectivement les électrons incident, diffusé et des deux électrons éjectés et $\overrightarrow{K}$ le moment de transfert donné par la relation $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_i} - \overrightarrow{k_d}$. Nous adoptons ici une géométrie coplanaire, où les directions des électrons émergents appartiennent au plan d'incidence défini par les vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_i}$ et $\overrightarrow{k_d}$. Les angles polaires $\theta_d, \theta_1, \theta_2$ indiquant respectivement les directions des électrons diffusé et éjectés sont identifiés par rapport à la direction de l'électron incident.

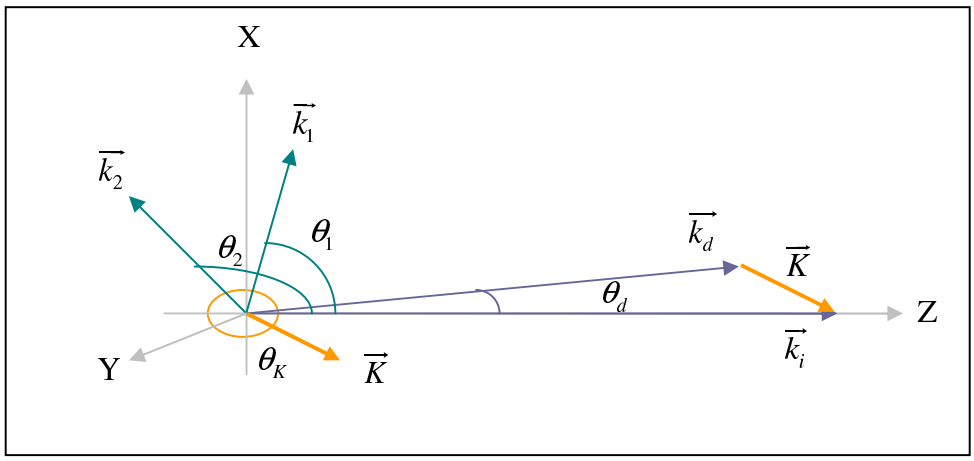

FIG. 5.1 – Représentation coplanaire des différents angles polaires et des quantités de mouvements des particules du système dans le repère du laboratoire.

Nous avons montré que notre procédure aboutit à l'expression suivante de la section efficace multiplement différentielle[1] :

$$\sigma^{(5)} = \frac{8}{K^4}\frac{k_d k_1 k_2}{k_i}\left|F_1 + F_2 - F_3 - F_4\right|^2$$

où les intégrales F_j obtenues après la transformation de Bethe[2] sont données par les équations (2.28) à (2.31), dont on rappelle ici les expressions.

$$F_1 = \left\langle \vartheta\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}\right)\xi\left(\vec{k_1}, \vec{r_3}; \vec{k_2}, \vec{r_4}\right)\middle| U \left|\Theta\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}, \vec{r_4}\right)\right.\right\rangle$$

$$F_2 = \left\langle \vartheta\left(\vec{r_3}, \vec{r_4}\right)\xi\left(\vec{k_1}, \vec{r_1}; \vec{k_2}, \vec{r_2}\right)\middle| U \left|\Theta\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}, \vec{r_4}\right)\right.\right\rangle$$

$$F_3 = \left\langle \vartheta\left(\vec{r_1}, \vec{r_3}\right)\xi\left(\vec{k_1}, \vec{r_2}; \vec{k_2}, \vec{r_4}\right)\middle| U \left|\Theta\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}, \vec{r_4}\right)\right.\right\rangle$$

$$F_4 = \left\langle \vartheta\left(\vec{r_1}, \vec{r_3}\right)\xi\left(\vec{k_1}, \vec{r_4}; \vec{k_2}, \vec{r_2}\right)\middle| U \left|\Theta\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}, \vec{r_4}\right)\right.\right\rangle$$

Comme nous l'avons déjà évoqué au début du chapitre 2, nous considérons que les deux électrons éjectés proviennent de la même couche L ou K selon que l'on étudie la double ionisation de la couche externe ou interne, respectivement. La situation où les deux électrons sont issus de couches différentes n'est pas envisagée compte tenu de la faible corrélation entre les couches $1s$ et $2s$ de la cible. En soulignant que dans la fonction initiale Θ, $\vec{r_1}$ et $\vec{r_2}$ correspondent aux électrons de la couche K et $\vec{r_3}$ et $\vec{r_4}$ à ceux de la couche L, nous remarquons que les coordonnées d'espace des fonctions ξ représentant les électrons éjectés ont les mêmes indices que celles des fonctions représentant les électrons des couches $2s$ de la cible, dans F_1, et $1s$, dans F_2. Cela met

[1] Voir chapitre 2, équation (2.33)
[2] Voir chapitre 2

en évidence la notion d'électrons éjectés équivalents provenant d'une même couche. Nous avons vérifié que si le calcul de l'intégrale F_1 est prédominant et suffisant pour donner la valeur de la SEMD du processus de double ionisation de la couche externe L, celui de la couche interne K doit nécessairement être représenté par les deux termes F_1 et F_2, d'ordre de grandeur comparable dans ce cas. Cette condition montre bien la nécessité d'un traitement "tous électrons" que nous avons adopté. Nous avons également vérifié que dans ces deux cas F_3 et F_4 sont relativement petits par rapport aux deux autres contributions et peuvent par conséquent être négligés.

Les programmes permettant la modélisation de la section efficace multiplement différentielle, reposent sur le calcul d'intégrales. Comme nous négligeons le couplage inter-couches de l'atome initial et que nous ne considérons que les intégrales F_1 et F_2, les programmes reviennent à calculer une somme de produits d'intégrales sextuples sur les trois variables d'espace r, θ, φ relatives aux positions des deux électrons de chaque sous-système de l'état final (les deux électrons de l'ion résiduel et les deux électrons éjectés).
La détermination de ces intégrales, notamment celles dépendantes de la fonction ξ mettant en jeu le terme de corrélation $\overrightarrow{r_{12}}$, présente certaines difficultés. M. Brauner et al [15] sont parvenus à réduire ce type d'intégrale à l'ordre 2 par le biais de nombreuses transformations mathématiques et changements de variables. B. Joulakian et C. Dal Cappello ont effectué ce calcul grâce à une méthode élégante utilisant des relations de récurrence sur les dérivations successives des fonctions d'onde définies.
Dans notre travail, cette approche sera écartée, vu la grande multiplicité de cas nécessitant chacun une procédure de dérivation propre. Nous utiliserons donc, pour résoudre ces intégrales sextuples, la méthode d'intégration numérique de Gauss, qui permet de remplacer l'intégrale par une somme pondérée prise en un certain nombre de points du domaine d'intégration. Nous avons inclus cette procédure dans nos programmes informatiques. Des vérifications sur la convergence et la précision ont été réalisées sur des exemples d'intégrales dont les résultats analytiques sont connus. De plus, cette méthode a prouvé son efficacité à déterminer des valeurs approchées acceptables avec un nombre assez réduit de points, dans de multiples situations comme dans les travaux de B. Najjari sur le lithium [86]. Dans notre cas, la convergence se montre très satisfaisante pour 30 points d'intégration pour la variable r et 20 points pour chacune des variables θ et φ.
Les méthodes numériques sont donc utilisées pour les intégrales mettant en jeu la fonction ξ décrivant les électrons éjectés, ainsi que la fonction ϑ décrivant les électrons liés de l'ion résiduel. Notons que pour cette dernière, quand elle est représentée par les fonctions IC, une résolution analytique est possible. En effet, la fonction ϑ et la fonction Θ de l'état initial représentée par les fonctions de Clementi, sont toutes les deux écrites sous forme de combinaison linéaire de fonctions de Slater. Différents programmes ont été conçus et adaptés aux types de fonctions d'onde empruntées pour décrire l'état initial ou l'ion résiduel. Les intégrales dépendantes de ξ étant communes à chaque méthode, sont toujours calculées de la même manière. De plus, la comparaison des résultats des intégrales intermédiaires entre deux programmes, permet de tester la validité du calcul.

Dans l'étude des régions spatiales et domaine d'énergie qui constitue la prochaine section de ce chapitre, les résultats sont obtenus avec l'utilisation des fonctions de Jastrow, qui dominent par leur précision celles obtenues par la méthode d'IC, qui demandent de surcroit une augmentation du temps de calcul proportionnelle au nombre de bases considérées. Les fonctions IC et celles de Jastrow peu corrélées seront néanmoins sollicitées dans la deuxième section pour mettre en évidence les effets de la corrélation.

5.2 Régions spatiales et énergétiques

5.2.1 Influence de l'énergie de l'électron incident E_i

Situation : $E_1 = E_2$, $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$

Sur la figure (5.2), nous montrons les comportements des Sections Efficaces Multiplement Différentielles (SEMD) pour les deux cas de la Double Ionisation de la couche L (DIL) et de la couche K (DIK), en fonction de la variation d'énergie de l'électron incident E_i et pour différentes valeurs de l'angle de diffusion θ_d. Nous étudions ici, une situation particulière où les deux électrons sont éjectés avec une même énergie et en directions opposées parallèles au moment de transfert $\overrightarrow{K}$.

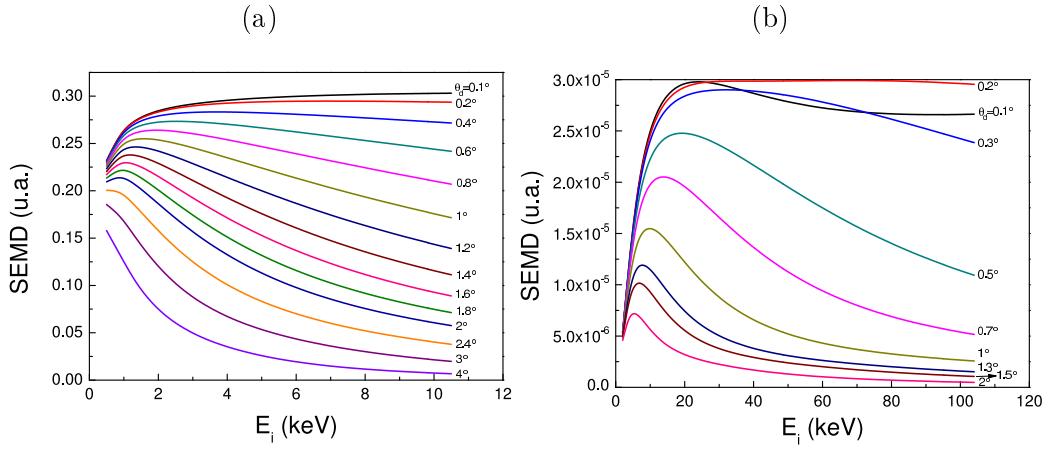

FIG. 5.2 – Variation de la SEMD avec l'énergie de l'électron incident E_i, pour différents angles de diffusion θ_d et pour des énergies d'éjection égales $E_1 = E_2 = 10eV$ pour la situation géométrique $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$. (a) Cas DIL. (b) Cas DIK.

Les structures générales des deux processus sont similaires, seul l'ordre de grandeur des sections efficaces associées à chaque cas diffère de façon significative. L'ionisation de la couche externe est en effet plus probable, les électrons internes étant plus fortement liés au noyau que ne le sont les électrons de valence. Nous remarquons également que, pour une même énergie, la section efficace est plus importante dans le domaine de petits angles de diffusion. Ceci souligne l'absence d'une collision frontale entre le projectile et le noyau, ou en d'autres termes, d'une forte interaction et corrélation élec-

tronique. Le projectile interagirait donc plutôt avec les électrons atomiques qu'avec le noyau, augmentant le nombre d'évènements. Dans le cas contraire d'une collision frontale avec le noyau, le projectile se trouve directement perturbé par ses charges positives, par conséquent plus largement dévié, entrainant la diminution du nombre d'évènements d'ionisation vu le peu d'interaction avec les électrons atomiques.

Considérons ensuite la variation de la SEMD avec l'énergie de l'électron incident pour un angle de diffusion fixe, pris arbitrairement à 1°, dont les courbes sont représentées sur la figure (5.4) pour les deux cas DIL et DIK.
Pour comprendre le comportement de ces courbes, nous faisons une analyse classique simple à l'aide du schéma de la figure (5.3).

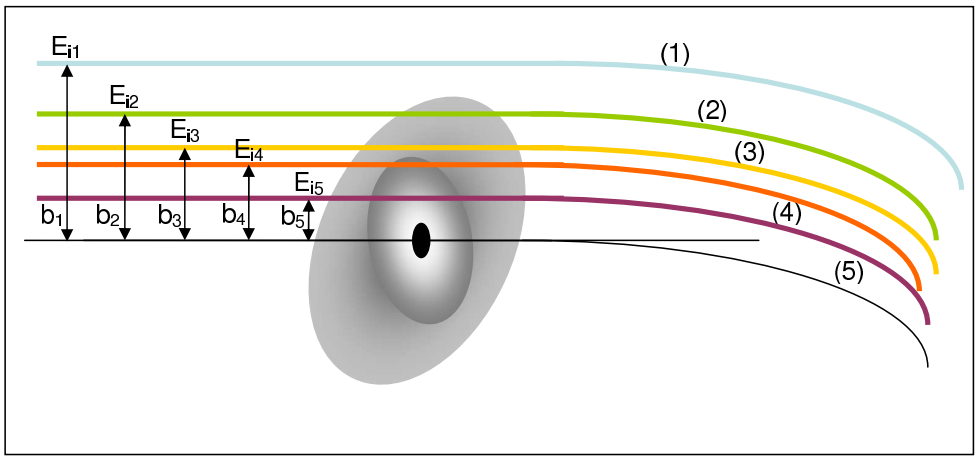

FIG. 5.3 – Schéma représentant la diffusion d'une particule incidente, pour un angle de diffusion θ_d fixe.

Evaluons différents domaines d'énergie E_i, pour le même angle de diffusion. Si l'énergie de l'électron incident est petite E_{i_1}, l'électron projectile doit passer relativement loin du centre de la cible pour ne pas être trop dévié, ce qui peut être représenté schématiquement par une variable, assimilable classiquement au paramètre d'impact b_1, assez importante. Pour une énergie de l'électron incident plus grande $E_{i_2} \geq E_{i_1}$, la trajectoire du projectile devra se situer plus proche du centre de la cible pour garder la même direction de diffusion, donc avec un autre $b_2 \leq b_1$. De façon systématique, nous pouvons conclure que pour un angle de diffusion donné, l'augmentation de l'énergie de l'électron incident engendre la diminution du paramètre b.
Cette analyse est vérifiée par les figures obtenues. En effet, considérons la figure (5.4) où nous avons représenté, pour chaque cas de DIL et DIK, une des courbes des graphes de la figure (5.2) correspondant à l'angle de diffusion $\theta_d = 1°$, montrant la variation de la SEMD en terme d'énergie de l'électron incident.

En comparant les comportements des courbes de la figure (5.4) et l'analyse précédente, nous voyons que dans les deux premiers cas (1 et 2), plus l'énergie de l'électron incident est grande (E_{i_1},E_{i_2}), plus la probabilité d'ioniser les électrons de valence est importante, comme nous pouvons le constater sur le graphe.

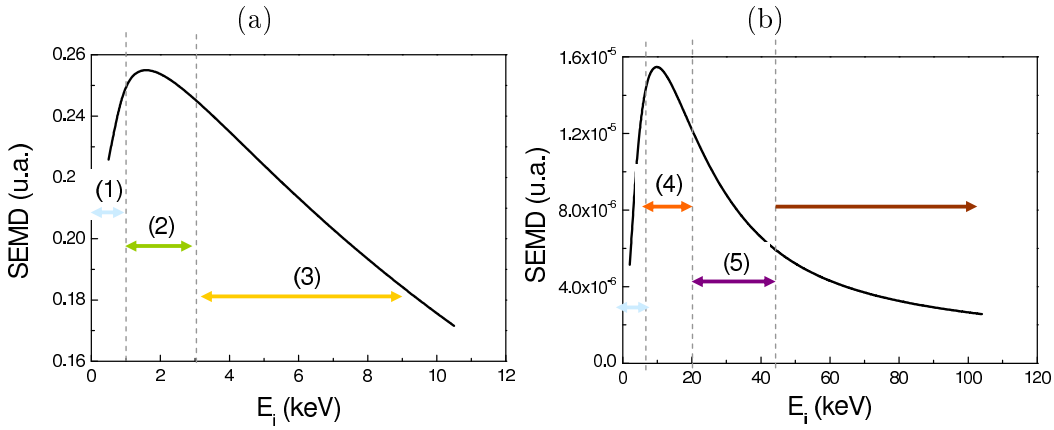

FIG. 5.4 – Mêmes variations que celles de la figure 5.2 pour l'angle de diffusion $\theta_d = 1^\circ$. (a) Cas DIL. (b) Cas DIK.

Dans le cas (3), la trajectoire située entre les deux couches limite la probabilité de collision expliquant la diminution de la SEMD sur le graphe (a). La région (4) montre une situation où l'électron incident semble avoir l'énergie optimale pour l'ionisation de la couche interne. Effectivement, d'après le graphe (b) de la figure (5.4), la variation de la SEMD indique un pic pour ce domaine énergétique. Elle diminue ensuite conformément au cas (5) pour lequel le projectile est trop proche du noyau pour interagir avec les électrons atomiques.

Nous pouvons également nous appuyer sur une analyse semi-classique en considérant la conservation des quantités de mouvements, liés directement aux vecteurs d'onde de notre continuum

$$\overrightarrow{k_i} = \overrightarrow{k_d} + \overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overrightarrow{q} \quad \Leftrightarrow \quad \overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overrightarrow{q} \tag{5.1}$$

Dans la géométrie considérée, la somme des moments des deux électrons éjectés s'annule ($E_1 = E_2$ et $\overrightarrow{k_2} = -\overrightarrow{k_1}$) impliquant que $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{q}$. Nous sommes dans la situation particulière où le moment transféré à la cible $\overrightarrow{K}$ est à tout moment égal au moment de recul $\overrightarrow{q}$. Pour une énergie donnée, $\overrightarrow{K}$ augmente avec θ_d, et donc avec $\overrightarrow{q}$. La section efficace étant inversement proportionnelle à K^4, la SEMD aura tendance à diminuer comme nous pouvons le constater sur les courbes de la figure (5.5).

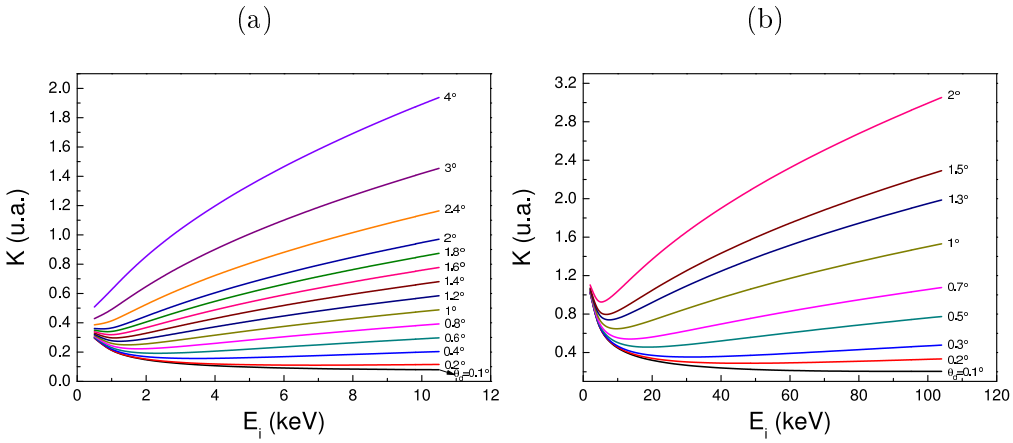

FIG. 5.5 – Variation du moment de transfert K avec l'énergie de l'électron incident E_i pour différents angles de diffusion θ_d. (a) Cas DIL. (b) Cas DIK.

