



**HAL**  
open science

# L'étude de l'ionisation dissociative des systèmes diatomiques par impact électronique

Abdellatif Motassim

► **To cite this version:**

Abdellatif Motassim. L'étude de l'ionisation dissociative des systèmes diatomiques par impact électronique. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT: 1999METZ014S . tel-01775809

**HAL Id: tel-01775809**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775809>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**UNIVERSITÉ DE METZ**

**INSTITUT DE PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE**

**THÈSE DE DOCTORAT**

PRÉSENTÉE PAR :

**Abdellatif MOTASSIM**

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DU :

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

**L'ÉTUDE DE L'IONISATION DISSOCIATIVE DES  
SYSTÈMES DIATOMIQUES PAR IMPACT  
ÉLECTRONIQUE**

Date de soutenance : 25 Juin 1999

**Devant la commission d'Examen :**

Mme M. FRECON, Directeur de Recherche CNRS Université de

LYON I

rapporteur

Mr. R. John ALLAN, Professeur à C.C.L.R.C. Daresbury

WARRINGTON (RU)

rapporteur

Mr. O. FOJON, Professeur Assistant à l'Université de

ROSARIO (ARGENTINE)

examineur

Mr. A. AYADI, Professeur à l'Université Chouaib Doukali

ELJADIDA (MAROC)

examineur

Mr. C. TAVARD, Professeur à l'Université de Metz

examineur

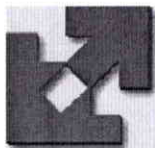
Mr. B. JOULAKIAN, Professeur à l'Université de Metz

directeur de Thèse

**EXCLU DU PRET**

6 151309

SIM3 99/14



**UNIVERSITÉ DE METZ**  
INSTITUT DE PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

**THÈSE DE DOCTORAT**

PRÉSENTÉE PAR :

**Abdellatif MOTASSIM**

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DU :

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

**L'ÉTUDE DE L'IONISATION DISSOCIATIVE DES  
SYSTÈMES DIATOMIQUES PAR IMPACT  
ÉLECTRONIQUE**

Date de soutenance : 25 Juin 1999

**Devant la commission d'Examen :**

Mme M. FRECON, Directeur de Recherche CNRS Université de

LYON I

rapporteur

Mr. R. John ALLAN, Professeur à C.C.L.R.C. Daresbury

WARRINGTON (RU)

rapporteur

Mr. O. FOJON, Professeur Assistant à l'Université de

ROSARIO (ARGENTINE)

examineur

Mr. A. AYADI, Professeur à l'Université Chouaib Doukali

ELJADIDA (MAROC)

examineur

Mr. C. TAVARD, Professeur à l'Université de Metz

examineur

Mr. B. JOULAKIAN, Professeur à l'Université de Metz

directeur de Thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19990315
Cote	SIM3 99/14
Loc	Magasin

# Table de Matière

<b><u>Chapitre 0</u></b>	<b><u>Introduction générale</u></b> .....	<b>1</b>
<b><u>Chapitre 1</u></b>	<b>Généralités sur la théorie élémentaire des collisions</b> .....	<b>7</b>
<b><u>I - Introduction</u></b> .....		<b>7</b>
<b><u>II - Evolution dans le temps et développement de Born</u></b> .....		<b>8</b>
<b>a - Etat initial</b> .....		<b>8</b>
<b>b - Phase d'interaction</b> .....		<b>9</b>
<b>c - Etat après l'interaction</b> .....		<b>11</b>
<b>d - Densité de probabilité et matrice de transition</b> .....		<b>12</b>
<b>e - Approximation de Born</b> .....		<b>13</b>
<b><u>III - Notion de section efficace</u></b> .....		<b>14</b>
<b>1 - Définition</b> .....		<b>14</b>
<b>2 - Section efficace d'ionisation</b> .....		<b>16</b>
<b>a - Section efficace totale</b> .....		<b>16</b>
<b>b - Section efficace d'une collision (e,2e)</b> .....		<b>17</b>
<b>c - Section efficace d'une collision (e,3e)</b> .....		<b>19</b>
<b><u>IV - Diffusion par deux centres et modèle de Messiah</u></b> .....		<b>21</b>
<b><u>V Conclusion</u></b> .....		<b>24</b>
<b><u>Chapitre 2</u></b> .....	<b>Les états liés d'un système diatomique</b> .....	<b>25</b>
<b><u>I - Introduction</u></b> .....		<b>25</b>
<b><u>II - Séparation des mouvements électroniques et nucléaires</u></b> .....		<b>25</b>
<b>1 - Mouvement de rotation</b> .....		<b>29</b>
<b>2 - Mouvement de vibration</b> .....		<b>30</b>

<b>3 - Comparaison qualitative des énergies des mouvements électroniques et nucléaires .....</b>	<b>31</b>
<b>4 - Densité de distribution d'état de vibration de quelques molécules diatomiques</b>	<b>32</b>
<b>5 - Courbes de potentiel et niveaux vibrationnels .....</b>	<b>33</b>
<b>III - Les états électroniques liés d'un système diatomique.....</b>	<b>34</b>
<b>1 - Etat lié d'un système diatomique monoélectronique.....</b>	<b>35</b>
a - Calcul de l'énergie.....	37
<b>2 - Les états électroniques liés d'un système diatomique biélectronique.....</b>	<b>38</b>
a - Calcul de la constante de normalisation de $\phi(1,2)$ .....	40
b - Calcul de l'énergie propre associée à $\phi(1,2)$ .....	41
1 - Calcul de l'énergie $E_{01}$ relative à un centre.....	41
2 - Calcul de l'énergie d'interaction entre électron $E_{12}$ .....	42
<b>IV Conclusion .....</b>	<b>43</b>
<b><u>Chapitre 3</u>      Le continuum électronique à deux centres coulombiens.....</b>	<b>45</b>
<b><u>I - Introduction</u> .....</b>	<b>45</b>
<b><u>II - Etats du continuum à deux centres (TCC).....</u></b>	<b>45</b>
1 - Situation du problème: Séparation du centre de masse.....	46
2 - Fonction du continuum à deux centres.....	50
<b><u>III - Généralisation du problème à trois corps quelconques.....</u></b>	<b>52</b>
<b><u>IV - Vérification de la relation</u> <math>\langle \Psi(\vec{k}, \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13})   \Psi(\vec{k}', \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}')</math> .....</b>	<b>58</b>
<b><u>V Conclusion.....</u></b>	<b>61</b>
<b><u>Chapitre 4</u>      Calcul de la section efficace des ionisations dissociatives simple de <math>H_2^+</math> et double de <math>H_2</math>: Application du modèle TCC .....</b>	<b>63</b>
<b><u>A - Etude de la collision (e,2e) pour la molécule <math>H_2^+</math> .....</u></b>	<b>63</b>
<b><u>I - Introduction</u> .....</b>	<b>63</b>
<b><u>II - Calcul de la section efficace septuplement différentielle.....</u></b>	<b>64</b>

<b>1 - Détermination de l'élément de matrice de transition <math>T_{fi}</math></b> .....	<b>65</b>
a - Fonction d'état électronique initial du système .....	65
b - Fonction d'état électronique final du système.....	66
c - Calcul de l'élément de matrice de transition électronique $T_{fi}^e$ .....	68
<b><u>III - Résultats et discussion</u></b> .....	<b>71</b>
a - Variation de la SED7 en terme d'angle de diffusion .....	71
b - Variation de la SED7 en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire .....	78
c - Variation de la SED7 en terme d'angle d'éjection.....	82
<b>B - Ionisation simple de la molécule <math>H_2</math> par impact électronique</b> .....	<b>85</b>
<b><u>I - Calcul de la section efficace différentielle</u></b> .....	<b>85</b>
1 - description de l'état initial .....	88
2 - description de l'état final.....	88
3 - Calcul de l'amplitude de transition.....	89
<b><u>II - Résultat et discussion</u></b> .....	<b>90</b>
<b><u>C - Etude de la collision <math>(e,3e)</math> de la molécule <math>H_2</math></u></b> .....	<b>93</b>
<b><u>I - Calcul de la section efficace d'ionisation double dissociative</u></b> .....	<b>95</b>
1 - Etat initial.....	97
2 - Etat final .....	97
3 - Calcul de l'amplitude de transition électronique.....	99
<b><u>II - Résultats et discussion</u></b> .....	<b>100</b>
a - Variation en terme de l'angle de diffusion .....	100
b - Variation en terme de l'angle d'éjection .....	102
<b><u>D - Conclusion</u></b> .....	<b>106</b>
<b><u>Conclusion générale et perspectives</u></b> .....	<b>107</b>
<b>Annexe I</b>	<b>Calcul de la probabilité de transition en terme de la matrice de transition .....</b>
	<b>109</b>

<b><u>Annexe II</u></b>	<b>Calcul des éléments de matrice correspondant à l'état fondamental de <math>H_2^+</math></b> .....	<b>113</b>
<b><u>I</u></b>	<b>Calcul de l'élément de matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique</b> .....	<b>113</b>
<b><u>II</u></b>	<b>Calcul de l'élément de matrice de l'opérateur d'énergie potentielle</b> .....	<b>114</b>
<b><u>Annexe III</u></b>	<b>Détermination de l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule <math>H_2</math></b> .....	<b>115</b>
<b><u>I</u></b>	<b>Les expressions des opérateurs en coordonnées elliptiques</b> .....	<b>115</b>
a	Le Hamiltonien électronique.....	116
b	Le Laplacien : .....	116
c	Terme en $\frac{1}{r_{12}}$ :.....	116
<b><u>II</u></b>	<b>Calcul du facteur de normalisation de la fonction <math>\phi_i(1,2)</math></b> .....	<b>116</b>
<b><u>III</u></b>	<b>L'énergie d'interaction électron-électron</b> .....	<b>117</b>
<b><u>Annexe IV</u></b>	<b>Détermination des intégrales <math>\mathcal{A}(m,\ell,n,\sigma)</math> et <math>\mathcal{B}(\ell,n,\sigma,\lambda)</math></b> .....	<b>121</b>
<b><u>I</u></b>	<b>Calcul de l'intégrale <math>\mathcal{A}(m,l,n,s)</math></b> .....	<b>121</b>
<b><u>II</u></b>	<b>Calcul de l'intégrale <math>\mathcal{B}(\ell,n,\sigma,\lambda)</math></b> .....	<b>122</b>
a	Calcul de $K(\ell,n,\sigma,\lambda)$ .....	124
b	Développement de $K(0,0,\sigma,\lambda)$ et $K(1,0,\sigma,\lambda)$ au voisinage de $\lambda=1$ .....	126
<b><u>Annexe V</u></b>	<b>Calcul de l'intégrale <math>\mathfrak{J}(\beta,\gamma)</math></b> .....	<b>129</b>
<b><u>Annexe VI</u></b>	<b>Calcul de l'intégrale <math>g(\bar{k},\alpha,\beta)</math></b> .....	<b>131</b>
<b><u>Références</u></b>	.....	<b>133</b>



## *Introduction Générale*

L'étude de la structure de la matière par impact électronique, qui a commencé dès le début du siècle, a connu un essor important durant ces dernières dizaines d'années grâce au développement des techniques de détection (détection multiple en coïncidence) et des moyens de calcul.

La collision entre un faisceau monoénergétique d'électrons incidents et un gaz de cibles moléculaires ou atomiques produit plusieurs effets. Ces effets sont classés dans deux grandes catégories:

- i) Collision élastique où l'électron incident est diffusé sans que l'état de la cible soit modifié.
- ii) Collision inélastique où l'électron incident transfère une partie de son énergie à la cible dont l'état subit une transition vers un état discret (processus d'excitation), ou vers un état du continuum (processus d'ionisation simple ou multiple); cette transition peut être suivie par une dissociation dans le cas des cibles moléculaires.

Le processus d'ionisation (simple  $(e,2e)$  ou double  $(e,3e)$ ) dissociative des systèmes diatomiques constitue l'objet principal du présent travail.

L'étude de ces processus d'ionisation a commencé avec les expériences de Langmuir et Jonnes (1928) et puis Rudberg (1930). Ces expériences ont été suivies par les travaux de Bethe qui a effectué les premiers calculs quantiques de la section efficace. Hughes et Mc Millan (1932) ont pu mesurer les distributions angulaires et énergétiques dans une diffusion simple d'un électron. Massey et Mohr (1933) ont établi une base de la description d'ionisation en utilisant l'approximation de Born. Plus tard, Peterkop (1960) puis Rudge et Seaton (1964; 1965) ont développé une théorie générale de l'ionisation permettant d'obtenir une représentation intégrale de l'amplitude de diffusion en tenant compte de la présence des trois corps dans l'état final. Tavard (1965) a établi une relation de correspondance directe entre la section

efficace différentielle de diffusion et l'énergie électronique de la cible permettant d'étudier les spécificités énergétiques de la liaison dans les molécules avec le modèle d'atomes indépendants. Cette relation a été confirmée plus tard par les expériences de Fink et al. (1977) et celles de Duguet (1981).

Le développement en parallèle des techniques expérimentales de détection en coïncidence des deux électrons émergents, utilisées par Ehrhardt et al. (1969) ainsi que par Amaldi et al. (1969), et des méthodes de calcul théorique ont permis de réaliser un progrès rapide dans le domaine de la compréhension des mécanismes de l'ionisation.

Les expériences pour la détermination de la section efficace de  $(e,2e)$  se font généralement suivant deux géométries:

i) Une géométrie asymétrique pour laquelle les deux électrons émergents ont des énergies différentes. Cette géométrie a été choisie par Ehrhardt et al. (1969; 1982) en utilisant des valeurs d'énergie d'incidence moyennes ( $<500$  eV) et par Lahmam-Bennani et al. (1983) pour des valeurs d'énergie d'incidence relativement hautes ( $\cong 8$  keV).

ii) Une géométrie symétrique, où les deux électrons sortants possèdent des valeurs d'énergie égales. Cette géométrie a été initialement proposée par Amaldi et al (1969).

A présent, l'ionisation des atomes par impact électronique est largement étudiée théoriquement et expérimentalement dans des différents domaines d'énergie. L'hydrogène, l'hélium, les terres rares et les gaz rares font l'objet d'investigation de plusieurs groupes qui ont effectué des calculs de la section efficace dans le cadre de l'approximation de Born du premier ordre. Citons par exemple Byron et Joachain (1967), Geltman et Hidalgo (1974), Tweed ( 1972, 1973, 1980), ainsi que d'autres auteurs comme Joulakian et al. (1992,1993), ou encore Hafid et al (1993).

Dans le domaine d'énergie d'incidence très proche de la valeur de l'énergie du premier seuil d'ionisation, la théorie des perturbations n'est plus valable. On fait alors appel à la théorie de Wannier (1953) qui prévoit l'existence de très fortes corrélations entre les électrons émergents. Cette théorie définit deux zones d'espace: une zone où

la différence  $\Delta E$  entre l'énergie d'incidence et celle d'ionisation de la cible est très faible devant les énergies de potentiel, et une zone de Coulomb où  $\Delta E$  est de l'ordre de ce potentiel. Dans cette dernière zone, la technique de spectroscopie électronique, qui permet de mesurer la section efficace différentielle des collisions (e,2e) en fonction de  $\Delta E$  et du moment des électrons, fournit des informations sur le mouvement et la corrélation des électrons émergents et les ions résultant de l'ionisation par impact électronique (Pichou et al. 1978 et Huetz et al. 1991). Cette section efficace différentielle est proportionnelle à  $\Delta E^m$  où  $m= 1.127$  lorsque la charge de la cible  $Z=1$  et  $m=1$  lorsque  $Z$  est très grand. Dans le cas des cibles atomiques complexes, cette étude utilise l'approximation du coeur gelé et considère uniquement les électrons de valence (Stefani et al 1978).

Du point de vue théorique, l'extension de l'ionisation par impact électronique aux systèmes diatomiques a rarement été considérée à cause de la difficulté à décrire les états du continuum à deux centres (Cherid et al. (1989) et Dal Cappello M. C. et al. (1989)).

Pour surmonter les difficultés de ce problème, plusieurs méthodes ont été proposées dont la plupart se basent sur un calcul numérique. Ainsi, Bates et al. (1953a; 1953b) ont utilisé la méthode des fractions continues pour résoudre le problème d'un électron dans le champ de deux centres coulombiens. Ils ont appliqué cette méthode à l'étude de la photoionisation de la molécule  $H_2^+$ . Crayford et al (1974) ont proposé une solution qui emploie la méthode de différence finie basée sur l'algorithme de Newton-Raphson. Mikio Shimizu (1961; 1963) a considéré également cette méthode pour la diffusion des particules par deux centres coulombiens. Un traitement numérique, pour le calcul des valeurs et des fonctions propres de l'équation de Schrödinger d'un électron dans le champ de deux noyaux fixes, a été proposé par Ponomarev et al. (1976). Cette méthode sera utilisée plus tard par Rankin et Thorson (1978) pour des systèmes à deux centres a et b de charges bien déterminées ( $Z_b=1$ , et  $1 \ll Z_a \ll 2$ ). Greenland et Greiner (1976) ont proposé une solution de cette équation, sous une forme purement mathématique, dans le plan complexe entier. Une relation entre la phase de la solution du problème à deux centres et celle du problème à un seul centre a été proposé par Abramov et al. (1979). Tergiman (1993) a proposé une approche

analytique basée sur la séparation du mouvement radial et angulaire de l'équation de Schrödinger, dont elle a calculé le changement de phase en 1996 pour le comparer avec celui calculé numériquement. **L'application de ces solutions aux problèmes de collisions suppose la construction des ondes partielles dont l'utilisation présente des difficultés pratiques insurmontables.**

Dans le présent travail, nous empruntons une voie différente qui consiste à rechercher une description analytique du problème à deux centres dans le continuum, basée sur une approximation proposée à l'origine par Pluvinage (1950; 1951) dans le traitement du problème à trois corps. Ce problème a été traité par Brauner et al. (1989) qui ont introduit pour la première fois l'idée de la corrélation électronique dans la fonction d'onde décrivant le double continuum (BBK) pour déterminer la section efficace triplement différentielle dans le cas d'une cible atomique.

Notre traitement s'apparente à celui de Garibotti et Miraglia (1980) qui ont proposé une solution approchée de ce problème pour calculer la section efficace différentielle d'ionisation dans des collisions ion-atome, et celui de Godunov et al (1983) qui ont utilisé la même solution pour l'ionisation des atomes par impacts protoniques.

Nous allons étudier dans ce travail l'ionisation dissociative simple et double des systèmes diatomiques et plus particulièrement celle de  $H_2^+$  et  $H_2$ . Dans ces dernières années, le groupe de Frankfort (Dörner et al (1996)) a développé une nouvelle technique de détection (technique de COLTRIMS). Cette technique permet de détecter en coïncidence tous les fragments issus d'une collision ionisante par leurs moments spectroscopiques. La détection de l'un des protons sortant d'une ionisation dissociative porte les renseignements sur l'orientation de la cible moléculaire.

Nous montrons que l'application de la description, que nous proposons, est possible et permet d'obtenir des résultats qui présentent des aspects physiques intéressants. Nous utilisons cette description du calcul concernant la section efficace septuplement différentielle dans une collision  $(e,2e)$  pour l'ionisation dissociative de  $H_2^+$  (Joulakian et al. 1996) et à l'ordre 10 dans une collision  $(e,3e)$  pour l'ionisation double dissociative de  $H_2$  (Motassim et Joulakian 1999).

Nous consacrons le *premier chapitre* à un rappel sur des éléments de la théorie générale des collisions nécessaire pour notre calcul de la section efficace. L'expression de la section efficace multiplément différentielle pour les collisions (e,2e) et (e,3e) dans le cadre de l'approximation de Born du premier ordre sera également présentée dans ce chapitre.

Dans le *deuxième chapitre* nous présentons notre approche pour l'obtention d'une description de l'état électronique et nucléaire initial de la cible moléculaire dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer.

Le but du *troisième chapitre* est de développer notre approche du problème à deux centres dans le continuum. Dans un premier temps, nous développons une solution de ce problème en se basant sur la proposition de Pluvinage (1950,1951) pour le cas du problème à trois corps dans le continuum. Dans un second temps, nous présentons une solution plus générale basée sur une décomposition de l'Hamiltonien qui gouverne le mouvement de trois particules quelconques dans le continuum en utilisant la fonction hypergéométrique généralisée.

Les résultats de nos calculs seront présentés dans *le quatrième chapitre* qui comporte trois parties:

**A)** Une partie concernant l'étude de la simple ionisation dissociative de  $H_2^+$ . Nous utiliserons une énergie d'incidence relativement haute (2-10keV), l'électron éjecté ayant une énergie de 50eV. Dans cette partie nous comparons les résultats obtenus par le modèle TCC (Two Coulomb-Centers Continuum) à ceux obtenus par le modèle de Messiah qui a été utilisé par Hanssen et al. (1996). Nous étudions à travers le calcul de la section efficace septuplement différentielle (SED7), les effets des deux noyaux de la molécule sur le continuum électronique.

**B)** Afin de montrer la validité de notre approche, nous étudions dans cette partie l'ionisation simple de la molécule  $H_2$  en calculant la section efficace septuplement différentielle (SED7). Nos calculs sont comparés à ceux de Allan et al. (1997) ainsi qu'aux mesures de Cherid et al. (1989).

C) La troisième partie est consacrée à l'étude de la collision (e,3e) dissociative de la molécule  $H_2$  en calculant, pour la première fois, la section efficace différentielle d'ordre 10 (SED10). Nous montrons qu'il est possible de produire les mêmes comportements physiques pour des orientations particulières de l'axe internucléaire de la molécule que lorsque nous intégrons sur toutes les orientations moléculaires (Motassim et Joulakian (1999)).

Dans les annexes nous présentons les détails du calcul. L'annexe I présente la relation entre la probabilité de transition et les matrices T et S d'Heisenberg. Les éléments de matrice nécessaire pour un calcul variationnel pour  $H_2^+$  seront déterminés dans l'annexe II et celui de  $H_2$  dans l'annexe III. Dans l'annexe IV nous présenterons le calcul des intégrales de base pour le calcul de l'énergie potentielle d'interaction entre les deux électrons de la molécule  $H_2$ . Les annexes V et VI présentent le calcul des différentes intégrales de base permettant de calculer l'amplitude de transition  $T_{fi}^e$ .

# Chapitre 1

## **Généralités sur la théorie élémentaire des collisions**

### **I - Introduction**

L'objet de ce chapitre est de faire un rappel des principes de base de la théorie des collisions, et de présenter brièvement les outils dont nous aurons besoin pour le traitement de nos calculs dans les chapitres suivants.

Notre système sera constitué d'un projectile léger sans structure interne (électron, photon) initialement préparé et d'une cible lourde constituée d'un atome ou d'un ensemble d'atomes (molécule, agrégat, ...).

Nous allons considérer plus particulièrement les collisions inélastiques où les projectiles seront diffusés et les cibles subiront une modification de leurs structures internes (excitation, ionisation, fragmentation, dissociation,...). Après la présentation de notre approche pour la détermination de la section efficace de tels processus en terme des matrices S et T d'Heisenberg, nous présentons les expressions des sections efficaces multiplement différentielles correspondant à la détection en coïncidence des particules éjectées de la cible.

## *II - Evolution dans le temps et développement de Born*

Un processus de collision peut être séparé en trois intervalles successifs du temps, dans lesquels l'évolution du système complet (projectile-cible) est décrit par l'équation de Schrödinger dépendante du temps donnée, en unités atomiques, par:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = H(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (I-1)$$

où  $\Psi(\vec{r}, t)$  et  $H(\vec{r}, t)$  représentent respectivement la fonction d'onde et le Hamiltonien du système.  $H(\vec{r}, t)$  peut être décomposé en :

$$H(\vec{r}, t) = H_0(\vec{r}) + V(r, t), \quad (I-2)$$

où  $H_0(\vec{r})$  représente le Hamiltonien du mouvement stationnaire individuel du projectile et de la cible.  $V(\vec{r}, t)$  représente le potentiel décrivant leur interaction.

### *a - Etat initial*

A l'état initial, les deux corps (projectile + cible) sont très éloignés l'un de l'autre et sont supposés être indépendants. Le Hamiltonien  $H$  du système se réduit à  $H_0$ , et le système est décrit par l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_0 \varphi_i = E_i \varphi_i. \quad (I-3)$$

Ici le Hamiltonien peut être décomposé en :

$$H_0 = H_{0p} + H_{0c}, \quad (I-4)$$

où  $H_{0p}$  et  $H_{0c}$  désignent respectivement le Hamiltonien du projectile et celui de la cible. Ceci permet de séparer l'équation (I-3) en deux équations:

$$H_{0\xi} \varphi_{i\xi} = E_{i\xi} \varphi_{i\xi} \quad (\xi=p,c), \quad (I-5)$$



où l'on considère les états stationnaires  $\phi_i$  de l'équation (I-3) sous la forme d'un produit:

$$\Phi_i = \Phi_{ip} \Phi_{ic} \quad (I-6)$$

et les énergies propres  $E_i$  par:

$$E_i = E_{ip} + E_{ic} \quad (I-7)$$

Suivant Goldberger, nous représentons notre système dans cette phase par un paquet d'ondes construit sur la base des états  $\phi_i$  qui a pour expression :

$$\phi_i(\vec{r}) = \int dq_p dq_c A(q_p, q_c) \phi_i(\vec{r}), \quad (I-8)$$

où  $A(q_p, q_c)$  représente le poids des états propres  $\phi_i$ .  $q_c$  et  $q_p$  sont respectivement les coordonnées dans l'espace des moments de la cible et du projectile.

L'évolution du système au cours du temps dans cette phase est décrite par l'équation (I-1) dont la solution peut s'écrire sous la forme:

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = e^{-iH_0 t} \phi_i(\vec{r}). \quad (I-9)$$

### ***b - Phase d'interaction***

Dans cette phase, nous considérons que les deux corps sont suffisamment proches pour que leur potentiel d'interaction  $V(r, t)$  ne soit pas négligeable. L'évolution du système au cours du temps est alors régie par l'équation (I-1) dont la solution peut s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-iHt} \Psi_0(\vec{r}). \quad (I-10)$$

La constante d'intégration  $\Psi_0(\vec{r})$  par rapport à  $t$  est déterminée à l'aide des conditions aux limites à  $t=-t_0$  :  $e^{iH_0 t_0} \phi_i(\vec{r}) = e^{iH t_0} \Psi_0(\vec{r})$ . Ainsi on peut écrire:

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-i(t+t_0)H} e^{iH_0 t_0} \phi_i(\vec{r}). \quad (I-11)$$

L'expression de cette fonction d'onde montre clairement que l'évolution du système de l'état initial  $\phi_i(\vec{r})$  à son état à l'instant  $-t_0$  est effectuée par l'action de l'opérateur  $e^{iH_0 t_0}$ , puis par celle de l'opérateur  $e^{-i(t+t_0)H}$  de cet état à l'état à l'instant  $t < 0$ .

En définissant la fonction  $\Gamma$  par :

$$\Gamma = e^{-it_0 H} e^{it_0 H_0} \phi_i(\vec{r}), \quad (\text{I-12})$$

la fonction  $\Psi(\vec{r}, t)$  peut s'écrire en terme de  $\Gamma$  :

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-itH} \Gamma. \quad (\text{I-13})$$

En introduisant l'opérateur d'évolution

$$U(t, t_0) = e^{itH_0} e^{-i(t-t_0)H} e^{-it_0 H_0}, \quad (\text{I-14})$$

qui satisfait l'équation différentielle suivante (Goldberger 1967):

$$i \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = V(r, t) U(t, t_0), \quad (\text{I-15})$$

$\Gamma$  peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\Gamma = U(0, -t_0) \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{I-16})$$

En utilisant la condition  $U(t, t) = 1$ , la solution de l'équation (I-15) peut s'écrire formellement :

$$U(t, -t_0) = 1 - i \int_{-t_0}^t dt' U(t, t') V(r, t'). \quad (\text{I-17})$$

En posant

$$V(r, t') = e^{it'H_0} V(r) e^{-it'H_0}, \quad (\text{I-18})$$

et en utilisant l'équation (I-14), l'équation (I-17) devient :

$$U(t, -t_0) = 1 - i \int_{-t_0}^t dt' e^{it'H_0} e^{-it'H} e^{it'H} V(r) e^{-it'H_0}. \quad (\text{I-19})$$

Cette équation se réduit lorsque  $t=0$  à :

$$U(0, -t_0) = 1 - i \int_{-t_0}^0 dt' e^{it'H} V(r) e^{-it'H_0}. \quad (I-20)$$

Ce qui permet donc de réécrire  $\Gamma$  sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \phi_i(\vec{r}) - i \int_{-t_0}^0 dt' e^{iHt'} V e^{-iH_0 t'} \phi_i(\vec{r}) \\ &= \phi_i(\vec{r}) - i \int_{-t_0}^0 dt' e^{i(H-E_i)t'} V \phi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (I-21)$$

Lorsque  $t_0$  tend vers l'infini, l'intégrale de l'équation (I-21) n'admet pas de valeurs finies. Pour cela on introduit un facteur d'atténuation  $e^{-\eta t}$  suivant la méthode de Gell Mann et Goldberger (1953) et finalement  $\Gamma$  s'écrit :

$$\Gamma = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Gamma(i\eta), \quad (I-22)$$

où :

$$\Gamma(i\eta) = \phi_i(\vec{r}) - i \int_{-t_0}^0 dt' e^{i(H-E_i-i\eta)t'} V \phi_i(\vec{r}). \quad (I-23)$$

L'intégration de l'équation (I-23) sur la variable  $t'$  donne :

$$\Gamma(i\eta) = \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \phi_i(\vec{r}). \quad (I-24)$$

### *c - Etat après l'interaction*

Dans cette phase, le Hamiltonien du système formé par toutes les particules issues de la collision peut s'écrire:

$$H(\vec{r}, t) = H_0'(\vec{r}) + V'(r, t), \quad (I-25)$$

où  $V'$  représente le nouveau potentiel d'interaction du système après le choc et  $H_0'$  représente le Hamiltonien décrivant le mouvement individuel des particules créées à l'état final avec de nouveaux états propres  $\chi_f$  tels que:

$$H_0' \chi_f = E_f \chi_f. \quad (I-26)$$

L'évolution du système au cours du temps dans cette phase est décrite par la fonction  $\Psi_f(\vec{r}, t)$  donnée par :

$$\Psi_f(\vec{r}, t) = e^{-itH_0'} \chi_f. \quad (I-27)$$

***d - Densité de probabilité et matrice de transition***

La densité de probabilité de la transition du système vers un état  $\Psi_f(\vec{r}, t)$  à l'instant  $t$  est définie (« Collision Theory » Goldberger and Watson 1967 page 82 eq 96 reprint 1975) par :

$$P_{fi} = |\langle \Psi_f(\vec{r}, t) | \Psi(\vec{r}, t) \rangle|^2. \quad (I-28)$$

En considérant l'opérateur unitaire  $U'(t, 0) = e^{itH_0'} e^{-itH}$  obtenu à partir de l'équation (I-14) et en remplaçant  $H_0$  par  $H_0'$  lorsque  $t_0=0$  ( $H_0' \equiv H_0$ ), la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  du système à l'instant  $t$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t) &= e^{-itH_0'} e^{itH_0'} e^{-itH} e^{-it_0H} e^{it_0H_0} \phi_i(\vec{r}) \\ &= e^{-itH_0'} U'(t, 0) \Gamma. \end{aligned} \quad (I-29)$$

En introduisant la matrice  $S$  définie par :

$$S \phi_i(\vec{r}) = U'(t, 0) \Gamma, \quad (I-30)$$

l'expression de  $\Psi(\vec{r}, t)$  donnée par l'équation (I-29) devient :

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-itH_0'} S \phi_i(\vec{r}). \quad (I-31)$$

En utilisant les équations (I-27) et (I-31), l'équation (I-28) devient :

$$P_{fi} = |\langle \chi_f | S | \phi_i \rangle|^2. \quad (I-32)$$

En posant  $A = E_i + i\eta - H$  et  $B = E_i + i\eta - H_0'$  et en utilisant l'identité

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{A} (B - A) \frac{1}{B} = \frac{1}{B} (B - A) \frac{1}{A}, \quad (I-33)$$

où A et B sont deux opérateurs inversibles, on peut écrire :

$$\frac{1}{E_i + i\eta - H} - \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} = \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} (H - H'_0) \frac{1}{E_i + i\eta - H}, \quad (I-34)$$

soit

$$\frac{1}{E_i + i\eta - H} = \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} \left( 1 + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H} \right). \quad (I-35)$$

Ceci permet de réécrire l'équation (I-24) sous la forme suivante :

$$\Gamma(i\eta) = \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} \left( 1 + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H} V \phi_i(\vec{r}) \right), \quad (I-36)$$

En définissant la matrice de transition T par :

$$T = V + V' \frac{1}{E_i + i\eta - H} V, \quad (I-37)$$

l'équation (I-36) devient :

$$\Gamma(i\eta) = \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H'_0} T \phi_i(\vec{r}). \quad (I-38)$$

### *e - Approximation de Born*

En utilisant plusieurs fois l'identité (I-35), la matrice T peut être développée en une série de puissances en  $V'$  de la façon suivante :

$$T = V + V' \frac{1}{E_i - H'_0 + i\eta} V + V' \frac{1}{E_i - H'_0 + i\eta} V' \frac{1}{E_i - H + i\eta} V + \dots \quad (I-39)$$

La présence de  $H$  dans cette expression rend difficile le calcul de l'élément de matrice associé à l'opérateur T donné par l'équation (I-39). Ce qui nécessite par ailleurs des approximations.

Pour une collision inélastique on suppose que les potentiels d'interaction dans la voie d'entrée et la voie de sortie sont identiques ( $V = V'$ ). L'approximation de Born du premier ordre consiste à négliger tout terme de puissance de  $V$  supérieur ou égale à deux, dans le développement (I-39); par conséquent, l'opérateur T se réduit à  $V$ . Cette

approximation reste valable, dans le cas du processus d'ionisation des cibles moléculaires ou atomiques, pour des particules incidentes de très grandes vitesses devant celles des électrons liés à la cible.

### III - Notion de section efficace.

#### *1 - Définition*

D'une manière générale, Considérons un flux homogène  $F$  de projectiles défini comme le nombre de particules incidentes monoénergétiques et homogènes par unité de surface par unité de temps. Ces particules entrent en collision avec une cible gazeuse composée de  $N_c$  particules identiques supposées soumises à une faible pression pour avoir un choc par particule. Si  $N_d$  est le nombre de particules diffusées par unité de temps par unité d'angle solide, la section efficace de diffusion, mesuré en unité de surface, est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{N_d}{F N_c}, \quad (\text{I-40})$$

Il est quasiment impossible d'observer chacune des interactions individuelles entre une particule incidente et une cible au cours d'une collision. En effet, dans le cas de l'ionisation, pour une valeur donnée de l'énergie d'une particule diffusée ou éjectée, l'angle de diffusion ou d'éjection, peut prendre respectivement des valeurs entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$  ou entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$ . Chacune de ces valeurs est pondérée par une probabilité qui dépend de l'énergie de diffusion, ou d'éjection selon le cas considéré. Dans certains cas, il est possible d'associer à chaque valeur d'énergie, dans une diffusion quelconque, la valeur de l'angle de diffusion la plus probable. Cette valeur peut être approximativement déduite des lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Pour cela, il est indispensable de faire appel à une description probabiliste du processus de collision en définissant une relation directe entre la section efficace et la probabilité de diffusion. Si l'on pose

$$P_{fi} = \frac{N_d}{N_c}, \quad (\text{I-41})$$

la probabilité totale pour qu'une particule incidente interagissant avec une particule de la cible soit diffusée ( Joachain 1975), l'expression de la section efficace totale devient :

$$\sigma = \frac{P_{fi}}{F}. \quad (I-42)$$

La probabilité  $P_{fi}$  peut s'exprimer en fonction de  $F$  et la matrice de transition  $T_{fi}$  (voir Annexe I) de la façon suivante :

$$P_{fi} = (2\pi)^4 \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{p}_f - \vec{p}_i) |T_{fi}|^2 \frac{F}{|\vec{V}_p - \vec{V}_c|}, \quad (I-43)$$

où  $T_{fi}$  est donnée dans l'approximation de Born du premier ordre par :

$$T_{fi} = \langle \chi_f | V | \varphi_i \rangle, \quad (I-44)$$

où  $E_f$ ,  $E_i$ ,  $\vec{p}_f$ , et  $\vec{p}_i$  représentent respectivement l'énergie et l'impulsion du système complet à l'état initial et à l'état final. Ces paramètres sont donnés par:

$$E_f = \sum_{j_f} E_{j_f}, \quad E_i = \sum_{j_i} E_{j_i}, \quad \vec{p}_f = \sum_{j_f} \vec{k}_{j_f}, \quad \vec{p}_i = \sum_{j_i} \vec{k}_{j_i} + \vec{k}_{\text{atome}}$$

où la sommation  $\sum_j$  porte sur toutes les particules du système complet (projectile+cible) à l'état initial et à l'état final.

$\vec{v}_p$  et  $\vec{v}_c$  représentent respectivement la vitesse de la particule incidente et celle de la cible. La différence de ces vitesses donne en unité atomique l'impulsion notée  $\vec{k}_i$  du système complet dans le repère lié au laboratoire. Dans le cas d'une cible supposée immobile ( $\vec{v}_c=0$ ) dans le repère lié au centre de masse,  $\vec{k}_i$  se réduit à la vitesse de la particule incidente. La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système complet est assurée par la fonction  $\delta$  de Dirac.

## *2 - Section efficace d'ionisation*

### *a - Section efficace totale*

On reprend l'équation (I-42) qui définit la section efficace dans une transition entre deux états non dégénérés, notamment en orientation, de la particule diffusée. En remplaçant la probabilité de transition par son expression de l'équation (I-43), la section efficace totale devient :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{p}_f - \vec{p}_i) |T_{fi}|^2. \quad (I-45)$$

Si l'on considère que le système complet est formé après la collision par n particules caractérisées par leurs vecteurs d'ondes  $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_n$  et leurs énergies  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , la section efficace totale s'écrit:

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \sum_f \int d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \dots d\vec{k}_n \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{p}_f - \vec{p}_i) |T_{fi}|^2. \quad (I-46)$$

La sommation  $\sum_f$  porte sur tous les états discrets possibles du système après la collision.

Les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final de la cible sont définies dans un repère lié au centre de masse de cette cible. Mais expérimentalement, les vecteurs d'ondes sont définis dans le repère du laboratoire. Pour cette raison et dans le but de confronter la théorie à l'expérience, il est nécessaire de ramener soit les fonctions d'ondes dans le repère du laboratoire, soit les vecteurs d'ondes dans le repère lié à la cible.

Pour les états à symétrie sphérique, l'orientation de la cible ne change pas les fonctions d'ondes et par suite, la section efficace reste inchangée pour deux orientations différentes. Ce qui permet de confondre dans ce cas les deux repères.

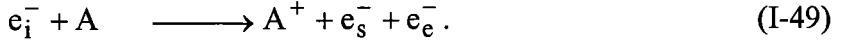
Dans le cas général où aucun axe de symétrie ne peut être défini, la section efficace est donnée par la moyenne

$$\sigma = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\gamma_\rho \int \sin(\theta_\rho) d\theta_\rho d\varphi_\rho \sigma(\gamma_\rho, \varphi_\rho, \theta_\rho), \quad (I-47)$$





cible. Pendant le choc, un transfert suffisant d'énergie et d'impulsion se produit entre l'électron incident et la cible, pour que cette dernière libère un électron. L'électron libéré ou éjecté possède une énergie  $E_e$  et une quantité de mouvement  $\vec{k}_e$  non nulles. Il est donc détecté sous une direction définie par les angles polaires et azimutaux  $\theta_e$  et  $\varphi_e$ . Après la collision, l'électron incident est diffusé sous une direction définie par  $\theta_s$  et  $\varphi_s$ . La collision (e,2e) est schématisée par la réaction suivante :



La section efficace totale qui correspond à cette réaction s'écrit :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho \sum_f \int d\vec{k}_s d\vec{k}_e d\vec{k}_{\text{recul}} \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{p}_f - \vec{p}_i) |T_{fi}|^2 . \quad (\text{I-50})$$

La conservation de la quantité de mouvement qui s'écrit:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_e + \vec{k}_{\text{recul}} , \quad (\text{I-51})$$

permet d'éliminer l'intégration sur le vecteur d'onde de recul  $d\vec{k}_{\text{recul}}$  et l'équation (I-50) devient :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho \sum_f \int d\vec{k}_s d\vec{k}_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2 . \quad (\text{I-52})$$

qui peut s'écrire aussi :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho \sum_f \int k_s^2 k_e^2 d\Omega_s d\Omega_e dk_s dk_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2 . \quad (\text{I-53})$$

Pour une collision (e,2e) schématisée par l'équation (I-49), la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_i + E_{\text{cible}} = E_s + E_e + E_{\text{ion}} + E_{\text{recul}} . \quad (\text{I-54})$$

Contrairement à  $\vec{k}_{\text{recul}}$ , l'énergie de recul  $E_{\text{recul}}$  est négligeable. Ainsi dans (I-50), pour une valeur d'énergie incidente, si l'on fixe l'une des deux valeurs énergies  $E_s$  ou

$E_e$ , l'autre sera fixée automatiquement, étant donné que  $E_{\text{cible}} - E_{\text{ion}}$  donne le potentiel d'ionisation qui est fixe, la sommation  $\sum_f$  sur les états finaux disparaît.

En sachant que 
$$E_s = \frac{k_s^2}{2} \quad \text{et} \quad E_e = \frac{k_e^2}{2}, \quad (\text{I-55})$$

et en utilisant l'équation (I-54), on déduit à partir de l'équation (I-53) l'expression de la section efficace quintuplement différentielle (triplement différentielle dans le cas coplanaire)

$$\sigma^{(5)} = \frac{d^5 \sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{k_s k_e}{4\pi} \int d\Omega_\rho |T_{fi}|^2. \quad (\text{I-56})$$

Cette expression peut être différenciée par rapport à l'orientation de la cible. Ainsi on obtient la section efficace septuplement différentielle (quintuplement différentielle dans le cas coplanaire)

$$\sigma^{(7)} = \frac{d^7 \sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_e d\Omega_s dE_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{k_s k_e}{4\pi} |T_{fi}|^2. \quad (\text{I-57})$$

*c - Section efficace d'une collision (e,3e)*

Dans une collision (e,3e), un électron incident caractérisé par les paramètres cinématiques  $E_i$  et  $\vec{k}_i$  entre en collision avec une cible supposée au repos. Après la collision, on détecte en coïncidence trois électrons. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_s$  dans une direction définie par l'angle polaire  $\theta_s$  et azimutal  $\varphi_s$ . Les deux électrons éjectés de la cible sont caractérisés par leurs énergies et leurs quantités de mouvement respectives  $(E_1, \vec{k}_1)$  et  $(E_2, \vec{k}_2)$ . Dans une collision (e,3e), la relation de la conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_{\text{recul}} \quad (\text{I-58})$$

nous permet d'écrire la section efficace totale sous la forme suivante :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho \sum_f \int d\Omega_s d\Omega_1 d\Omega_2 k_s^2 k_1^2 k_2^2 d k_s d k_1 d k_2 \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2. \quad (\text{I-59})$$

D'après la conservation de l'énergie du système pendant le processus de la collision (e,3e) donnée par :

$$E_i + E_{\text{cible}} = E_s + E_1 + E_2 + E_{\text{ion}} + E_{\text{recul}}, \quad (\text{I-60})$$

comme  $E_{\text{recul}} \approx 0$ , en fixant les valeurs des énergies de deux électrons parmi les trois émergents, celle de l'autre sera également fixée; étant donné que  $E_{\text{cible}} - E_{\text{ion}}$  est égale à l'énergie d'ionisation qui a une valeur bien précise, la section efficace différentielle d'ordre 10 (sextuplement différentielle dans le cas coplanaire) sera donnée par :

$$\sigma^{(10)}(\Omega_\rho) = \frac{d^{10}\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_s d\Omega_\rho dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{k_s k_1 k_2}{4\pi} |T_{fi}|^2. \quad (\text{I-61})$$

Lorsqu'on intègre  $\sigma^{(10)}$  sur toutes les orientations possibles de l'axe internucléaire de la cible moléculaire, on parle plutôt de la section efficace différentielle d'ordre 8 (quintuplement différentielle dans le cas coplanaire) dont l'expression est la suivante :

$$\sigma^{(8)} = \int d\Omega_\rho \sigma^{(10)}(\Omega_\rho). \quad (\text{I-62})$$

L'amplitude de transition  $T_{fi}$  dans les expressions des sections efficaces définies plus haut, est donnée dans l'approximation de Born du premier ordre par :

$$T_{fi} = \langle \chi_f | V | \phi_i \rangle, \quad (\text{I-63})$$

où les fonctions d'ondes  $\phi_i$  et  $\chi_f$  contiennent la rotation et la vibration de la molécule respectivement dans l'état initial et final. Dans ce cas, si l'on part d'un état initial défini par la fonction d'onde  $\phi_i = \phi_i^e \omega_i$  où  $\omega_i$  représente la fonction d'onde vibrationnelle et rotationnelle, la transition peut se produire à différents états de

vibration et de rotation qui sont caractérisés par les fonctions d'onde  $\omega_{jf}$ . La somme sur tous ces états finaux donne :

$$|T_{fi}|^2 = \sum_j \left| \left\langle \omega_{jf} \chi_f^e \left| V \right| \omega_i \phi_i^e \right\rangle \right|^2 = \left\langle \omega_i \phi_i^e \left| V \sum_j \left| \omega_{jf} \chi_f^e \right\rangle \left\langle \omega_{jf} \chi_f^e \left| V \right| \omega_i \phi_i^e \right\rangle \right\rangle. \quad (I-64)$$

La séparation des niveaux de vibration de la molécule est trop petite pour qu'elle soit résolue par les expériences d'ionisation actuellement. Nous pouvons alors utiliser la relation de fermeture appliquée aux fonctions d'onde  $\omega_{jf}$  et en supposant que l'opérateur  $V$  n'agit pas sur les fonctions  $\omega_i$ , on peut écrire :

$$|T_{fi}|^2 = \langle \omega_i | \omega_i \rangle \left| \left\langle \chi_f^e \left| V \right| \phi_i^e \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \chi_f^e \left| V \right| \phi_i^e \right\rangle \right|^2. \quad (I-65)$$

Dans des travaux futurs, pour introduire les effets de vibration dans nos calculs, nous appliquerons la relation de fermeture uniquement sur les fonctions d'onde de rotation. Dans ce cas, en utilisant le principe de Franck-Condon, nous pouvons introduire les fonctions d'onde de vibration  $\vartheta_i$  et  $\vartheta_f$  telque :

$$|T_{fi}|^2 = \int \rho^2 d\rho |\vartheta_f|^2 |\vartheta_i|^2 |T_{fi}^e|^2. \quad (I-66)$$

Ici,  $T_{fi}^e$  désigne l'amplitude de transition électronique.

#### **IV - Diffusion par deux centres et modèle de Messiah**

Le problème que nous nous proposons d'étudier dans ce paragraphe, est celui d'une collision d'un électron avec une molécule diatomique. Nous supposons que les noyaux de la molécule sont beaucoup plus lourds que les électrons. Ainsi, la distance entre les deux noyaux est supposée ainsi fixe et très grande devant la dimension de l'atome. Le Hamiltonien qui gouverne le système au cours de cette collision est donné par :

$$H=H_0+V \quad (I-67)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + h_1 + h_2, \quad (I-68)$$

$p$  et  $m$  représentent respectivement l'impulsion et la masse de l'électron incident.  $V$  est le potentiel d'interaction de cet électron avec les deux atomes de la cible.  $h_1$  et  $h_2$  sont les Hamiltoniens individuels des atomes 1 et 2. Le potentiel peut se décomposer en deux potentiels individuels  $V_1$  et  $V_2$  relatifs aux atomes 1 et 2

$$V=V_1+V_2. \quad (I-69)$$

La matrice de transition  $T$  de cette collision est représentée, dans un développement de **Born**, par la relation suivante :

$$T = V + V \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V + V \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V + \dots \quad (I-70)$$

Si l'on considère un seul centre, la matrice de transition relative à ce centre sera notée  $T_i$  ( $i=1,2$ ). Cette matrice est donnée par :

$$T_i = V_i + V_i \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_i + V_i \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_i \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_i + \dots \quad (I-71)$$

Lorsqu'on remplace l'équation (I-65) dans (I-66), on trouve

$$T = V_1 + V_2 + V_1 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_1 + V_2 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_2 + V_1 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_2 + V_2 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} V_1 + \dots \quad (I-72)$$

En utilisant l'équation (I-67), (I-68) devient :

$$T = (T_1 + T_2) + (T_1 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} T_2 + T_2 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} T_1) + \dots \quad (I-73)$$

Ce développement constitue le point de base du modèle de Messiah (1964). Les termes du premier ordre représentent la diffusion simple de la particule soit par le noyau 1 (terme  $T_1$ ), soit par le noyau 2 (terme  $T_2$ ). Les termes du deuxième ordre représentent la diffusion double de la particule incidente par les deux centres. Le

terme  $T_1 \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} T_2$ , par exemple, signifie que la particule est diffusée dans un

premier temps par le noyau 1. Cette diffusion est caractérisée par l'opérateur  $T_1$ . Puis,

la particule se propage librement vers le noyau 2 avec le propagateur  $\frac{1}{E_i - H_0 + i\eta}$  pour être diffusée de nouveau par ce noyau avec l'opérateur  $T_2$ , et ainsi de suite. Le terme d'ordre  $n$  représente les diffusions successives de la particule alternativement par les deux noyaux 1 et 2.

On convient de noter l'état du système par  $|knm\rangle$ , où  $\vec{k}$  représente le vecteur d'onde de la particule incidente et où  $n$  et  $m$  caractérisent respectivement l'état des atomes 1 et 2; cet état est un vecteur propre de  $H_0$  tel que :

$$H_0|knm\rangle = \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + e_n + e_m \right) |knm\rangle. \quad (I-74)$$

Si l'on considère le problème à un seul centre diffuseur, les états individuels relatifs aux noyaux 1 et 2 sont notés respectivement par  $|kn\rangle$  et  $|km\rangle$ , et leurs énergies propres par  $e_n$  et  $e_m$ .

Au cours de la diffusion inélastique, le système transite de l'état initial  $|knm\rangle$  vers un état final noté  $|k'n'm'\rangle$ .

Supposons que les deux centres diffuseurs 1 et 2 soient placés respectivement à une distance  $-\rho$  et  $+\rho$  de l'origine. L'application des matrices de transition individuelles, relatives à chacun de ces centres entre l'état initial et l'état final donne les éléments de matrice suivants:

$$\langle k'n'm' | T_1 | knm \rangle = e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{\rho}} \langle k'm' | t(E - e_n) | km \rangle \delta n'n, \quad (I-75)$$

et

$$\langle k'n'm' | T_2 | knm \rangle = e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{\rho}} \langle k'n' | t(E - e_m) | kn \rangle \delta m'm. \quad (I-76)$$

$t(\epsilon)$  représente la matrice de transition relative à l'énergie  $\epsilon$  pour le problème à un seul centre diffuseur.

Le développement (I-76) permet de relier directement les amplitudes de transition des systèmes à deux centres diffuseurs à celles des systèmes à un seul centre diffuseur. Dans le premier ordre de ce développement on peut écrire

$$\langle k'n'm' | T | knm \rangle = \langle k'n'm' | T_1 | knm \rangle + \langle k'n'm' | T_2 | knm \rangle. \quad (I-77)$$

## **V Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté un rappel des outils nécessaires à l'étude du processus de collision, et d'évolution du système en fonction du temps. Nous avons décrit également les différents états de ce système. Ainsi, nous avons donné l'expression de la section efficace d'ionisation représentant la grandeur physique qui lie directement le calcul théorique aux mesures expérimentales. A la fin de ce chapitre, nous avons fait un bref rappel sur la diffusion par un système à deux centres coulombiens, ainsi que le modèle de Messiah.



## Chapitre 2

# Les états liés d'un système diatomique

### I - Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la détermination de la section efficace multiplement différentielle du processus d'ionisation nécessite la détermination des fonctions d'onde de la cible et de l'ion résiduel.

Dans le cas des molécules en général et des molécules diatomiques en particulier, celle-ci devient une tâche insurmontable si l'on n'admet pas certaines approximations qui se révèlent justifiées pour la séparation des différents mouvements de rotation, vibration et électronique. Nous allons donc présenter dans ce chapitre les approximations de base pour obtenir les fonctions d'onde des états liés de la cible et de l'ion.