Situation $E_1 \neq E_2$, $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$

Effectuons maintenant la même étude que la précédente mais avec des énergies d'éjection inégales pour mettre en évidence l'influence du moment de transfert relativement au recul de l'ion. Prenons alors les énergies $E_1 = 5eV$ et $E_2 = 15eV$, puis $E_1 = 15eV$ et $E_2 = 5eV$, pour le cas de DIL d'abord avec les figures 5.6, puis de DIK avec les figures (5.7).

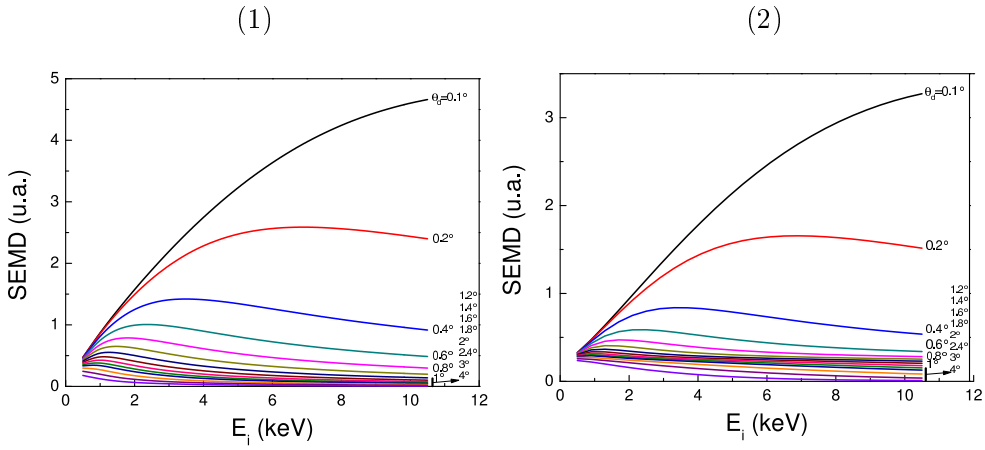

FIG. 5.6 – Variation de la SEMD avec E_i pour différents θ_d avec $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$ et $E_1 \neq E_2$ pour DIL. (1) $E_1 = 5eV$ et $E_2 = 15eV$. (2) $E_1 = 15eV$ et $E_2 = 5eV$.

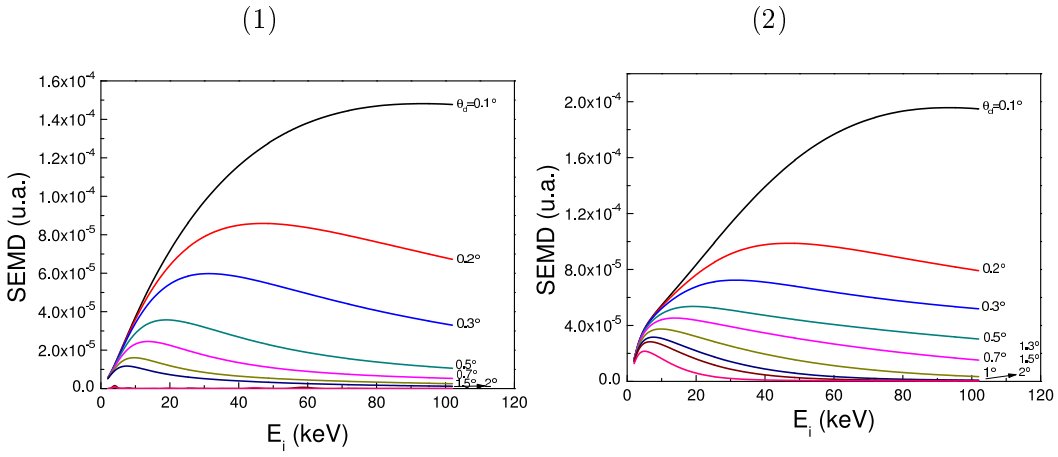

FIG. 5.7 – Variation de la SEMD avec E_i pour différents θ_d avec $\hat{k_1} = -\hat{k_2} = \hat{K}$ et $E_1 \neq E_2$ pour DIK. (1) $E_1 = 5eV$ et $E_2 = 15eV$. (2) $E_1 = 15eV$ et $E_2 = 5eV$.

Les comportements sont assez proches de ceux évoqués précédemment, mais l'ordre de grandeur des sections efficaces est bien supérieur dans ces situations. La différence d'énergie entre les deux éjectés, va engendrer des variations des normes des vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_1}$ et $\overrightarrow{k_2}$, $\overrightarrow{q}$ et $\overrightarrow{K}$, présentées dans le tableau (5.1).

(1) $E_1 = 5eV, E_2 = 15eV$	(2) $E_1 = 15eV, E_2 = 5eV$
$\lvert k_2\rvert = \sqrt{3}\,\lvert k_1\rvert$	$\lvert k_2\rvert = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\lvert k_1\rvert$
$\overrightarrow{q} = \overrightarrow{K} - \left(1 - \sqrt{3}\right)\overrightarrow{k_1}$	$\overrightarrow{q} = \overrightarrow{K} - \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right)\overrightarrow{k_1}$
$\widehat{q} = \widehat{K}$	$\widehat{q} = \pm\widehat{K}$

TAB. 5.1 – Relations entre les moments

Cette simple analyse permet de constater que dans le cas (1) où $E_1 > E_2$, le moment de transfert $\overrightarrow{K}$ se trouve toujours dans la même direction que le moment de recul $\overrightarrow{q}$. Dans le cas (2) où $E_1 < E_2$, nous ne pouvons conclure sur ce point, l'orientation de $\overrightarrow{K}$ par rapport à $\overrightarrow{q}$ dépend du module du moment de transfert.
Nous observons sur les figures (5.6) que $SEMD(1) > SEMD(2)$, contrairement à celles de (5.7) où $SEMD(1) < SEMD(2)$. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas de DIL, le module de $\overrightarrow{K}$ est petit devant celui de $\overrightarrow{k_1}$ ou $\overrightarrow{k_2}$. Pour la situation (2) du tableau (5.1), $\overrightarrow{q}$ sera opposé à $\overrightarrow{K}$ et rendra donc la situation moins favorable que la situation (1). Dans le cas de la DIK, le module de $\overrightarrow{K}$ devient de l'ordre de $\overrightarrow{k_1}$ ou $\overrightarrow{k_2}$ ce qui entraine pour la situation (2), que le vecteur $\overrightarrow{q}$ s'aligne avec le vecteur $\overrightarrow{K}$, rendant cette situation plus favorable que celle de la (1).

Situation $E_1 = E_2$, $\theta_1 = 50°$, $\theta_2 = 270°$ et $\theta_d = 0.1°$

Les figures (5.8) montrent la variation de la SEMD de DIL et DIK avec E_i, pour des énergies d'éjection égales, mais pour la géométrie $\theta_1 = 50°, \theta_2 = 270°$. Nous constatons que pour ce cas, l'ordre de grandeur de la section efficace est supérieur au cas précédent, indiquant une géométrie favorable pour une application expérimentale. Par ailleurs, le comportement global des courbes est similaire au cas précédent.

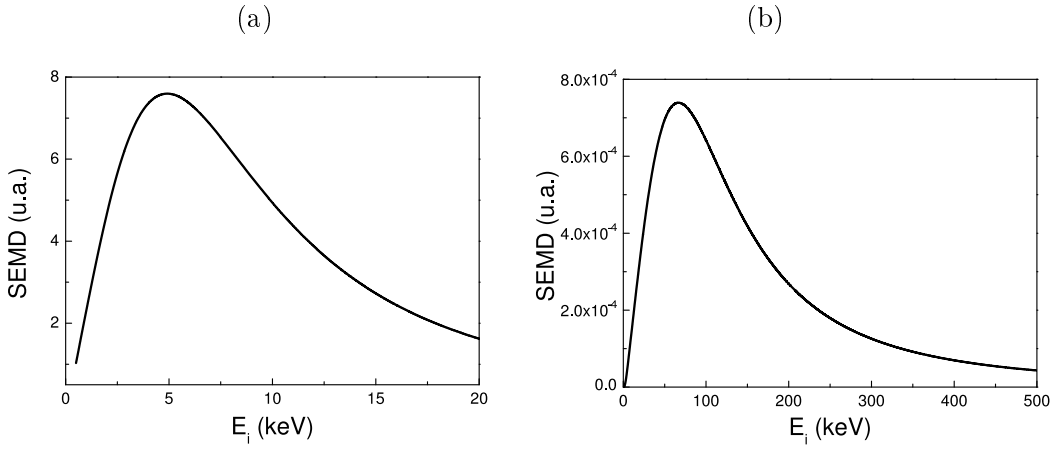

FIG. 5.8 – Variation de la SEMD avec E_i pour $\theta_1 = 50°, \theta_2 = 270°$ et $E_1 = E_2 = 10eV$. (a) Cas DIL avec $\theta_d = 0.2°$. (b) Cas DIK avec $\theta_d = 0.1°$.

5.2.2 Variation de la SEMD avec l'angle de diffusion θ_d

Situation $E_1 = E_2$, $\hat{k_1} = \hat{K}$ avec $\vec{k_1} \perp \vec{k_2}$

Le cas où les moments des électrons éjectés sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre avec l'un, ici $\overrightarrow{k_1}$, parallèle au moment de transfert, met en évidence un comportement intéressant lors de l'étude de la variation de la section efficace en fonction de l'angle de diffusion, comme le montre la figure (5.9).
En effet, l'accroissement de θ_d, donc de $\overrightarrow{K}$ passe par une situation où le module du moment de transfert devient égale à celui du moment de l'électron éjecté $\overrightarrow{k_1}$, c'est-à-dire que $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_1}$. La conservation des moments engendre alors l'égalité $\overrightarrow{q} = -\overrightarrow{k_2}$. Cette situation particulière correspond graphiquement au pic sur chacun des graphes de la figure (5.10).

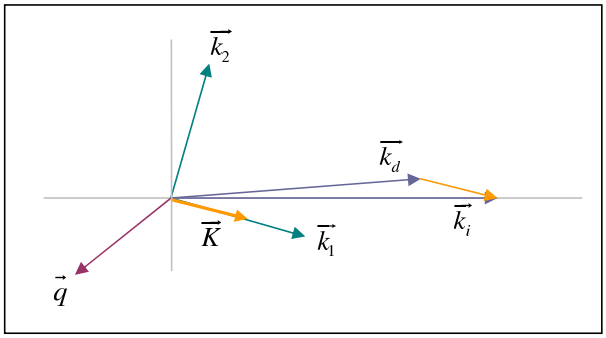

FIG. 5.9 – Représentation spatiale des moments orthogonaux dans l'étude de la variation de la SEMD en fonction de θ_d.

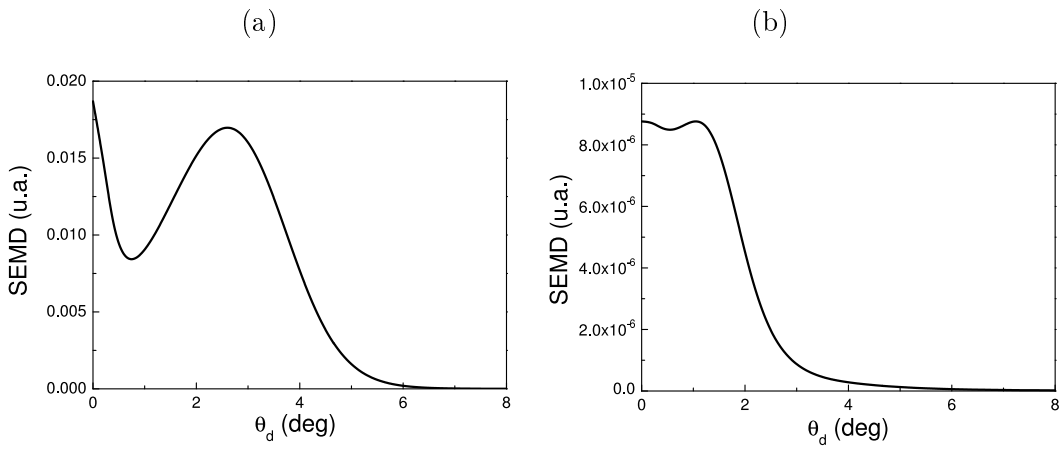

FIG. 5.10 – Variation de la SEMD avec θ_d pour $E_1 = E_2 = 15eV$, $\hat{k}_1 = \hat{K}$ et $\overrightarrow{k_1} \perp \overrightarrow{k_2}$. (a) Cas DIL pour $E_i = 5keV$. (b) Cas DIK pour $E_i = 20keV$.

La présence du pic dans le cas DIK est moins significatif, car le module du moment de transfert se rapproche beaucoup plus rapidement que celui de $\overrightarrow{k_1}$, ne laissant pas la possibilité d'observer une nette augmentation de la SEMD, comme c'est le cas pour l'ionisation de la couche externe.

5.2.3 Variation de la SEMD avec les énergies des électrons éjectés E_1, E_2

Après avoir étudié la variation de la SEMD en terme d'énergie de l'électron incident et l'angle de diffusion, nous devons prospecter les domaines d'énergie d'éjection. L'intérêt principal de cette étude est de fournir des indications et des informations utiles pour la réalisation d'expériences envisagées dans différents laboratoires. Sur les

figures (5.11) nous présentons la variation de la SEMD en fonction des énergies d'éjection E_1 et E_2 pour $\theta_1 = 50^\circ, \theta_2 = 270^\circ$, que nous considérons comme des directions favorables, comme nous avons pu le constater précédemment.

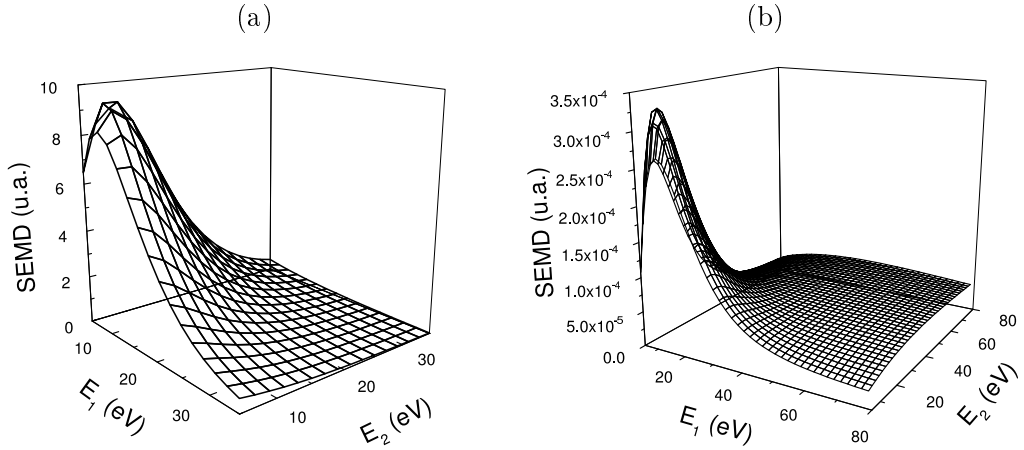

FIG. 5.11 – Variation de la SEMD avec E_1, E_2 pour $\theta_1 = 50^\circ, \theta_2 = 270^\circ$. (a) Cas DIL avec $E_i = 5keV$ et $\theta_d = 0.2^\circ$. (b) Cas DIK avec $E_i = 20keV$ et $\theta_d = 0.1^\circ$.

Nous observons que dans les deux cas, les valeurs optimales se situent autour de $E_1 \approx E_2 = 10\ eV$. Nous constatons également une quasi symétrie $SEMD(E_1, E_2) \approx SEMD(E_2, E_1)$ qui s'explique par le fait que les directions $\theta_1 = 50^\circ$ et $\theta_2 = 270^\circ$ sont quasiment symétriques par rapport à la direction de $\overrightarrow{K}$, orientée à $\theta_K = 348^\circ$ pour le cas DIL et $\theta_K = 354^\circ$ pour le cas DIK. Le moment de transfert joue en effet le rôle d'axe de symétrie dans une procédure Born 1 que nous appliquons ici.

5.2.4 Variation de la SEMD avec les angles d'éjection θ_1, θ_2

Nous faisons varier simultanément les angles d'éjection θ_1 et θ_2, en fixant les autres paramètres $(E_i, \theta_d, \overrightarrow{K}, E_1, E_2)$ et pour $E_1 = E_2$.
Les figures (5.12) obtenues indiquent les régions spatiales pour lesquelles une détection expérimentale serait la plus favorable. La distribution est symétrique, conséquence directe du choix $E_1 = E_2$. En effet la diagonale correspondant à $\theta_1 = \theta_2$ représente une région interdite pour laquelle la section efficace est nulle, les deux électrons ne pouvant pas être éjectés dans la même direction et avec la même énergie. La structure générale de ces figures amène à des analyses très intéressantes qui méritent une attention particulière et une étude approfondie. Les distributions (5.12) ont des structures très similaires à celles obtenues dans l'étude de la variation de section efficace de la photo-double ionisation, en fonction des angles d'éjection et pour les mêmes énergies des électrons éjectés. Ces travaux ont notamment été entrepris par Kheifets [58]. Cette forte similitude incite à établir une analogie entre les deux processus de photo-double ionisation $(\gamma, 2e)$ et de double ionisation par impact électronique $(e, 3e)$, ce que nous allons montrer dans le prochain paragraphe.

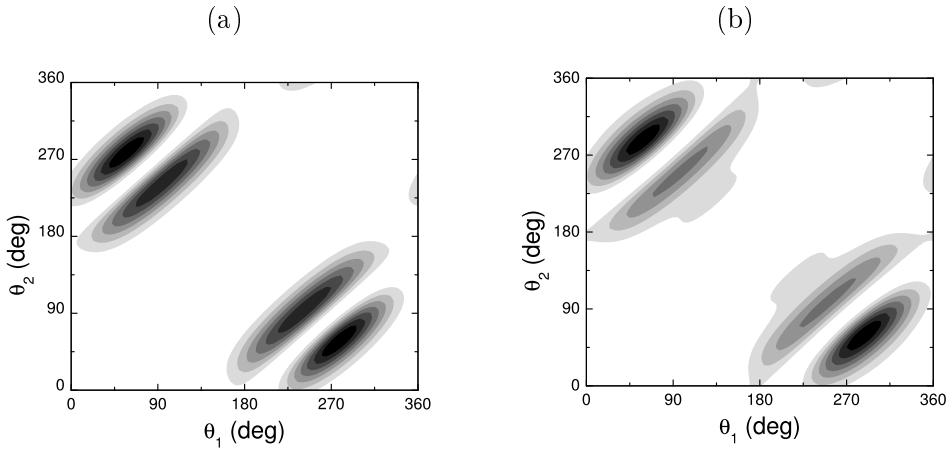

FIG. 5.12 – Variation de la SEMD avec θ_1, θ_2 simultanément et pour $E_1 = E_2 = 10eV$. (a) Cas DIL avec $E_i = 1.5keV$ *et* $\theta_d = 0.2^\circ$. (b) Cas DIK avec $E_i = 11keV$ *et* $\theta_d = 0.1^\circ$.

Analogie entre les processus $(\gamma, 2e)$ **et** $(e, 3e)$

A la fin du chapitre 2, nous obtenions les expressions (2.28,2.29) dépendant du terme U obtenu après simplification par l'intégrale de Bethe, et dont la forme est donnée par :

$$U = -4 + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_1}} + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_2}} + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_3}} + e^{i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_4}} \tag{5.2}$$

avec $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_i} - \overrightarrow{k_d}$ la quantité de mouvement transférée à la cible par l'électron incident. Dans les précédentes situations étudiées, nous avons pu constater que la probabilité d'ionisation est plus favorable dans le cadre de petits angles de diffusion, induisant un moment de transfert $\overrightarrow{K}$ relativement petit. Nous pouvons alors procéder à un simple développement de Taylor de l'expression précédente :

$$U = -4 + \sum_{i=1}^{4} \left(1 + i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_i}\right) = \sum_{i=1}^{4} i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r_i} \tag{5.3}$$

L'expression résultante ressemble à celle correspondant à l'interaction potentielle dans la réaction de photo-double ionisation donnée par

$$W = \sum_{i=1}^{4} \overrightarrow{\varepsilon}.\overrightarrow{r_i} \tag{5.4}$$

pour le béryllium comme cible avec $\overrightarrow{\varepsilon}$ représentant le vecteur de polarisation du photon incident. Nous pouvons donc comparer nos résultats à ceux relatifs au régime dipolaire. Sur les figures (5.13) sont représentés les schémas respectifs des deux processus.