### II - Séparation des mouvements électroniques et nucléaires

Nous envisageons une cible moléculaire qui est décrite à l'état initial par la fonction  $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ , où  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  représentent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires par rapport à un **repère fixe au laboratoire**. Cette fonction est la solution de l'équation de Schrödinger

$$H \phi(\vec{r}, \vec{R}) = E \phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{II-1})$$

où H représente le Hamiltonien du système, qui est donné par :

$$H = T_N + T_e + V. \quad (\text{II-2})$$

$T_N$  et  $T_e$  sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons.  $V$  est la somme de toutes les interactions coulombiennes entre les diverses particules constituant la molécule.

Considérons une molécule composée de  $N$  noyaux et  $p$  électrons. On désigne par  $\vec{R}_\alpha$  et  $M_\alpha$  respectivement la position et la masse du  $\alpha^{\text{eme}}$  noyau et par  $\vec{r}_i$  la position du  $i^{\text{eme}}$  électron de la molécule. Les opérateurs d'énergie cinétique  $T_N$  et  $T_e$  sont donnés par les formules suivantes :

$$T_N = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (\text{II-3})$$

$$T_e = - \sum_{i=1}^p \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2. \quad (\text{II-4})$$

La somme de toutes les interactions coulombiennes  $V$  est donnée par la relation suivante :

$$V = V_e + V_N, \quad (\text{II-5})$$

où  $V_e$  représente les interactions entre les électrons, et entre les électrons et les noyaux et  $V_N$  les interactions entre les noyaux. Ces potentiels sont donnés par les relations suivantes :

$$V_e = \sum_{j>i=1}^p \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^p \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-6})$$

et

$$V_N = \sum_{\alpha>\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|},$$

où  $Z_\alpha$  est la charge du noyau  $\alpha$ .

La séparation des différents mouvements des constituants de la cible peut être effectuée de façons diverses. Une étude exhaustive est donnée par Hirschfelder *et* Pack (1968). En se basant sur l'approximation de **Born-Oppenheimer**, nous pouvons considérer, pour des  $\vec{R}$  fixes, les solutions de l'équation

$$(T_e + V) \varphi_n(\vec{r}, \vec{\rho}) = U_n(\rho) \varphi_n(\vec{r}, \vec{\rho}), \quad (\text{II-7})$$

qui forment une base complète sur laquelle on peut décomposer la solution  $\phi(\vec{r}, \vec{R})$  de l'équation (II-1) sous la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \omega_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{II-8})$$

où  $\omega_n(\vec{R})$  est un coefficient qui ne dépend que des positions des noyaux représentées collectivement par  $\vec{R}$ . Les fonctions de base  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$  ne sont autres que les fonctions d'états électroniques correspondant aux niveaux d'énergie  $n$ . Ces fonctions d'états et leurs énergies correspondantes  $U_n(\vec{R})$  dépendent continuellement des positions  $\vec{R}$  des noyaux.

Les fonctions  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$  sont déterminées en générale par une méthode variationnelle. Nous allons détailler plus loin notre approche pour le cas des systèmes diatomiques à un et deux électrons. En remplaçant l'équation (II-8) dans (II-1), nous pouvons écrire pour une valeur de  $\vec{R}$  donnée l'équation suivante :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^p \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + V - E \right) \sum_n \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \omega_n(\vec{R}) = 0. \quad (\text{II-9})$$

En utilisant (II-7) cette équation devient :

$$\sum_n \left( - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U_n(\vec{R}) - E \right) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \omega_n(\vec{R}) = 0. \quad (\text{II-10})$$

Le développement de cette équation permet d'écrire

$$\sum_n \left\{ \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \left[ \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha^2 \omega_n(\vec{R}) + \omega_n(\vec{R}) \nabla_\alpha^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + 2\vec{\nabla}_\alpha \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_\alpha \omega_n(\vec{R}) \right] + [U_n(\vec{R}) - E] \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \omega_n(\vec{R}) \right\} = 0. \quad (\text{II-11})$$

L'approximation de **Born-Oppenheimer** nous permet de négliger l'action de l'opérateur Laplacien  $\vec{\nabla}_\alpha$ , relatif au déplacement des noyaux, sur la fonction d'état électronique  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ . Par suite, tous les termes correspondants dans l'équation (II-11) seront omis et on aboutit à l'équation

$$\sum_n \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha^2 \omega_n(\vec{R}) + [U_n(\vec{R}) - E] \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \omega_n(\vec{R}) = 0. \quad (\text{II-12})$$

En multipliant à gauche par  $\varphi_m^*(\vec{r}, \vec{R})$  et en intégrant sur  $\vec{r}$ , nous obtenons par orthonormalisation des fonctions  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$  l'équation qui décrit le mouvement des noyaux

$$\sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \omega_n(\vec{R}) + (U_n(\vec{R}) - E) \omega_n(\vec{R}) = 0. \quad (\text{II-13})$$

Dans le cas d'une molécule diatomique de noyaux a et b, cette équation devient

$$\left[ -\frac{\nabla_a^2}{2M_a} - \frac{\nabla_b^2}{2M_b} + (U_n(\vec{R}_a, \vec{R}_b) - E) \right] \omega_n(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = 0. \quad (\text{II-14})$$

En utilisant les transformations

$$\vec{\rho} = \vec{R}_a - \vec{R}_b \quad (\text{II-15})$$

$$\vec{\rho}_{\text{cm}} = \frac{M_a \vec{R}_a + M_b \vec{R}_b}{M_a + M_b}, \quad (\text{II-16})$$

nous pouvons séparer le mouvement du centre de masse en considérant une fonction d'onde du type

$$\omega_n(\vec{R}_a, \vec{R}_b) = \chi(\vec{\rho}_{\text{cm}}) \omega(\vec{\rho}), \quad (\text{II-17})$$

où  $\chi(\vec{\rho}_{\text{cm}})$  représente la fonction décrivant le mouvement du centre de masse.

En remplaçant l'équation (II-17) dans (II-14) on obtient :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U_n(\rho) \right) \omega(\vec{\rho}) + E \omega(\vec{\rho}) = 0, \quad (\text{II-18})$$

$\mu$  représente la masse réduite des deux noyaux qui est donnée par :

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} \quad (\text{Pour la molécule d'hydrogène } M_a = M_b \Rightarrow \mu = \frac{M_a}{2}). \quad (\text{II-19})$$

Les mouvements de vibration et de rotation peuvent être séparés en écrivant la fonction  $\omega(\vec{\rho})$  comme un produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire

$$\omega(\rho, \theta, \varphi) = S'(\rho) Y(\theta, \varphi). \quad (\text{II-20})$$

En écrivant l'opérateur  $\nabla^2$  en coordonnées sphériques et en injectant l'expression (II-20) dans l'équation (II-18), puis en divisant par  $S'(\rho) Y(\theta, \varphi)$  on obtient

$$\frac{1}{S'} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{dS'}{d\rho} \right) + \frac{2\mu\rho^2}{\hbar^2} [E - U_n(\rho)] = -\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (\text{II-21})$$

On aboutit donc à deux équations; l'une décrit le mouvement de rotation et ne dépend que de  $\theta$  et  $\varphi$  et l'autre équation décrit le mouvement de vibration et ne dépend que de  $\rho$ .

### *1 - Mouvement de rotation*

Les deux membres de l'équation (II-21) doivent être égaux à une même constante. On prend le second membre qui permet d'écrire l'équation décrivant le mouvement de rotation.

$$\frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \lambda, \quad (\text{II-22})$$

où  $\lambda$  représente la valeur propre de cette équation.

Les solutions de cette équation sont les harmoniques sphériques dont la forme générale est donnée par :

$$Y_{K, M_K}^{(n)}(\theta, \varphi) = (-1)^{M_K} \left[ \frac{2K+1}{4\pi} \frac{(K-M_K)!}{(K+M_K)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_K^{M_K}(\cos\theta) e^{iM_K \varphi}, \quad (\text{II-23})$$

où  $K$  et  $M_K$  sont les nombres quantiques du moment cinétique total du système moléculaire et qui sont analogues, dans le cas atomique, à  $\ell$  et  $m_\ell$ .  $P_K^{M_K}$  est le

polynôme de Legendre associé. La résolution de l'équation (II-18) permet d'écrire les valeurs propres  $\lambda$  sous la forme :

$$\lambda = \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu}. \quad (\text{II-24})$$

## *2 - Mouvement de vibration*

En réalité l'étude des vibrations d'une molécule est assimilée à celle d'un oscillateur anharmonique. Cet oscillateur est caractérisé par un potentiel de forme parabolique au voisinage de la position d'équilibre de la molécule. Mais, lorsque la distance internucléaire s'éloigne de sa valeur à l'équilibre, le potentiel augmente et tend vers une valeur asymptotique (voir figure II-2).

En première approximation on considère la molécule au voisinage de l'équilibre comme un oscillateur harmonique. Le premier membre de l'équation (II-17) permet d'écrire l'équation du mouvement de vibration, et en faisant le changement

$S'(\rho) = \frac{S(\rho)}{\rho}$ , on obtient :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + U_n(\rho) + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu\rho^2} - E \right] S(\rho) = 0. \quad (\text{II-25})$$

Cette équation caractérise le mouvement unidimensionnel d'une particule de masse  $M$  dans le champ potentiel  $W(\rho)$  donné par :

$$W_n(\rho) = U_n(\rho) + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu\rho^2}. \quad (\text{II-26})$$

Lorsque  $K$  est très petit, l'allure de  $W_n(\rho)$  est proche de celle de  $U_n(\rho)$  qui admet un minimum aigu pour une valeur  $\rho_0$  de  $\rho$ , représentant la distance d'équilibre du système diatomique. Au voisinage de ce minimum, l'allure de  $U_n(\rho)$  ressemble à une parabole. Pour les petites oscillations autour de cette valeur d'équilibre, nous exprimons  $U_n(\rho)$  comme un développement en puissances de l'élongation  $q$  d'un

oscillateur harmonique. En ne tenant compte que du premier terme de ce développement;  $U_n(\rho)$  s'écrit alors sous la forme suivante :

$$U_n(\rho) = \frac{1}{2} k_0 q^2, \quad \text{avec } q = \rho - \rho_0 \quad (\text{II-27})$$

où  $k_0$  représente la constante de raideur de l'oscillateur harmonique associé.

Au départ, on prend  $K=0$  pour étudier les petites vibrations autour de la position d'équilibre dans un niveau électronique  $n$  donné. Dans ce cas, l'équation (II-25) admet comme solutions

$$\psi_n(\rho) = \sqrt{\frac{\alpha}{2^s s! \sqrt{\pi}}} H_s(\alpha(\rho - \rho_0)) e^{-\frac{\alpha^2(\rho - \rho_0)^2}{2}}, \quad (\text{II-28})$$

du type de celles de l'oscillateur harmonique, où  $H_s$  désigne le polynôme d'Hermite de degré  $s$

### *3 - Comparaison qualitative des énergies des mouvements électroniques et nucléaires*

L'énergie totale  $E$  d'un système diatomique se décompose en trois termes principaux. Le terme électronique  $\epsilon_{el}$ , le terme de vibration  $\epsilon_{vib}$  et de rotation  $\epsilon_{rot}$ ,

$$E = \epsilon_{el} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{rot}. \quad (\text{II-29})$$

Pour pouvoir classer ces mouvements, nous allons comparer leurs énergies correspondantes. Désignons par  $\rho$  la distance moyenne entre les noyaux de la molécule.  $\rho$  caractérise la dimension linéaire de cette molécule. L'énergie associée au mouvement d'un électron de valence est donnée par :

$$\epsilon_{el} = \frac{\hbar^2}{m\rho^2}. \quad (\text{II-30})$$

où  $m$  est la masse de l'électron.

L'énergie de vibration est donnée pour  $\nu = 0$  par la formule suivante,

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k_0}{\mu}} = \frac{\hbar^2}{2\rho^2 \sqrt{m\mu}}, \quad (\text{II-31})$$

où  $k_0$  représente la constante de raideur d'un oscillateur associé. La valeur de cette constante peut être estimée  $k_0 = \varepsilon_{\text{el}}/\rho^2$ .

L'énergie de rotation en elle même peut être exprimée à partir du moment d'inertie de la molécule diatomique  $\mu\rho^2$ . Cette énergie est donnée, pour  $K = 1$ , par :

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{\mu\rho^2}. \quad (\text{II-32})$$

Si l'on introduit le coefficient  $\kappa = \sqrt{\frac{m}{\mu}}$ , qui n'est autre que le rapport de l'amplitude de vibration des noyaux à celle du mouvement des électrons (Born et Oppenheimer 1927), ces énergies peuvent être comparées à l'aide de la relation suivante

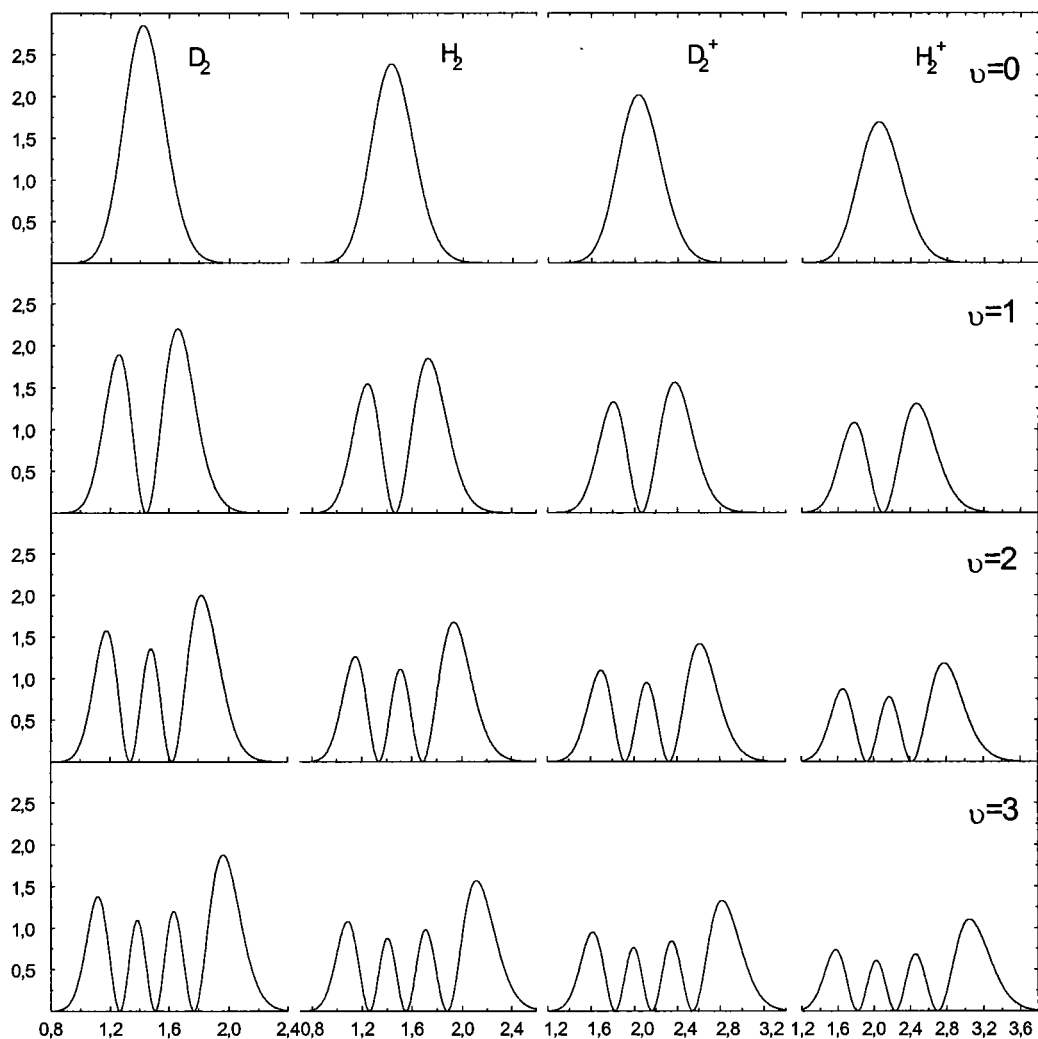
$$\varepsilon_{\text{rot}} \cong \kappa^2 \varepsilon_{\text{vib}} \cong \kappa^4 \varepsilon_{\text{el}}. \quad (\text{II-33})$$

#### ***4 - Densité de distribution d'état de vibration de quelques molécules diatomiques***

Pour montrer l'allure des densités de distribution des états de vibration, nous représentons celles-ci pour les quatre premiers niveaux de vibration de quelques molécules diatomique. Ainsi la figure II-1 montre ces densités de probabilité pour les niveaux de vibration ( $\nu = 0, 1, 2$  et  $3$ ) des molécules et des ions moléculaires de l'hydrogène et du Deutérium à savoir  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2^+$ , et  $\text{D}_2^+$ .

A cause de l'effet d'anharmonicité des oscillations effectuées par les deux noyaux des molécules, les courbes de ces densités de probabilité perdent la symétrie. Ces courbes montrent également que l'amplitude des distributions vibrationnelles diminue lorsqu'on monte à des niveaux supérieurs de vibration.



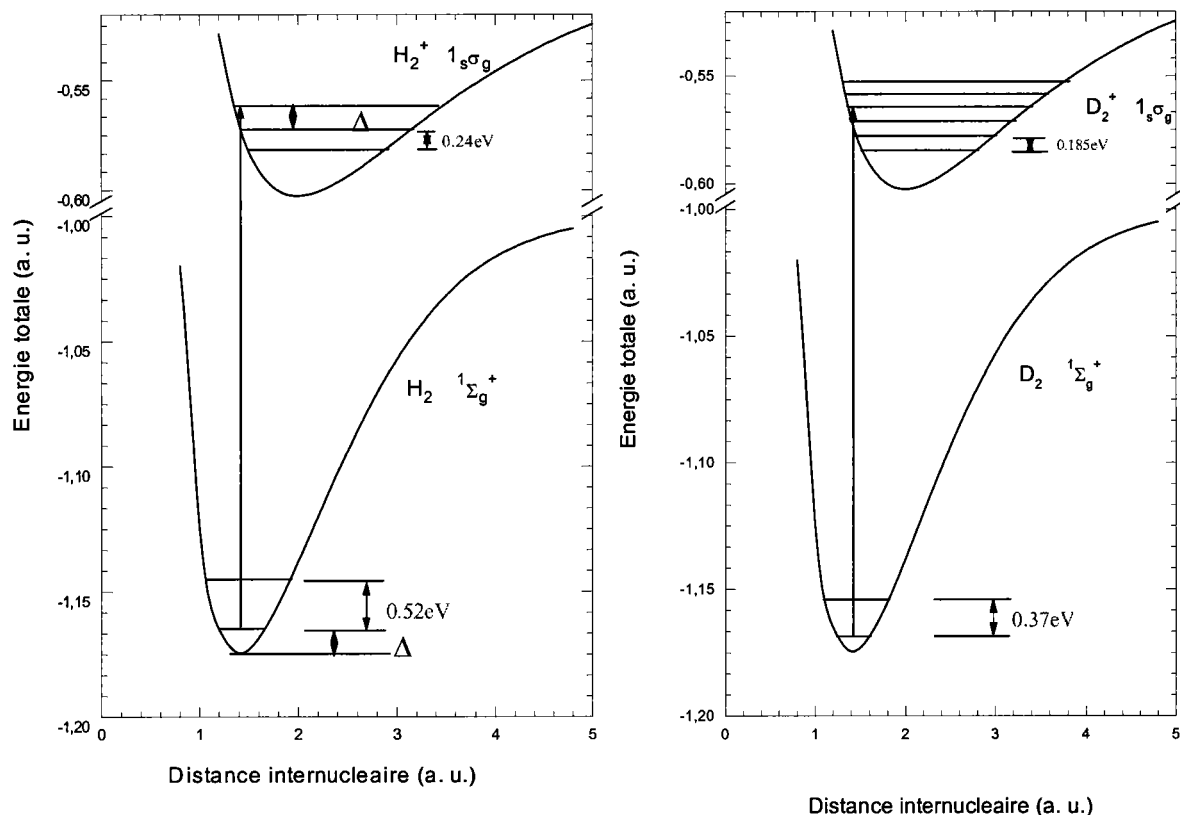


**Figure II-1**

*Densités de probabilité de distribution de modes de vibration de l'oscillateur anharmonique assimilé aux molécules  $H_2$  et  $D_2$  et de leurs ions  $H_2^+$ , et  $D_2^+$ , pour les quatre premiers niveaux de vibration.*

### 5 - Courbes de potentiel et niveaux vibrationnels

Nous nous intéressons, dans le cas de l'ionisation de la molécule, uniquement à la transition électronique qui s'effectue en un saut très rapide par rapport au mouvement de vibration des noyaux. Les deux noyaux gardent les mêmes positions et les mêmes vitesses qu'avant la transition entre deux états de cette molécule suivant la loi de Franck-Condon.



**Figure II-2**

*Courbes représentant le potentiel à l'état fondamental des molécules  $H_2$  et  $D_2$ , et de leurs ions moléculaires  $H_2^+$  et  $D_2^+$ . Ces figures montrent également les niveaux de vibration et leurs différences. La flèche verticale indique la transition prévue par la loi de Franck-Condon.*

Les deux courbes de la figure II-2 montrent les transitions les plus probables, entre l'état fondamental de  $H_2$  et  $H_2^+$  et entre l'état fondamental de  $D_2$  et  $D_2^+$ .

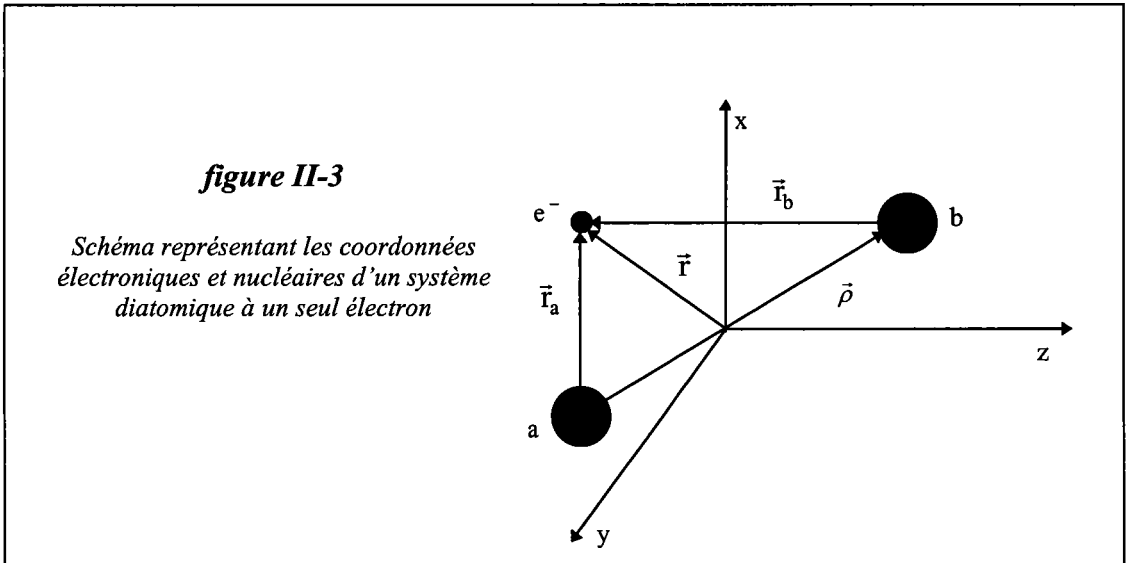
### III - Les états électroniques liés d'un système diatomique.

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les états liés d'un système diatomique monoélectronique et biélectronique. Pour cela, nous allons donner dans un premier temps une solution variationnelle de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement de l'électron dans le champ des deux noyaux d'un système diatomique monoélectronique dans son état fondamental. Dans un second temps, nous

présenterons la solution de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des électrons dans un système diatomique biélectronique.

### *1 - Etat lié d'un système diatomique monoélectronique*

Considérons un système diatomique à un seul électron,  $H_2^+$  par exemple. Soit  $\vec{r}_a$  et  $\vec{r}_b$  les vecteurs de position de l'électron par rapport au noyau a et b respectivement. La figure II-3 montre schématiquement ces positions dans un repère orthonormé lié au laboratoire dont l'origine coïncide avec le milieu de l'axe internucléaire du système.



L'équation de Schrödinger décrivant le mouvement de l'électron dans le champ des deux centres s'écrit :

$$H_0 \phi = E_0 \phi, \tag{II-34}$$

où  $H_0$  représente le Hamiltonien monoélectronique du système qui est donné en unité atomique par la relation suivante :

$$H_0 = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b}. \tag{II-35}$$

Cet Hamiltonien peut être exprimé en coordonnées elliptiques définies par :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{r_a + r_b}{\rho} & 1 \leq \lambda \leq \infty \\ \mu &= \frac{r_a - r_b}{\rho} & -1 \leq \mu \leq 1 \\ & & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned} \quad (\text{II-36})$$

de la façon suivante (Abramovich et Stegun 1972):

$$\begin{aligned} H_0 = -\frac{4}{2\rho^2(\lambda^2 - \mu^2)} & \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \mu} (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} + \left( \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ & - \frac{2Z_a}{\rho(\lambda + \mu)} - \frac{2Z_b}{\rho(\lambda - \mu)}, \end{aligned} \quad (\text{II-37})$$

Pour appliquer la méthode variationnelle, nous déterminons l'expression de l'énergie électronique à partir de la relation

$$E = \frac{\langle \phi | H_0 | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (\text{II-38})$$

Pour cela, nous allons choisir la fonction d'essai  $\phi$ , pour l'état fondamental  $\chi^2_{\Sigma_g}$ , comme combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) qui satisfait la symétrie du problème. Cette fonction s'écrit (Berencz. 1957) :

$$\phi(r_a, r_b) = N(\rho) \left[ e^{-Z_1 r_a} e^{-Z_2 r_b} + e^{-Z_2 r_a} e^{-Z_1 r_b} \right], \quad (\text{II-39})$$

où  $N(\rho)$  est la constante de normalisation et  $Z_1$  et  $Z_2$  sont les paramètres variationnels. Le choix de ce type de fonction d'onde est guidé par la forme des éléments de matrice que nous allons rencontrer dans le calcul des sections efficaces (chapitre IV). En utilisant les coordonnées elliptiques  $\phi$  s'écrit :

$$\phi(\lambda, \mu) = N(\rho) e^{-\alpha \lambda} \left[ e^{-\beta \mu} + e^{\beta \mu} \right], \quad (\text{II-40})$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont définis par :

$$\alpha = \frac{Z_1 + Z_2}{2} \rho, \quad \beta = \frac{Z_1 - Z_2}{2} \rho \quad (\text{II-41})$$

*a - Calcul de l'énergie.*

En utilisant les équations (II-37) et (II-39), nous écrivons l'énergie électronique comme

$$E = E_c + E_p \quad (\text{II-42})$$

où  $E_c$  représente l'élément de matrice de la partie cinétique donnée par :

$$E_c = -N^2(\rho) \int e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] \frac{4}{2\rho^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial\lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial\mu} (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\mu} + \left( \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] d\nu, \quad (\text{II-43})$$

qui peut être écrit (voir Annexe II) sous la forme :

$$E_c = [N(\rho)]^2 \rho\pi \left[ 2\alpha I(2\alpha,1) - \alpha^2 I(2\alpha,2) + (\alpha^2 - \beta^2) I(2\alpha,0) \right] (J(2\beta,0) + 2) + \beta^2 I(2\alpha,0) \left( J(2\beta,2) + \frac{2}{3} \right) - 2\beta I(2\alpha,0) J(2\beta,1), \quad (\text{II-44})$$

où : I et J représentent deux intégrales de base qui sont données par :

$$I(\alpha, n) = \int_1^\infty \lambda^n e^{-\alpha\lambda} d\lambda \quad (\text{II-45})$$

$$J(\beta, n) = \int_{-1}^1 \mu^n e^{-\beta\mu} d\mu. \quad (\text{II-46})$$

$E_p$  de son côté représente l'élément de matrice du potentiel

$$E_p = N^2(\rho) \int e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] \left[ -\frac{2Z_a}{\rho(\lambda + \mu)} - \frac{2Z_b}{\rho(\lambda - \mu)} \right] e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] d\nu, \quad (\text{II-47})$$

qui s'écrit en terme des intégrales de base (voir Annexe II):

$$E_p = \pi\rho^2 [N(\rho)]^2 I(2\alpha,1) [J(2\beta,0) + 2]. \quad (\text{II-48})$$

Après optimisation nous pouvons établir, pour l'état fondamental  $X^2\Sigma_g$  de  $H_2^+$ , le tableau suivant

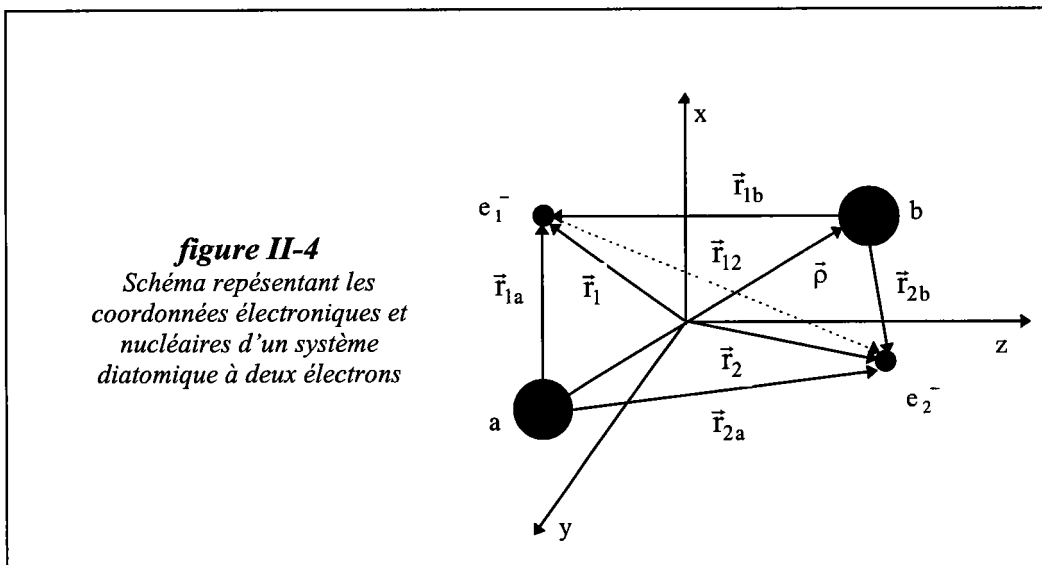
Tableau II-1

$\rho$ (u.a.)	$N(\rho)$ (u.a.)	$Z_1$ (u.a.)	$Z_2$ (u.a.)	$E$ (u. a.)
$\rho_e = 2.00278$	1.24340	0.22409	1.13603	-1.10173

qui nous donne les valeurs des paramètres et de l'énergie.

## *2 - Les états électroniques liés d'un système diatomique biélectronique*

Pour les systèmes diatomiques à deux électrons (figure II-4), nous allons procéder de la même façon que dans le cas des systèmes diatomique à un seul électron en considérant l'approximation du modèle des électrons indépendants.



L'équation différentielle décrivant ce système s'écrit :

$$H_0 \phi(1,2) = E_0 \phi(1,2), \tag{II-49}$$

où  $H_0$  est le Hamiltonien du système qui s'écrit :

$$H_0 = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}, \tag{II-50}$$

avec  $H_i$  ( $i=1,2$ ) désigne le Hamiltonien décrivant chaque électron indépendamment de l'autre. Cet Hamiltonien est donné par la même relation que celle de l'équation

(II-35), et  $\frac{1}{r_{12}}$  représente l'interaction coulombienne entre les deux électrons (voir figure II-4).

En se basant sur l'approximation du modèle des électrons indépendants, on peut choisir une fonction d'essai  $\phi(1,2)$  sous la forme d'un produit antisymétrisé de deux fonctions décrivant chacune un électron comme étant indépendant de l'autre dans l'état fondamental de la cible. Cette fonction d'essai s'écrit :

$$\phi(1,2) = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[ 1\sigma_g(1) 1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1) 1\sigma_g(2) \right] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (\text{II-51})$$

où N représente la constante de normalisation.  $1\sigma_g(i)$  et  $1\sigma'_g(i)$  sont données par :

$$1\sigma_g(i) = e^{-Z_1 r_{ia}} e^{-Z_2 r_{ib}} + e^{-Z_2 r_{ia}} e^{-Z_1 r_{ib}} \quad (\text{II-52})$$

et

$$1\sigma'_g(i) = e^{-Z'_1 r_{ia}} e^{-Z'_2 r_{ib}} + e^{-Z'_2 r_{ia}} e^{-Z'_1 r_{ib}},$$

$Z_1, Z_2, Z'_1$  et  $Z'_2$  sont les paramètres variationnels de la fonction  $\phi(1,2)$ . La détermination de ces paramètres et de la constante de normalisation N nécessite le calcul de l'énergie propre associée

$$E_0 = \langle \phi(1,2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \phi(1,2) \rangle. \quad (\text{II-53})$$

Ici la condition

$$\langle \phi(1,2) | \phi(1,2) \rangle = 1 \quad (\text{II-54})$$

est assurée par la constante N (eq II-51). En utilisant les coordonnées elliptiques, et en posant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{Z_1 + Z_2}{2} \rho \\ \beta = \frac{Z_1 - Z_2}{2} \rho \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha' = \frac{Z'_1 + Z'_2}{2} \rho \\ \beta' = \frac{Z'_1 - Z'_2}{2} \rho \end{array} \right\}, \quad (\text{II-55})$$

les équations (II-52) peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} 1\sigma_g(i) &= e^{-\alpha\lambda_i} \left[ e^{-\beta\mu_i} + e^{\beta\mu_i} \right] \\ 1\sigma'_g(i) &= e^{-\alpha'\lambda_i} \left[ e^{-\beta'\mu_i} + e^{\beta'\mu_i} \right] \end{aligned} \quad (\text{II-56})$$

*a - Calcul de la constante de normalisation de  $\phi(1,2)$*

Pour calculer le facteur de normalisation N, on impose la condition :

$$\langle \phi(1,2) | \phi(1,2) \rangle = 1. \quad (\text{II-57})$$

En remplaçant  $\phi(1,2)$  par son expression (II-51), on obtient :

$$\langle \phi(1,2) | \phi(1,2) \rangle = 2N^2 \left[ \langle 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) | 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) \rangle + \langle 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) | 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \rangle \right]. \quad (\text{II-58})$$

En utilisant les équations (II-56), et en effectuant les calculs (voir Annexe III), nous obtenons :

$$\langle \phi(1,2) | \phi(1,2) \rangle = \frac{N^2 \pi^2 \rho^6}{2} \left[ D(\alpha, \beta) D(\alpha', \beta') + \left( L(\alpha, \beta, \alpha', \beta') \right)^2 \right], \quad (\text{II-59})$$

où

$$D(\alpha, \beta) = I(2\alpha, 2) \left( J(2\beta, 0) + 2 \right) - I(2\alpha, 0) \left( J(2\beta, 2) + \frac{2}{3} \right) \quad (\text{II-60})$$

et

$$L(\alpha, \alpha', \beta, \beta') = I(\alpha + \alpha', 2) \left( J(\beta + \beta', 0) + J(\beta - \beta', 0) \right) - I(\alpha + \alpha', 0) \left( J(\beta + \beta', 2) + J(\beta - \beta', 2) \right). \quad (\text{II-61})$$

Les intégrales  $I(a, n)$  et  $J(b, m)$  sont données par les équations (II-45) et (II-46).

*b - Calcul de l'énergie propre associée à  $\phi(1,2)$*

L'équation (II-5) peut être décomposée en trois parties qui s'écrivent :

$$E_{01} = \langle \phi(1,2) | H_1 | \phi(1,2) \rangle \quad (\text{II-62})$$

$$E_{02} = \langle \phi(1,2) | H_2 | \phi(1,2) \rangle \quad (\text{II-63})$$

$$E_{12} = \langle \phi(1,2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi(1,2) \rangle \quad (\text{II-64})$$



$E_{01}$  et  $E_{02}$  représentent respectivement l'énergie d'interaction des électrons 1 et 2 avec les deux noyaux.  $E_{12}$  désigne l'énergie d'interaction des deux électrons entre eux. En utilisant l'indiscernabilité des électrons, on peut vérifier facilement, en permutant les deux électrons, que les équations (II-62) et (II-63) sont identiques. Il suffit donc de calculer l'énergie relative à un centre  $E_{01}$  et multiplier le résultat par 2.

### 1 - Calcul de l'énergie $E_{01}$ relative à un centre

En remplaçant  $\phi(1,2)$  par son expression (II-51) l'énergie  $E_{01}$  peut s'écrire :

$$E_{01} = N^2 \left\langle 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \left| H_1 \right| \sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \right\rangle \quad (\text{II-65})$$

En utilisant les équations (II-37) et (II-56) pour chaque électron et après avoir effectué le calcul de tous les éléments de matrice de l'équation (II-65), de la même façon que dans le cas d'un système diatomique à un seul électron (voir Annexe II), on trouve :

$$E_{01} = -\frac{N^2 \pi^2 \rho^4}{2} \left[ E_c(\alpha, \beta) D(\alpha', \beta') + D(\alpha, \beta) E_c(\alpha', \beta') + K_c(\alpha, \alpha', \beta, \beta') L(\alpha, \alpha', \beta, \beta') \right. \\ \left. + 2\rho \left( E_p(\alpha, \beta) D(\alpha', \beta') + E_p(\alpha', \beta') D(\alpha, \beta) + K_p(\alpha, \alpha', \beta, \beta') L(\alpha, \alpha', \beta, \beta') \right) \right], \quad (\text{II-66})$$

où :

$$* \quad E_c(\alpha, \beta) = \left[ 2\alpha I(2\alpha, 1) - \alpha^2 I(2\alpha, 2) + (\alpha^2 - \beta^2) I(2\alpha, 0) \right] (J(2\beta, 0) + 2) \\ + \beta^2 I(2\alpha, 0) \left( J(2\beta, 2) + \frac{2}{3} \right) - 2\beta I(2\alpha, 0) J(2\beta, 1), \quad (\text{II-67})$$

$$* \quad K_c(\alpha, \alpha', \beta, \beta') = \left( J(\beta + \beta', 0) + J(\beta - \beta', 0) \right) \left\{ (\alpha^2 + \alpha'^2) I(\alpha + \alpha', 2) \right. \\ \left. - 2(\alpha + \alpha') I(\alpha + \alpha', 1) - \left[ (\alpha^2 + \alpha'^2) - (\beta^2 + \beta'^2) \right] I(\alpha + \alpha', 0) \right\} \\ - 2(\beta + \beta') \left[ J(\beta + \beta', 1) - J(\beta - \beta', 1) \right] - (\beta^2 + \beta'^2) \left[ J(\beta + \beta', 2) + J(\beta - \beta', 2) \right] \quad (\text{II-68})$$

$$* \quad E_p(\alpha, \beta) = I(2\alpha, 1) [J(2\beta, 0) + 2] \quad (\text{II-69})$$

et

$$* \quad K_p(\alpha, \alpha', \beta, \beta') = I(\alpha + \alpha', 1) \left( J(\beta + \beta', 0) + J(\beta - \beta', 0) \right). \quad (\text{II-70})$$

*2 - Calcul de l'énergie d'interaction entre électron  $E_{12}$*

On reprend l'équation (II-64) qui s'écrit sous sa forme intégrale :

$$E_{12} = N^2 \int \left[ 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \right] \frac{1}{r_{12}} \left[ 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \right] d\nu_{12}, \quad (\text{II-71})$$

et qui peut être développée en :

$$E_{12} = N^2 \left( \int \left[ 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \right] d\nu_{12} \right. \\ \left. + \int \left[ 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \frac{1}{r_{12}} 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \right] d\nu_{12} \right). \quad (\text{II-72})$$

Pour calculer ces intégrales, on utilise le développement de Neumann (1878) de l'opérateur  $\frac{1}{r_{12}}$  en coordonnées elliptiques. Lorsqu'on suppose que pour  $\lambda_1 < \lambda_2$  ce

développement est donné par :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{\rho} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m \left[ \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right]^2 \\ \times P_{\ell}^m(\lambda_1) Q_{\ell}^m(\lambda_2) P_{\ell}^m(\mu_1) P_{\ell}^m(\mu_2) e^{im(\varphi_1-\varphi_2)}, \quad (\text{II-73})$$

où  $P_{\ell}^m(\lambda_1)$  et  $Q_{\ell}^m(\lambda_2)$  représentent respectivement les fonctions de Legendre associées de premier et du second type.

Dans notre cas, on considère les orbitales  $1\sigma_g$ , en utilisant les équations (II-56) et (II-73) et après avoir effectué tous les calculs nécessaires (voir Annexe III),  $E_{12}$

devient :

$$E_{12} = \frac{N^2 \pi^2 \rho^5}{8} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell+1) \int_1^{\infty} \frac{d\lambda_2}{(\lambda^2-1) [P_{\ell}^0(\lambda)]^2} \left[ F_{\alpha,\beta,\alpha,\beta}^{\ell}(\lambda_2) F_{\alpha',\beta',\alpha',\beta'}^{\ell}(\lambda_2) + \left( F_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'}^{\ell}(\lambda_2) \right)^2 \right] \quad (\text{II-74})$$

où:

$$F_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'}^{\ell}(\lambda) = \int_1^{\lambda} d\lambda_1 e^{-(\alpha+\alpha')\lambda_1} P_{\ell}^0(\lambda_1) \\ \times \int_{-1}^1 d\mu_1 (\lambda_1^2 - \mu_1^2) P_{\ell}^0(\mu_1) \left[ e^{-\beta\mu_1} + e^{\beta\mu_1} \right] \left[ e^{-\beta'\mu_1} + e^{\beta'\mu_1} \right], \quad (\text{II-75})$$

qui s'écrit en terme d'intégrale de base  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  :

$$F_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}^{\ell}(\lambda) = \mathcal{B}(\ell, 2, (\alpha + \alpha'), \lambda) \left[ \mathcal{A}(\ell, 0, (\beta + \beta')) + \mathcal{A}(\ell, 0, -(\beta + \beta')) + \mathcal{A}(\ell, 0, (\beta - \beta')) + \mathcal{A}(\ell, 0, -(\beta - \beta')) \right] - \mathcal{B}(\ell, 0, (\alpha + \alpha'), \lambda) \left[ \mathcal{A}(\ell, 2, (\beta + \beta')) + \mathcal{A}(\ell, 2, -(\beta + \beta')) + \mathcal{A}(\ell, 2, (\beta - \beta')) + \mathcal{A}(\ell, 2, -(\beta - \beta')) \right]. \quad (\text{II-76})$$

Les deux intégrales  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  sont données par :

$$\mathcal{A}(\ell, n, m, \delta) = \int_{-1}^1 (1 - \mu^2)^{\frac{m}{2}} \mu^n e^{-\delta\mu} P_{\ell}^m(\mu) d\mu \quad (\text{II-77})$$

$$\mathcal{B}(\ell, n, m, \sigma, \lambda) = \int_1^{\lambda} (y^2 - 1)^{\frac{m}{2}} y^n e^{-\sigma y} P_{\ell}^m(y) dy \quad (\text{II-78})$$

qui se réduisent dans notre cas à :

$$\mathcal{A}(\ell, n, \delta) = \int_{-1}^1 \mu^n e^{-\delta\mu} P_{\ell}(\mu) d\mu \quad (\text{II-79})$$

$$\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda) = \int_1^{\lambda} y^n e^{-\sigma y} P_{\ell}(y) dy \quad (\text{II-80})$$

Les calculs des deux intégrales (II-79) et (II-80) sont donnés dans l'annexe IV.

Pour une première approche où l'on prend  $Z_1 = Z_1'$  et  $Z_2 = Z_2'$  on trouve pour l'énergie et la distance d'équilibre, les résultats donnés dans le tableau suivant

Tableau II-2				
$\rho$ (u.a.)	$N(\rho)$ (u.a.)	$Z_1 = Z_1'$ (u.a.)	$Z_2 = Z_2'$ (u.a.)	$E$ (u.a.)
1.40430	70,439	0.07112	1.12023	-1.13155

## *IV Conclusion*

Dans ce chapitre, nous avons présenté la séparation des mouvements électroniques et nucléaires (rotation et vibration) des systèmes moléculaires basée sur l'approximation de **Born-Oppenheimer**. Nous avons présenté ensuite, un développement des fonctions d'onde décrivant ces mouvements. A la fin de ce chapitre, nous avons présenté le calcul de la minimisation de l'énergie pour déterminer les paramètres variationnels des fonctions électroniques des états fondamentaux de  $H_2^+$  et  $H_2$ .

## **Chapitre 3**

# **Le continuum électronique à deux centres coulombiens**

### **I - Introduction**

Dans ce chapitre, nous traitons le problème d'un électron libre dans le champ de deux centres coulombiens. Dans un premier temps, nous présentons une solution approchée de ce problème, en nous basant sur la méthode proposée par P. Pluvinage (1950, 1951) pour le cas de l'hélium. Dans un second temps nous proposons une solution plus générale basée sur une décomposition de l'Hamiltonien qui gouverne le mouvement de trois particules dans le continuum en utilisant la fonction hypergéométrique généralisée à deux variables.

### **II - Etats du continuum à deux centres (TCC)**

L'étude dynamique des systèmes à trois corps chargés est l'un des problèmes de base de la physique en générale et des collisions atomiques et moléculaires en particulier. En ce qui concerne les états du continuum de tels systèmes, la difficulté majeure, est de définir des solutions asymptotiques adéquates à ce système.

Avec la multiplication des expériences de collision et le développement des techniques de détection, l'étude théorique de tels systèmes a connu un regain d'intérêt suite aux travaux de Redmond (non publié et cité par Rosenberg 1973 ) qui a

considéré une description asymptotique, pour un état « pseudo-libre », construit par un produit de trois ondes planes modifiées par des facteurs de phases logarithmiques, chacun décrivant une distorsion due à l'interaction entre chaque paire de particules. Il a également suggéré une extension de cette forme asymptotique dans le cas où les particules deviennent de moins en moins éloignées. Cette extension consiste à remplacer chaque facteur de phase logarithmique par une hypergéométrique confluente appropriée.

Depuis ces travaux, ce type de fonctions n'a cessé d'être utilisé pour décrire différentes situations atomiques. Elle a été considérée par Merkuriev (1977), par Garibotti et Miraglia (1980) pour l'étude de collision ion-atome. Plus tard cette fonction a été développée par Brauner et al (1989) pour l'étude des collisions  $(e,2e)$ ,  $(\gamma,2e)$  et  $(e,3e)$ . D'autres auteurs ont également utilisé cette fonction pour les mêmes études sur des différents systèmes atomiques. Citons par exemple Joulakian et al. (1992, 1993), Hafid (1994), Najjari (1997), Berakdar (1994, 1996a, 1996b, 1997) qui a étudié une telle fonction dans plusieurs situations atomiques et qui a fait une extension de cette étude au problème à N particules de même masse dans le champ d'un seul centre. Mukhamedzhanov (1996) à son tour a étudié cette fonction dans des régions où uniquement l'une des trois particules est éloignée du centre de masse des deux autres. Cheikh et al (1998) ont aussi utilisé ce type de fonctions dans le cas d'une collision  $(e,2e)$  de systèmes à symétrie non sphérique.

### *1 - Situation du problème: Séparation du centre de masse*

Le problème que nous allons étudier consiste à déterminer une solution approchée de l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement de trois particules chargées dans le continuum. Dans notre cas il s'agit d'un électron dans le champ de deux noyaux. Pour cela nous considérons trois particules de masses  $m_1, m_2, m_3$ , et de charges  $Z_1, Z_2, Z_3$ , respectivement.

Pour séparer le mouvement du centre de masse de ces particules, on considère la figure (III-1) qui représente les positions  $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3$  de ces particules dans un repère galiléen  $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ .

Le Hamiltonien du système formé par ces trois particules est donné par :

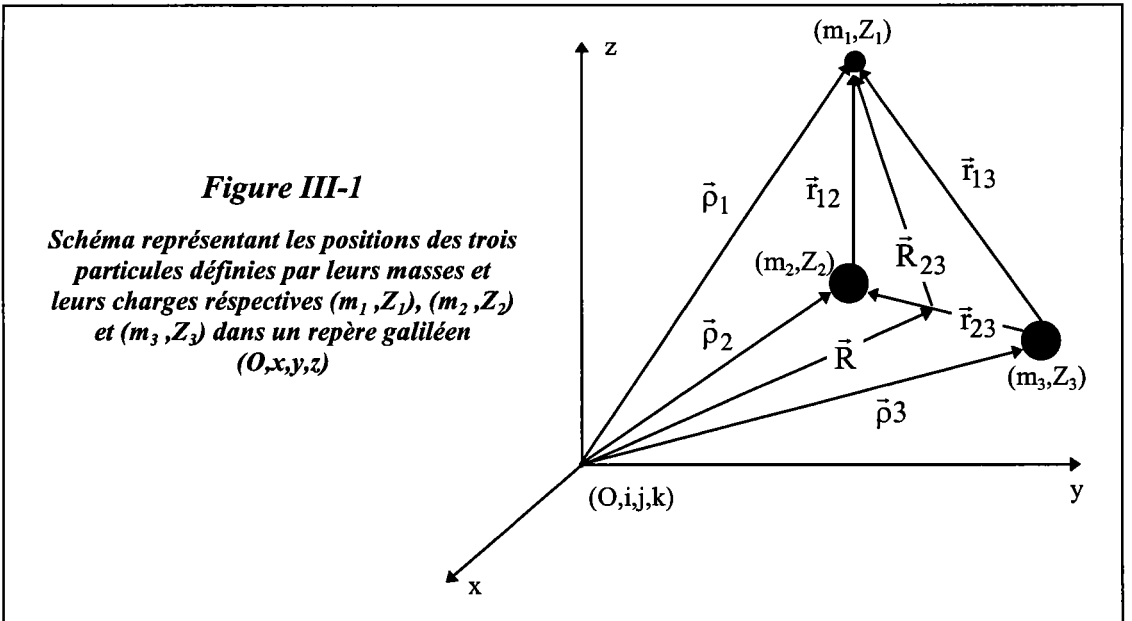
$$H = H_0 + \sum_{j>i=1}^3 \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}, \quad (\text{III-1})$$

où :

$$H_0 = \sum_{i=1}^3 -\frac{\nabla_{\rho_i}^2}{2m_i} \quad (\text{III-2})$$

La séparation du mouvement du centre de masse nécessite de pratiquer le changement de variable suivant :

$$\vec{r}_{23} = \vec{\rho}_2 - \vec{\rho}_3 \quad \vec{R} = \frac{m_3 \vec{\rho}_3 + m_2 \vec{\rho}_2}{m_3 + m_2}. \quad (\text{III-3})$$



Le Hamiltonien cinétique  $H_0$  se met alors sous la forme :

$$H_0 = -\frac{\nabla_{\vec{r}_{12}}^2}{2\mu_{12}} - \frac{\nabla_{\vec{R}}^2}{2(m_1 + m_2)} - \frac{\nabla_{\vec{\rho}_3}^2}{2m_3}, \quad \mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \quad (\text{III-4})$$

où  $\mu_i$  représente la masse réduite des deux particules  $i$  et  $j$

Pour séparer complètement le mouvement du centre de masse des trois particules, on doit appliquer le changement de variable suivant (figure III-1),

$$\vec{R}_{23} = \vec{p}_1 - \vec{R} \quad \vec{R}' = \frac{(m_2 + m_3)\vec{R} + m_1\vec{p}_1}{m_1 + m_2 + m_3}. \quad (\text{III-5})$$

Ceci permet d'écrire :

$$H_0 = -\frac{\nabla_{\vec{r}_{12}}^2}{2\mu_{12}} - \frac{\nabla_{\vec{R}_{12}}^2}{2M_{12}} - \frac{\nabla_{\vec{R}'}^2}{2(m_1 + m_2 + m_3)}, \quad M_{ij} = \frac{m_k(m_i + m_j)}{(m_i + m_j + m_k)}, \quad i \neq j \neq k = 1,2,3 \quad (\text{III-6})$$

où  $M_{ij}$  est la masse réduite des trois particules  $i, j$  et  $k$

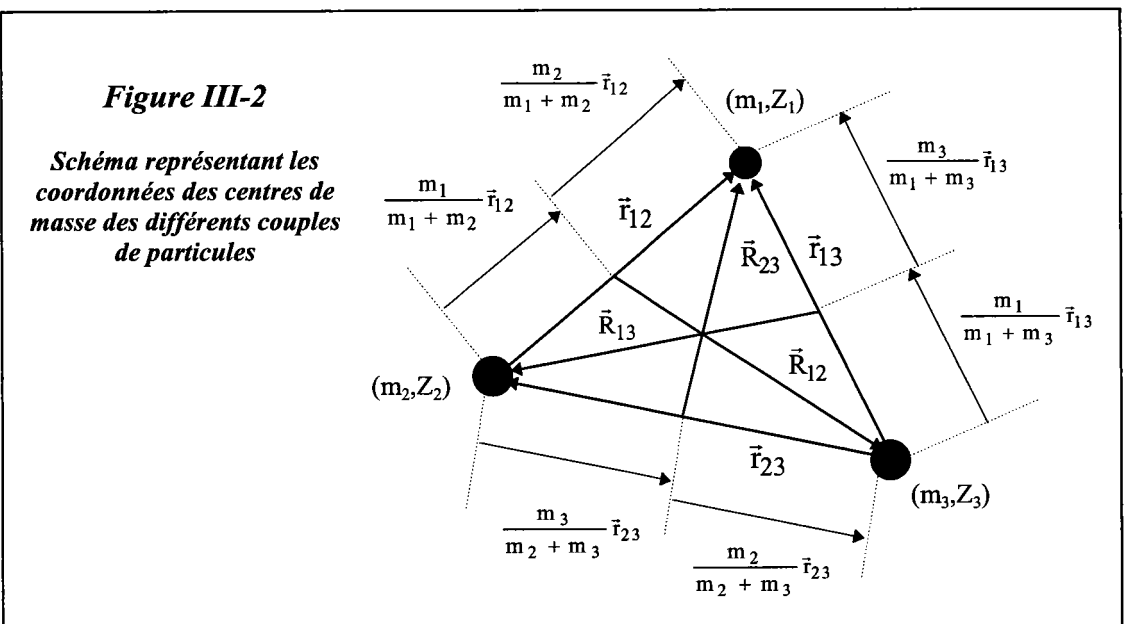
Le troisième terme de l'équation (III-6) décrit le mouvement du centre de masse du système à trois corps. Le Hamiltonien  $H_0$  du système dans le repère lié au centre de masse s'écrit donc sous la forme suivante :

$$H_0 = -\frac{\nabla_{\vec{r}_{12}}^2}{2\mu_{12}} - \frac{\nabla_{\vec{R}_{12}}^2}{2M_{12}}. \quad (\text{III-7})$$

Cette dernière équation nous donne l'expression de  $H_0$  dans le groupe de coordonnées de Jacobi  $(\vec{r}_{12}, \vec{R}_{12})$ . En faisant d'autres changements de variable appropriés, on peut écrire le Hamiltonien  $H_0$  dans les autres groupes de Jacobi  $(\vec{r}_{13}, \vec{R}_{13})$  et  $(\vec{r}_{23}, \vec{R}_{23})$ .