(a) (b)

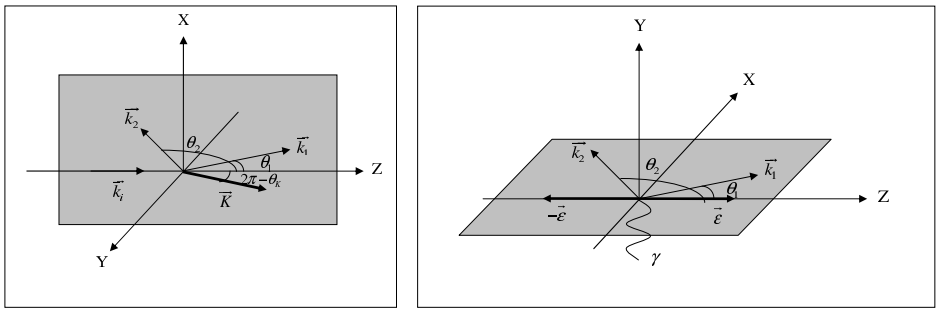

FIG. 5.13 – Schémas représentant les différents vecteurs d'onde et angles pour les processus $(e, 3e)$ (a) et $(\gamma, 2e)$ (b).

Contrairement au vecteur de polarisation qui oscille dans les directions de $\pm Z$, le vecteur du moment de transfert reste fixe et dans une direction déviée de celle de l'axe Z. Nous verrons par la suite que cette remarque permet d'analyser et d'expliquer le comportement des variations de SEMD issues des variations des différents paramètres.

Pic binaire et pic de recul

Considérons sur les figures (5.14) l'évolution de la SEMD avec la variation simultanée des angles θ_1 et θ_2 autour de la direction de $\overrightarrow{K}$ c'est-à-dire en considérant la direction $\widehat{K}$ comme un axe de symétrie pour les vecteurs d'onde $\overrightarrow{k_1}$ et $\overrightarrow{k_2}$ des deux électrons éjectés. La résultante $\overrightarrow{p} = \overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2}$ est alors située obligatoirement dans la direction $\widehat{K}$, tout comme le recul $\overrightarrow{q}$.

(a) (b)

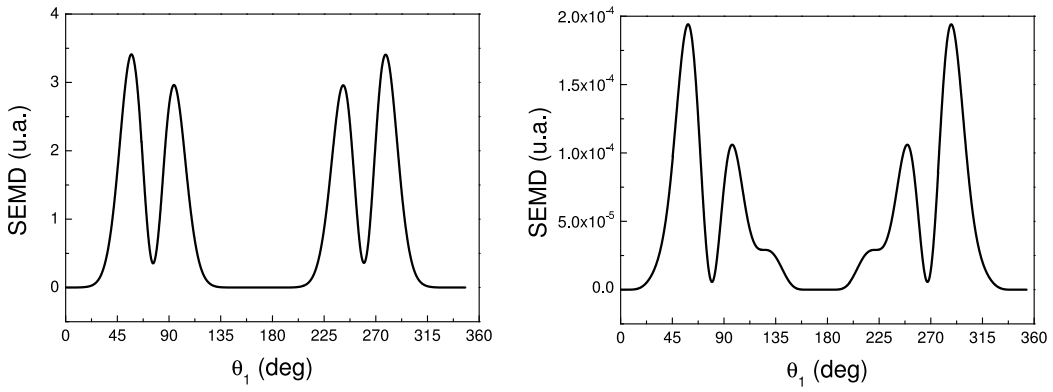

FIG. 5.14 – Variation de la SEMD avec θ_1 et $\theta_2 = 2\pi + 2\theta_K - \theta_1$ pour $E_1 = E_2 = 10eV$. (a) Cas DIL avec $E_i = 1.5keV, \theta_d = 0.2^\circ$. (b) Cas DIK avec $E_i = 11keV, \theta_d = 0.1^\circ$.

La figure (5.14) représente dans ces conditions, la variation de la SEMD en fonction d'un seul angle d'éjection θ_1, la valeur du second étant imposée par la condition de symétrie, et telle que $\theta_2 = 2\pi + 2\theta_K - \theta_1$, avec θ_K défini sur la figure (5.13).
Analysons la structure de cette figure avec la même procédure que pour les premières variations, en évaluant l'influence du recul $\overrightarrow{q}$ sur le moment de transfert $\overrightarrow{K}$. Par un raisonnement de la mécanique classique, nous pensons intuitivement que la situation optimale correspondrait à un recul nul, de façon à obtenir $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{p}$. Un simple calcul permet de trouver la valeur des angles correspondant à cette hypothèse, qui semble de surcroit correspondre au premier pic, appelé pic binaire. Nous appellerons θ_{1_bt} et θ_{2_bt} les valeurs de θ_1 et θ_2 correspondant au pic binaire, déterminées par la théorie classique et θ_{1_bg} et θ_{2_bg}, celles lues sur le graphe. Nous présentons les valeurs calculées et lues graphiquement dans le tableau (5.2).

	Position du pic binaire	
	DIL	DIK
	$K = 0.17$ $\theta_K = 348^\circ$	$K = 0.42$ $\theta_K = 354^\circ$
Théorie	$\theta_{1_bt} = 72.2^\circ$, $\theta_{2_bt} = 263.6^\circ$	$\theta_{1_bt} = 69.1^\circ$, $\theta_{2_bt} = 277.7^\circ$
Graphe	$\theta_{1_bg} = 55 - 60^\circ$, $\theta_{2_bg} = 280^\circ$	$\theta_{1_bg} = 60^\circ$, $\theta_{2_bg} = 280^\circ$

TAB. 5.2 – Positions du pic binaire

Nous constatons alors
$\theta_{1_bg} \approx \theta_{1_bt} - (2\pi - \theta_K)$ et $\theta_{2_bg} \approx \theta_{2_bt} + (2\pi - \theta_K)$ pour le cas DIL
et $\theta_{1_bg} \approx \theta_{1_bt} - (2\pi - \theta_K)$ et $\theta_{2_bg} \approx \theta_{2_bt} + (2\pi - \theta_K)$ pour le cas DIK.
Ce qui signifie que la région optimale ne correspondrait pas à un recul nul, mais à un recul relativement petit et de sens opposé à $\overrightarrow{K}$. Cette différence souligne le fait que les phénomènes quantiques ne peuvent être expliqués qu'approximativement par une analyse classique.
On pense alors considérer la situation symétrique où $\overrightarrow{p} = -\overrightarrow{K}$. Dans ce cas, le recul $\overrightarrow{q} = 2\overrightarrow{K}$ est plus important que précédemment, mais ne s'oppose pas au moment de transfert, ce qui est relativement favorable comme nous avons déjà pu le constater lors de l'étude de la variation de l'énergie de l'électron incident pour des valeurs inégales des électrons éjectés. Effectivement cette deuxième situation correspond au deuxième pic appelé pic de recul. L'énergie est moins concentrée sur les électrons, elle est aussi utilisée pour favoriser le mouvement de l'ion, diminuant le nombre d'évènements d'ionisation par rapport au pic binaire, mais tout en restant significatif. Comme pour le pic binaire, présentons les valeurs théoriques θ_{1_rt} et θ_{2_rt} et lues graphiquement θ_{1_rg} et θ_{2_rg} correspondant au pic de recul dans le tableau (5.3).
Nous constatons alors
$\theta_{1_rg} \approx \theta_{1_rt} - 1/2 \times (2\pi - \theta_K)$ et $\theta_{2_rg} \approx \theta_{2_rt} + 1/2 \times (2\pi - \theta_K)$ pour le cas DIL et
$\theta_{1_rg} \approx \theta_{1_rt} - 1/2 \times (2\pi - \theta_K)$ et $\theta_{2_rg} \approx \theta_{2_rt} + 1/2 \times (2\pi - \theta_K)$ pour le cas DIK. Là encore nous remarquons qu'un raisonnement classique ne satisfait qu'approximativement l'analyse d'un processus $(e, 3e)$.

	Position du pic de recul	
	DIL	DIK
	$K = 0.17$ $\theta_K = 348^\circ$	$K = 0.42$ $\theta_K = 354^\circ$
Théorie	$\theta_{1_rt} = 83.6^\circ$, $\theta_{2_rt} = 252.2^\circ$	$\theta_{1_rt} = 97.7^\circ$, $\theta_{2_rt} = 249^\circ$
Graphe	$\theta_{1_rg} = 90^\circ$, $\theta_{2_rg} = 246^\circ$	$\theta_{1_rg} = 95^\circ$, $\theta_{2_rg} = 252^\circ$

TAB. 5.3 – Positions du pic de recul

Nous remarquons une similitude avec l'étude de la simple ionisation $(e, 2e)$, où pour $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k_e}$, avec $\overrightarrow{k_e}$ représentant le moment de l'électron éjecté, nous avons le pic binaire et pour $\overrightarrow{k_e} = -\overrightarrow{K}$, le pic de recul.
Une autre situation présentée sur les courbes de la figure (5.14) est celle où $\overrightarrow{k_1} = -\overrightarrow{k_2}$, entrainant $\overrightarrow{p} = \overrightarrow{0}$ et $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{K}$ et qui correspond à $\overrightarrow{k_1} \perp \overrightarrow{K}$. Cela correspond au point minimum entre les deux pics, c'est-à-dire $\theta_1 = 78^\circ$, $\theta_2 = 258^\circ$ pour DIL et $\theta_1 = 83.4^\circ$, $\theta_2 = 263.4^\circ$ pour DIK. Ce n'est cependant pas le minimum absolu de la figure. Cette remarque est très intéressante quand on sait que cette situation correspond à une situation interdite dans le processus $(\gamma, 2e)$, et qui illustre bien l'analogie possible entre les deux processus dans le cas de petits angles. Compte tenu des trois situations précédentes, nous remarquons que les positions des pics binaire et de recul ne sont pas symétriques par rapport à la perpendiculaire du moment de transfert, comme nous l'aurions présagé classiquement.
Le minimum de la section efficace, entre les deux paires de pics correspond à la situation où les deux électrons sont éjectés dans des directions et sens identiques ou très proches, représentant par conséquent une situation interdite par la répulsion coulombienne, déjà mentionnée plus haut.
Au-delà, les mêmes comportements sont constatés mais avec $\overrightarrow{k_1} \leftrightarrow \overrightarrow{k_2}$, à cause de la symétrie de la figure causée par la condition $E_1 = E_2$.

Zones favorables et zones interdites

Sur la figure (5.15), nous avons indiqué les droites qui correspondent à des situations particulières. La droite en noir correspondant à la variation simultanée des angles autour de $\widehat{K}$ symbolise les courbes de la figure (5.14). D'après l'analyse précédente, nous pouvons dire que les îles externes correspondent au pic binaire car elles sont plus intenses en amplitude que les îles internes correspondant au pic de recul.

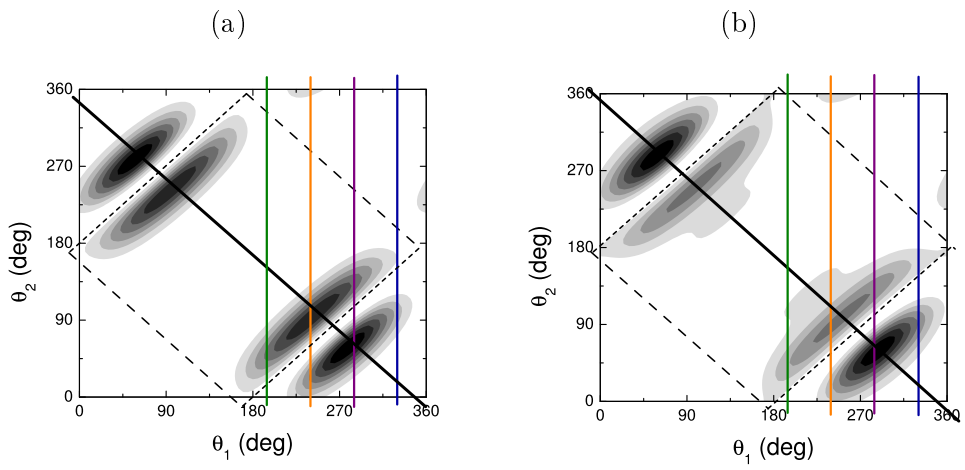

FIG. 5.15 – Mêmes variations que celles de la figure (5.12) avec la représentation des zones favorables et interdites. (a) DIL. (b) DIK.

Les droites en pointillées sont obtenues pour la situation où $\overrightarrow{k_1} = -\overrightarrow{k_2}$, donc pour $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{q}$. Les comportements sur la variation de la SEMD les plus intéressants et les plus significatifs sont observés quand le moment de transfert évolue par rapport au moment de recul, ce qui n'est pas le cas ici. En effet, nous constatons sur les graphes (a) (cas DIL) et (c) (cas DIK) de la figure (5.16) représentant ces droites en pointillées ($\theta_2 = \theta_1 + \pi$ quel que soit θ_1), que les SEMD sont faibles. Le minimum observé correspond, sur la figure (5.15), au point d'intersection avec la diagonale en noir, c'est-à-dire le cas particulier où $\overrightarrow{k_1} \perp \overrightarrow{K}$.
Les droites dessinées en tirets désignent les situations où les angles d'éjection varient simultanément par rapport cette fois à la direction perpendiculaire à $\hat{K}$. Le vecteur $\overrightarrow{p}$ est alors toujours dirigé dans la même direction que cette droite. Nous retrouvons les courbes correspondantes sur les graphes (b) pour DIL et (d) pour DIK de la figure (5.16). Elles présentent une SEMD faible, voire nulle sur une large région. La situation analogue dans le processus $(\gamma, 2e)$ est interdite par les règles de sélection, ce qui confirme nos observations.
Notons enfin que toute situation égale ou proche de $\overrightarrow{k_1} = \overrightarrow{k_2}$, est interdite par la répulsion coulombienne, comme dit plus haut. La région associée à cette situation est la vallée entre les deux groupes d'iles avec une section efficace très faible voire nulle.

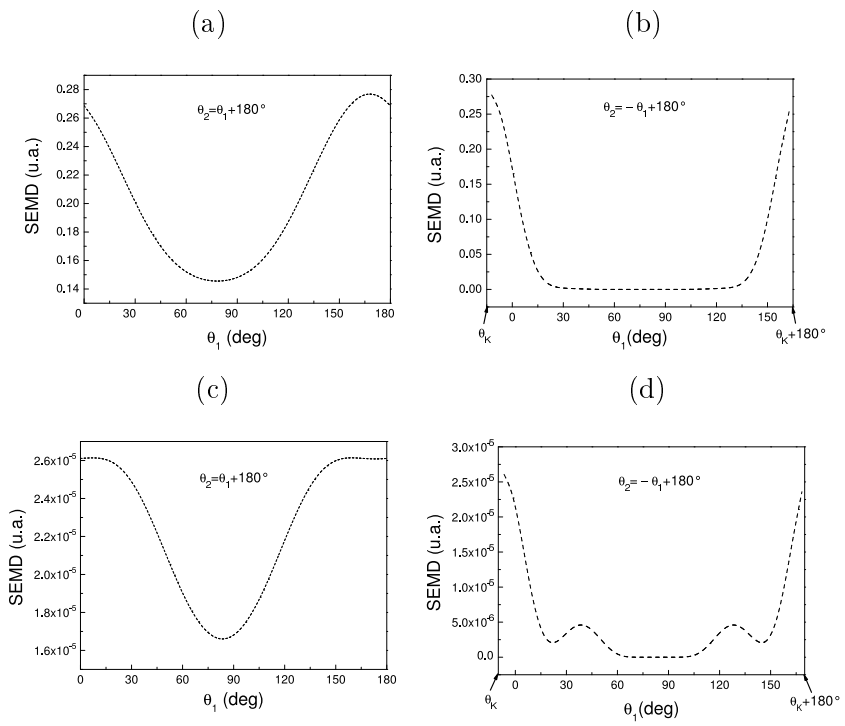

FIG. 5.16 – Variation de la SEMD avec θ_1 et θ_2 dans les zones interdites pour $E_1 = E_2 = 10eV$. (a) et (b) Cas DIL avec $E_i = 1.5keV, \theta_d = 0.2^\circ$. (c) et (d) Cas DIK avec $E_i = 11keV, \theta_d = 0.1^\circ$.

Autres situations particulières

Dans ce paragraphe nous voulons tester nos interprétations précédentes en nous intéressant à l'ensemble de l'espace. Nous allons étudier la variation de la SEMD avec celle de l'angle θ_2 pour quatre valeurs fixes de l'angle θ_1, choisies arbitrairement. Les quatre figures obtenues sont données par la figure (5.17) pour le cas DIL et la figure (5.19) pour DIK sous une représentation polaire, où chaque point des courbes est caractérisé par son rayon (valeur de la SEMD) et son angle (θ_2) variant de 0 à 2π.

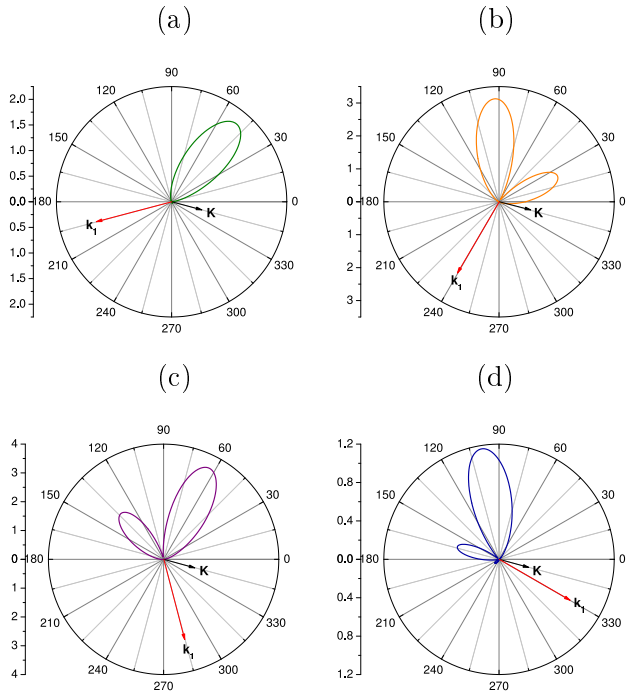

FIG. 5.17 – Variation de la SEMD avec θ_2 dans le cas DIL pour différentes valeurs de θ_1, avec $E_1 = E_2 = 10eV$, $E_i = 1.5keV, \theta_d = 0.2^\circ$. (a) $\theta_1 = 195^\circ$. (b) $\theta_1 = 240^\circ$. (c) $\theta_1 = 285^\circ$. (d) $\theta_1 = 330^\circ$.

Nous ferons un parallèle entre ces courbes et la figure (5.15) qui indique pour DIL et DIK les quatre droites symbolisant la variation de θ_2 pour chaque valeur de θ_1 considérée. Chacune de ces droites coupent l'une (ou l'autre) ou les deux îles, interne (relatif au pic de recul) et externe (relatif au pic binaire).
Comme nous l'avons vu, nos analyses sont basées essentiellement sur l'orientation de la résultante $\overrightarrow{p} = \overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2}$ par rapport à $\overrightarrow{K}$. Sur le schéma de la figure (5.18), nous faisons apparaitre deux régions, nommées "ZONE K" et "ZONE -K", représentant les espaces entourant le vecteur $\overrightarrow{K}$ et $-\overrightarrow{K}$ respectivement. La variation de la direction de $\overrightarrow{p}$ (engendrée par celle de θ_2) dans les zones $\pm K$ permet alors d'expliquer la présence éventuelle d'un ou de deux pics (correspondant aux pics binaire ou de recul).