D'une manière générale  $H_0$  s'écrit, pour chaque couple de coordonnées  $(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij})$ , de la façon suivante :

$$H_0 = -\frac{\nabla_{\vec{r}_{ij}}^2}{2\mu_{ij}} - \frac{\nabla_{\vec{R}_{ij}}^2}{2M_{ij}}. \quad (\text{III-8})$$



En utilisant la figure (III-2), on peut déduire les relations de passage entre les différents groupes de coordonnées de Jacobi  $(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij})$   $j > i = 1, 2, 3$ .

Si l'on choisit par exemple le groupe  $(\vec{r}_{23}, \vec{R}_{23})$  comme base dans laquelle on peut exprimer les autres groupes, on aura :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_{12} = -\frac{\mu_{23}}{m_2} \vec{r}_{23} + \vec{R}_{23} \\ \vec{R}_{12} = \left(1 + \frac{\mu_{12}\mu_{23}}{m_2^2}\right) \vec{r}_{23} - \frac{\mu_{12}}{m_2} \vec{R}_{23} \\ \vec{r}_{13} = \frac{\mu_{23}}{m_3} \vec{r}_{23} + \vec{R}_{23} \\ \vec{R}_{13} = \left(1 - \frac{\mu_{23}\mu_{13}}{m_3^2}\right) \vec{r}_{23} - \frac{\mu_{13}}{m_3} \vec{R}_{23} \end{array} \right. \quad (III-9)$$

Les couples des moments conjugués  $(\vec{k}_{ij}, \vec{K}_{ij})$  correspondant aux couples des coordonnées  $(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij})$  sont donnés par des relations analogues à (III-9). Ainsi, en prenant le couple des moments conjugués  $(\vec{k}_{23}, \vec{K}_{23})$  comme base, on peut exprimer les autres couples de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}_{12} = \left(\frac{\mu_{12}}{m_1} - 1\right) \vec{k}_{23} + \left(\frac{\mu_{23}}{m_3} + \frac{\mu_{12}\mu_{23}}{m_1 m_2}\right) \vec{K}_{23} \\ \vec{K}_{12} = -\vec{k}_{23} - \frac{\mu_{23}}{m_2} \vec{K}_{23} \\ \vec{k}_{13} = \left(1 - \frac{\mu_{13}}{m_1}\right) \vec{k}_{23} + \left(\frac{\mu_{23}}{m_2} + \frac{\mu_{13}\mu_{23}}{m_1 m_3}\right) \vec{K}_{23} \\ \vec{K}_{13} = \vec{k}_{23} - \frac{\mu_{23}}{m_3} \vec{K}_{23} \end{array} \right. \quad (III-10)$$

D'après les relations de passage entre les différents groupes de coordonnées de Jacobi (équation III-9) et entre leurs moments conjugués (équation III-10), on montre que le



produit scalaire entre chaque couple de coordonnées  $(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij})$  et son couple de moments conjugués  $(\vec{k}_{ij}, \vec{K}_{ij})$  correspondant, reste invariant ( $j > i = 1, 2, 3$ ).

$$(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij}) \begin{pmatrix} \vec{k}_{ij} \\ \vec{K}_{ij} \end{pmatrix} = \vec{r}_{ij} \vec{k}_{ij} + \vec{R}_{ij} \vec{K}_{ij} = \text{cst}. \quad (\text{III-11})$$

## 2 - Fonction du continuum à deux centres

Le but de ce paragraphe est de trouver une solution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui décrit le mouvement d'un électron dans le champ coulombien de deux noyaux **supposés fixes** dans le continuum. Cette équation s'écrit d'une manière générale :

$$H \Psi = E \Psi, \quad (\text{III-12})$$

où, H, donné par l'équation (III-1) est le Hamiltonien gouvernant ce mouvement. La partie cinétique de cet Hamiltonien notée  $H_0$  (eq. III-8) est diagonale.

La valeur propre de  $H_0$  est notée  $E_0$  dont l'expression relative au groupe de coordonnées  $(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij})$  est :

$$E_0 = -\frac{k_{ij}^2}{2\mu_{ij}} - \frac{K_{ij}^2}{2M_{ij}}. \quad (\text{III-13})$$

En projetant l'équation (III-12) dans la représentation des coordonnées  $(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij})$  on obtient :

$$\left[ H_0 + \sum_{j>i=1}^3 -\frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - E \right] \Psi(\vec{r}_{ij}, \vec{R}_{ij}) = 0. \quad (\text{III-14})$$

Avant de passer à une approche plus générale de cette équation, nous pouvons d'ores et déjà présenter la solution que nous envisageons pour le cas d'un électron dans le champ de deux noyaux fixes; nous partons de la solution proposée par plusieurs auteurs (Brauner et al. (1989), Hafid (1994), Berakdar (1997)) pour le cas de deux électrons dans le champ d'un noyau, qui est obtenu en appliquant l'approche de

P. Pluvillage (1951) à ce problème. Cette dernière approche donne une solution (Brauner et al. (1989), Joulakian et al. (1992,1993) Hafid et al. (1993)) de la forme :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, \vec{r}_{12}) = & \frac{e^{i(\vec{k}_1 \vec{r}_{13} + \vec{k}_2 \vec{r}_{23})}}{(2\pi)^3} \Gamma(1 - i\alpha_1) e^{-\frac{\pi\alpha_1}{2}} {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -i(\vec{k}_1 \vec{r}_{13} + k_1 r_{13})) \\ & \times \Gamma(1 - i\alpha_2) e^{-\frac{\pi\alpha_2}{2}} {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i(\vec{k}_2 \vec{r}_{23} + k_2 r_{23})) \\ & \times \Gamma(1 - i\alpha_{12}) e^{-\frac{\pi\alpha_{12}}{2}} {}_1F_1(i\alpha_{12}, 1, -i(\vec{k}_{12} \vec{r}_{12} + k_{12} r_{12})), \quad (\text{III-15}) \end{aligned}$$

où les particules 1 et 2 sont des électrons et la particule 3 représente le noyau de charge  $Z$ ,  $\alpha_i = \frac{Z}{k_i}$  et  $\alpha_{12} = \frac{1}{k_{12}}$  où  $k_i$  est le module du vecteur d'onde de l'électron  $i$

( $i=1,2$ ) et  $k_{12} = \left| \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2} \right|$ .  ${}_1F_1$  et  $\Gamma$  désignent respectivement la fonction hypergéométrique confluyente et la fonction gamma d'Euler.

En remplaçant l'électron 2 par un noyau lourd et en considérant que  $\vec{r}_{23}$  est pratiquement constant, nous pouvons écrire la fonction d'onde de l'électron 1 sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{K}_{23}, \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) = \frac{e^{i\vec{K}_{23}\vec{R}_{23}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} N {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -i(\vec{K}_{23}\vec{r}_{13} + K_{23}r_{13})) {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -i(\vec{K}_{23}\vec{r}_{12} + K_{23}r_{12})), \quad (\text{III-16})$$

où  $\alpha_{23} = \frac{-Z}{|\vec{K}_{23}|}$  et  $N = e^{-\pi\alpha_{23}} [\Gamma(1 - i\alpha_{23})]^2$

Cette fonction vérifie la forme asymptotique proposée à l'origine par Redmond et publié ensuite par Rosenberg (1973), qui s'écrit lorsque  $R_{23} \longrightarrow \infty$  ( $r_{12}, r_{13} \longrightarrow \infty$ ) sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) = \frac{e^{i\vec{K}_{23}\vec{R}_{23}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{2i\alpha_{23}(\ln(\vec{K}_{23}\vec{r}_{13} + K_{23}r_{13}) + \ln(\vec{K}_{23}\vec{r}_{12} + K_{23}r_{12}))}. \quad (\text{III-17})$$

### **III - Généralisation du problème à trois corps quelconques**

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une solution analytique plus générale de l'équation qui gouverne le mouvement des trois particules dans le continuum. Cette solution est basée sur la séparation de l'équation de Schrödinger en utilisant les coordonnées paraboliques proposées par Klar (1990), qui sont définies par :

$$\begin{cases} \xi_k = r_{ij}(1 + \hat{k}_{ij}\hat{r}_{ij}) \\ \eta_k = r_{ij}(1 - \hat{k}_{ij}\hat{r}_{ij}) \end{cases} \quad i \neq j \neq k = 1,2,3 \quad (\text{III-18})$$

$$\hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}, \quad \text{et} \quad \hat{k}_{ij} = \frac{\vec{k}_{ij}}{|\vec{k}_{ij}|}.$$

Ces coordonnées ont été utilisées à plusieurs reprises par J. Berakdar (1996a, 1996b, 1997) pour l'étude du problème du continuum à trois corps dans le cas de la collision électron-atome, et par Gasaneo et al (1997) dans l'étude des collisions ion-atome.

Pour effectuer la séparation de l'équation (III-14), on choisit une solution qui s'écrit dans le groupe de coordonnées  $(\vec{r}_{12}, \vec{R}_{12})$  (Gasaneo et al 1997):

$$\Psi(\vec{r}_{12}, \vec{R}_{12}) = \frac{e^{i(\vec{K}_{12}\vec{R}_{12} + \vec{k}_{12}\vec{r}_{12})}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \Phi(\vec{r}_{12}, \vec{R}_{12}), \quad (\text{III-19})$$

où  $\Phi$  est une fonction propre de l'opérateur de l'énergie cinétique du système, correspondant à la valeur propre  $E_0$  qui s'écrit :

$$E_0 = \frac{k_{12}^2}{2\mu_{12}} + \frac{K_{12}^2}{2M_{12}}. \quad (\text{III-20})$$

Notons que le choix du groupe de Jacobi est arbitraire.

En utilisant l'équation (III-19), après avoir effectué la dérivation nécessaire, l'équation (III-14) devient :

$$\left[ -\frac{\nabla_{\vec{r}_{12}}^2}{2\mu_{12}} - \frac{\nabla_{\vec{R}_{12}}^2}{2M_{12}} - i \left( \frac{\vec{k}_{12}\vec{\nabla}_{\vec{r}_{12}}}{\mu_{12}} + \frac{\vec{K}_{12}\vec{\nabla}_{\vec{R}_{12}}}{M_{12}} \right) + \sum_{j>i=1}^3 \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \right] \Phi(\vec{r}_{12}, \vec{R}_{12}) = 0. \quad (\text{III-21})$$

En utilisant les coordonnées paraboliques définies par l'équation (III-18) et en effectuant les dérivations par rapport à toutes les variables  $\xi_i$  et  $\eta_i$  ( $i = 1,2,3$ ), l'équation (III-21) peut s'écrire sous la forme :

$$(\mathcal{H}_{\text{sep}} + \mathcal{H}_{\text{Mix}}) \Phi = 0, \quad (\text{III-22})$$

où  $\mathcal{H}_{\text{sep}}$  contient les dérivées séparées par rapport aux variables  $\xi_i$  et  $\eta_i$ , et  $\mathcal{H}_{\text{Mix}}$  contient les dérivées mixtes. En regroupant tous les termes correspondants, ces deux opérateurs s'écrivent :

$$\mathcal{H}_{\text{sep}} = \sum_{i \neq j \neq k=1}^3 [A_i^+ + A_i^- + V_{jk}] \quad (\text{III-23})$$

$$\mathcal{H}_{\text{Mix}} = \sum_{j>i=1}^3 \frac{(-1)^{(i+1)}}{m_k} B_i B_j, \quad (\text{III-24})$$

où  $A_i^+$  est l'opérateur comprenant les dérivées par rapport aux variables  $\xi_i$  relatives aux ondes sortantes, et  $A_i^-$  l'opérateur comportant les dérivées relatives aux variables  $\eta_i$ , qui correspondent aux ondes entrantes.  $V_{jk}$  est le potentiel d'interaction des deux particules  $j$  et  $k$ .  $B_i$  est un opérateur comprenant les dérivées mixtes par rapport aux variables  $\xi_i$  et  $\eta_i$ . Ces opérateurs sont donnés par (Gasaneo et al 1997):

$$A_q^+ = \frac{2}{\mu_{jk}(\xi_q + \eta_q)} \left[ \xi_q \frac{\partial^2}{\partial \xi_q^2} + (1 + ik_{jk} \xi_q) \frac{\partial}{\partial \xi_q} \right], \quad (\text{III-25})$$

$$A_q^- = \frac{2}{\mu_{jk}(\xi_q + \eta_q)} \left[ \eta_q \frac{\partial^2}{\partial \eta_q^2} + (1 - ik_{jk} \eta_q) \frac{\partial}{\partial \eta_q} \right], \quad (\text{III-26})$$

$$V_{jk} = \frac{Z_j Z_k}{r_{jk}}, \quad (\text{III-27})$$

$$B_q = \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}_{jk}} \xi_q \right) \frac{\partial}{\partial \xi_q} + \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}_{jk}} \eta_q \right) \frac{\partial}{\partial \eta_q}. \quad (\text{III-28})$$

Cette décomposition de l'Hamiltonien permet de séparer l'équation (III-21) en un système d'équations différentielles couplées :

$$\mathcal{H}_{\text{sep}} \Phi = 0 \quad (\text{III-29})$$

$$\mathcal{H}_{\text{Mix}} \Phi = 0. \quad (\text{III-30})$$

L'équation (III-29) est complètement séparable en trois équations décrivant chacune le mouvement d'une particule dans un champ de potentiel purement coulombien. Cette équation admet une solution sous forme du produit de trois coulombiennes, i.e.,

$$\Phi = \prod_{q=1}^3 \chi_q(\xi_q, \eta_q). \quad (\text{III-31})$$

Dans le cas des ondes sortantes, la fonction  $\chi_q(\xi_q, \eta_q)$  se réduit à une fonction dépendant uniquement de  $\xi_q$  (Abramovich et al. 1972) et sera donnée par :

$$\chi_q(\xi_q) = N_q {}_1F_1(i\alpha_{ps}, 1, -ik_{ps}\xi_q) \quad q \neq p \neq s = 1, 2, 3. \quad (\text{III-32})$$

La fonction (III-31) est dite « trois coulombiennes ». Cette fonction est une solution exacte de l'équation (III-22) uniquement pour les situations asymptotiques. Mukhamedzhanov (1996) a étudié les régions de validité de cette fonction. Il a montré que cette fonction décrit le problème à trois corps en satisfaisant uniquement les conditions asymptotiques où les trois corps sont suffisamment éloignés les uns des autres.

Lorsque  $\mathcal{H}_{\text{mix}}$  n'est plus négligeable (c'est-à-dire, à courtes distances entre les particules), nous choisissons une forme appropriée de la fonction d'état  $\Phi$  sur laquelle on applique le Hamiltonien complet. En utilisant le fait que  $m_1 \ll m_2, m_3$  les termes contenant  $m_2$  et  $m_3$  dans l'expression de  $\mathcal{H}_{\text{Mix}}$  seront négligeables, par conséquent  $\mathcal{H}_{\text{Mix}}$  se réduit à :

$$\mathcal{H}_{\text{Mix}} = \frac{1}{m_1} \left[ Q^{-+} \frac{\partial^2}{\partial \xi_2 \partial \xi_3} + Q^{--} \frac{\partial^2}{\partial \xi_2 \partial \eta_3} + Q^{++} \frac{\partial^2}{\partial \eta_2 \partial \xi_3} + Q^{+-} \frac{\partial^2}{\partial \eta_2 \partial \eta_3} \right], \quad (\text{III-33})$$

où

$$Q^{\pm\pm} \equiv Q^{\pm\pm}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2, \xi_3, \eta_3) = (\hat{r}_{12} \pm \hat{k}_{12}) \cdot (\hat{r}_{13} \pm \hat{k}_{13}). \quad (\text{III-34})$$

Dans ce cas on choisit une solution de l'équation (III-22) sous la forme suivante :

$$\Phi = \chi(\xi_1, \eta_1) \varphi(\xi_2, \eta_2, \xi_3, \eta_3). \quad (\text{III-35})$$

Cette fonction introduit le couplage du mouvement de l'électron par rapport aux deux centres, et permet de séparer l'équation (III-21) en deux équations: une relative au mouvement de ces deux centres s'écrivant :

$$\left[ A_1^+ + A_1^- + V_{23} \right] \chi = 0, \quad (\text{III-36})$$

et l'autre décrit le mouvement couplé de l'électron dans le champ des deux centres s'écrivant :

$$\left[ \sum_{j=2}^3 (A_j^+ + A_j^- + V_{1j}) + \mathcal{H}_{\text{Mix}} \right] \varphi = 0. \quad (\text{III-37})$$

Cette séparation est arbitraire car les coefficients  $Q^{\pm\pm}$  dans  $\mathcal{H}_{\text{Mix}}$  dépendent des six variables paraboliques. Ainsi, on sépare la description dynamique des noyaux de celle de l'électron. Dans ce cas, l'équation (III-36) admet comme solution une fonction coulombienne.  $\mathcal{H}_{\text{Mix}}$  dépend des variables  $\xi_1$  et  $\eta_1$ , ce qui implique que la fonction  $\varphi$  dépende aussi paramétriquement de ces variables. Dans le cas des ondes sortantes,  $\varphi$  ne dépend que des variables  $\xi_1$ , et par suite, l'équation (III-37) se réduit à une équation à deux variables (Gasaneo et al 1997) :

$$\left[ \sum_{j=2}^3 (A_j^+ + V_{1j}) + \mathcal{H}_{\text{Mix}} \right] \varphi(\xi_2, \xi_3) = 0. \quad (\text{III-38})$$

Lorsque  $\mathcal{H}_{\text{Mix}}$  n'est pas négligeable, l'équation (III-38) peut être séparée en deux équations différentielles couplées de deuxième ordre (P Appel 1926). Cette séparation exige un choix approprié de l'opérateur  $Q^{-+}$  qui conduit à une solution possédant des propriétés physiques correctes. En développant l'opérateur  $Q^{-+}$ , on remarque qu'il peut s'écrire :

$$Q^{-+} = Q_1^{-+} + Q_2^{-+}, \quad (\text{III-39})$$

où

$$Q_1^{-+} = \frac{1}{m_1} \left[ \frac{\xi_3}{\xi_2 + \eta_2} + \frac{\xi_2}{\xi_3 + \eta_3} \right]. \quad (\text{III-40})$$

En posant

$$Q_2^- + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi_3 \partial \xi_2} = 0, \quad (\text{III-41})$$

et en remplaçant  $\mathcal{N}_{\text{Mix}}$  par son expression de (III-33), l'équation (III-38) peut être séparée en deux équations couplées qui s'écrivent

$$\begin{cases} \left[ \xi_3 \frac{\partial^2}{\partial \xi_3^2} + \frac{\mu_{12}}{m_1} \xi_2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_3 \partial \xi_2} + (1 + ik_{12} \xi_3) \frac{\partial}{\partial \xi_3} + \mu_{12} Z_1 Z_2 \right] \varphi = 0 \\ \left[ \xi_2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\mu_{13}}{m_1} \xi_3 \frac{\partial^2}{\partial \xi_2 \partial \xi_3} + (1 + ik_{12} \xi_2) \frac{\partial}{\partial \xi_2} + \mu_{13} Z_1 Z_3 \right] \varphi = 0 \end{cases} \quad (\text{III-42})$$

Ce système d'équations couplées admet comme solution exacte la fonction hypergéométrique confluyente généralisée à deux variables:

$$\varphi(\xi_2, \xi_3) = G_2(i\alpha_{12}, i\alpha_{13}, 1, -ik_{12}\xi_3, -ik_{13}\xi_2), \quad (\text{III-43})$$

où :  $G_2$  peut s'écrire sous la forme générale :

$$G_2(a_1, a_2, b, z_1, z_2) = \sum_{m,n} \frac{(a_1)_m (a_2)_n}{(b)_{(m+n)}} \frac{z_1^m z_2^n}{m! n!}. \quad (\text{III-44})$$

où  $(a)_m = \frac{(a+m-1)!}{(a-1)!}$  est le symbole de Pockhammer (Abamovich 1972).

Cette dernière fonction peut être exprimée en fonction des hypergéométriques confluentes sous la forme suivante :

$$G_2(a_1, a_2, b, z_1, z_2) = \sum_m (-1)^m \frac{(a_1)_m (a_2)_m}{m! (b+m-1)_m (b)_{2m}} z_1^m z_2^m {}_1F_1(a_1+m, b+2m, z_1) {}_1F_1(a_2+m, b+2m, z_2). \quad (\text{III-45})$$

Enfin, la solution approchée de l'équation (III-22) décrivant le problème à deux centres s'écrit d'une manière générale pour des distances finies :

$$\Phi = N {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -ik_{23}\xi_1) G_2(i\alpha_{12}, i\alpha_{13}, 1, -ik_{12}\xi_3, -ik_{13}\xi_2), \quad (\text{III-46})$$

où N représente la constante de normalisation qui est donnée par :

$$N = e^{\frac{\pi}{2}(\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23})} \Gamma(1 - i\alpha_{23}) \Gamma(1 - i\alpha_{12} - i\alpha_{13}). \quad (\text{III-47})$$

La fonction  $G_2$ , dans l'équation (III-46), décrit le mouvement des particules en interaction coulombienne dans le système des coordonnées paraboliques généralisées  $\{\xi_i\}$ . Cette fonction se présente sous une forme permettant de découpler la solution du problème à deux centres dans le continuum en deux fonctions. Une fonction qui décrit la dynamique des deux centres, et une fonction décrivant, en couplage, le mouvement de l'électron par rapport à ces deux centres.

La forme de la fonction  $G_2$  donnée par l'équation (III-45) permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \Phi = N {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -ik_{23}\xi_1) \sum_m (-1)^m \frac{(i\alpha_{12})_m (i\alpha_{13})_m}{m!(m)_m (1)_{2m}} (ik_{12}\xi_3)^m (ik_{13}\xi_2)^m \\ \times {}_1F_1(i\alpha_{12} + m, 1 + 2m, -ik_{12}\xi_3) {}_1F_1(i\alpha_{13} + m, 1 + 2m, -ik_{13}\xi_2). \end{aligned} \quad (\text{III-48})$$

Le couplage représenté par la fonction  $G_2$  intervenant dans l'expression de  $\Phi$  est certainement dû à la présence des deux centres dans le continuum.

Si l'on considère uniquement le premier ordre de la sommation dans l'équation (III-48) c'est à dire, pour  $m = 0$ , la fonction  $\Phi$  se réduit à un produit de trois coulombiennes, décrivant chacune l'interaction d'une paire de particules. On en déduit donc, que si l'on néglige la corrélation entre les deux paires de particules (1,2) et (1,3), la meilleure représentation de  $G_2$  est un produit de deux fonctions coulombiennes indépendantes, relatives à chaque centre. Dans ce cas la fonction  $\Phi$  devient:

$$\Phi = N {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -ik_{23}\xi_1) {}_1F_1(i\alpha_{12}, 1, -ik_{12}\xi_3) {}_1F_1(i\alpha_{13}, 1, -ik_{13}\xi_2). \quad (\text{III-49})$$

Gasaneo et al. (1997) ont étudié les propriétés de la fonction  $\Phi$  dans les différentes régions asymptotiques, c'est-à-dire dans le cas où toutes les particules sont très éloignées, et dans les cas où l'une des trois particules s'éloigne beaucoup par rapport au centre de masse des deux autres.

La fonction donnée par l'équation (III-48) constitue une meilleure représentation du problème de trois corps de masses quelconques dans le continuum, en particulier le problème à deux centres. Mais malheureusement son utilisation rend le calcul de



l'élément de matrice de transition très difficile, dans le cas d'ionisation d'un système diatomique. Pour simplifier le calcul de cet élément de matrice, nous considérons quelques approximations appropriées pour réduire  $\Phi$  à une fonction relativement simple de type (III-16). Cette dernière a été utilisée par Joulakian et al (1996) pour l'ionisation dissociative de l'ion moléculaire  $H_2^+$ .

**IV - Vérification de la relation**  $\langle \Psi(\vec{k}, \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) | \Psi(\vec{k}', \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$

La fonction d'onde définie dans l'équation (III-16) n'est pas carré sommable, cependant on peut déterminer sa norme de façon à remplir la condition

$$\langle \Psi(\vec{k}, \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) | \Psi(\vec{k}', \vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}) \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (III-50)$$

Pour des raisons de simplification de notations on pose

$$\vec{R}_{23} = \vec{r}, \quad \vec{r}_{12} = \vec{r}_2, \quad \text{et} \quad \vec{r}_{13} = \vec{r}_3, \quad (III-51)$$

et on déduit à l'aide de la figure (III-2), les relations suivantes :

$$\vec{r} = \frac{\vec{r}_3 + \vec{r}_2}{2}, \quad \text{et} \quad \vec{r}_3 - \vec{r}_2 = \vec{r}_{23} = \vec{\rho} = c\vec{s}t. \quad (III-52)$$

Les équations (III-50), (III-51), et (III-52), permettent d'écrire la norme de la fonction TCC donnée par l'équation (III-16) sous la forme suivante :

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} C^*(\vec{k}' | \vec{r}_2) C(\vec{k} | \vec{r}_2) C^*(\vec{k}' | \vec{r}_3) C(\vec{k} | \vec{r}_3), \quad (III-53)$$

où

$$C(\vec{k} | \vec{r}_s) = \frac{e^{-\pi\eta} \Gamma(1 - i\eta)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} {}_1F_1(i\eta, 1, -i(\vec{k} \cdot \vec{r}_s + k r_{1s})) \quad \eta = \frac{-Z}{|\vec{k}|}. \quad (III-54)$$

En utilisant la relation (III-52), l'équation (III-53) devient

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \prod_{s=2}^3 \int d\vec{r}_s e^{\frac{-(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_s}{2}} \chi^*(\vec{k}' | \vec{r}_s) \chi(\vec{k} | \vec{r}_s), \quad (III-55)$$

où  $\chi(\vec{k} | \vec{r}_s)$  représente une fonction coulombienne donnée par :

$$\chi(\vec{k} | \vec{r}_s) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_s} C(\vec{k} | \vec{r}_s). \quad (III-56)$$

Nous pouvons généraliser la propriété d'orthonormalisation qui s'applique dans le cas des fonctions d'ondes planes et coulombiennes,

$$\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (\text{III-57})$$

$$\int d\vec{r} \chi^*(\vec{k}'|\vec{r}) \chi(\vec{k}|\vec{r}) = \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (\text{III-58})$$

par la relation suivante

$$D(\bar{Q}|\vec{k}', \vec{k}) = \int e^{i\bar{Q}\vec{r}} \chi^*(\vec{k}'|\vec{r}) \chi(\vec{k}|\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{III-59})$$

La fonction D se réduit à la fonction delta de Dirac lorsque Q est nul. En utilisant cette fonction, l'équation (III-55) s'écrit :

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \left[ D(\bar{Q}|\vec{k}', \vec{k}) \right]^2 \quad \text{où: } Q = \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{2}. \quad (\text{III-60})$$

Dans le cas où  $\vec{k} \neq \vec{k}'$  nous aurons à calculer l'intégrale donnée par l'équation (III-59). Cela revient donc à calculer une intégrale du type Nordsieck (1954) (eq IV-24). En utilisant les équations (III-54) et (III-56) qui donnent l'expression des fonctions  $\chi$ , l'équation (III-55) devient :

$$\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = M \left[ I(\bar{Q}, \vec{k}, \vec{k}') \right]^2, \quad (\text{III-61})$$

où :

$$I(\bar{Q}, \vec{k}, \vec{k}') = \int d\vec{r} e^{-i\bar{Q}\vec{r}} {}_1F_1(-i\eta', 1, i(\vec{k}'\vec{r} + \vec{k}'r)) {}_1F_1(i\eta, 1, -i(\vec{k}\vec{r} + kr)), \quad (\text{III-62})$$

qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I(\bar{Q}, \vec{k}, \vec{k}') = - \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \lambda} I(\lambda, \bar{Q}, \vec{k}, \vec{k}'), \quad (\text{III-63})$$

avec

$$I(\lambda, \bar{Q}, \vec{k}, \vec{k}') = \int d\vec{r} \frac{e^{-\lambda r}}{r} e^{-i\bar{Q}\vec{r}} {}_1F_1(-i\eta', 1, i(\vec{k}'\vec{r} + \vec{k}'r)) {}_1F_1(i\eta, 1, -i(\vec{k}\vec{r} + kr)). \quad (\text{III-64})$$

Cette intégrale est donnée analytiquement par :

$$I(\lambda, \bar{Q}, \bar{k}, \bar{k}') = \frac{2\pi}{\alpha} \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right)^{-i\eta} \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{-i\eta'} {}_2F_1(i\eta, -i\eta', 1, Z), \quad (\text{III-65})$$

où :

$$Z = \frac{\beta\gamma - \alpha\delta}{\gamma(\alpha + \beta)}, \quad \alpha = \frac{1}{2}(Q^2 + \lambda^2), \quad \beta = \bar{k}'\bar{Q} - i\lambda k',$$

$$\gamma = \bar{k}\bar{Q} - i\lambda k + \alpha, \quad \delta = \bar{k}\bar{k}' - kk' + \beta.$$

La dérivation de l'équation (III-65) abouti à :

$$I(\bar{Q}, \bar{k}, \bar{k}') = - \lim_{\lambda \rightarrow 0} 2\pi \frac{1}{\alpha^2} \frac{d\alpha}{d\lambda} \Xi(\lambda), \quad (\text{III-66})$$

En dérivant l'expression de l'équation (III-65) par rapport à  $\lambda$  et en mettant en facteur le terme de la dérivée de  $\frac{1}{\alpha}$  par rapport à  $\lambda$ ,  $\Xi(\lambda)$  s'écrit :

$$\Xi(\lambda) = \left[ (1 - i\eta + i\eta') + i\eta \frac{\alpha\gamma'}{\alpha' \gamma} - i\eta' \frac{\alpha(\alpha' + \beta')}{\alpha'(\alpha + \beta)} \right] \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right)^{-i\eta} \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{-i\eta'} {}_2F_1(i\eta, -i\eta', 1, Z)$$

$$- \eta\eta' Z' \frac{\gamma(\alpha + \beta)}{\alpha' \alpha} \left( \frac{\gamma}{\alpha} \right)^{-i\eta-1} \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^{-i\eta'+1} {}_2F_1(1 + i\eta, 1 - i\eta', 2, Z). \quad (\text{III-67})$$

En utilisant l'équation

$$- \lim_{\lambda \rightarrow 0} 2 \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1}{Q^2 + \lambda^2} \right) = 4\pi^2 \delta(Q), \quad (\text{III-68})$$

l'équation (III-66) devient :

$$I(\bar{Q}, \bar{k}, \bar{k}') = (2\pi)^3 \delta(Q) \Xi(0). \quad (\text{III-69})$$

A l'aide des équations (III-60) et (III-69) on déduit que

$$\langle \bar{k}' | \bar{k} \rangle = \delta(\bar{k} - \bar{k}'). \quad (\text{III-70})$$

## **V Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons déterminé la solution approchée de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement d'un électron dans le champ du potentiel coulombien de deux **centres fixes**. Cette solution basée sur l'approximation proposée originalement par P. Pluvinage (1950;1951) permet de remplacer l'équation de Schrödinger par deux équations dont les solutions sont connues.

Pour obtenir cette fonction qui satisfait les conditions asymptotiques, nous avons effectué une étude générale où l'on a considéré le problème à trois corps, de masses et de charges quelconques, dans le continuum. En utilisant d'une part les relations de passage entre les différents groupes de coordonnées de Jacobi d'autre part, entre les différents couples de leurs moments conjugués, on retrouve la fonction TCC calculée préalablement en se basant sur la méthode de Pluvinage. Dans la dernière partie, nous avons vérifié la norme de cette fonction.

## Chapitre 4

# **Calcul des sections efficaces des ionisations dissociatives simple de H<sub>2</sub><sup>+</sup> et double de H<sub>2</sub>: Application du modèle TCC**

### *A - Etude de la collision (e,2e) pour la molécule H<sub>2</sub><sup>+</sup>*

#### *I - Introduction*

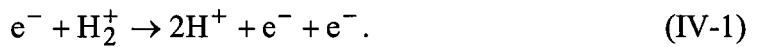
L'ionisation dissociative de H<sub>2</sub><sup>+</sup> par impact électronique est l'un des problèmes de base de la collision (e,2e). Ce sujet suscite actuellement un intérêt grandissant suite au développement rapide des techniques de détection multiple, où l'on détecte en coïncidence l'électron diffusé, l'électron éjecté, et l'un des deux protons, ce qui nous donne des renseignements sur la structure électronique et sur le mécanisme de l'ionisation dissociative. La détection de l'un des deux protons émergents, permet d'étudier l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire sur la section efficace multiplement différentielle. Cette technique de détection a été utilisée par Wang et al (1989) et par Corchs et al (1993,1994) dans des expériences d'ionisation de la

molécule H<sub>2</sub> par des projectiles ioniques multiples chargés. Du point de vue théorique, l'ionisation des systèmes diatomiques est moins fréquemment étudiée que celle des systèmes atomiques (Cherid 1988 et M. C. Dal Cappello 1989). Cela s'explique par l'existence de degrés de liberté supplémentaires et la difficulté à trouver une description appropriée au problème à deux centres dans le continuum.

Nous consacrons cette partie à l'étude de l'ionisation dissociative de la molécule H<sub>2</sub><sup>+</sup> par impact électronique, à haute énergie d'incidence (2-10keV). Nous allons présenter la procédure qui permet la détermination de la section efficace septuplement différentielle en utilisant le modèle TCC pour décrire l'électron éjecté dans le continuum avec une énergie relativement faible (50eV). Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus par le modèle de Messiah (1994) dans les mêmes conditions cinématiques en soulignant les aspects physiques intéressants de ce processus.

## *II - Calcul de la section efficace septuplement différentielle*

La collision (e,2e) dissociative de la molécule H<sub>2</sub><sup>+</sup> par impact électronique est schématisée par l'équation suivante :



La section efficace septuplement différentielle qui correspond à une orientation fixe de l'axe moléculaire s'écrit :

$$\sigma^{(7)}(\Omega_\rho) = \frac{d^7\sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_s d\Omega_e d\left(\frac{k_e}{2}\right)} = \frac{(2\pi)^4}{4\pi} \frac{k_e k_s}{k_i} |T_{fi}|^2, \quad (IV-2)$$

où  $k_i$ ,  $k_s$ , et  $k_e$  représentent respectivement les modules des vecteurs d'ondes de l'électron incident, diffusé et éjecté dans le continuum. Les différents  $\Omega$  désignent les angles solides correspondant à l'orientation de l'axe moléculaire, à la direction de

l'éjection et de la diffusion. Le facteur  $\frac{1}{4\pi}$  représente la probabilité de trouver la molécule dans une direction donnée.

### *1 - Détermination de l'élément de matrice de transition $T_{fi}$*

En utilisant les approximations données dans le premier chapitre (eq I-64), où nous avons appliqué une relation de fermeture aux fonctions d'onde de rotation et de vibration de la molécule, l'élément de matrice de transition s'écrit :

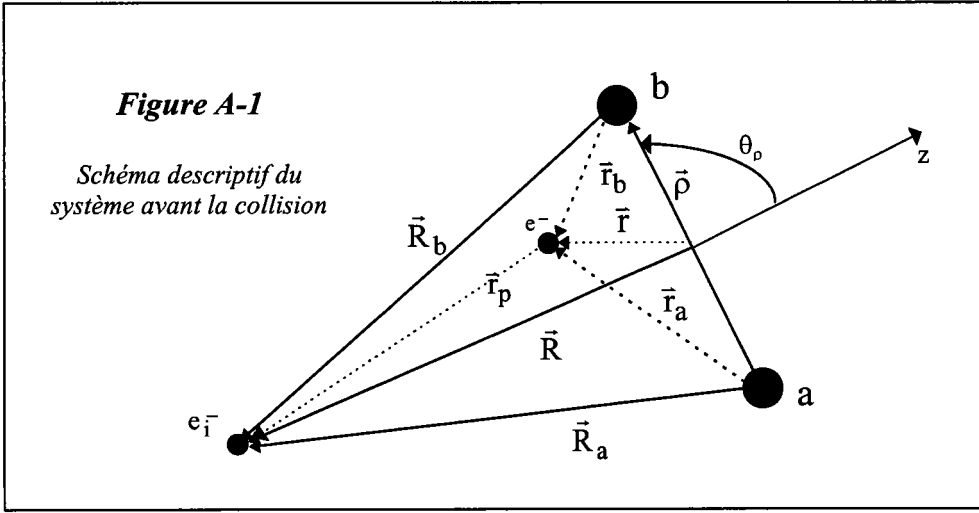
$$T_{fi}^e = \langle \Psi_f^e | V | \Psi_i^e \rangle, \quad (IV-3)$$

où  $\Psi_f^e$  et  $\Psi_i^e$  sont les fonctions d'onde électroniques décrivant respectivement l'état final et l'état initial du système en collision.  $V$  est le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible moléculaire (voir figure A-1) :

$$V = -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_p}. \quad (IV-4)$$

#### *a - Fonction d'état électronique initial du système*

A l'état initial, le système est constitué d'un ion moléculaire H<sub>2</sub><sup>+</sup> supposé immobile dans le repère du laboratoire et d'un électron incident (projectile) rapide d'énergie  $E_i$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ . On désigne par  $\vec{R}$  la position de cet électron par rapport au centre de masse du système, choisi arbitrairement confondu avec l'origine du repère cartésien  $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  considéré, et par  $\vec{r}_p$  sa position par rapport à l'électron lié à l'ion H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les positions relatives de ces deux électrons par rapport aux deux noyaux (a) et (b) de la molécule sont notées par  $\vec{r}_a$  et  $\vec{r}_b$  pour l'électron lié et  $\vec{R}_a$  et  $\vec{R}_b$  pour l'électron incident (figure A-1).



La fonction d'état  $\Psi_1^e$  de ce système est choisie comme le produit d'une onde plane  $\Psi_{\text{proj}}(\vec{R})$  décrivant l'électron incident et la fonction  $\phi_{ie}(r_a, r_b)$ , donnée par un produit symétrisé des hydrogéoïdes (eq II-39) décrivant l'état de l'électron lié de l'ion moléculaire  $H_2^+$  dans son état fondamental. La fonction  $\Psi_1^e(\vec{R}, r_a, r_b)$  s'écrit donc :

$$\Psi_1^e(\vec{R}, r_a, r_b) = \Psi_{\text{proj}}(\vec{R}) \phi_{ie}(r_a, r_b), \quad (\text{IV-5})$$

où :

$$\Psi_{\text{proj}}(\vec{R}) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (\text{IV-6})$$

et

$$\phi_{ie}(r_a, r_b) = N(\rho_e) \left[ e^{-Z_1 r_a} e^{-Z_2 r_b} + e^{-Z_2 r_a} e^{-Z_1 r_b} \right] \quad (\text{IV-7})$$

avec  $r_a$  et  $r_b$  étant les distances qui séparent l'électron des deux noyaux a et b.  $N(\rho_e)$ ,  $Z_1$  et  $Z_2$  sont respectivement la constante de normalisation et les paramètres variationnelles de cette fonction. Ces variables sont donnés pour la distance d'équilibre dans le Tableau (I-1).

### *b - Fonction d'état électronique final du système*

L'équation (IV-1) montre qu'à l'état final, la collision dissociative conduit à un système composé d'un électron de vecteur d'onde  $\vec{k}_s$  diffusé sous un angle solide  $\Omega_s$ , d'un électron éjecté sous un angle solide  $\Omega_e$  avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_e$  et deux



protons H<sup>+</sup> sortant dans des directions opposées parallèlement à la direction de l'axe internucléaire. Cette description est illustrée par la figure (A-2). L'état électronique final du système est décrit par une fonction  $\Psi_f^e(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$  donnée par le produit d'une onde plane  $\Psi_{\text{diff}}(\vec{R})$  pour l'électron diffusé et d'une fonction  $\chi_{fe}(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$  (Two Center-Coulomb Continuum (TCC)) (voir chapitre 3) pour l'électron éjecté. La fonction  $\Psi_f^e(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$  peut alors être exprimée par :

$$\Psi_f^e(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = \Psi_{\text{diff}}(\vec{R}) \chi_{fe}(\vec{r}_a, \vec{r}_b), \quad (\text{IV-8})$$

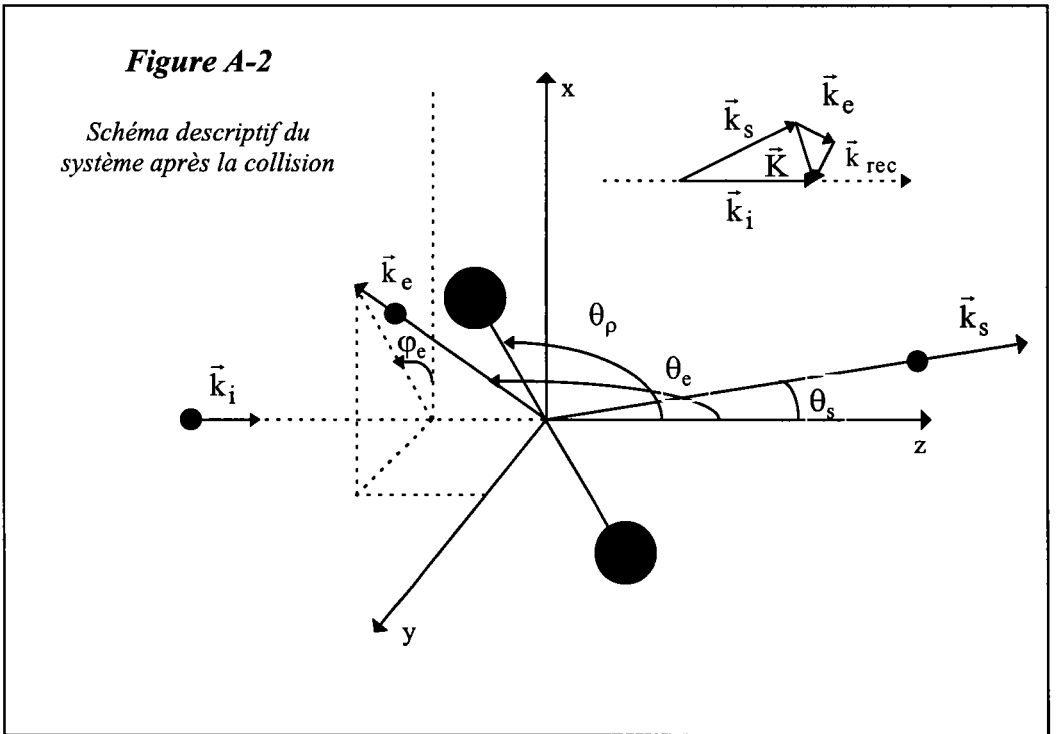
où :

$$\Psi_{\text{diff}}(\vec{R}) = \frac{e^{i\vec{k}_s \vec{R}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{IV-9})$$

et

$$\chi_{fi}(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \frac{e^{i\vec{k}_e \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} M \prod_{\gamma=a}^b {}_1F_1(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \vec{r}_\gamma + k_e r_\gamma)). \quad (\text{IV-10})$$

$$M = e^{\pi\alpha_e} [\Gamma(1 - i\alpha_e)]^2 \quad \alpha_e = -\frac{Z}{|\vec{k}_e|} \quad (\text{IV-11})$$



*c - Calcul de l'élément de matrice de transition électronique T<sub>fi</sub><sup>c</sup>*

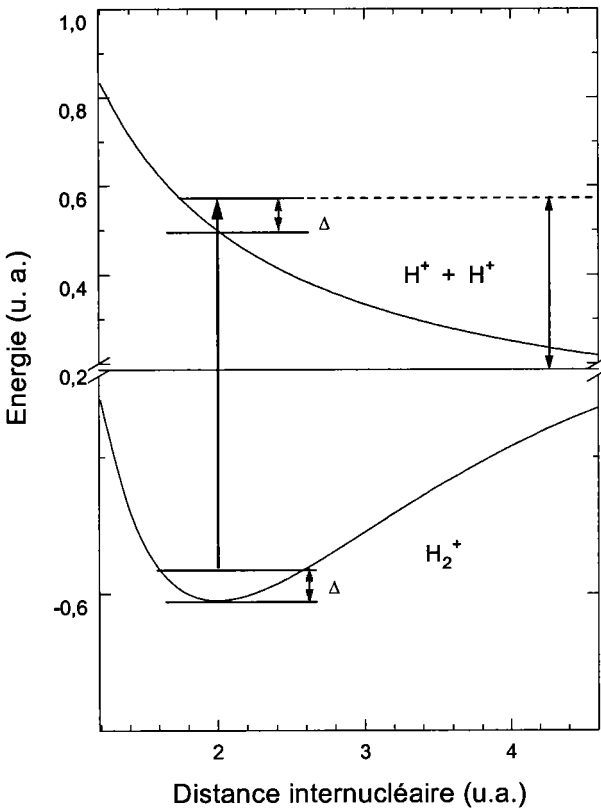
Au cours de la collision schématisée par l'équation (IV-1), on vérifie à toute instant la loi de conservation de l'énergie :

$$\frac{k_i^2}{2} + \frac{1}{\rho} + E_{e_{H_2^+}} + \varepsilon_{\text{vib}} = \frac{k_s^2}{2} + \frac{k_e^2}{2} + \frac{1}{\rho} + E_{\text{cinp}}, \quad (\text{IV-12})$$

et celle de la quantité de mouvement :

$$\vec{k}_i - \vec{k}_s + \vec{q}_i = \vec{k}_e + \vec{q}_f + \vec{k}_{\text{rec}}, \quad (\text{IV-13})$$

où  $\varepsilon_{\text{vib}}$  est l'énergie de vibration de la molécule et  $E_{\text{cinp}}$ , l'énergie cinétique des protons.  $|\vec{q}_i| = \sqrt{2\varepsilon_{\text{vib}}}$  et  $|\vec{q}_f| = \sqrt{2E_{\text{cinp}}}$ . Dans notre étude nous considérons ces deux quantités égales (voir figure A-3). De plus, conformément à la loi de Franck-Condon, nous ne prenons en compte que la transition verticale entre l'état fondamental et l'état final se produisant à la distance internucléaire d'équilibre (voir Figure A-3).



**Figure A-3**

*Courbes représentant le potentiel de la molécule H<sub>2</sub><sup>+</sup> et la transition électronique entre l'état initial à partir du niveau fondamental de vibration (ν=0) et l'état final situé dans le continuum. La flèche indique la transition la plus probable en respectant la conservation de l'énergie définie par la relation (IV-12)*

Dans la pratique un faisceau d'électrons de spin non polarisé peut être assimilé à un faisceau où la moitié des électrons possèdent un spin « up » et l'autre moitié un spin « down »; si l'on tient compte également de spins aléatoires pour la cible, nous pouvons écrire le carré de l'amplitude de transition pour un système à un électron sous la forme :

$$|T_{fi}^e|^2 = \frac{1}{4} |p+q|^2 + \frac{3}{4} |p-q|^2, \quad (IV-14)$$

p représente l'élément de transition direct qui s'écrit :

$$p = \left\langle \Psi_f^{e-}((\vec{k}_s, \vec{R}), (\vec{k}_e, \vec{r})) \middle| V \middle| \Psi_i^e((\vec{k}_i, \vec{R}), r_a, r_b) \right\rangle, \quad (IV-15)$$

où les coordonnées d'espace de l'électron diffusé sont celles de l'électron incident; et q est l'élément de transition d'échange telque :

$$q = \left\langle \Psi_f^{e-}((\vec{k}_e, \vec{R}), (\vec{k}_s, \vec{r})) \middle| V \middle| \Psi_i^e((\vec{k}_i, \vec{R}), r_a, r_b) \right\rangle,$$

où les coordonnées d'espace de l'électron éjecté sont celles de l'électron incident; p et q verifient

$$p(\vec{k}_s, \vec{k}_e) = q(\vec{k}_e, \vec{k}_s). \quad (IV-16)$$

Lorsque l'effet d'échange est négligeable entre l'électron éjecté et l'électron diffusé, l'élément de matrice de transition électronique se réduit à l'amplitude directe qui s'écrit en utilisant les équations (IV-4) à (IV-8):

$$T_{fi}^e = \int d\vec{R} d\vec{r} \frac{e^{i\vec{k}\vec{R}}}{(2\pi)^3} N(\rho_e) \left[ e^{-Z_1 r_a} e^{-Z_2 r_b} + e^{-Z_2 r_a} e^{-Z_1 r_b} \right] \left[ -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_p} \right] \\ \times M \frac{e^{-i\vec{k}_e \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \vec{r}_a + k_e r_a)) {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \vec{r}_b + k_e r_b)), \quad (IV-17)$$

que l'on peut exprimer sous la forme :

$$T_{fi}^e = \frac{MN(\rho)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} [\mathfrak{I}(Z_1, Z_2) + \mathfrak{I}(Z_2, Z_1)], \quad (IV-18)$$

avec

$$\mathfrak{I}(Z_1, Z_2) = \sum_{j=1}^3 (-Z)^{\varepsilon_j} \mathfrak{I}_j(Z_1, Z_2) \begin{cases} \varepsilon_j = 1 & \text{si } j = 1, 2 \\ \varepsilon_j = 0 & \text{si } j = 3 \end{cases} \quad (IV-19)$$

où

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}_j(\beta, \gamma) = & \int d\vec{r} \frac{d\vec{R}}{|\vec{R} + \eta_j \vec{r} + \varsigma_j \vec{\rho}|} e^{i(\vec{K}\vec{R} - \vec{k}_e \vec{r})} e^{-\beta r_a} e^{-\gamma r_b} \\ & \times {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \vec{r}_a + k_e r_a)) {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \vec{r}_b + k_e r_b)) \end{aligned} \quad (\text{IV-20})$$

A l'aide de la figure (A-1), les coefficients  $\eta_j$   $\varsigma_j$  sont déterminés par les relations suivantes.

$$\begin{cases} \eta_j = 0, & \varsigma_j = +\frac{1}{2} & \text{si } j = 1 \\ \eta_j = 0, & \varsigma_j = -\frac{1}{2} & \text{si } j = 2 \\ \eta_j = -1, & \varsigma_j = 0 & \text{si } j = 3 \end{cases} \quad (\text{IV-21})$$

En utilisant la relation de Bethe et la transformée de Fourier pour un centre, l'intégrale  $\mathfrak{I}_j$  devient (voir Annexe V):

$$\mathfrak{I}_j(Z_1, Z_2) = \frac{e^{i(\kappa_j \vec{K} - \vec{k}_e) \cdot \vec{\rho} / 2}}{2\pi^2 K^2} \int d\tau e^{i\vec{\tau} \cdot \vec{\rho}} W(\vec{k}_e, \vec{\tau}, Z_1) W(\vec{k}_e, \vec{Q}_j, Z_2) \quad (\text{IV-22})$$

$$\text{Avec } \begin{cases} \kappa_j = -1, & \vec{Q}_j = \vec{k}_e - \vec{\tau} & \text{si } j = 1 \\ \kappa_j = +1, & \vec{Q}_j = \vec{k}_e - \vec{\tau} & \text{si } j = 2 \\ \kappa_j = -1, & \vec{Q}_j = \vec{k}_e - \vec{K} - \vec{\tau} & \text{si } j = 3 \end{cases} \quad (\text{IV-23})$$

$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$  désigne la quantité de mouvement de transfert et

$$W(\vec{k}, \vec{q}, \lambda) = \int d\vec{r} e^{-(\lambda r + i\vec{q} \cdot \vec{r})} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(k r + \vec{k} \cdot \vec{r})), \quad (\text{IV-24})$$

est une intégrale simplifiée du type intégrale de Nordsieck (1954) qui peut être déterminée analytiquement.