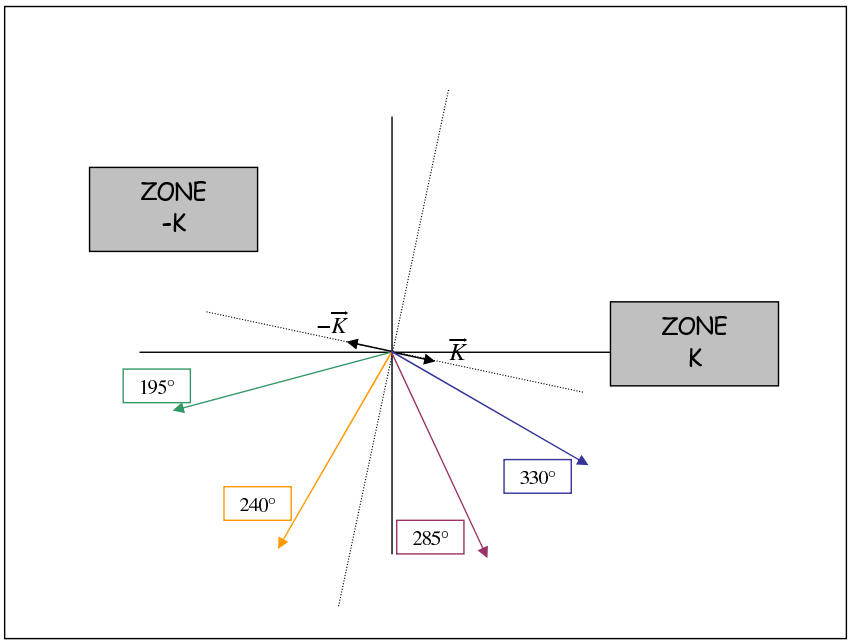

FIG. 5.18 – Schéma symbolique des régions de pics binaire ou de recul.

Considérons d'abord le cas DIL. Sur le graphe (a) de la figure (5.17), pour $\theta_1 = 195^\circ$, nous observons essentiellement un lobe centré sur la direction $\theta_2 = 50^\circ$. La résultante $\overrightarrow{p}$ se situe alors plutôt dans la ZONE -K, relatif au pic de recul. Sur la figure (5.15), nous voyons effectivement que la droite en vert, relative à $\theta_1 = 195^\circ$ coupe l'île interne correspondante au pic de recul.
Sur la courbe (b) ($\theta_1 = 240^\circ$), deux pics sont bien distincts autour de $\theta_2 = 25^\circ$ et $\theta_2 = 90^\circ$. La résultante $\overrightarrow{p}$ se situe plutôt dans la ZONE K pour le premier lobe (pic binaire) et proche de $-\overrightarrow{K}$ pour le deuxième lobe (pic de recul). Ici, le lobe de recul est plus important que le lobe binaire. Nous pouvons vérifier cette tendance sur la figure (5.15), où la deuxième droite en orange, traverse la zone extérieure de l'île externe et la région la plus intense de l'île interne.
Les mêmes analyses peuvent être faites pour les deux autres exemples, en notant que dans ces deux cas, le lobe dont l'amplitude est la plus importante, correspond au pic binaire. De façon générale, nous pouvons dire que l'amplitude des lobes s'explique donc par la plus ou moins grande proximité du vecteur $\overrightarrow{p}$ par rapport au vecteur $\overrightarrow{K}$. Pour les quatre courbes, les régions où la SEMD est faible voire nulle correspondent aux situations où la probabilité d'ionisation est limitée par les répulsions coulombiennes.

Dans le cas de DIK, figure (5.19), nous constatons globalement les mêmes observations. Quelques différences sont cependant à noter. D'abord, le décalage global des deux pics par rapport au cas DIL. Ceci est tout simplement une conséquence des différences de valeurs numériques. En effet, dans ce cas le module et la direction de K ont changé.

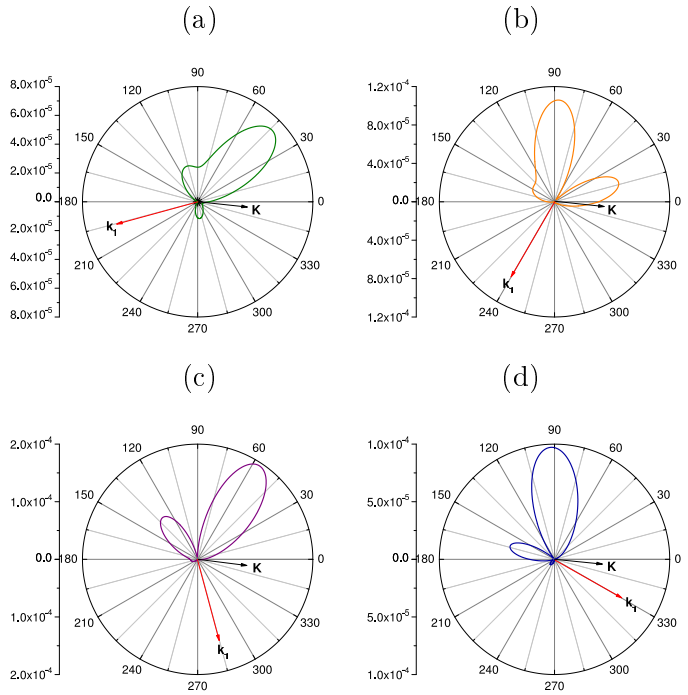

FIG. 5.19 – Variation de la SEMD avec θ_2 dans le cas DIK pour différentes valeurs de θ_1, avec $E_1 = E_2 = 10eV$, $E_i = 11keV, \theta_d = 0.1^\circ$. (a) $\theta_1 = 195^\circ$. (b) $\theta_1 = 240^\circ$. (c) $\theta_1 = 285^\circ$. (d) $\theta_1 = 330^\circ$.

Comparaison avec $(\gamma, 2e)$

L'analyse complète des figures représentant la variation de la SEMD en termes d'angles d'éjection permet d'expliquer l'existence et la signification du pic binaire et du pic de recul.

Nous avons fait référence à l'analogie possible avec le processus $(\gamma, 2e)$ dans la limite de faibles moments de transfert $\overrightarrow{K}$. Les travaux théoriques sur ce sujet étant par ailleurs confirmés expérimentalement, nous espérons qu'ils approuvent nos résultats. Nous pouvons trouver des figures analogues aux nôtres dans le papier de Kheifets [58] sur l'étude de la photo-double ionisation de l'hélium et de la couche externe du béryllium. Comparons les résultats à l'aide de la figure (5.20) où nous superposons schématiquement à la figure (5.12), les ellipses représentant approximativement la position des îles que l'on obtiendrait dans le cas de $(\gamma, 2e)$ dans les mêmes conditions de calculs.

La structure globale est la même. Les ellipses sont toutes identiques et parfaitement symétriques par rapport à la diagonale correspondant à la situation $\overrightarrow{k_1} = \overrightarrow{k_2}$. Le décalage entre les positions des îles et celles des ellipses, s'explique par le fait que le vecteur de polarisation $\overrightarrow{\epsilon}$ est dirigé suivant la direction $\pm Z$, contrairement au mo-

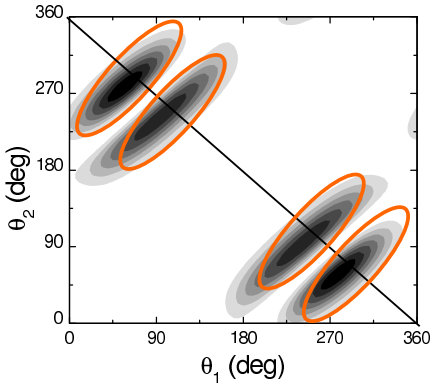

FIG. 5.20 – Variation de la SEMD de DIL avec θ_1, θ_2, comparaison avec $(\gamma, 2e)$.

ment de transfert, qui est de 12° par rapport à la direction Z. Pour comprendre les variations d'intensité que l'on observe entre les îles uniquement dans le cas $(e, 3e)$, considérons les schémas de la figure (5.21).

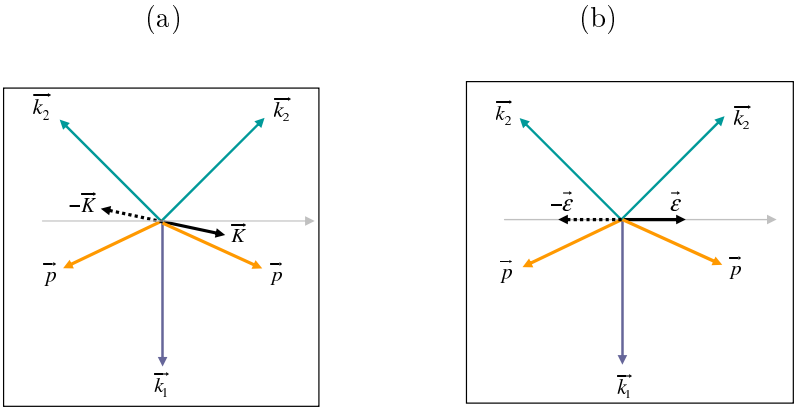

FIG. 5.21 – Schémas pour (a) $(e, 3e)$ et (b) $(\gamma, 2e)$.

Soient, pour chaque processus, deux directions symétriques du vecteur $\overrightarrow{k_2}$ pour une direction donnée de $\overrightarrow{k_1}$. Nous avons représenté pour chaque situation le vecteur $\overrightarrow{p}$ correspondant, ainsi que les vecteurs moment de transfert $\overrightarrow{K}$ et de polarisation $\overrightarrow{\epsilon}$ pour $(e, 3e)$ et $(\gamma, 2e)$ respectivement. Dans le cas de $(\gamma, 2e)$, à cause de l'oscillation du vecteur $\overrightarrow{\epsilon}$ dans la direction $\pm Z$, les deux situations provoquent le même résultat, contrairement au cas $(e, 3e)$, où la direction particulière de $\overrightarrow{K}$, par rapport à $\overrightarrow{p}$ conduit aux situations traduites par la présence du pic binaire ou du pic de recul.
Dans le cadre des faibles moments de transfert, l'analogie entre les deux processus nous permet de vérifier nos résultats et met en évidence une fois de plus le rôle déterminant du moment de transfert dans l'étude des variations de SEMD.

Etude du régime $K \gg 0$

Nous étudions dans cette partie l'évaluation de la structure montrée sur la figure (5.22) où la variation de la SEMD est donnée en fonction de l'angle θ_1 pris de θ_K à $\theta_K + \pi$ et pour $\theta_2 = 2\pi + 2\theta_K - \theta_1$ (condition de symétrie autour de $\overrightarrow{K}$).
Pour chaque courbe, c'est-à-dire pour un θ_d fixé, nous retrouvons les pics binaire et de recul de la figure (5.14).
Dans le cadre des petits angles de diffusion, graphes (a) et (b), même une faible variation de θ_d entraine une variation plus importante de θ_K tant dans son module que dans sa direction. Ceci explique les décalages observés entre chacune des courbes. Cependant, très vite, quand on augmente θ_d, les courbes s'organisent suivant les mêmes directions (graphes (c) et (d)) et plus θ_d devient important, moins les variations de θ_K seront significatives. Le module de K en revanche continue d'augmenter.
Pour des angles de diffusion de 3° à 6°, nous retrouvons les mêmes remarques que ci-dessus, mais nous avons pu constater une concordance pour les valeurs des angles $\theta_{1_b t}$ calculées théoriquement et classiquement quand on s'intéresse au pic binaire. L'étude classique se vérifie dans le cas des angles diffusés intermédiaires.
Quand l'angle θ_d augmente, nous observons une diminution du pic binaire (graphes (e) et (f)), se confondant presque, au fur et à mesure de l'évolution, avec la situation où $\overrightarrow{k_1} \perp \overrightarrow{K}$, situation peu probante dans le cas des petits angles et même interdite en photo-double ionisation. Pour les grands angles, les interprétations sont totalement différentes, l'analyse précédente n'est plus applicable et l'analogie avec $(\gamma, 2e)$ devient impossible car nous ne sommes plus dans le domaine de petits moments de transfert.

Nous pouvons constater que la limite de photo double ionisation sera plus rapidement atteinte dans le cas DIK. Cette tendance est directement liée au moment de transfert dont le module est bien plus important dans le cas DIK que dans le cas DIL (voir tableaux (5.2) et (5.3)).

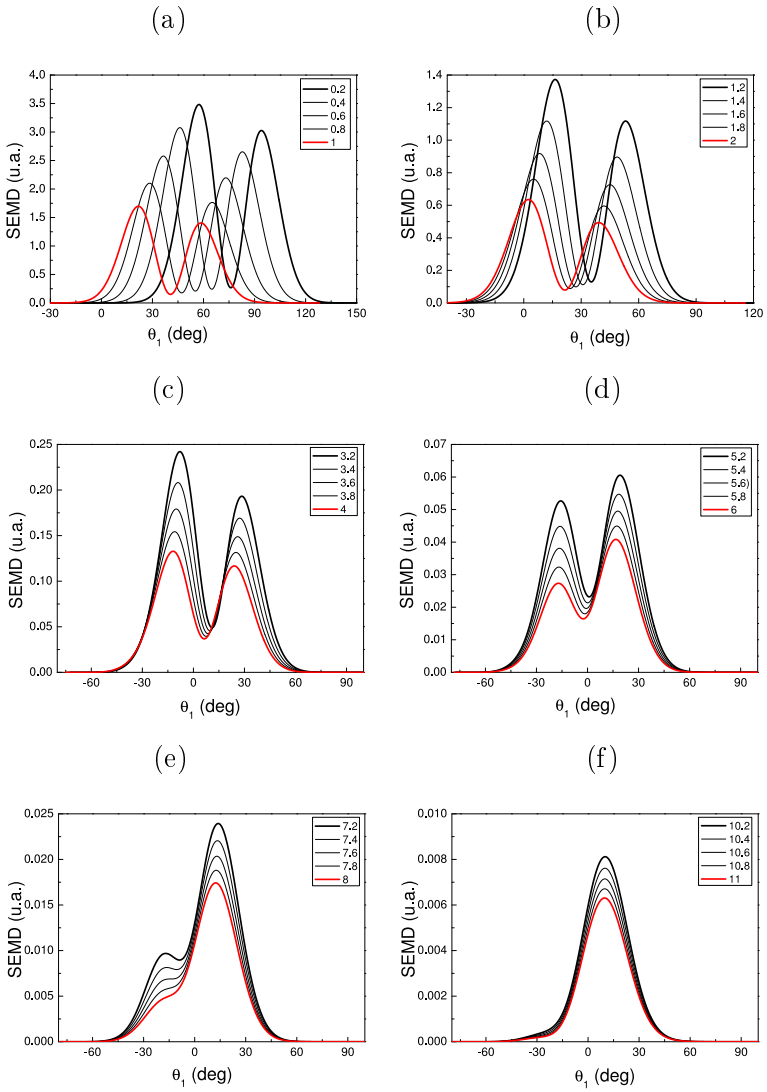

FIG. 5.22 – Variation de la SEMD avec θ_1 et avec pour différents θ_d (donnés en °) pour DIL, avec $\theta_2 = 2\pi + 2\theta_K - \theta_1$ pour $E_1 = E_2 = 10eV$ et $E_i = 1.5keV$.

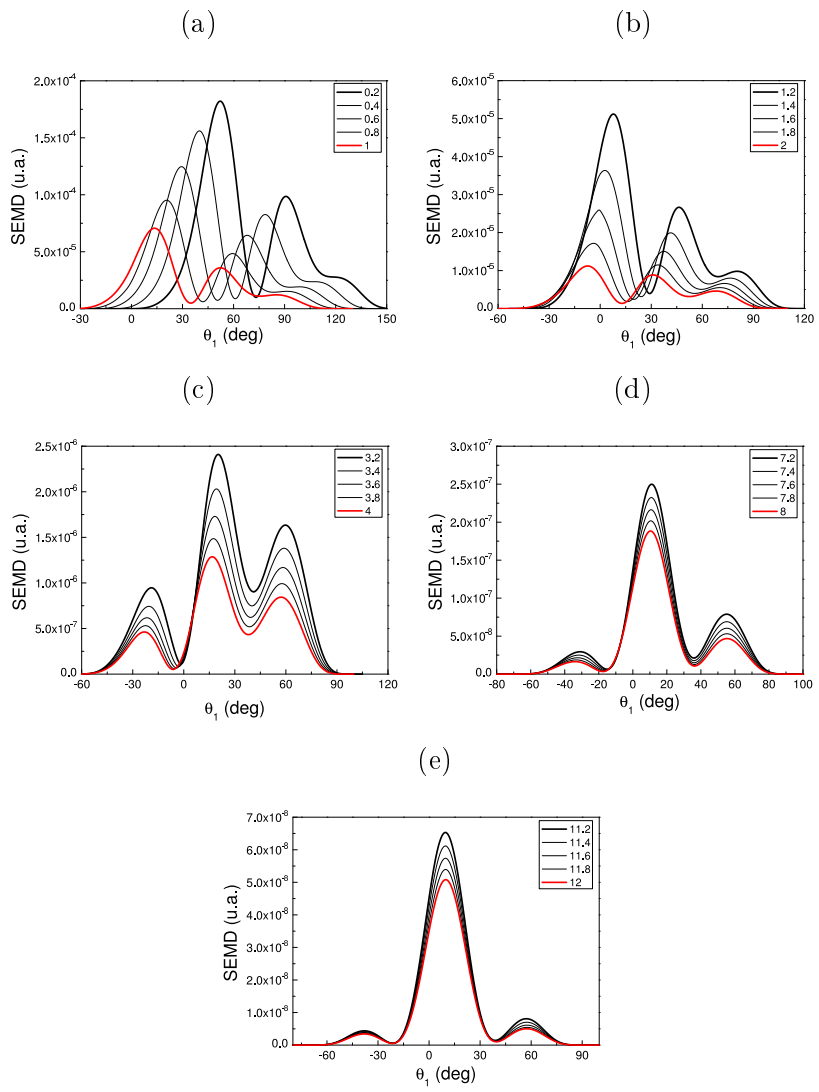

FIG. 5.23 – Variation de la SEMD avec θ_1 et avec pour différents θ_d pour DIK, avec $\theta_2 = 2\pi + 2\theta_K - \theta_1$ pour $E_1 = E_2 = 10eV$ et $E_i = 11keV$.

Comparaison avec l'Hélium

Le grand nombre de travaux portant sur la double ionisation de l'hélium, atome proche du béryllium par sa structure en couches fermées, nous amène à comparer les résultats obtenus pour ces deux atomes.
Dans l'étude de la double ionisation de l'hélium, le seul processus à considérer est la double ionisation des deux uniques électrons de l'atome. Nous pouvons le comparer avec DIL du béryllium d'une part, dans la mesure où, dans les deux situations, ce sont

les électrons de valence qui sont ionisés, et avec DIK d'autre part, où les électrons éjectés proviennent des couches $1s$. D'un autre point de vue, considérons la charge vue par les électrons éjectés, qui correspond dans le cas de l'atome d'hélium à la charge +2 de ses deux protons. Dans le cas de la double ionisation du béryllium, elle correspond à la charge +4 des protons à laquelle se soustraient les charges des deux électrons de l'ion résiduel. Cette charge effective (~ 2) varie alors selon que les électrons d'écran se situent sur la couche K (cas DIL) ou sur la couche L (cas DIK). Des comportements similaires entre les situations sont toutefois attendus.
Considérons les figures obtenues par Najjari dans son travail de thèse [82] et reproduites ici par les graphes (a) et (d) des figures (5.24) et (5.25), montrant la variation de la section efficace multiplement différentielle de l'hélium en fonction de l'angle d'éjection θ_2, pour les directions d'éjection de l'autre électron $\theta_1 = 45^\circ$ (graphe (a)) et $\theta_1 = 90^\circ$ (graphe (d)). Les autres paramètres sont donnés par $E_i = 5\ keV,\ \theta_d = 0.5^\circ,\ E_1 = 5\ eV\ et\ E_2 = 25\ eV$ impliquant les caractéristiques $\theta_K = 315^\circ$ et $|K| = 0.23\ u.a.$ du moment de transfert. Pour les mêmes paramètres, nous obtenons les graphes (b) et (e) de la figure (5.24), dans le cas DIL, et les graphes (c) et (f) pour le cas DIK.

L'amplitude de la section efficace de He ($SEMD_{He}$) obtenue est de l'ordre de $1.10^{-3}\ u.a.$, alors qu'elle est de l'ordre de l'unité pour le cas de la double ionisation de la couche L de Be ($SEMD_{DIL}$) et de $1.10^{-5}\ u.a.$ pour le cas de la double ionisation de la couche K de Be ($SEMD_{DIK}$). Par ailleurs, l'énergie d'ionisation nécessaire à l'éjection des deux électrons de He se situe à $I_H^{2+}e = 79\ eV$. Celles relatives aux cas DIL et DIK, déjà évoquées au début du chapitre 2, sont données[3] respectivement par $I_L^{2+} \sim 27.5\ eV$ et $I_K^{2+} \sim 304\ eV$. Nous avons $I_L^{2+} < I_H^{2+}e < I_K^{2+}$, en accord avec la tendance inverse $SEMD_{DIL} > SEMD_{He} > SEMD_{DIK}$, la probabilité d'évènements étant réduite si les électrons sont trop fortement liés au noyau de l'atome.
De façon générale, nous observons des comportements similaires entre les figures correspondantes à la DI de He avec celles de DIL, qui présentent de façon nette deux lobes, contrairement au cas DIK, où les structures des courbes sont très différentes. Cependant, la différence d'orientation et d'écartement des lobes, que nous pouvons observée, peut s'expliquer par l'effet du moment de transfert, propre à chaque situation géométrique et à chaque processus.

Compte tenu de cet effet, nous avons modifié dans les cas DIL et DIK les valeurs E_i et θ_d, de façon à obtenir un moment de transfert proche de celui du cas de l'hélium. Les graphes obtenus sont représentés sur la figure (5.25). Dans le cas DIL, nous obtenons $\theta_K = 314^\circ$ et $|K| = 0.22\ u.a.$ pour $E_i = 3\ keV$ et $\theta_d = 0.6^\circ$. Nous pouvons constater que par rapport aux données de l'hélium, le module de K obtenu est plus petit, pour un angle de diffusion plus grand. Ceci permet de penser que dans le cas DIL, la limite de photo double ionisation est moins rapidement atteinte que dans le cas de He. Les structures des courbes (b) et (d) de (5.25), obtenues dans le cas DIL pour les deux situations géométriques considérées, présentent toujours les deux lobes sans que leurs écartements soient modifiés. Dans le cas DIK, nous obtenons $\theta_K = 315^\circ$ et

[3] Annexe A

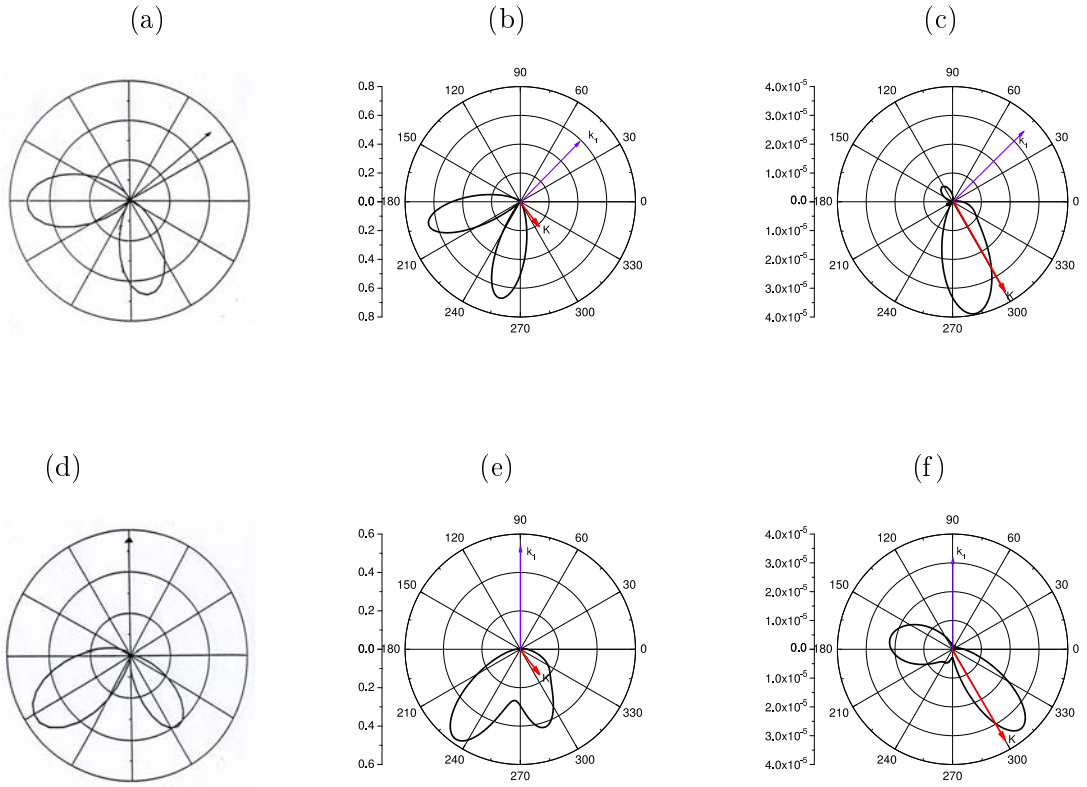

FIG. 5.24 – Variation de la SEMD avec θ_2 pour $\theta_1 = 45^\circ$ ((a),(b),(c)) et $\theta_1 = 90^\circ$ ((d),(e),(f)) avec $E_i = 5keV$, $\theta_d = 0.5^\circ$, $E_1 = 5eV$ et $E_2 = 25eV$. (a,d) Cas DI He. (b,e) Cas DIL. (c,f) Cas DIK.

$|K| = 0.58$ $u.a.$ pour $E_i = 12$ keV et $\theta_d = 0.8^\circ$. Nous parvenons au mieux, à obtenir une direction pour θ_K proche de celle du cas de He au dépend d'un module bien plus important. Nous constatons ici que la limite de photo double ionisation est plus rapidement atteinte comparée à l'hélium ou à DIL. Les graphes correspondant au cas DIK sont donnés par (c) et (f) de la figure (5.25). Pour $\theta_1 = 45^\circ$, le comportement de la courbe se rapproche de celui de (a) par la présence de deux lobes. Par contre les figures (f) et (d) sont complètement différentes.

En conclusion, nous pouvons dire qu'entre les résultats obtenus pour $(e, 3e)$ de He et $(e, 3e)$ de Be, nous retrouvons des comportements similaires pour certaines situations géométriques, qui peuvent s'expliquer par la structure commune des cibles en couches fermées. Cependant, les paramètres expérimentaux, l'énergie d'ionisation propre à chaque processus et les variations que cela suppose sur les caractéristiques des moments de transfert, rendent les conclusions systématiques difficiles à établir sur la comparaison des deux processus étudiés avec celui de l'hélium. De plus, dans l'étude de $(e, 3e)$ de Be, contrairement à $(e, 3e)$ de He, s'ajoute la difficulté de décrire l'état de l'ion résiduel, qui s'avère particulièrement délicat dans la situation de DIK. En défini-

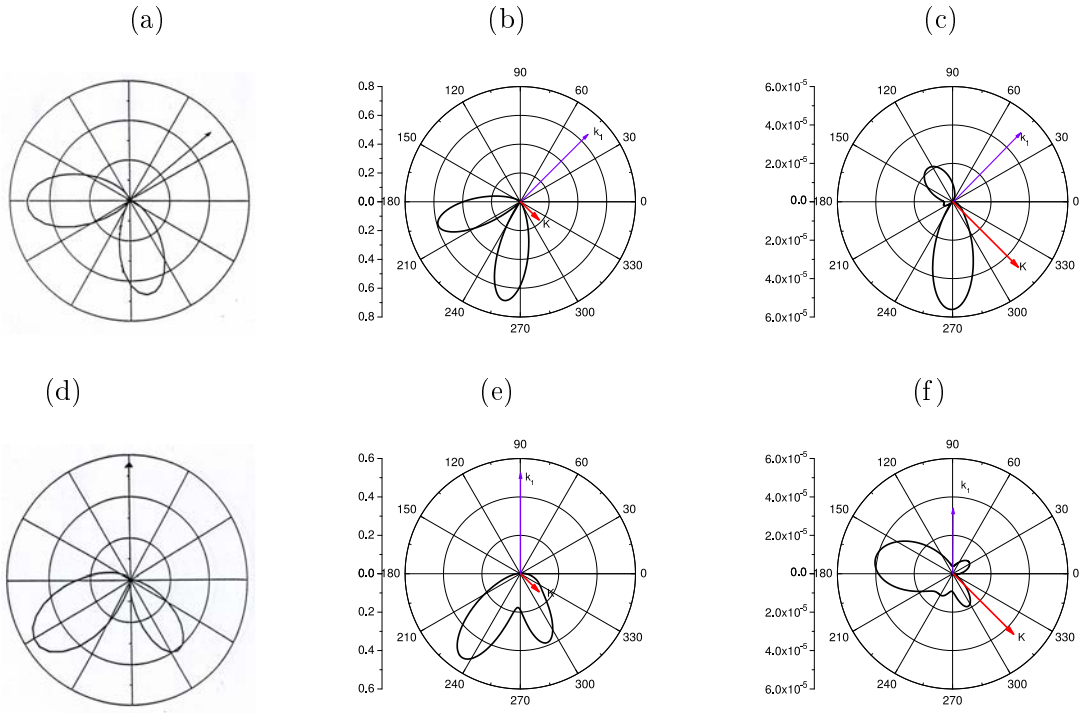

FIG. 5.25 – Variation de la SEMD avec θ_2 pour $\theta_1 = 45^\circ$ ((*a*),(*b*),(*c*)) et $\theta_1 = 90^\circ$ ((*d*),(*e*),(*f*)) pour K constant, avec $E_1 = 5eV$, $E_2 = 25eV$ (a,d) Cas DI He. (b,e) Cas DIL. (c,f) Cas DIK.

tive, la seule observation applicable dans toutes les situations géométriques, concerne la comparaison relative des ordres de grandeur des sections efficaces, directement liée à la différence d'énergie de double ionisation.

5.3 Effets de la corrélation électronique

5.3.1 Introduction

Dans cette partie nous voulons mettre en évidence les effets de la corrélation électronique en comparant les résultats obtenus par l'application de différentes fonctions d'onde de l'état initial et final décrites dans le chapitre 3, pour la double ionisation de la couche L (DIL) ou K (DIK). Nous considérons la variation de la SEMD en terme d'angle d'éjection θ_2, pour $\theta_1 = 50^\circ$ et pour des énergies d'éjection égales ($E_1 = E_2 = 10eV$). Pour les fonctions initiales décrivant l'état fondamental de l'atome de béryllium, nous appelons JCi, la fonction corrélée de Jastrow, Ji sa variante possédant un degré de corrélation plus faible et CR la fonction de béryllium donnée dans les tables de Clementi-Roetti. Concernant l'état final, nous indiquons par Jf la fonction corrélée de Jastrow, HF celle obtenue par la méthode IC et les orbitales Hartree-Fock,

pour différencier la manière de décrire l'ion résiduel de l'état final, les électrons éjectés étant toujours décrits par la fonction 3C.

5.3.2 Cas de la double ionisation de la couche L

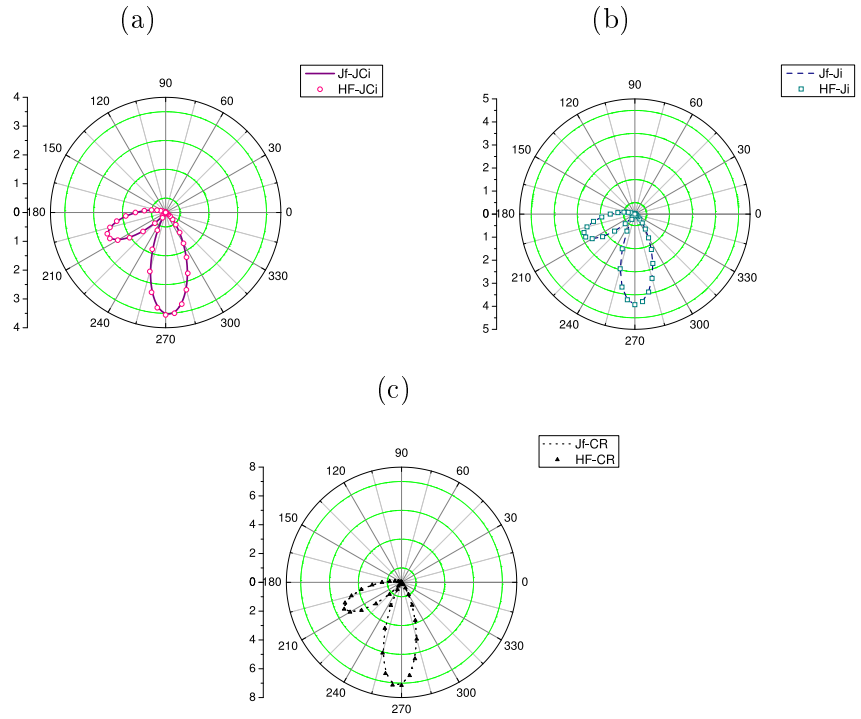

FIG. 5.26 – Variation de la SEMD avec θ_2 pour DIL avec $\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_d = 0.2^\circ$, $E_i = 1.5keV$ et $E_1 = E_2 = 10eV$ pour les fonctions initiales JCi (a) ou Ji (b) ou CR (c).

La figure (5.26) présente trois graphes, pour chacune des trois fonctions initiales considérées. Pour chaque graphe nous comparons les deux courbes correspondantes aux deux fonctions finales.
Nous observons que les courbes se superposent parfaitement indiquant un bon accord entre les méthodes de Jastrow et IC pour décrire l'état fondamental de l'ion résiduel. Le degré de corrélation pour cette fonction ne semble pas influencer les résultats, puisque les fonctions de HF, suffisent pour une description correcte.
Concernant la comparaison des fonctions de l'état initial, regardons la figure (5.27) présentant deux graphes pour chacune des deux fonctions finales, avec sur chaque graphe, les trois courbes obtenues avec l'utilisation des trois fonctions initiales. Nous remarquons des différences sur l'ordre de grandeur de la section efficace et sur les directions des pics. Ceci montre clairement l'importance de la prise en compte de la corrélation dans l'état initial. En terme d'amplitude, notons que $CR > Ji > JCi$.

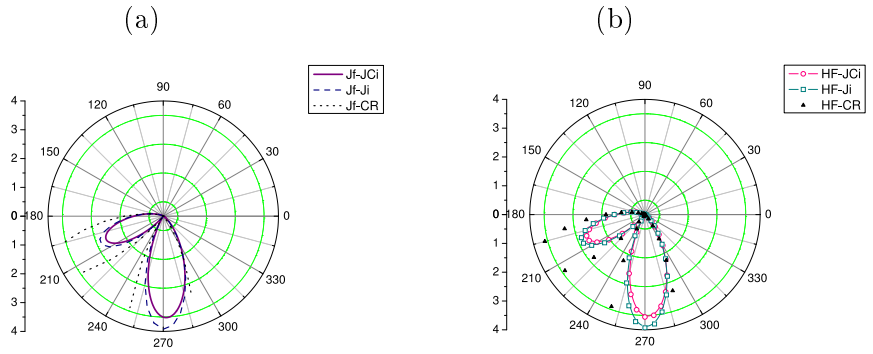

FIG. 5.27 – Variation de la SEMD avec θ_2 pour DIL avec $\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_d = 0.2^\circ$, $E_i = 1.5keV$ et $E_1 = E_2 = 10eV$ pour les fonctions finales Jf (a) ou HF (b).

5.3.3 Cas de la double ionisation de la couche K

De la même façon que pour le cas de la DIL, nous testons avec la figure (5.28) l'influence de la corrélation des fonctions finales décrivant l'état doublement excité de l'ion résiduel. Pour chacun des trois graphes, nous notons des différences notables entre les deux courbes, sur la direction des pics, leurs largeurs ainsi que l'ordre de grandeur de la section efficace. La description des états doublement excités de l'ion résiduel demande une précision difficile à atteindre en raison des dégénérescences des états $2s^2$ et $2p^2$.
Concernant la comparaison de l'état initial (5.29), les mêmes remarques que pour le cas non creux peuvent être données, mais avec la tendance inversée concernant l'amplitude de la section efficace, avec cette fois $CR < Ji < JCi$.
Ces différences entre les courbes de certains graphes sont observées pour les fonctions faisant apparaitre les niveaux $2s^2$, c'est-à-dire l'état doublement excité de l'ion résiduel mais aussi l'état fondamental de la cible où les orbitales $2s^2$ doivent être couplées aux $2p^2$ à cause des dégénérescences de ces niveaux.

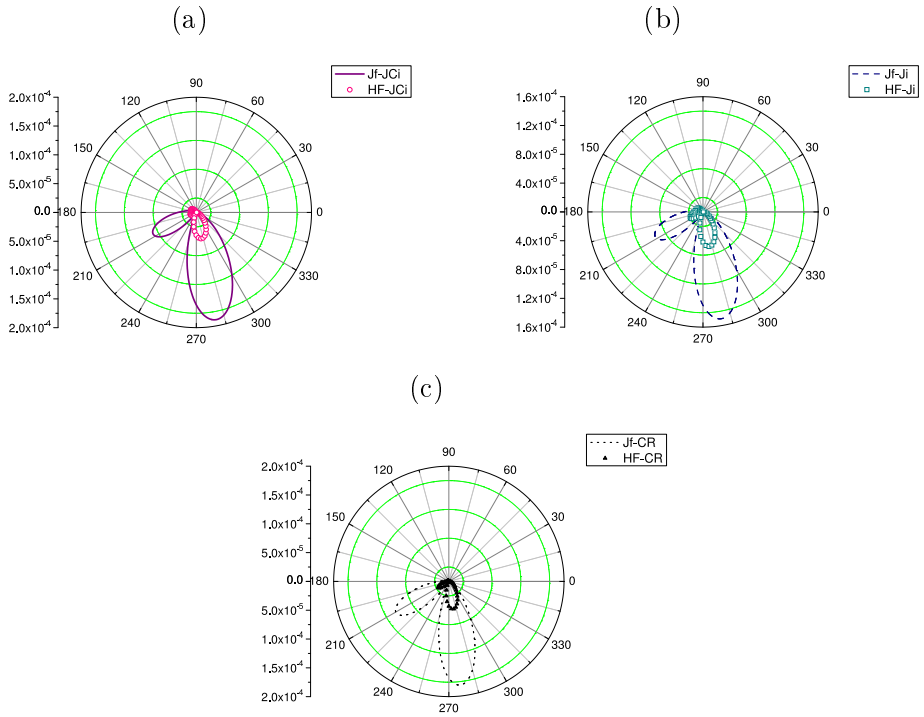

FIG. 5.28 – Variation de la SEMD avec θ_2 pour DIK avec $\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_d = 0.1^\circ$, $E_i = 11keV$ et $E_1 = E_2 = 10eV$ pour les fonctions initiales JCi (a) ou Ji (b) ou CR (c).