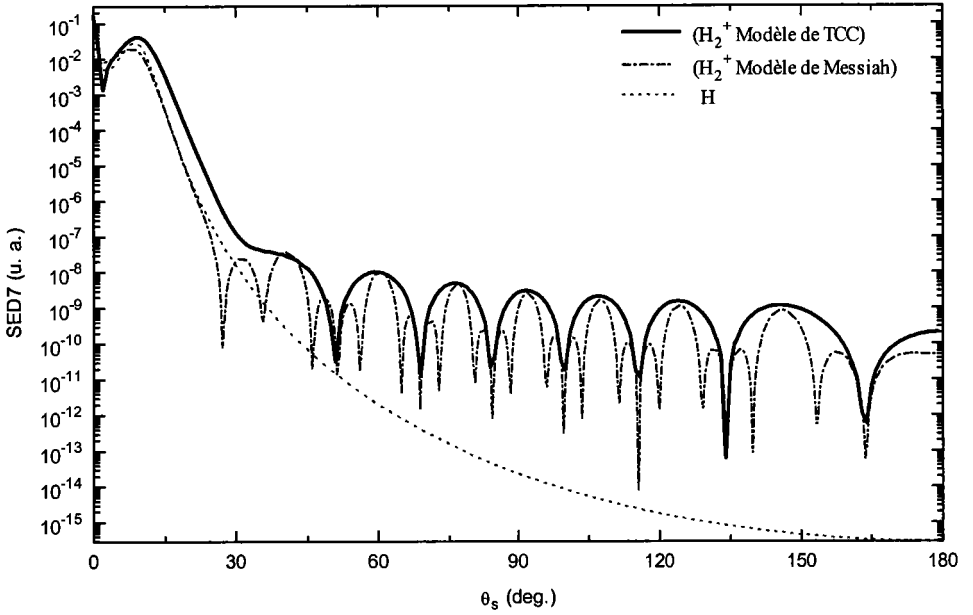
### **III - Résultats et discussion**

#### ***a - Variation de la SED7 en terme d'angle de diffusion***

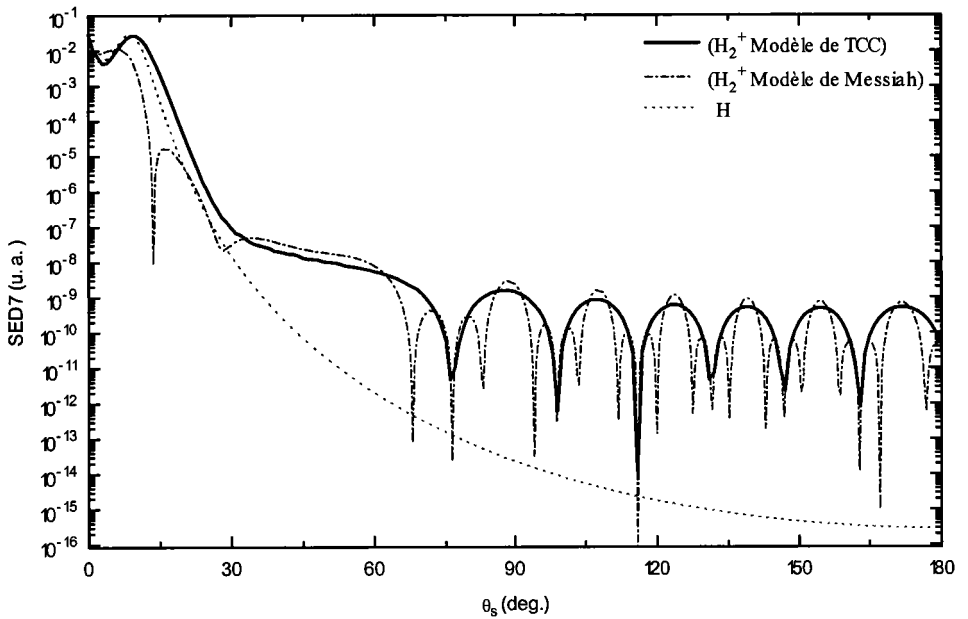
Les figures (A-4) et (A-5) montrent la variation de la SED7 (*la section efficace septuplement différentielle*) de l'ionisation dissociative de H<sub>2</sub><sup>+</sup> en fonction de l'angle de diffusion pour différentes orientations de l'axe internucléaire. La direction d'éjection est fixée toujours parallèlement à celle du transfert. Nous considérons des énergies d'incidence élevées 2keV pour les courbes de la figure A-4 et 10keV pour celles de la figure A-5. Sur ces figures nous comparons les résultats obtenus en utilisant le modèle TCC ( Two Coulomb-Centers Continuum ) avec ceux obtenus en utilisant le modèle de Messiah qui a été utilisé par J. Hanssen et al. en (1996). Nous comparons l'aspect moléculaire à l'aspect atomique en représentant, sur chaque figure, la variation de la section efficace d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans les mêmes conditions cinématiques.

Dans la région de grands angles de diffusion ( $20^\circ < \theta_s < 180^\circ$ ), la SED7 est très faible, mais sa variation dans cette région révèle un phénomène de diffraction. Ce phénomène est très sensible à l'énergie d'incidence et à l'orientation de l'axe internucléaire. L'apparition de franges d'interférence lorsqu'on utilise les deux modèles (TCC et de Messiah) est due à la présence des deux noyaux de la molécule qui jouent un rôle analogue à celui de deux obstacles d'Young dans une expérience de diffraction. Nous observons également l'aspect de la frange centrale autour d'une valeur de l'angle de diffusion égale à celle de l'angle de l'axe internucléaire. En comparant les deux modèles, nous remarquons que les résultats obtenus en utilisant le modèle de Messiah présentent des interférences correspondant à deux fentes d'Young dans les expériences de diffraction.

Ce résultat est attendu si l'on regarde la forme de l'élément de matrice de ce modèle, donné dans le paragraphe IV du premier chapitre (eq I-73). Lorsqu'on observe les courbes obtenues avec le modèle TCC, on s'aperçoit qu'elles présentent des caractéristiques d'interférences similaires à ce qu'on observe avec une seule fente dans les expériences de diffraction. Ce qui s'explique par la forme de la fonction TCC qui par sa nature mélange les effets des deux centres diffuseurs.



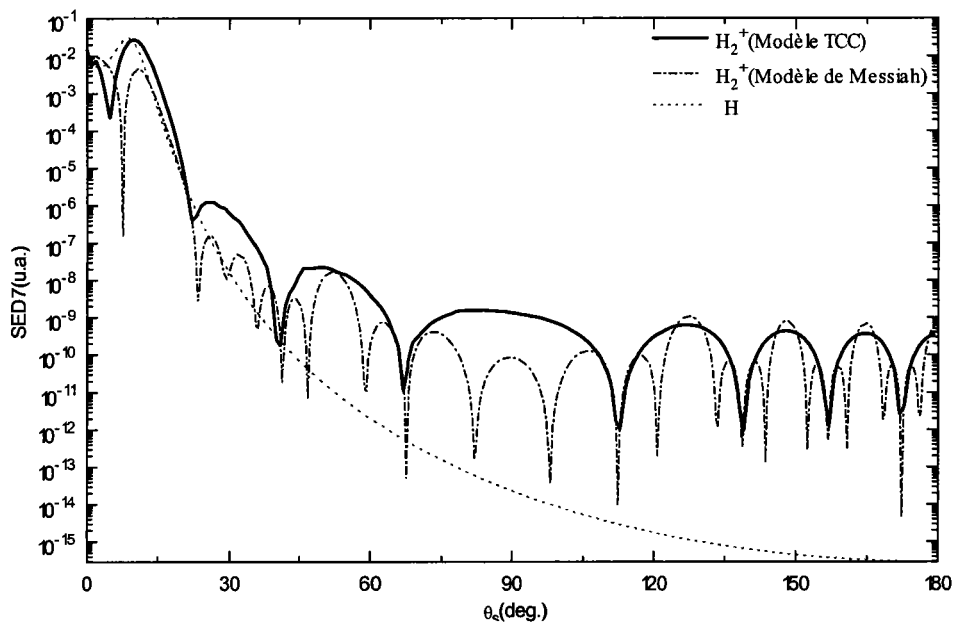
**A-4-a)**



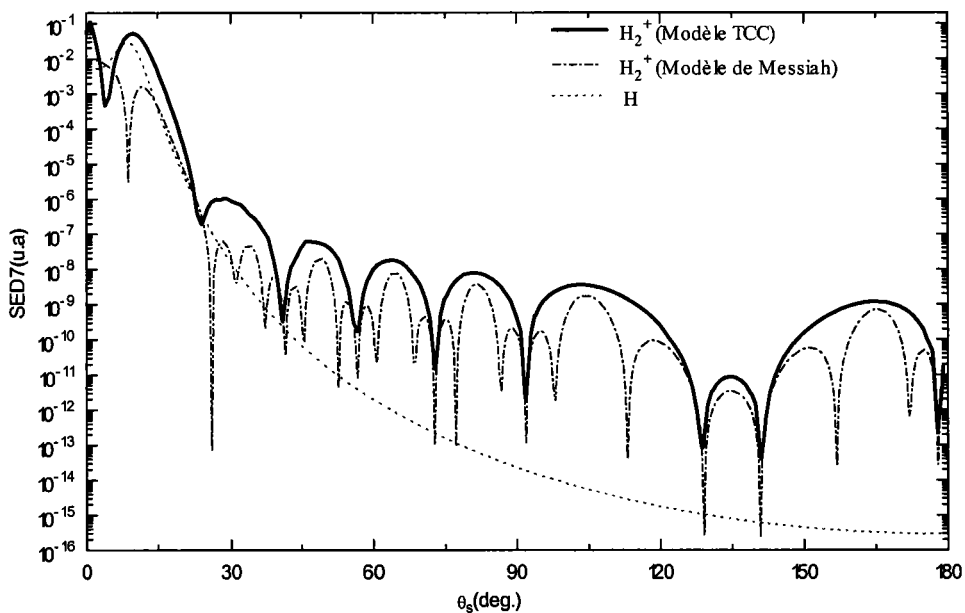
**A-4-b)**

**Figure A-4**

*Courbes représentant la variation de la SED7 en fonction de l'angle de diffusion. La direction de l'éjection est fixée parallèlement à celle du transfert. Les énergies d'incidence et d'éjection sont respectivement fixées à 2keV et 50eV. L'orientation de l'axe internucléaire est fixée à  $\varphi_p = 0^\circ$  et  $\theta_p$  est choisi pour: a)  $\theta_p = 0^\circ$ , b)  $\theta_p = 45^\circ$ , c)  $\theta_p = 90^\circ$ , d)  $\theta_p = 135^\circ$*

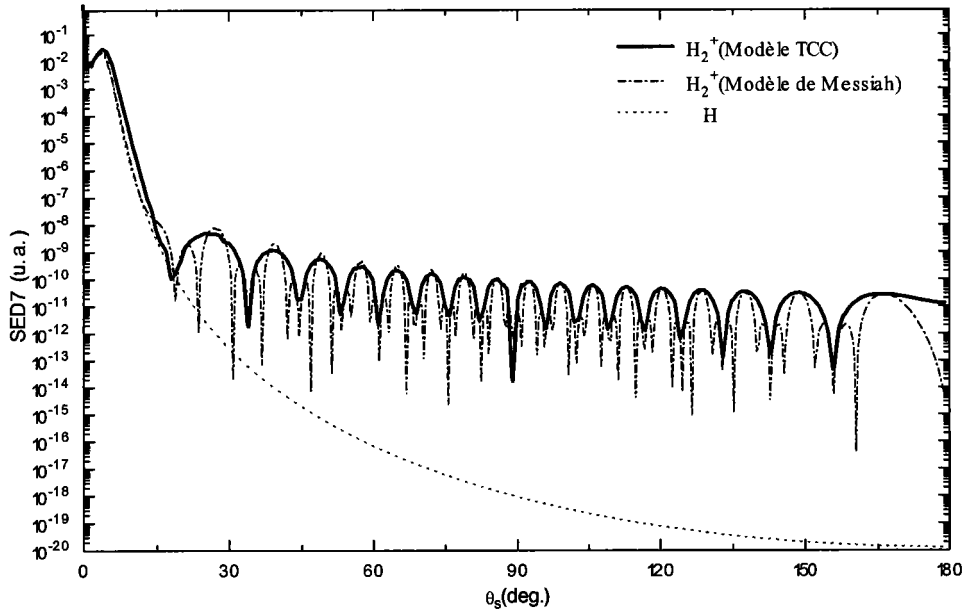


A-4-c)

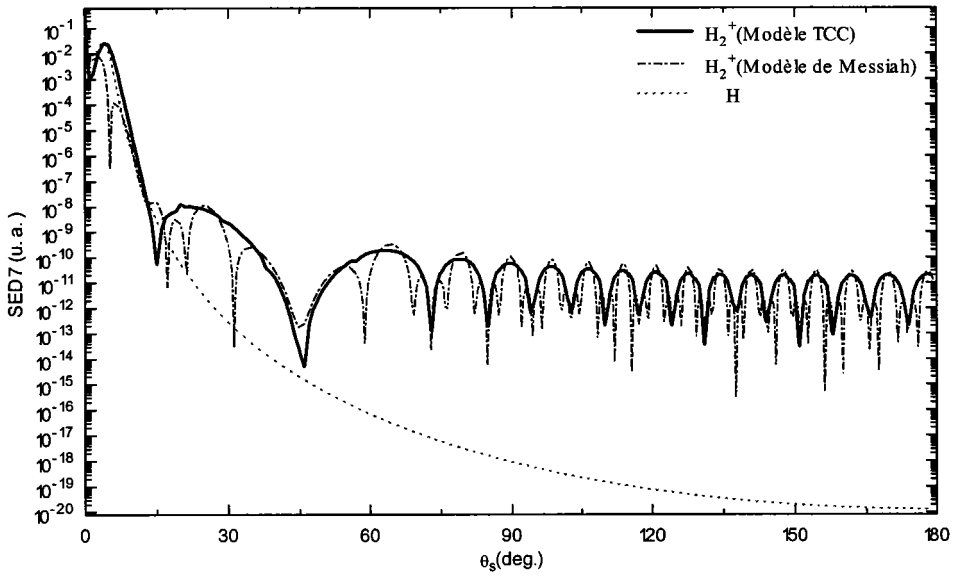


A-4-d)

Figure A-4 (suite)



**A-5-a)**

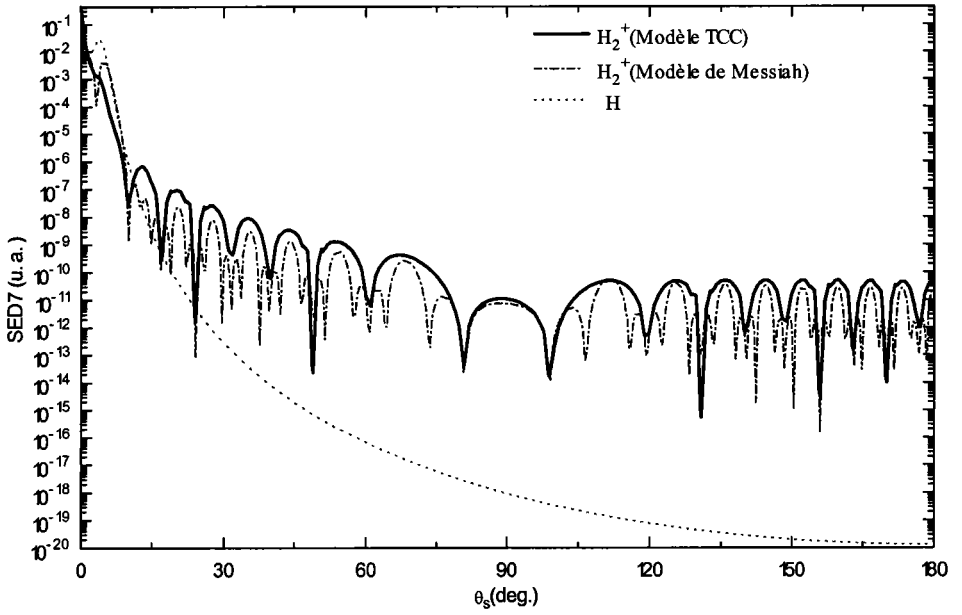


**A-5-b)**

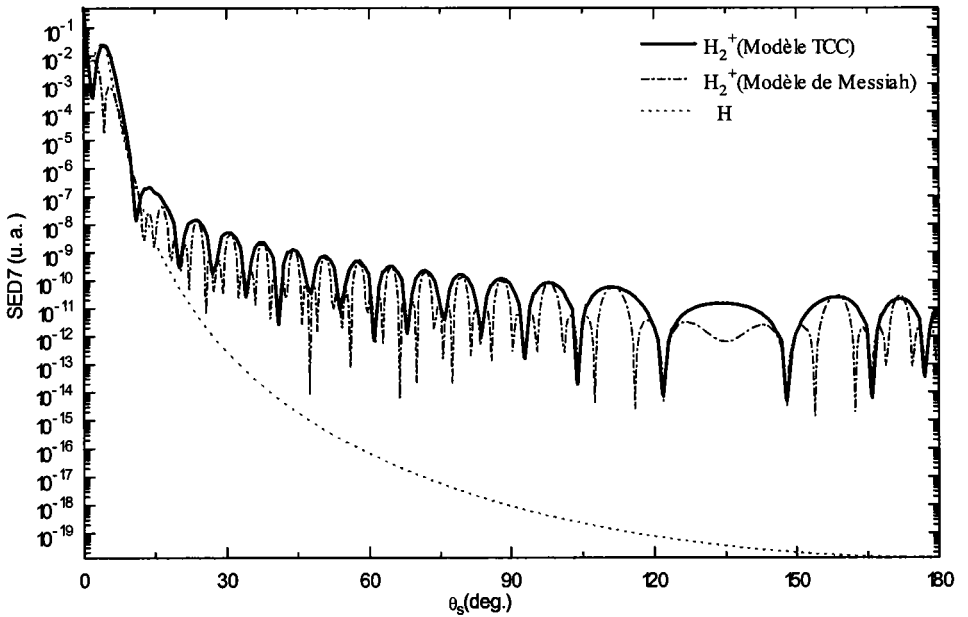
**Figure A-5**

*Mêmes situations que dans la figure A-4 avec une énergie d'incidence prise égale à 10 keV*





A-5-c)

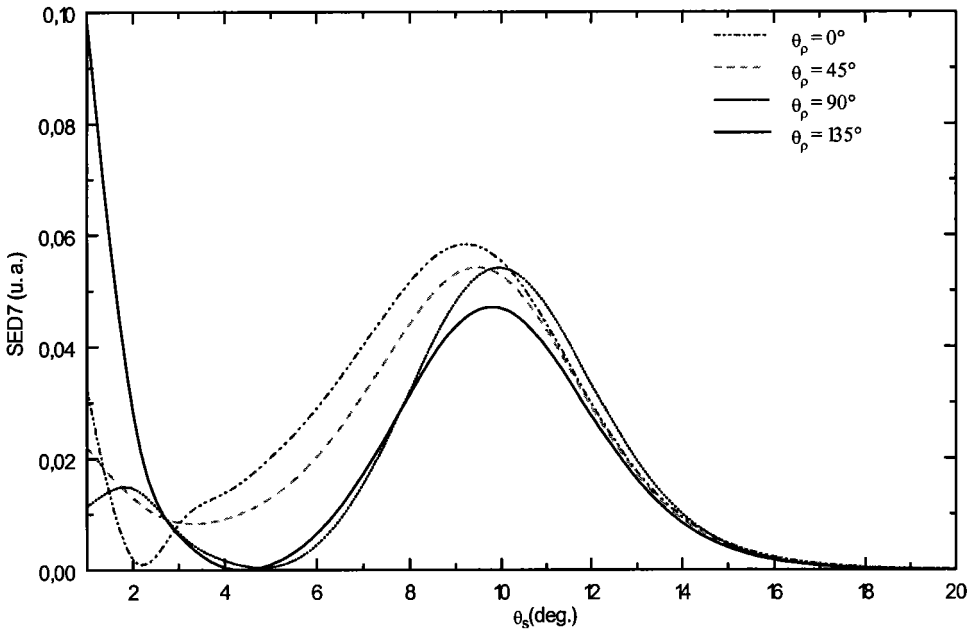


A-5-d)

Figure A-5 (suite)

Pour bien visualiser le comportement de la SED7 dans la région des faibles angles de diffusion, nous regroupons sur la figure A-6 toutes les courbes de la figure A-4 obtenues par le modèle TCC pour  $\theta_s$  compris entre 0 et 20. Nous observons que la

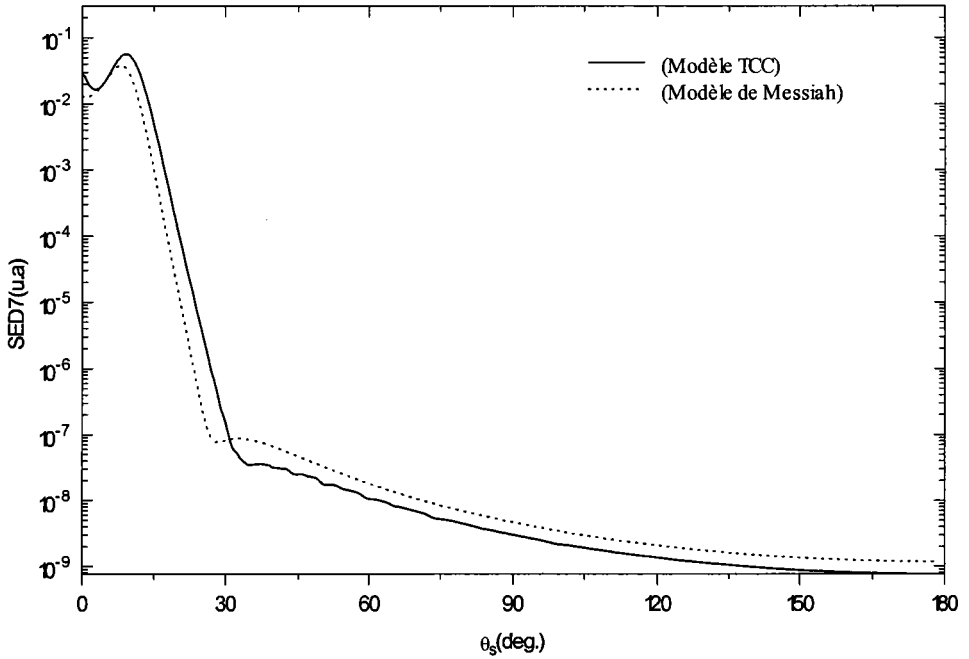
région de Bethe, qui correspond à  $\vec{k}_{rec} = \vec{0}$  (eq. IV-13) pour  $\vec{k}_e = \vec{K}$  ( $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$  vecteur d'onde de transfert), se situe au voisinage de  $\theta_s = 9^\circ$ . Ces courbes montrent un certain décalage entre ces pics qui apparaît en changeant l'orientation de l'axe moléculaire; nous en discuterons plus tard dans la partie concernant la variation de la SED7 en fonction de  $\theta_p$ .



**Figure A-6**

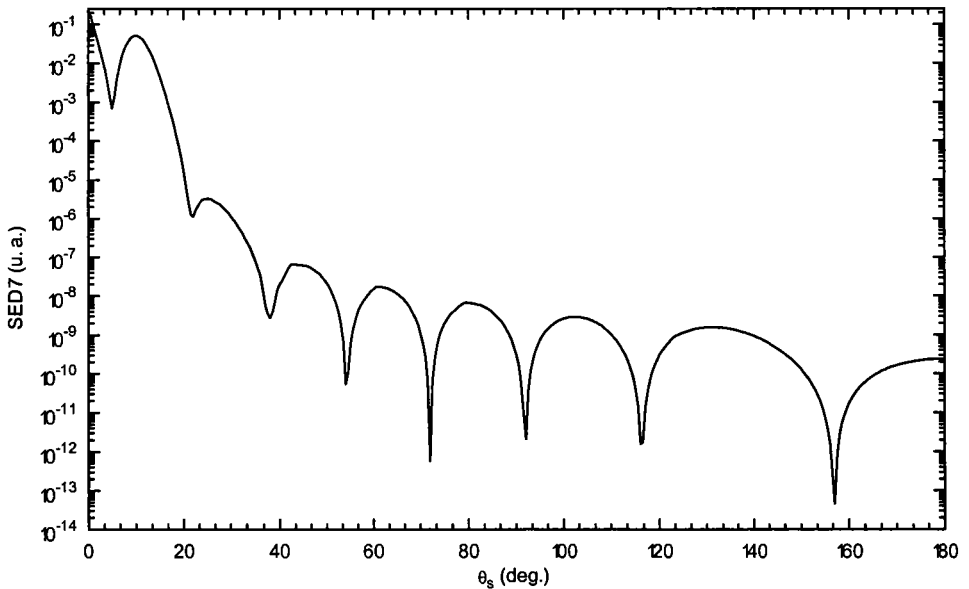
*Courbes représentant la variation de la SED7 en fonction de l'angle de diffusion pour différentes orientations de l'axe internucléaire.*

Nous considérons ensuite sur la figure A-7-1 une situation qui fait disparaître l'aspect moléculaire. Cette situation se produit pour une énergie d'incidence de 2keV. L'énergie d'éjection est toujours de 50eV. Ici, nous fixons l'orientation de l'axe internucléaire perpendiculairement à la direction d'éjection, qui est elle même parallèle à celle du moment de transfert. Dans ce cas, le moment de recul devient lui aussi perpendiculaire à l'axe internucléaire et par conséquent la molécule se comporte comme un atome.