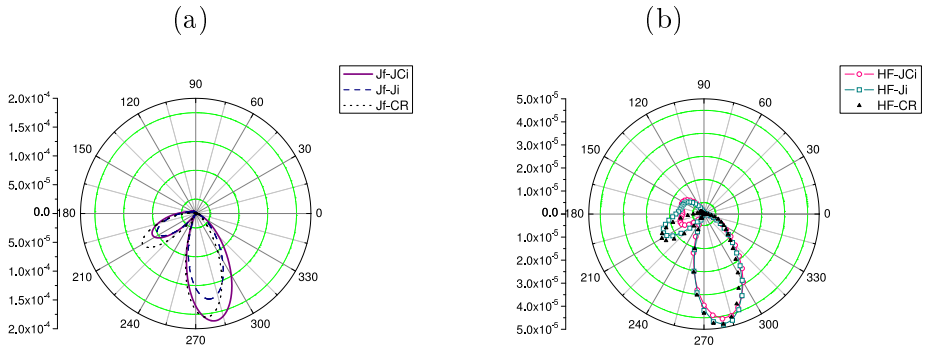

FIG. 5.29 – Variation de la SEMD avec θ_2 pour DIK avec $\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_d = 0.1^\circ$, $E_i = 11keV$ et $E_1 = E_2 = 10eV$ pour les fonctions finales Jf (a) ou HF (b).

5.4 Conclusion du chapitre

Grâce à notre approche théorique, nous avons réalisé la modélisation de la variation de la SEMD pour différentes situations, et pour les deux cas de DIL et DIK. L'étude de cette variation en fonction des variations des paramètres expérimentaux, comme les angles de diffusion et d'éjection ou encore les énergies des électrons, fournit des informations sur les domaines d'énergie et les régions spatiales les plus favorables à l'expérience. Nous avons pu vérifier et comprendre avec un raisonnement classique les comportements de la variation de la SEMD. L'analyse des figures relatives à la variation de la SEMD en terme d'angles d'éjection se montre particulièrement intéressante, car elle permet de mettre en évidence et d'expliquer la présence du pic binaire et du pic de recul. Ces comportements, également rencontrés dans le cas de la photo-double ionisation, permettent de faire une analogie entre les deux processus et de vérifier nos observations.

Nous avons également étudié la variation de la SEMD, en variant les fonctions d'onde dont les expressions sont données et expliquées dans les chapitres 3 et 4. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la corrélation, mais soulève aussi quelques interrogations sur les différences d'amplitude et de direction des pics observées, surtout dans le cas de la DIK.

Conclusion

Nous avons présenté à travers ce travail, une étude théorique de la double ionisation de la couche L et de la couche K du béryllium par impact d'électrons rapides. Après avoir fait un rappel historique et montré les réalisations récentes dans ce domaine très actif, nous avons présenté notre approche perturbative "tous électrons" dans le cadre de la première approximation de Born, pour la détermination de la section efficace multiplement différentielle de ce processus complexe. Ceci a demandé la construction, pour la première fois, de la matrice de transition pour une cible à quatre électrons actifs, en termes de différentes intégrales directes, d'échange et de capture. Une attention particulière a été donnée à la détermination de la fonction 3C pour la description du double continuum des deux électrons éjectés en se basant sur la méthode de Pluvinage, ainsi qu'à la détermination des fonctions d'onde de l'état initial de la cible et de l'ion résiduel dans son état fondamental ($^1S1s^2$) dans le cas de la double ionisation de la couche L et dans son état doublement excité ($^1S2s^2$) dans le cas de la double ionisation de la couche K.

Les résultats obtenus permettent de donner des informations sur les régions spatiales et les domaines d'énergie les plus favorables à une détection expérimentale.
D'un autre point de vue, l'analyse classique des comportements de la SEMD dans différentes conditions nous permet d'interpréter les mécanismes réactionnels qui ont lieu au cours du choc et de comprendre ainsi le rôle des corrélations électroniques particulièrement significatives dans le cas de la double ionisation de la couche interne. Notre approche présente l'avantage de varier facilement différentes fonctions d'onde analytiques dans les expressions des intégrales, permettant la mise en évidence du rôle des corrélations électroniques dans l'état initial surtout, et de tester la qualité des fonctions elles-mêmes.
Nous démontrons également par analogie entre les deux processus (e,3e) et (γ ,2e) dans la limite de faibles moments de transfert, le bon comportement des variations de la section efficace obtenues avec notre approche et vérifié expérimentalement dans le cas de la photo-double ionisation de l'hélium [58].

Notre travail ouvre la voie à la détermination de la section efficace pour une approche tous électrons à d'autres atomes complexes et d'étendre la détermination de la SEMD au domaine relativiste pour les énergies de l'électron incident qui favoriserait le mécanisme "shake-off" décrit par notre approche. Ceci pourrait être réalisé expérimentalement sur des spécimens solides du béryllium suivant le modèle des expériences $(e, 2e)$ effectuées dans le passé sur des cibles d'argent ou d'or sous forme

de couches solides très minces [87]. D'un point de vue théorique, nous envisageons d'introduire dans notre approche des fonctions d'onde de Dirac pour représenter les électrons incident et diffusé.

Annexe A

Détermination de l'énergie d'ionisation

A.1 Energie de double ionisation de la couche L

Cherchons l'énergie nécessaire à l'éjection des deux électrons de la couche externe L pour obtenir au final l'état Be^{2+}, c'est à dire l'énergie I_L^{2+} telle que :

$$Be\left(1s^2 2s^2\right) + I_L^{2+} = Be^{2+}\left(1s^2\right) \quad \rightarrow \quad I_L^{2+} = Be^{2+}\left(1s^2\right) - Be$$

Notons IP le potentiel d'ionisation, tel que :

$$Be^{+}\left(1s^2 2s\right) = Be\left(1s^2 2s^2\right) + IP\left(Be\ I\right)$$

avec $IP_{Be\ I(1s^2 2s^2)}; = 9.32\ eV$ l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome fondamental.
Par suite

$$Be^{2+}\left(1s^2\right) = Be^{+}\left(1s^2 2s\right) + IP\left(Be\ II\right)$$

avec $IP_{Be\ II(1s^2 2s)} = 18.206\ eV$ l'énergie nécessaire pour arracher un deuxième électron à l'ion Be^{+}.
En récapitulant, on a :

$$\begin{aligned} & Be = Be^{+} - IP\left(I\right) = Be^{2+}\left(1s^2\right) - IP\left(II\right) - IP\left(I\right) \\ & \Rightarrow \quad IP\left(I\right) + IP\left(II\right) = Be^{2+}\left(1s^2\right) - Be \end{aligned}$$

d'où par comparaison :

$$I_L^{2+} = IP\left(I\right) + IP\left(II\right) = 27.526\ eV = 1.01165\ u.a.$$

A.2 Energie de double ionisation de la couche K

Cherchons maintenant l'énergie nécessaire à l'éjection des deux électrons de la couche interne K, pour obtenir au final l'état $Be^{2+}(2s^2)$, c'est à dire l'énergie I_K^{2+} telle que :

$$Be\left(1s^2 2s^2\right) + I_K^{2+} = Be^{2+}\left(2s^2\right) \quad \rightarrow \quad I_K^{2+} = Be^{2+}\left(2s^2\right) - Be$$

L'énergie donnée précédemment permet de passer de l'état $Be(1s^2 2s^2)$ à l'état $Be(1s^2)$.
Pour le cas présent, nous devons encore ajouter la différence d'énergie entre les niveaux $Be^{2+}(1s^2)$ et $Be^{2+}(2s^2)$, évaluée à $276.45eV$ par G. Hi.

$$I_{2\rightarrow 1} = E_{(2s^2)} - E_{(1s^2)} = 276.45\ eV$$

Récapitulons :

$$\begin{aligned} & Be\left(1s^2 2s^2\right) = Be^{2+}\left(1s^2\right) - I_L^{2+} = Be^{2+}\left(2s^2\right) - I_{2\rightarrow 1} - I^{2+} \\ & \Rightarrow \quad I^{2+} + I_{2\rightarrow 1} = Be^{2+}\left(2s^2\right) - Be \end{aligned}$$

d'où par comparaison

$$I_K^{2+} = I_L^{2+} + I_{2\rightarrow 1} = 303.976\ eV = 11.17\ u.a$$

A.3 Energie de double ionisation d'un électron de la couche L et d'un de la couche K

Nous cherchons l'énergie nécessaire pour ioniser deux électrons de Be provenant de deux couches distinctes. Soit I_{LK}^{2+} telle que

$$Be\left(1s^2 2s^2\right) + I_{LK}^{2+} = Be^{2+}\left(1s2s\right) \quad \rightarrow \quad I_{LK}^{2+} = Be^{2+}\left(1s2s\right) - Be$$

Nous connaissons la valeur d'énergie I_L^{2+} pour passer de Be à l'ion Be^{2+} dans son état fondamental. Nous avons besoin de connaitre la différence d'énergie entre le niveau $Be^{2+}(1s^2)$ et $Be^{2+}(1s2s)$, donnée dans les tables à $118.57eV$ (Tables de Moore [73])

$$I_{3\rightarrow 1} = E_{(1s2s)} - E_{(1s^2)} = 118.57\ eV$$

d'où

$$\begin{aligned} & Be\left(1s^2 2s^2\right) = Be^{2+}\left(1s^2\right) - I_L^{2+} = Be^{2+}\left(1s2s\right) - I_{3\rightarrow 1} - I^{2+} \\ & \Rightarrow \quad I_L^{2+} + I_{3\rightarrow 1} = Be^{2+}\left(1s2s\right) - Be \end{aligned}$$

d'où par comparaison

$$I_{LK}^{2+} = I_L^{2+} + I_{3\rightarrow 1} = 146.1\ eV = 5.369\ u.a$$

Annexe B

Détermination de la matrice de transfert T_{fi}

Nous appliquons cette démonstration à la fonction $\psi_{f\uparrow}(Ms = \frac{1}{2}) = c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3$

B.1 Application de l'opérateur de spin total

L'opérateur du spin total d'un système à 5 électrons est donné par :

$$\begin{aligned} S^2 &= \left(\overrightarrow{S_1} + \overrightarrow{S_2} + \overrightarrow{S_3} + \overrightarrow{S_4} + \overrightarrow{S_5}\right)^2 \\ &= S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + S_4^2 + S_5^2 + 2 \left[\begin{array}{l} \overrightarrow{S_1}.\overrightarrow{S_2} + \overrightarrow{S_1}.\overrightarrow{S_3} + \overrightarrow{S_1}.\overrightarrow{S_4} + \overrightarrow{S_1}.\overrightarrow{S_5} \\ +\overrightarrow{S_2}.\overrightarrow{S_3} + \overrightarrow{S_2}.\overrightarrow{S_4} + \overrightarrow{S_2}.\overrightarrow{S_5} \\ +\overrightarrow{S_3}.\overrightarrow{S_4} + \overrightarrow{S_3}.\overrightarrow{S_5} \\ +\overrightarrow{S_4}.\overrightarrow{S_5} \end{array} \right] \end{aligned}$$

On a les relations bien connues :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{S_i}.\overrightarrow{S_j} &= \widehat{S_{ix}}\widehat{S_{jx}} + \widehat{S_{iy}}\widehat{S_{jy}} + \widehat{S_{iz}}\widehat{S_{jz}} \\ &= \widehat{S_{iz}}\widehat{S_{jz}} + \frac{1}{2}\left(\widehat{S_i^+}\widehat{S_j^-} + \widehat{S_i^-}\widehat{S_j^+}\right) \end{aligned}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{S^+} = \widehat{S_x} + i\widehat{S_y} \\ \widehat{S^-} = \widehat{S_x} - i\widehat{S_y} \end{array} \right.$$

En tenant compte des relations

$$\begin{array}{l} \widehat{S^2}\left|\pm\right\rangle = s\left(s+1\right)\left|\pm\right\rangle \\ \widehat{S_z}\left|\pm\right\rangle = \pm m_s \left|\pm\right\rangle \\ \widehat{S^+}\left|+\right\rangle = 0 \quad , \quad S^+\left|-\right\rangle = \left|+\right\rangle \\ \widehat{S^-}\left|+\right\rangle = \left|-\right\rangle \quad , \quad S^-\left|-\right\rangle = 0 \end{array}$$

l'application de l'opérateur $\widehat{S^2}$ sur les différents déterminants de la fonction $\psi_{f\uparrow}$ aboutit à

$$\begin{aligned}\widehat{S^2}D_1 &= \tfrac{7}{4}D_1 + D_2 + D_3\\ \widehat{S^2}D_2 &= D_1 + \tfrac{7}{4}D_2 + D_3\\ \widehat{S^2}D_3 &= D_1 + D_2 + \tfrac{7}{4}D_3\end{aligned}$$

Considérant la symétrie $S = \frac{1}{2}$, nous devons résoudre l'équation

$$\widehat{S^2}\psi_{f\uparrow} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\psi_{f\uparrow} = \frac{3}{4}\psi_{f\uparrow}$$

ce qui revient à

$$c_1\left(\frac{7}{4}D_1 + D_2 + D_3\right) + c_2\left(D_1 + \frac{7}{4}D_2 + D_3\right) + c_3\left(D_1 + D_2 + \frac{7}{4}D_3\right) = \frac{3}{4}\left(c_1D_1 + c_2D_2 + c_3D_3\right)$$

La détermination des coefficients passe par la résolution du système d'équations suivant

$$\begin{cases}\frac{7}{4}c_1 + c_2 + c_3 = \frac{3}{4}c_1\\ c_1 + \frac{7}{4}c_2 + c_3 = \frac{3}{4}c_2\\ c_1 + c_2 + \frac{7}{4}c_3 = \frac{3}{4}c_3\end{cases}$$

qui revient à résoudre le déterminant

$$\begin{vmatrix}\left(\frac{7}{4}-\lambda\right) & 1 & 1\\ 1 & \left(\frac{7}{4}-\lambda\right) & 1\\ 1 & 1 & \left(\frac{7}{4}-\lambda\right)\end{vmatrix}$$

Pour la valeur propre $\lambda = \frac{3}{4}$ correspondant à la symétrie choisie ($s(s+1)$ pour $s = \frac{1}{2}$), on obtient un vecteur propre tel que :

$$|\psi_f\rangle = c_1D_1 + c_2D_2 + c_3D_3$$

à la condition que

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

Le nombre de solution est infini. Pour remedier au problème, on cherche les invariances de symétrie.

B.2 Définition des intégrales

On choisit la symétrie $M_s = +\frac{1}{2}$, c'est à dire que l'on s'intéresse au développement des trois déterminants à 5 électrons D_1, D_2, D_3, chacun en interaction avec le déterminant de l'état initial.

Le développement de chacun des trois déterminants précédents avec le premier terme du développement du déterminant initial donne les différentes intégrales non

nulles f, g, h. Un seul élément du déterminant initial suffit, tous les autres donneraient exactement les mêmes termes.

On note :

$$\left.\begin{array}{l} V_1 = \langle D_1| V |(\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2})\rangle = \left\langle \left|\overline{\chi_s}\phi\overline{\phi}\chi_1\chi_2\right| \left| V |(\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2})\right.\right\rangle \\ V_2 = \langle D_2| V |(\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2})\rangle = \left\langle \left|\chi_s\phi\overline{\phi}\chi_1\overline{\chi_2}\right| \left| V |(\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2})\right.\right\rangle \\ V_3 = \langle D_3| V |(\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2})\rangle = \left\langle \left|\chi_s\phi\overline{\phi}\overline{\chi_1}\chi_2\right| \left| V |(\chi_i\varphi_1\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_2})\right.\right\rangle \end{array}\right\} \left(\times\frac{1}{\sqrt{120}}\right)$$

le facteur $\frac{1}{\sqrt{120}}$ provenant du développement du déterminant initial. On comprend aisément que les échanges non nuls sont ceux qui satisfont la condition d'orthogonalité des fonctions de spin

$$\left\langle m_{s(i)} \,\middle|\, m_{s(j)} \right\rangle = \delta_{ij}$$

où i, j désignent la place de l'électron.
Récapitulation, pour le premier déterminant :

$$V_1 = [g_1 + g_2 - g_3 - g_4] - [g'_1 + g'_2 - g'_3 - g'_4] + [h_3 - h_4 + h_5 - h_6] \left(\times\tfrac{1}{120}\right)$$

avec

$$\begin{array}{l} h_3 = \langle\phi\chi_1\phi\chi_2\chi_s| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ h_4 = \langle\phi\chi_2\phi\chi_1\chi_s| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ h_5 = \langle\phi\chi_1\chi_s\chi_2\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ h_5 = \langle\phi\chi_1\chi_s\chi_2\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \end{array}$$

$$\begin{array}{l} g_1 = \langle\chi_1\phi\phi\chi_2\chi_s| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g_2 = \langle\chi_1\chi_2\chi_s\phi\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g_3 = \langle\chi_1\phi\chi_s\chi_2\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g_4 = \langle\chi_1\chi_2\phi\phi\chi_s| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \end{array}$$

$$\begin{array}{l} g'_1 = \langle\chi_2\phi\phi\chi_1\chi_s| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g'_2 = \langle\chi_2\chi_1\chi_s\phi\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g'_3 = \langle\chi_2\phi\chi_s\chi_1\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g'_4 = \langle\chi_2\chi_1\phi\phi\chi_s| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \end{array}$$

pour le deuxième déterminant :

$$V_2 = [f_1 + f_2 - f_3 - f_4] - [g_1 + g_2 - g_3 - g_4] - [h_1 + h_2 - h_3 - h_5] \left(\times\tfrac{1}{120}\right)$$

avec

$$\begin{array}{l} f_1 = \langle\chi_s\phi\phi\chi_1\chi_2| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ f_2 = \langle\chi_s\chi_1\chi_2\phi\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ f_3 = \langle\chi_s\chi_1\phi\phi\chi_2| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ f_4 = \langle\chi_s\phi\chi_2\chi_1\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \end{array}$$

$$\begin{array}{l} g_1 = \langle\chi_1\phi\phi\chi_s\chi_2| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g_2 = \langle\chi_1\chi_s\chi_2\phi\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g_3 = \langle\chi_1\chi_s\phi\phi\chi_2| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \\ g_4 = \langle\chi_1\phi\chi_2\chi_s\phi| V |\chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2\rangle \end{array}$$

$$\begin{aligned}
h_1 &= \langle \phi\chi_s\phi\chi_1\chi_2 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
h_2 &= \langle \phi\chi_1\chi_2\chi_s\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
h_3 &= \langle \phi\chi_1\phi\chi_s\chi_2 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
h_5 &= \langle \phi\chi_s\chi_2\chi_1\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle
\end{aligned}$$

pour le troisième :

$$V_3 = -\left[f_1 + f_2 - f_4 - f_3\right] + \left[g'_1 + g'_2 - g'_3 - g'_4\right] + \left[h_1 + h_2 - h_4 - h_6\right] \left(\times \frac{1}{120}\right)$$

avec

$$\begin{aligned}
f_1 &= \langle \chi_s\phi\phi\chi_2\chi_1 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
f_2 &= \langle \chi_s\chi_2\chi_1\phi\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
f_3 &= \langle \chi_s\phi\chi_1\chi_2\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
f_4 &= \langle \chi_s\chi_2\phi\phi\chi_1 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g'_1 &= \langle \chi_2\phi\phi\chi_s\chi_1 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
g'_2 &= \langle \chi_2\chi_s\chi_1\phi\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
g'_3 &= \langle \chi_2\chi_s\phi\phi\chi_1 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
g'_4 &= \langle \chi_2\phi\chi_1\chi_s\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
h_1 &= \langle \phi\chi_s\phi\chi_2\chi_1 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
h_2 &= \langle \phi\chi_2\chi_1\chi_s\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
h_4 &= \langle \phi\chi_2\phi\chi_s\chi_1 | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle \\
h_6 &= \langle \phi\chi_s\chi_1\chi_2\phi | \, V \, | \chi_i\varphi_1\varphi_1\varphi_2\varphi_2 \rangle
\end{aligned}$$

le facteur $\frac{1}{120}$ est le produit des facteurs de normalisation des déterminants initial et final, et disparait lorsque l'on élargit le résultat pour les 119 autres éléments du déterminant initial.

B.3 Invariance par permutation

On revient à la détermination des coefficients c_1, c_2, c_3 de la combinaison :

$$|\psi_f\rangle = c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3$$

Appliquée à la matrice de transfert, on aurait

$$T_{fi} = c_1 V_1 + c_2 V_2 + c_3 V_3$$

Cette relation doit être invariante par permutation des électrons éjectés indiscernables. On a alors :

$$\begin{aligned}
&V_1 \left(\chi_1 \leftrightarrow \chi_2\right) \\
&= \left[g'_1 + g'_2 - g'_3 - g'_4\right] - \left[g_1 + g_2 - g_3 - g_4\right] + \left[h_4 - h_3 + h_6 - h_5\right] \\
&= -V_1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&V_2 \left(\chi_1 \leftrightarrow \chi_2\right) \\
&= \left[f_1 + f_2 - f_4 - f_3\right] - \left[g'_1 + g'_2 - g'_3 - g'_4\right] - \left[h_1 + h_2 - h_4 - h_6\right] \\
&= -V_3
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&V_3\left(\chi_1 \leftrightarrow \chi_2\right) \\
&= -\left[f_1 + f_2 - f_4 - f_3\right] + \left[g_1 + g_2 - g_3 - g_4\right] + \left[h_1 + h_2 - h_3 - h_5\right] \\
&= -V_2
\end{aligned}$$

On voit alors que pour respecter l'invariance de l'expression par permutation des électrons éjectés, les coefficients c_2 *et* c_3 doivent être opposés, ce qui entraine $c_1 = 0$, compte tenu de la condition imposée pour le vecteur propre.

Finalement, on a :

$$|\psi_f\rangle = \frac{1}{2}\left[D_2 - D_3\right] = \frac{1}{2}\left[\left|\chi_s \phi \overline{\phi} \chi_1 \overline{\chi_2}\right| - \left|\chi_s \phi \overline{\phi} \overline{\chi_1} \chi_2\right|\right]$$

Annexe C

Présentation succincte de la méthode de Pluvinage

L'équation de Schrödinger associée aux systèmes à trois particules n'est pas séparable. La méthode de Pluvinage est un mode de formation de solutions approximatives de cette équation dans le but de se rapprocher de la solution rigoureuse à l'aide de fonctions contenant peu de constantes arbitraires. Cette méthode, qui n'est pas une méthode variationnelle, a l'avantage de tenir compte des corrélations électroniques.

L'équation de Schrödinger est donnée par

$$H\Psi = E\Psi \tag{C.1}$$

avec

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{C.2}$$

et

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 \tag{C.3}$$

L'idée est d'écrire la solution comme le produit de deux fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2, solutions des équations séparables :

$$\left[-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{Z}{r_1} - \tfrac{Z}{r_2}\right]\Psi_1 = E_1\Psi_1 \tag{C.4}$$

$$\left[-\tfrac{1}{2}\Delta + \tfrac{1}{r_{12}}\right]\Psi_2 = E_2\Psi_2 \tag{C.5}$$

où le laplacien Δ peut prendre différentes formes selon les paramètres et coordonnées adéquates. En remplaçant Ψ par le produit $\Psi_1\Psi_2$ dans l'équation (C.1), on a

$$-\frac{1}{2}\Delta\Psi_1\Psi_2 - \frac{Z}{r_1}\Psi_1\Psi_2 - \frac{Z}{r_2}\Psi_1\Psi_2 + \frac{1}{r_{12}}\Psi_1\Psi_2 = E\Psi_1\Psi_2 \tag{C.6}$$

en appliquant l'identité $\Delta\Psi_1\Psi_2 = \Psi_2\Delta\Psi_1 + 2\overrightarrow{\nabla}\Psi_1.\overrightarrow{\nabla}\Psi_2 + \Psi_1\Delta\Psi_2$ on obtient

$$\begin{aligned} &\Leftrightarrow \Psi_2\left[-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{Z}{r_1} - \tfrac{Z}{r_2}\right]\Psi_1 + \Psi_1\left[-\tfrac{1}{2}\Delta + \tfrac{1}{r_{12}}\right]\Psi_2 \\ &\quad + \overrightarrow{\nabla}\Psi_1.\overrightarrow{\nabla}\Psi_2 = E\Psi_1\Psi_2 \end{aligned} \tag{C.7}$$

et considérant les équations (C.4) et (C.5)

$$\begin{aligned} &\Psi_2\left(E_1\Psi_1\right) + \Psi_1\left(E_2\Psi_2\right) + \overrightarrow{\nabla}\Psi_1.\overrightarrow{\nabla}\Psi_2 \\ &= \left(E_1 + E_2\right)\Psi_1\Psi_2 + \overrightarrow{\nabla}\Psi_1.\overrightarrow{\nabla}\Psi_2 = E\Psi_1\Psi_2 \end{aligned} \tag{C.8}$$

et finalement

$$\begin{aligned} \left[-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{Z}{r_1} - \tfrac{Z}{r_2} + \tfrac{1}{r_{12}}\right]\Psi &= \left(E_1 + E_2\right)\Psi_1\Psi_2 - \overrightarrow{\nabla}\Psi_1.\overrightarrow{\nabla}\Psi_2 \\ &= E\Psi \end{aligned} \tag{C.9}$$

L'énergie totale du système est donnée par

$$E = E_1 + E_2 - \lambda \tag{C.10}$$

avec

$$\lambda = \overrightarrow{\nabla}\Psi_1.\overrightarrow{\nabla}\Psi_2 \tag{C.11}$$

Annexe D

Eléments de matrice H_{mn} : application à un système à deux électrons

L'hamiltonien du système est donné par :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_6^2 + V(1,2) \tag{D.1}$$

où le potentiel d'interaction est décrit comme :

$$V(1,2) = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = V'(1,2) + \frac{1}{r_{12}} \tag{D.2}$$

où la charge Z est ramenée à l'unité atomique (pour cette démonstration). La solution s'écrit comme un produit de deux fonctions

$$\Psi = \left(\sum_i C_i \Phi_i\right) J \tag{D.3}$$

tel que

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_6^2 + V'(1,2)\right)\Phi_i = E_i \Phi_i \tag{D.4}$$

Calculons les éléments

$$H_{ij} = \langle \Phi_i J| -\frac{1}{2}\nabla_6^2 + V(1,2)\,|\Phi_j J\rangle \tag{D.5}$$

à l'aide de l'égalité

$$\nabla_6^2(\Phi_j J) = \Phi_j \nabla_6^2 J + J\nabla_6^2 \Phi_j + 2\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j.\overrightarrow{\nabla_6}J \tag{D.6}$$

Nous trouvons

$$H_{ij} = \left\langle \begin{array}{c} -J^2\Phi_i\frac{1}{2}\nabla_6^2\Phi_j - \Phi_i\Phi_j J\frac{1}{2}\nabla_6^2 J - \Phi_i J\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j.\overrightarrow{\nabla_6}J \\ +\Phi_i JV(1,2)\,\Phi_j J \end{array} \right\rangle \tag{D.7}$$

Posons alors

$$I = \left\langle \Phi_i J\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j.\overrightarrow{\nabla_6}J \right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle \Phi_i\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j.\overrightarrow{\nabla_6}J^2 \right\rangle \tag{D.8}$$

et en écrivant

$$\Phi_i\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j = \frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla_6}(\Phi_i\Phi_j) + \frac{1}{2}\Phi_i\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j - \frac{1}{2}\Phi_j\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_i$$

nous pouvons résoudre I tel que

$$I = \frac{1}{4}\int \left[\overrightarrow{\nabla_6}(\Phi_i\Phi_j) + \overrightarrow{f}\right].\overrightarrow{\nabla_6}J^2 d\tau \tag{D.9}$$

avec

$$\overrightarrow{f} = \Phi_i\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_j - \Phi_j\overrightarrow{\nabla_6}\Phi_i \tag{D.10}$$

$$I = I_1 + I_2 \qquad \Rightarrow \qquad \left\{ \begin{array}{l} I_1 = \frac{1}{4}\int\limits_V \overrightarrow{\nabla_6}(\Phi_i\Phi_j).\overrightarrow{\nabla_6}J^2 d\tau \\ I_2 = \frac{1}{4}\int\limits_V \overrightarrow{f}.\overrightarrow{\nabla_6}J^2 d\tau \end{array} \right. \tag{D.11}$$

L'application du théorème de Green-Ostrogradsky donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1 = \frac{1}{4}\int\limits_{\partial V} \Phi_i\Phi_j.\overrightarrow{\nabla_6}J^2.\overrightarrow{dS} - \frac{1}{4}\int\limits_V \Phi_i\Phi_j\nabla_6^2 J^2 d\tau \\ I_2 = \frac{1}{4}\int\limits_{\partial V} J^2\overrightarrow{f}.\overrightarrow{dS} - \frac{1}{4}\int\limits_V J^2\overrightarrow{\nabla_6}.\overrightarrow{f}\ d\tau \end{array} \right. \tag{D.12}$$

L'intégrale sur la surface fermée s'annule à l'infini, pour les états liés. Reste alors :

$$I = -\frac{1}{4}\int \left[\Phi_i\Phi_j\nabla_6^2 J^2 + J^2\overrightarrow{\nabla_6}.\overrightarrow{f}\right] d\tau \tag{D.13}$$

En insérant I dans l'équation (D.7), avec l'expression complète de f (D.10) et en utilisant la relation $\nabla_6^2 J^2 = 2\overrightarrow{\nabla_6}J.\overrightarrow{\nabla_6}J + 2J\nabla_6^2 J$, nous trouvons assez aisément

$$H_{ij} = \left\langle -J^2\Phi_i\frac{1}{2}\nabla_6^2\Phi_j - \Phi_i\Phi_j J\frac{1}{2}\nabla_6^2 J - I + \Phi_i JV(1,2)\,\Phi_j J \right\rangle$$

$$H_{ij} = \left\langle \begin{array}{c} \Phi_i\Phi_j\frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla_6}J.\overrightarrow{\nabla_6}J - \frac{1}{4}J^2\left[\Phi_i\nabla_6^2\Phi_j + \Phi_j\nabla_6^2\Phi_i\right] \\ +V(1,2)\,\Phi_i\Phi_j J^2 \end{array} \right\rangle \tag{D.14}$$

Choisissons les solutions Φ_i et Φ_j telles que :

$$\left\{\begin{array}{l} J^2\Phi_i\left[-\frac{1}{4}\nabla_6^2\Phi_j+\frac{1}{2}V'\left(1,2\right)\Phi_j\right]=J^2\Phi_i\frac{1}{2}E_j\Phi_j \\ J^2\Phi_j\left[-\frac{1}{4}\nabla_6^2\Phi_i+\frac{1}{2}V'\left(1,2\right)\Phi_i\right]=J^2\Phi_j\frac{1}{2}E_i\Phi_i \end{array}\right. \tag{D.15}$$

et l'expression devient

$$H_{ij}=\left\langle\Phi_i\Phi_j\frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla}_6J.\overrightarrow{\nabla}_6J+\frac{1}{r_{12}}\Phi_i\Phi_jJ^2+J^2\Phi_i\Phi_j\frac{E_i}{2}+J^2\Phi_i\Phi_j\frac{E_j}{2}\right\rangle \tag{D.16}$$

En posant

$$S_{ij}=\left\langle\Phi_i\Phi_jJ^2\right\rangle \tag{D.17}$$

nous obtenons

$$H_{ij}=\int\left[\Phi_i\Phi_j\frac{1}{2}\overrightarrow{\nabla}_6J.\overrightarrow{\nabla}_6J+\frac{\Phi_i\Phi_jJ^2}{r_{12}}\right]d\tau+\frac{1}{2}S_{ij}\left[E_i+E_j\right] \tag{D.18}$$

Ceci permet par application, d'écrire les éléments non-diagonaux et diagonaux comme

$$\left\{\begin{array}{l} H_{ij}=\frac{E_i+E_j}{2}+\frac{\langle\Phi_i|\frac{\overrightarrow{\nabla}_6J.\overrightarrow{\nabla}_6J}{2}+\frac{J^2}{r_{12}}|\Phi_j\rangle}{\langle J\Phi_i|J\Phi_j\rangle} \\ \\ H_{ii}=E_i+\frac{\langle\Phi_i|\frac{\overrightarrow{\nabla}_6\ J.\overrightarrow{\nabla}_6\ J}{2}+\frac{J^2}{r_{12}}|\Phi_i\rangle}{\langle J\Phi_i|J\Phi_i\rangle} \end{array}\right\} \tag{D.19}$$

Annexe E

Relations entre les moments

Ces relations s'obtiennent en considérant successivement les différents arrangements possibles dont il est question dans le chapitre 4.

arrangement 1+(2+3) : $(\vec{r_2}, \vec{R_1}) \rightarrow (\vec{k_2}, \vec{K_1})$.
En utilisant les différentes relations entre les vecteurs de la figure, on prend

$$\overrightarrow{R_1} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{R} = \overrightarrow{\rho_1} - \frac{m_2\overrightarrow{\rho_2} + m_3\overrightarrow{\rho_3}}{m_2 + m_3} \tag{E.1}$$

on dérive

$$\frac{d\overrightarrow{R_1}}{dt} = \frac{d\overrightarrow{\rho_1}}{dt} - \frac{m_2\frac{d\overrightarrow{\rho_2}}{dt} + m_3\frac{d\overrightarrow{\rho_3}}{dt}}{m_2 + m_3} = \frac{d\overrightarrow{\rho_1}}{dt} - \frac{m_2\overrightarrow{P_2} + m_3\overrightarrow{P_2}}{m_2 + m_3} \tag{E.2}$$

or, $\overrightarrow{P_2} + \overrightarrow{P_3} = \overrightarrow{0}$ dans le système de centre de masses de deux particules. On a alors

$$\frac{d\overrightarrow{R_1}}{dt} = \frac{d\overrightarrow{\rho_1}}{dt} \rightarrow m_1\frac{d\overrightarrow{R_1}}{dt} = m_1\frac{d\overrightarrow{\rho_1}}{dt} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{K_1} = \overrightarrow{P_1} \tag{E.3}$$

Par ailleurs, le moment de $\overrightarrow{r_2}$ est donné par

$$\overrightarrow{k_2} = m_{23}\frac{d\overrightarrow{r_2}}{dt} \tag{E.4}$$

et

$$\overrightarrow{r_2} = \overrightarrow{\rho_2} - \overrightarrow{\rho_3} \tag{E.5}$$

En dérivant :

$$\frac{d\overrightarrow{r_2}}{dt} = \frac{d\overrightarrow{\rho_2}}{dt} - \frac{d\overrightarrow{\rho_3}}{dt} \rightarrow \frac{\overrightarrow{k_2}}{m_{23}} = \frac{\overrightarrow{P_2}}{m_2} - \frac{\overrightarrow{P_3}}{m_3} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{k_2} = \frac{m_3\overrightarrow{P_2} - m_2\overrightarrow{P_3}}{m_2 + m_3} \tag{E.6}$$

arrangement 2+(1+3) : $(\vec{r_1}, \vec{R_2}) \rightarrow (\vec{k_1}, \vec{K_2})$.
De la même façon

$$\overrightarrow{R_2} = \overrightarrow{\rho_2} - \overrightarrow{R'} = \overrightarrow{\rho_2} - \frac{m_1\overrightarrow{\rho_1} + m_3\overrightarrow{\rho_3}}{m_1 + m_3} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{K_2} = \overrightarrow{P_2} \tag{E.7}$$

or

$$\overrightarrow{k_1} = m_{13}\frac{d\overrightarrow{r_1}}{dt} \tag{E.8}$$

et

$$\overrightarrow{r_1} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{\rho_3} \tag{E.9}$$

d'où

$$\frac{d\overrightarrow{r_1}}{dt} = \frac{d\overrightarrow{\rho_1}}{dt} - \frac{d\overrightarrow{\rho_3}}{dt} \rightarrow \frac{\overrightarrow{k_1}}{m_{13}} = \frac{\overrightarrow{P_1}}{m_1} - \frac{\overrightarrow{P_3}}{m_3} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{k_1} = \frac{m_3\overrightarrow{P_1} - m_1\overrightarrow{P_3}}{m_1 + m_3} \tag{E.10}$$

Dans le système de centre de masses totales, la quantité de mouvement est nulle, c'est à dire que $\overrightarrow{P_1} + \overrightarrow{P_2} + \overrightarrow{P_3} = \overrightarrow{0}$. En introduisant $\overrightarrow{P_1} = -\overrightarrow{P_2} - \overrightarrow{P_3}$ dans les expressions précédentes, on a

$$\overrightarrow{k_1} = -\overrightarrow{P_3} - \frac{m_3\overrightarrow{P_2}}{m_1 + m_3} \tag{E.11}$$

et

$$\overrightarrow{K_1} = -\overrightarrow{P_2} - \overrightarrow{P_3} \tag{E.12}$$

Ces relations peuvent être représentées sous forme matricielle telle que

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{k_2} \\ \overrightarrow{K_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_3}{m_2+m_3} & -\frac{m_2}{m_2+m_3} \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} = (A) \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} \tag{E.13}$$

et

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{K_2} \\ \overrightarrow{k_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{m_3}{m_1+m_3} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} = (B) \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} \tag{E.14}$$

Les relations entre les moments sont établies à travers la démarche suivante

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{K_2} \\ \overrightarrow{k_1} \end{pmatrix} = (B) \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} = (B)\,(A)^{-1} \begin{pmatrix} \overrightarrow{k_2} \\ \overrightarrow{K_1} \end{pmatrix} \tag{E.15}$$

Le produit de la matrice B avec la matrice inverse de A est

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{K_2} \\ \overrightarrow{k_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{m_2}{m_2+m_3} \\ \frac{m_1}{m_1+m_3} & 1 - \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_3)(m_2+m_3)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{k_2} \\ \overrightarrow{K_1} \end{pmatrix} \tag{E.16}$$

d'où

$$\begin{cases} \overrightarrow{K_2} = \overrightarrow{k_2} - \frac{m_2}{m_2+m_3}\overrightarrow{K_1} \\ \overrightarrow{k_1} = \frac{m_1}{m_1+m_3}\overrightarrow{k_2} + \left(1 - \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_3)(m_2+m_3)}\right)\overrightarrow{K_1} \end{cases} \tag{E.17}$$

arrangement 3+(1+2) : $(\vec{r_{12}}, \vec{R_3}) \rightarrow (\vec{k_{12}}, \vec{K_3})$.
De même

$$\overrightarrow{R_3} = \overrightarrow{\rho_3} - \overrightarrow{R''} = \overrightarrow{\rho_3} - \frac{m_1\overrightarrow{\rho_1} + m_2\overrightarrow{\rho_2}}{m_1 + m_2} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{K_3} = \overrightarrow{P_3} \tag{E.18}$$

or

$$\overrightarrow{k_{12}} = m_{12}\frac{d\overrightarrow{r_{12}}}{dt} \tag{E.19}$$

et

$$\overrightarrow{r_{12}} = \overrightarrow{\rho_1} - \overrightarrow{\rho_2} \tag{E.20}$$

d'où

$$\frac{d\overrightarrow{r_{12}}}{dt} = \frac{d\overrightarrow{\rho_1}}{dt} - \frac{d\overrightarrow{\rho_2}}{dt} \rightarrow \frac{\overrightarrow{k_{12}}}{m_{12}} = \frac{\overrightarrow{P_1}}{m_1} - \frac{\overrightarrow{P_2}}{m_2} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{k_{12}} = \frac{m_2\overrightarrow{P_1} - m_1\overrightarrow{P_2}}{m_1 + m_2} \tag{E.21}$$

En substituant à nouveau $\overrightarrow{P_1}$ dans les expressions, on a

$$\overrightarrow{k_{12}} = \frac{m_2\left(-\overrightarrow{P_2} - \overrightarrow{P_3}\right) - m_1\overrightarrow{P_2}}{m_1 + m_2} \quad \Rightarrow \quad \overrightarrow{k_{12}} = -\overrightarrow{P_2} - \frac{m_2\overrightarrow{P_3}}{m_1 + m_2} \tag{E.22}$$

Sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{k_{12}} \\ \overrightarrow{K_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -\frac{m_2}{m_1+m_2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} = (C) \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} \tag{E.23}$$

et avec la relation (E.15), on calcule

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{k_{12}} \\ \overrightarrow{K_3} \end{pmatrix} = (C) \begin{pmatrix} \overrightarrow{P_2} \\ \overrightarrow{P_3} \end{pmatrix} = (C)\,(B)^{-1} \begin{pmatrix} \overrightarrow{K_2} \\ \overrightarrow{k_1} \end{pmatrix} \tag{E.24}$$

Le produit de matrices donne

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{k_{12}} \\ \overrightarrow{K_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 + \frac{m_2 m_3}{(m_1+m_2)(m_1+m_3)} & \frac{m_2}{m_1+m_2} \\ -\frac{m_3}{m_1+m_3} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{K_2} \\ \overrightarrow{k_1} \end{pmatrix} \tag{E.25}$$

d'où

$$\begin{cases} \overrightarrow{k_{12}} = \left(-1 + \frac{m_2 m_3}{(m_1+m_2)(m_1+m_3)}\right)\overrightarrow{K_2} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\overrightarrow{k_1} \\ \overrightarrow{K_3} = -\frac{m_3}{m_1+m_3}\overrightarrow{K_2} - \overrightarrow{k_1} \end{cases} \tag{E.26}$$

Annexe F

Détermination de l'intégrale Q dans la normalisation de la fonction $3C$

$$\begin{aligned} Q = \int d\overrightarrow{r} \times e^{-i\,\overrightarrow{q}\,.\,\overrightarrow{r}} \times {}_1F_1\left(i\eta, 1, -i\left(\overrightarrow{k}\,.\overrightarrow{r} + kr\right)\right) \\ \times {}_1F_1\left(-i\eta', 1, i\left(\overrightarrow{k'}.\overrightarrow{r} + k'r\right)\right) \end{aligned}$$

On a

$$\begin{aligned} Q &= -\left.\frac{\partial}{\partial\lambda}\right|_{\lambda\to 0}\left[\begin{array}{c} \int d\overrightarrow{r} \times \frac{e^{-\left(i\,\overrightarrow{q}\,.\,\overrightarrow{r}+\lambda r\right)}}{r} \times {}_1F_1\left(i\eta, 1, -i\left(\overrightarrow{k}\,.\overrightarrow{r} + kr\right)\right) \\ {}_1F_1\left(-i\eta', 1, i\left(\overrightarrow{k'}.\overrightarrow{r} + k'r\right)\right) \end{array}\right] \\ &= -\left.\frac{\partial R}{\partial\lambda}\right|_{\lambda\to 0} \end{aligned} \tag{F.1}$$

Dans l'intégrale R on reconnait l'intégrale de Nordsieck [83] dont le résultat bien connu est donné par

$$\begin{aligned} I &= \int d\overrightarrow{r} \times e^{-\lambda r}\frac{e^{i\,\overrightarrow{q}\,.\,\overrightarrow{r}}}{r} \times {}_1F_1\left(-ia_1, 1, ip_1 r - i\overrightarrow{p_1}.\overrightarrow{r}\right) \\ &\quad \times {}_1F_1\left(ia_2, 1, ip_2 r - i\overrightarrow{p_2}.\overrightarrow{r}\right) \\ &= \frac{2\pi}{\alpha}\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^{ia_1}\left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right)^{ia_2} {}_2F_1\left(-ia_1, ia_1, 1, \frac{\beta\gamma-\alpha\delta}{\gamma(\alpha+\beta)}\right) \end{aligned} \tag{F.2}$$

avec

$$\begin{aligned} &\alpha = \frac{\lambda^2+q^2}{2} \quad ; \quad \beta = \overrightarrow{p_2}.\overrightarrow{q} - i\lambda p_2 \\ &\gamma = \overrightarrow{p_1}.\overrightarrow{q} - i\lambda p_1 + \alpha \quad ; \quad \delta = \overrightarrow{p_1}.\overrightarrow{p_2} - p_1 p_2 + \beta \end{aligned} \tag{F.3}$$

En adaptant ce résultat à l'intégrale R, nous avons

$$\begin{aligned} R &= \int d\overrightarrow{r} \times e^{-\lambda r}\frac{e^{-i\,\overrightarrow{q}\,.\,\overrightarrow{r}}}{r} \times {}_1F_1\left(i\eta, 1, -i\left(\overrightarrow{k}\,.\overrightarrow{r} + kr\right)\right) \\ &\quad \times {}_1F_1\left(-i\eta', 1, i\left(\overrightarrow{k'}.\overrightarrow{r} + k'r\right)\right) \\ &= \frac{2\pi}{\alpha}\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^{-i\eta}\left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right)^{-i\eta'} {}_2F_1\left(i\eta, -i\eta', 1, \frac{\beta\gamma-\alpha\delta}{\gamma(\alpha+\beta)}\right) \end{aligned} \tag{F.4}$$

avec

$$\begin{array}{l} \alpha = \frac{\lambda^2+q^2}{2} \quad ; \quad \beta = -\overrightarrow{k'}.\overrightarrow{q} - i\lambda k' \\ \gamma = -\overrightarrow{k}.\overrightarrow{q} + i\lambda k + \alpha \quad ; \quad \delta = \overrightarrow{k}.\overrightarrow{k'} + kk' + \beta \end{array} \tag{F.5}$$

En notant $\upsilon' = \frac{\partial \upsilon}{\partial \lambda}$ les dérivés par rapport à λ et $\frac{f}{g} = \frac{\beta\gamma-\alpha\delta}{\gamma(\alpha+\beta)}$, nous pouvons écrire

$$\begin{array}{l} (2\pi)^{-1}\frac{\partial}{\partial\lambda}R \\ = \left(-\frac{\alpha'}{\alpha^2}\right)\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{i\eta}\left(\frac{\alpha+\beta}{\alpha}\right)^{i\eta'} {}_2F_1\left(i\eta, -i\eta', 1, \frac{f}{g}\right) \\ +\frac{1}{\alpha}i\eta\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{i\eta-1}\left[\frac{\alpha'\gamma-\alpha\gamma'}{\gamma^2}\right]\left(\frac{\alpha+\beta}{\alpha}\right)^{i\eta'} {}_2F_1\left(i\eta, -i\eta', 1, \frac{f}{g}\right) \\ +\frac{1}{\alpha}\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{i\eta} i\eta'\left(\frac{\alpha+\beta}{\alpha}\right)^{i\eta'-1}\left[\frac{\alpha(\alpha'+\beta')-\alpha'(\alpha+\beta)}{\alpha^2}\right] {}_2F_1\left(i\eta, -i\eta', 1, \frac{f}{g}\right) \\ +\frac{1}{\alpha}\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{i\eta}\left(\frac{\alpha+\beta}{\alpha}\right)^{i\eta'}\eta\eta' {}_2F_1\left(i\eta+1, -i\eta'+1, 2, \frac{f}{g}\right)\left[\frac{f'g-fg'}{g^2}\right] \end{array} \tag{F.6}$$

En factorisant par les termes

$$J_0 = \left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{i\eta}\left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right)^{-i\eta'} {}_2F_1\left(i\eta, -i\eta', 1, \frac{\beta\gamma-\alpha\delta}{\gamma(\alpha+\beta)}\right) \tag{F.7}$$

et

$$J_1 = \left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^{i\eta+1}\left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right)^{-i\eta'+1} {}_2F_1\left(i\eta+1, -i\eta'+1, 2, \frac{f}{g}\right) \tag{F.8}$$

nous arrivons à

$$\begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial\lambda}R = 2\pi\left[-\frac{\alpha'}{\alpha^2}(1+i\eta-i\eta') - i\eta\frac{\gamma'}{\alpha\gamma} + i\eta'\frac{(\alpha'+\beta')}{\alpha(\alpha+\beta)}\right]J_0 \\ \qquad +\eta\eta'\left(f' - \frac{fg'}{g}\right)\frac{1}{\alpha^3}J_1 \end{array} \tag{F.9}$$

La factorisation de $2\pi\frac{\alpha'}{\alpha^2}$ mène à l'expression

$$-\frac{\partial R}{\partial\lambda} = 2\pi\frac{\alpha'}{\alpha^2}K(\lambda) \tag{F.10}$$

avec

$$\begin{array}{l} K(\lambda) = \left[(1+i\eta-i\eta') + i\eta\frac{\alpha\gamma'}{\alpha'\gamma} - i\eta'\frac{\alpha(\alpha'+\beta')}{\alpha'(\alpha+\beta)}\right]J_0 \\ \qquad -\eta\eta'\left(f' - \frac{fg'}{g}\right)\frac{1}{\alpha\alpha'}J_1 \end{array} \tag{F.11}$$

Or, d'après l'identité

$$\frac{-\partial}{\partial\lambda}\left(\frac{1}{\lambda^2+q^2}\right) = \frac{2\lambda}{(\lambda^2+q^2)^2} = 2\pi^2\delta(\overrightarrow{q})\Big|_{\lambda\to 0} \tag{F.12}$$

on a

$$\frac{\alpha'}{\alpha^2} = \frac{4\lambda}{(\lambda^2+q^2)^2} = 4\pi^2\delta(\overrightarrow{q})\Big|_{\lambda\to 0} \tag{F.13}$$

ce qui permet d'écrire

$$-\frac{\partial R}{\partial \lambda} = 2\pi 4\pi^2 \delta\left(\overrightarrow{q}\right) K\left(\lambda\right)\Big|_{\lambda\to 0} \tag{F.14}$$

et enfin

$$Q = -\left.\frac{\partial R}{\partial \lambda}\right|_{\lambda\to 0} = \left(2\pi\right)^3 \delta\left(\overrightarrow{q}\right) K\left(0\right) \tag{F.15}$$

Bibliographie

[1] M H Mittleman, Phys. Rev. Lett. **16**, 498 (1966)

[2] F W Byron and C J Joachain, Phys. Rev. **164**, 1 (1967)

[3] I J Kang, W C Henneberger and W D Foland *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **1**, 524 (1968)

[4] T A Carlson, Phys. Rev. **156**, 142 (1967)

[5] B L Schram and al, Proceedings of the Fourth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Quebec 1965, edited by L Kelvin and W Fite (Science Bookcrafters, Hastings-on-Hudson, New York 1965, page 434)

[6] F Fiquet-Fayard, F Muller and J P Ziesel, Proceedings of the Fourth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Quebec 1965, edited by L Kelvin and W Fite (Science Bookcrafters, Hastings-on-Hudson, New York 1965, page 413)

[7] R J Tweed, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **6**, 398 (1973)

[8] M Ya Amusia, E G Drukaref, V G Gorshkov and M P Kazachkov, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **8**, 1248 (1975)

[9] V G Neudatchin, Yu F Smirnov, A V Pavlitchenkov and V G Levin, Phys. Lett. A. **64**, 31 (1977)

[10] Yu F Smirnov, A V Pavlitchenkov, V G Levin and V G Neudatchin, J. Phys. B. : At. Mol. Phys. **11**, 3587-3601 (1978)

[11] A Lahmam-Bennani, C Dupré and A Duguet, Phys. Rev.Lett. **63**, 1582 (1989)

[12] C Dal Cappello and H Le Rouzo, Phys. Rev. A **43**, 1395 (1991)

[13] B Joulakian and C Dal Cappello, Phys. Rev. A **47**, 3788 (1993)

[14] C R Garibotti and J E Miraglia, Phys. Rev. A **21**, 572 (1980)

[15] M Brauner, J S Briggs and H Klar *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **22**, 2265-2287 (1989)

[16] Yu V Popov, C Dal Cappello, B Joulakian and N M Kuzmina *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **27**, 1599 (1994)

[17] J Berakdar and H Klar, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **26**, 4219-4235 (1993)

[18] P Lamy, C Dal Cappello, B Joulakian and C Lesech, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **27**, 3559-3572 (1994)

[19] S Gupta and M K Srivastava, Phys. Rev. A **52**, 2083 (1995)

[20] M K Srivastava, S Gupta and C Dal Cappello, Phys. Rev. A **53**, 4104 (1996)

[21] A Duguet, C Dupré and A Lahmam-Bennani, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **24**, 675-682 (1991)

[22] C C Jia, A Lahmam-Bennani, A Duguet, L Avaldi, M Lecas and C Dal Cappello, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **35**, 1103-1113 (2002)

[23] C Schröter, B El Marjii, A Lahmam-Bennani, A Duguet, M Lecas and L Spielberger, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **31**, 131-143 (1998)

[24] A Lahmam-Bennani, A Duguet, A M Grisogono and M Lecas, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **25**, 2873-2884 (1992)

[25] A Lahmam-Bennani, H Ehrhardt, C Dupré and A Duguet, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **24**, 3645-3653 (1991)

[26] B El Marjii, A Duguet, A Lahmam-Bennani, M Lecas and H F Wellenstein, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **28**, L733-L737 (1995)

[27] A Lahmam-Bennani, A Duguet and S Roussin, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **35**, L59-L63 (2002)

[28] R El Mkhanter, C Dal Cappello, A Lahmam-Bennani and Yu V Popov, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **29**, 1101-1107 (1996)

[29] J Berakdar, Phys. Rev. A **53**, 2281 (1996)

[30] K A Kouzakov and Yu V Popov, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **35**, L537-L542 (2002)

[31] I Taouil, A Lahmam-Bennani, A Duguet and L Avaldi, Phys. Rev. Lett. **81**, 4600 (1998)

[32] B El Marjii, C Schröter, A Duguet, A Lahmam-Bennani and M Lecas, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **30**, 3677-3696 (1997)

[33] A Lahmam-Bennani, A Duguet, M N Gaboriaud, I Taouil, M Lecas, A Kheifets, J Berakdar and C Dal Cappello *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **34**, 3073-3087 (2001)

[34] A Dorn, A Kheifets, C D Schröter, B Najjari, C Höhr, R Moshammer and J Ullrich, Phys. Rev. A **65**, 032709 (2002)

[35] P Bolognesi, C C Jia, L Avaldi, A Lahmam-Bennani, K A Kouzakov and Yu V Popov, Phys. Rev. A **67**, 034701 (2003)

[36] M J Ford, J B Doring, M A Coplan, J W Cooper and J H Moore, Phys. Rev. A **51**, 418 (1995)

[37] M J Ford, J H Moore, M A Coplan, J W Cooper and J B Doring, Phys. Rev. Lett. **77**, 2650 (1996)

[38] S Hasegawa, E Recami, F Yoshida, L Matsuoka, F Koike, S Fritzsche, S Obara, Y Azuma and T Nagata, Phys. Rev. Lett. **97**, 023001 (2006)

[39] A Mansouri, C Dal Cappello, S Houamer, I Charpentier and A Lahmam-Bennani, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **36**, 1203-1214 (2004)

[40] N Watanabe, Y Khajuria, M Takahashi, Y Udagawa, P S Vinitsky, Yu V Popov, O Chuluunbaatar and K A Kouzakov Phys. Rev. A, **72**, 032705 (2005)

[41] R W Boeyen, N Watanabe, J W Cooper, J B Doring, J H Moore and M A Coplan, Phys. Rev. A **73**, 032703 (2006)

[42] A Kheifets, I Bray, A Lahmam-Bennani, A Duguet and I Taouli ,*J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **32**, 5047 (1999)

[43] A Kheifets, I Bray, J Berakdar and C Dal Cappello,*J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **35**, L15-L21 (2001)

[44] A S Kheifets and I Bray, Phys. Rev. A **69**, 050701(R) (2004)

[45] V Serov, V Derbov, B Joulakian and S Vinitsky, Phys. Rev. A **75**, 012715 (2007)

[46] O Chuluunbaatar, B Joulakian, I V Puzynin, Kh Tsookhuu and S I Vinitsky, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **41**, 015204 (2008)

[47] A Lahmam-Bennani, I Taouil, A Duguet, M Lecas, L Avaldi and J Berakdar, Phys. Rev. A **59**, 3548 (1999)

[48] P Defrance, T M Kereselidze, Z S Machavariani and J V Mebonia, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **32**, 2227-2244 (1999)

[49] B Nath and C Sinha, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **24**, 5525-5541 (2000)

[50] L K Jha, *Phys. Scr.* **66**, 228-233 (2002)

[51] A Lahmam-Bennani, C C Jia, A Duguet and L Avaldi, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **35**, L215-L221 (2002)

[52] S Keller, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **36**, 755-767 (2003)

[53] C C Jia, A Lahmam-Bennani, C Dal Cappello, A Duguet and L Avaldi, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **36**, L17-L24 (2003)

[54] S Elazzouzi, C Dal Cappello, A Lahmam-Bennani and F Catoire, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **38**, 1391-1410 (2005)

[55] V P Shevelko, H Tawara, I Yu Tolstikhina, F Scheuermann, B Fabian, A Müller and E Salzborn, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **39**, 1499-1516 (2006)

[56] A Naja, E M Staicu-Casagrande, X G Ren, F Catoire, A Lahmam-Bennani, C Dal Cappello and C T Whelan, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **40**, 2871-2884 (2007)

[57] M Dürr, A Dorn, J Ullrich, S P Cao, A Czasch, A S Kheifets, J R Götz and J S Briggs, Phys. Rev. Lett. **98**, 193201 (2007)

[58] A S Kheifets and I Bray, Phys. Rev. A **65**, 012710 (2001)

[59] R P Madden and K Codling, Phys. Rev. Lett. **10**, 516 (1963)

[60] J Macek, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **1**, 831 (1968)

[61] U Fano, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 97 (1983)

[62] C Wulfman, Chem. Phys. Lett. **23**, 370 (1973)

[63] J M Feagin and J S Briggs, Phys. Rev. Lett. **57**, 984 (1986)

[64] J M Feagin and J S Briggs, Phys. Rev. A. **37**, 4599 (1988)

[65] C Froese-Fischer and M Indrees, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **23**, 679 (1990)

[66] M Chrysos, Y Komninos, Th Mercouris and C A Nicolaides, Phys. Rev. A **42**, 2634 (1990)

[67] M Chrysos, G Aspromallis, Y Komninos and C A Nicolaides, Phys. Rev. A **46**, 5789 (1992)

[68] K Richter and D Wintgen, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **24**, L565 (1991)

[69] A Bürgers, D Wintgen and J-M Rost, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **28**, 3163 (1995)

[70] M L Goldberger and K M Watson *'Collision Theory'* John Wiley and Sons, New York (1967)

[71] G Tanner, K Richter and J-M Rost, Rev. Mod. Phys. **72**, 497 (2000)

[72] C C J Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951)

[73] C E Moore, *Atomic Energy Levels I*, Natl. Bur. Stand.(US) Circ. No. 35 (US Po, Washington DC, 1971), Vol I

[74] C Lesech and A Sarsa, Phys. Rev. A **63**, 022501 (2001)

[75] N Umezawa, A Sarsa, C Lesech and T Chikyow, Phys. Rev. A **73**, 012512 (2006)

[76] Ph Pluvinage *Ann. de Phys., 12ème Série* **t. 5**, 10 (1950)

[77] Ph Pluvinage *Le journal de Physique et Le Radium* **t. 12**, 789 (1951)

[78] S F Boys and N C Handy *Proc. R. Soc. London* **A 310**, 63 (1969)

[79] E Chpolski *Physique Atomique*, Tome 2, éditions Mir (Moscou, 1978)

[80] E Clementi and C Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)

[81] B Joulakian, C Dal Cappello and M J Brauner, *J. Phys.B : At. Mol. Phys.* **25**, 2863 (1992)

[82] B Najjari, *Thèse de doctorat* (Metz,1997)

[83] A Nordsieck, Phys. Rev. **93**, 785 (1954)

[84] M Becher, B Joulakian, C Lesech and M Chrysos, Phys. Rev. A **77**, 052710 (2008)

[85] M Becher, B Joulakian and C Lesech, Journal of Physics : Conference series (JPCS), IOP Publishing, sous presse (2008)

[86] B Najjari, N Lahmidi, A Dorn and B Joulakian, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **40**, 157 (2007)

[87] J Bonfert, H Graf and W Nakel *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **24**, 1423 (1991)