**Figure A-7-1**

*Courbes représentant la variation de la SED7 en fonction de l'angle de diffusion pour une énergie d'incidence de 2keV. L'énergie de l'électron éjecté est de 50eV la direction de l'axe internucléaire est perpendiculaire à celle de l'éjection prise parallèle au transfert.*



**Figure A-7-2**

*Courbe représentant la variation de la SED7 en terme de l'angle de diffusion dans les mêmes conditions cinématiques que dans la figure A-7-1, avec la direction de l'axe internucléaire parallèle à la direction du transfert*

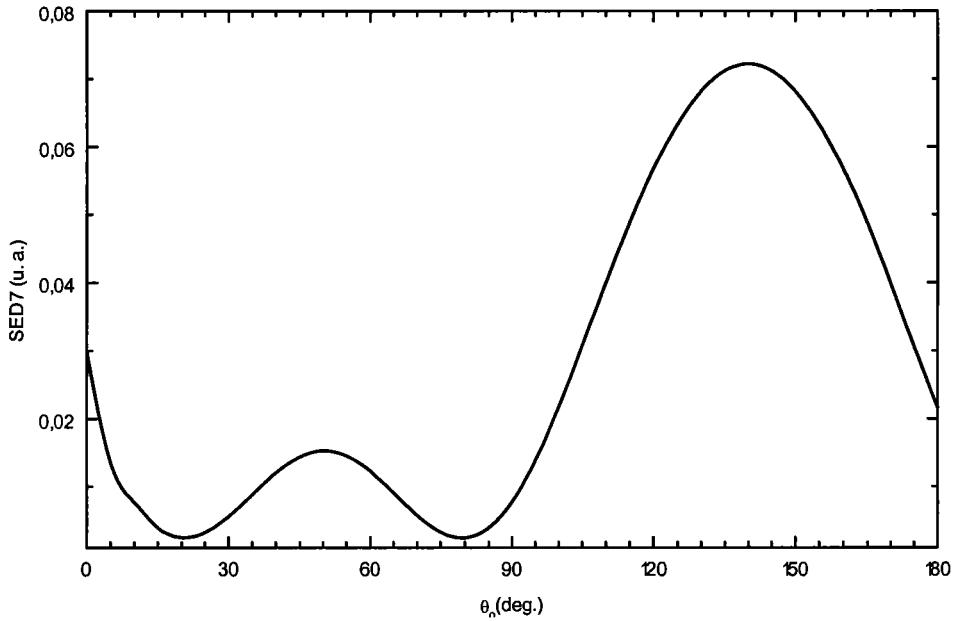
De plus, le facteur  $e^{i\vec{k}\vec{\rho}}$  dans (eq. IV-22) se réduit dans ce cas à l'unité. Ce qui justifie la disparition de l'aspect moléculaire représenté par ce facteur. Nous observons que la région de Bethe, définie plus haut, coïncide exactement avec celle du cas atomique, qui se situe exactement à  $\theta_s=9^\circ$ , pour les résultats obtenus par les deux modèles. Une autre situation intéressante apparaît lorsque l'orientation moléculaire est parallèle à la direction du transfert. Le produit scalaire  $\vec{K}\vec{\rho}$  est alors non nul et varie avec la direction de diffusion. Ce qui explique l'apparition des franges d'interférence qui présentent une manifestation des effets moléculaires (figure A-7-2).

### ***b - Variation de la SED7 en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire***

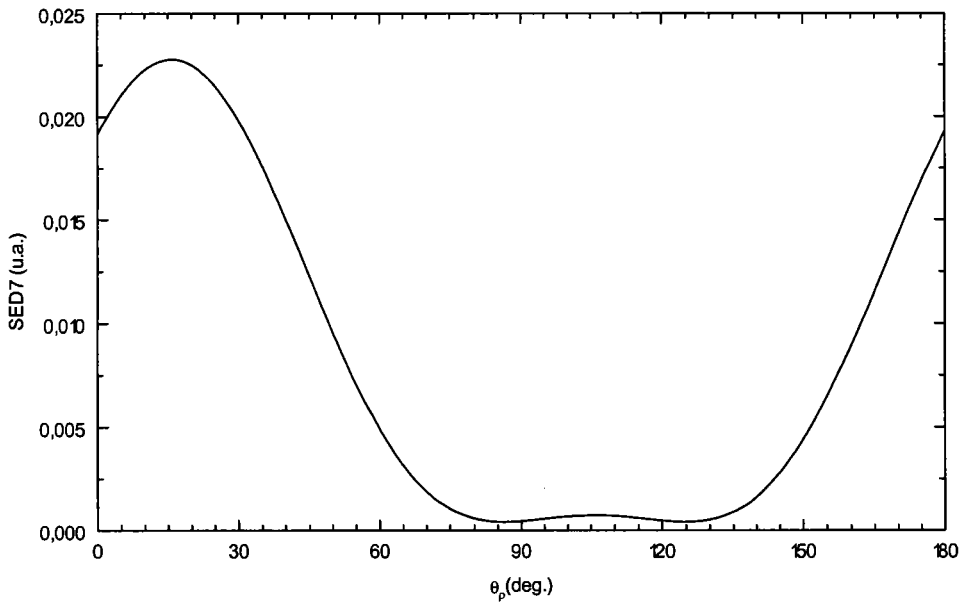
Pour étudier les effets de l'orientation de l'axe moléculaire pour le modèle TCC, nous présentons quelques courbes montrant la variation de la section efficace septuplement différentielle (SED7) en fonction de l'angle  $\theta_p$  de l'orientation de l'axe internucléaire. On se place à des énergies d'incidence  $E_i=2\text{keV}$  (figure A-8) et  $E_i=10\text{keV}$  (figure A-9). Nous avons fixé la direction de diffusion à  $\theta_s=1^\circ$  (figures A-8a, A-9a) et à  $\theta_s=5^\circ$  (figures A-8b, A-9b). La direction de l'électron éjecté est prise parallèle à celle du transfert. On voit sur ces figures que la SED7 varie lentement en fonction de  $\theta_p$  pour  $\theta_s=1^\circ$  et surtout pour les faibles valeurs de  $\theta_p$  dans le cas  $E_i=2\text{keV}$  (figure A-8a). Au voisinage de  $\theta_p=140^\circ$  pour  $E_i=2\text{keV}$  (figure A-8-a), et de  $\theta_p=100^\circ$  pour  $E_i=10\text{keV}$  (figure A-9-a) on observe l'apparition d'un maximum de la SED7. Il est intéressant de noter également que ces deux figures montrent que la SED7 varie plus lentement dans le cas où  $E_i=10\text{keV}$  que dans le cas où  $E_i=2\text{keV}$ . Pour  $\theta_s=5^\circ$  et  $E_i=2\text{keV}$ , la SED7 varie rapidement pour les faibles valeurs de  $\theta_p$  et lentement pour les grandes. Cela peut s'expliquer par le fait que le paramètre d'impact est plus grand surtout dans le cas où  $\theta_s=1^\circ$  et  $E_i=2\text{keV}$

Afin de compléter l'étude de la SED7 en fonction de l'orientation de la molécule et de la direction de diffusion, nous représentons sur la figure A-10 la variation de la SED7, dans un cas coplanaire, en fonction de l'angle de diffusion et de l'orientation de l'axe

internucléaire. Cette courbe nous montre la sensibilité de la SED7 à l'orientation de l'axe internucléaire, d'une part, et à la variation du moment de recul, d'autre part.



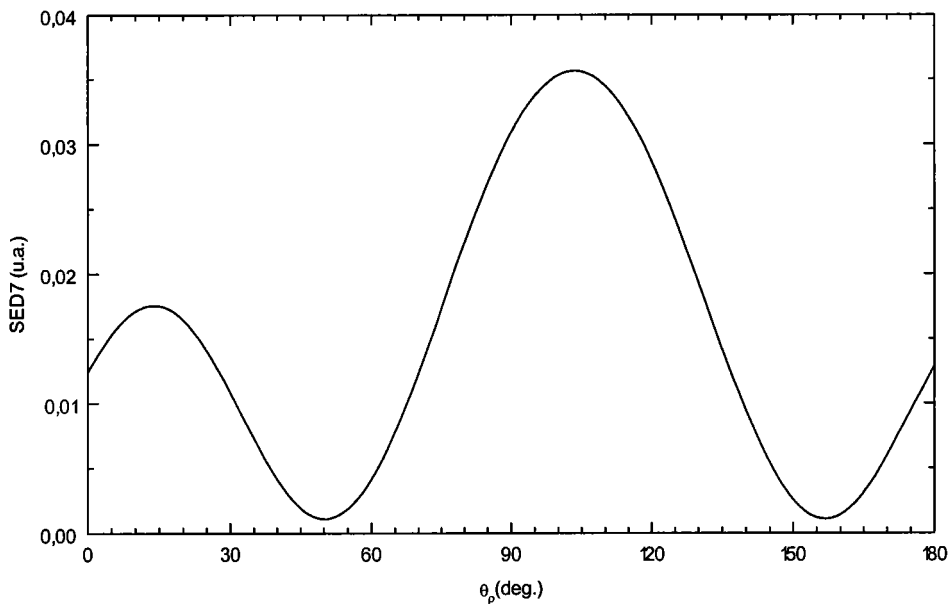
**A-8-a)**



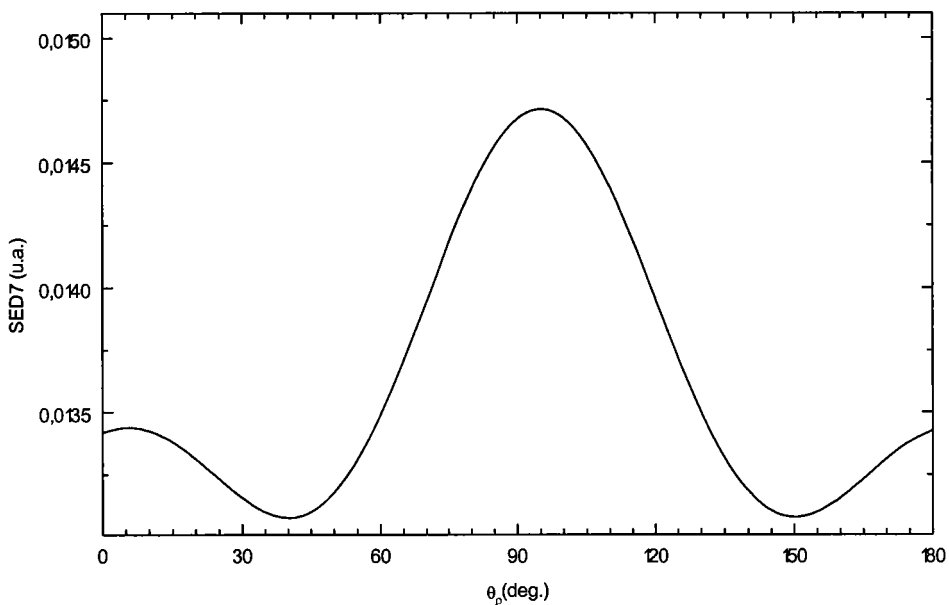
**A-8-b)**

**Figure A-8**

*Courbes représentant la variation de la SED7 en fonction de  $\theta_p$  repérant l'orientation de l'axe internucléaire. Les énergies d'incidence et d'éjection sont fixées respectivement à 2keV et 50eV. La direction d'éjection est parallèle à celle du transfert. La direction de diffusion est fixée à  $\theta_s = 1^\circ$  pour a) et à  $\theta_s = 5^\circ$  pour b).*



**A-9-a)**



**A-9-b)**

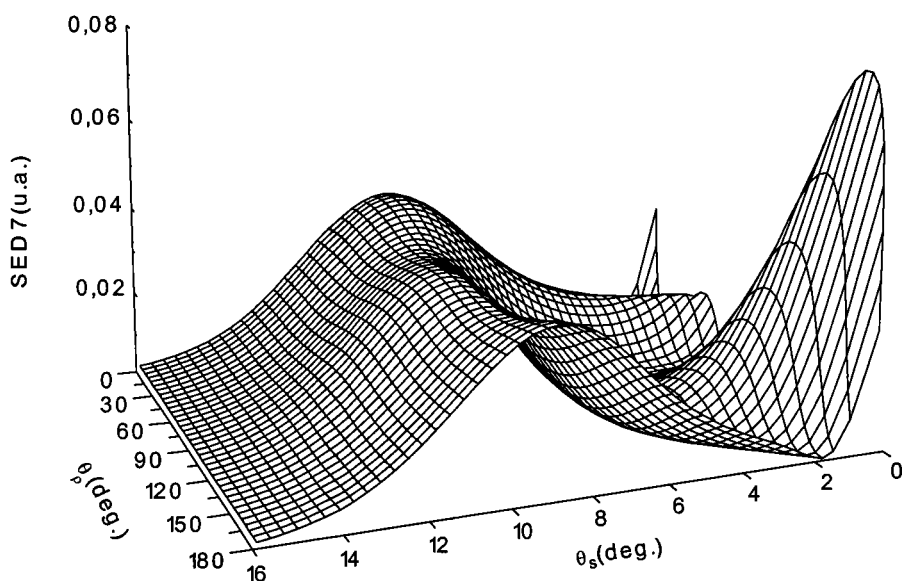
**Figure 9**

*Même situation que la figure A-8 avec une énergie d'incidence de 10keV*

Dans la région des petits angles de diffusion, lorsque le paramètre d'impact est très grand, le maximum de la SED7 est obtenu pour une valeur de  $\theta_p$  proche de 140°, qui correspond à la situation où la direction de l'axe internucléaire est parallèle à la direction du transfert. On peut conclure à partir de cela que la densité électronique dans l'orbitale  $1\sigma_g$  est certainement orientée dans cette direction. Pour les valeurs de

$\theta_s$ , comprises entre  $5^\circ$  et  $16^\circ$ , la région de Bethe est clairement observée. Cette région correspond à la situation physique où le moment de transfert est important ( $K > 1$  u.a.). Dans ce cas, la SED7 atteint un maximum lorsque le moment de recul du centre de masse de la cible moléculaire s'annule. Dans cette situation le moment de l'électron éjecté et celui du transfert sont égaux et de mêmes directions, ce qui peut être expliqué par l'équation (IV-12).

Maintenant on se place au voisinage de  $\theta_s = 9^\circ$ . En étudiant la variation de la SED7, on remarque que le maximum change de position avec la variation de l'orientation de l'axe moléculaire. Ainsi, la situation où  $\vec{k}_{rec} = \vec{0}$  ne présente pas une situation favorable pour l'ionisation de la molécule dans la direction du transfert.



**Figure A-10**

*Courbe représentant la variation de la SED7 en fonction de l'angle de diffusion et de l'angle de l'orientation de l'axe internucléaire. Les énergies d'incidence et d'éjection sont respectivement de 2keV et 50eV. La direction de l'éjection est fixée parallèlement à celle du transfert.*

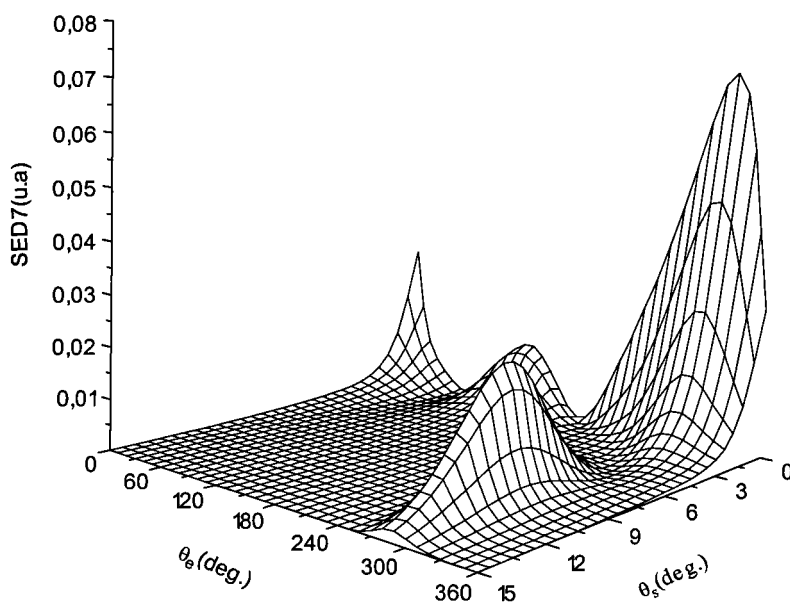
Il faut souligner également que dans cette région la SED7 n'est pas très sensible à l'orientation de l'axe internucléaire. La situation la plus favorable pour l'éjection selon la direction de transfert est celle où l'axe moléculaire est parallèle à la direction de diffusion.

Le comportement de la SED7, représentée sur la figure A-10, peut être expliqué physiquement par le fait que, dans la région ( $5^\circ < \theta_s < 16^\circ$ ) où le paramètre d'impact et

le moment de recul sont très faibles, le transfert se fait presque complètement et uniquement entre l'électron incident et l'électron de la cible. Ce qui justifie, dans cette situation, la faible interaction entre l'électron incident et le centre de masse des deux noyaux de la molécule.

*c - Variation de la SED7 en terme d'angle d'éjection.*

Nous représentons sur la figure A-11 la variation de la SED7 en fonction de l'angle de diffusion et l'angle d'éjection. Les énergies d'incidence et d'éjection sont fixées respectivement à 2keV et 50eV. La direction de l'axe internucléaire étant fixée à  $\theta_p=135^\circ$  et  $\varphi_p=0$ , cette courbe montre les mêmes caractéristiques que la courbe de la variation de la SED3 (la section efficace triplement différentielle) dans le cas atomique. Nous observons sur cette courbe la région de Bethe qui est obtenue lorsque la direction d'éjection est parallèle à celle de transfert. Le pic binaire et le pic de recul, obtenu lorsque le moment du recul est optimal, sont également observés.

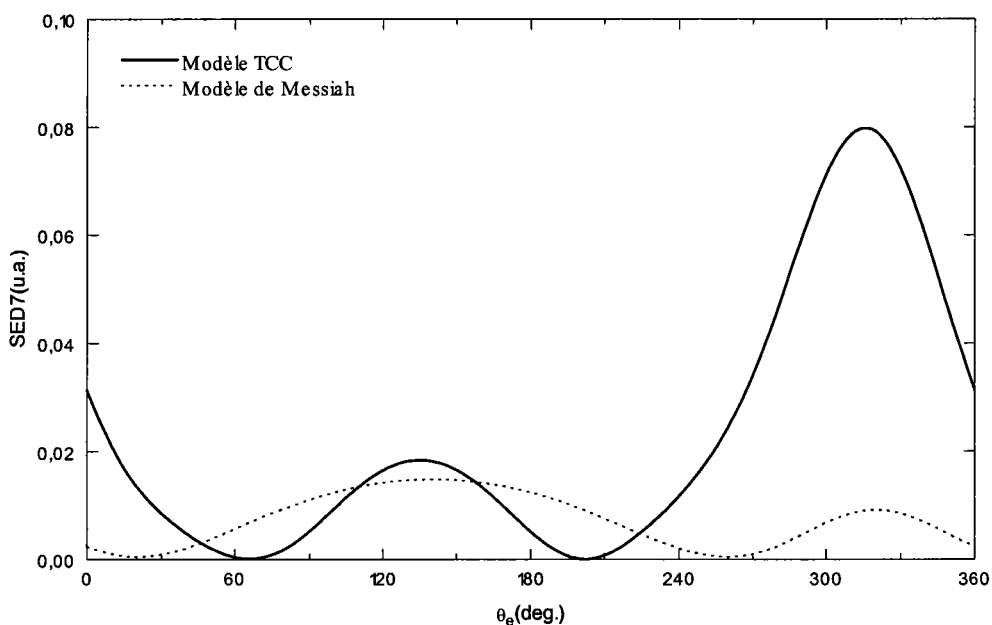


**Figure A-11**

*Courbe représentant la variation de la SED7 en fonction de l'angle d'éjection et de diffusion. La direction de l'axe internucléaire est fixée à  $\theta_p = 135^\circ$ . Les énergies d'incidence et d'éjection sont respectivement de 2keV et 50eV.*



Sur la figure A-12, on a établi la comparaison entre le modèle TCC et celui de Messiah en montrant la variation de la SED7 en fonction de  $\theta_e$  dans le cas coplanaire pour une énergie d'incidence de 2keV, une énergie d'éjection de 50eV et un angle de diffusion égale à 1°. Nous observons que le modèle TCC accentue la structure binaire par rapport à la structure du recul au contraire du modèle de Messiah qui favorise la structure du recul, comme dans le cas atomique.



**Figure A-12**

*Courbe représentant la SED7 en terme d'éjection en utilisant les deux modèles(TCC et modèle de Messiah). Les énergies d'incidence et d'éjection sont fixées respectivement à 2keV et 50eV pour  $\theta_s = 1^\circ$ , et  $\theta_p = 135^\circ$  dans un cas coplanaire.*

Ceci s'explique par le fait que le modèle de Messiah décompose l'élément de matrice de transition, dans la collision mettant en jeu deux centres, comme combinaison simple du produit de  $e^{\pm \vec{k} \cdot \vec{\rho}}$  et de l'élément de transition relatif à un centre (voir eq I-71 et I-72 du chapitre 1). Pour des faibles angles de diffusion nous avons  $e^{\pm \vec{k} \cdot \vec{\rho}} \cong 1$  et par suite le résultat obtenu par le modèle de Messiah aura dans cette situation un aspect atomique. Par contre le modèle TCC considère un élément de matrice de transition mixte en tenant compte des deux centres à la fois (voir les équations (IV-19) et (IV-22)).

# **Article 1**

## Dissociative ionization of $H_2^+$ by fast-electron impact: Use of a two-center continuum wave function

B. Joulakian,<sup>1</sup> J. Hanssen,<sup>1</sup> R. Rivarola,<sup>2</sup> and A. Motassim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Physique, Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions, Université de Metz, Technopôle 2000, 1 Rue Arago, 57078 Metz Cedex 3, France*

<sup>2</sup>*Instituto de Fisica Rosario (Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas y Universidad Nacional de Rosario), Avenida Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina*

(Received 26 December 1995 )

The differential cross section of the dissociative ionization of  $H_2^+$  by fast (2-keV) electron impact is determined theoretically using a two-center continuum wave function for the slow (50-eV) ejected electron satisfying the correct boundary conditions. The variation of the sevenfold differential cross section with the scattering angle for fixed molecular alignment shows diffraction patterns, which differ from those obtained by the multicenter atomic model of Messiah. The effect of the molecular alignment is studied for small, intermediate, and large scattering angles. This reveals preferential directions for the internuclear axis. [S1050-2947(96)08008-0]

PACS number(s): 34.80.Dp

### I. INTRODUCTION

The dissociative ionization of  $H_2^+$  by electron impact is one of the basic problems in the domain of  $(e,2e)$  reactions. It is actually the subject of a growing interest because of the rapid development of multiple coincidence detection techniques. The detection in coincidence with the scattered and ejected electrons and one of the protons can deliver information about the electronic structure and the mechanism of simultaneous ionization and dissociation, and permits us to study the dependence of the differential cross section on the orientation of the internuclear axis determined by the direction of one of the emerging protons. These types of coincidence detections are already performed in collision experiments involving multiply charged ionic projectiles and the hydrogen molecules [1–3].

Fundamental studies on the ionization of diatomic molecules by electrons are less frequent than those of atoms [5], especially in the theoretical domain, in spite of the fact that gases are found abundantly in diatomic molecular form. This could be explained by the fact that theoretically the atomic problem of the scattering of an electron by two Coulomb centers has not yet been described by an appropriate approximation. The problem of the electron in the Coulomb field of two fixed nuclei is largely studied for the bound electronic states [6–9], where different types of wave functions [linear combination of atomic orbitals (LCAO), diatomic orbitals (DO), universal basis, etc.] are proposed. In spite of the separability of the Schrödinger equation in spherical coordinates, no closed exact analytical wave functions for the continuum states exist. In the multicenter scattering problem, Messiah [10] proposes, for large internuclear distances, the consideration of one-center wave functions in the calculation of the transition matrix elements. This method has recently been applied to the electron-capture problem of multiply charged ions from  $H_2$  by [1–3,11] and to the dissociative ionization of  $H_2^+$  by some of us [12]. The main difficulty with this atomic model is that the orthonormalization

(in a box) of the final-state wave function is not clearly guaranteed, and the boundary conditions are satisfied only from the one-center point of view.

In this paper, we propose, for the slow (50-eV) ejected electron, a description that satisfies the correct asymptotic conditions based on a Pluvillage-type [13] analysis, by taking a product of two functions that take into account the two scattering centers. We adopt a plane-wave description of the incident and the scattered rapid (2-keV) electron. This is a reasonable approximation at high incident energy values. Moreover, our first aim here is to compare the differential cross sections of the dissociative ionization of  $H_2^+$ , obtained under the same conditions with our procedure, to those obtained by the Messiah's model in [12], where plane waves were also used for the incident and the scattered electrons.

### II. THEORY

We define in Fig. 1(a) the system of axes, whose origin coincides with the center of the  $H_2^+$  diatomic system. The  $z$  axis is parallel to the direction of the impinging electron. The direction of the internuclear axis is determined by  $\theta_\rho$  and  $\varphi_\rho$ , the polar and the azimuthal angles, respectively, which are supposed to be fixed during the ionization process, together with the internuclear distance  $\rho$  considered in its equilibrium value. We will consider that the collision time is much smaller than the period of the rotational and vibrational motions. Figure 1(b) shows the positions of the two nuclei, and that of the bound and incoming electrons.

The differential cross section, in a general out-of-plane detection of the two electrons and one of the  $H^+$ , is sevenfold and is given by

$$\sigma^{(7)} = \frac{d^7 \sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_e d\Omega_s d(k_s^2/2)} = \frac{(2\pi)^4 k_e k_s}{k_i} |T_{fi}|^2, \quad (1)$$

where the  $\Omega$ ,  $\Omega_e$  and the  $k_s$ ,  $k_e$  represent, respectively, the solid angles and the moduli of the wave vectors of the scattered and the ejected electrons. This should be divided by

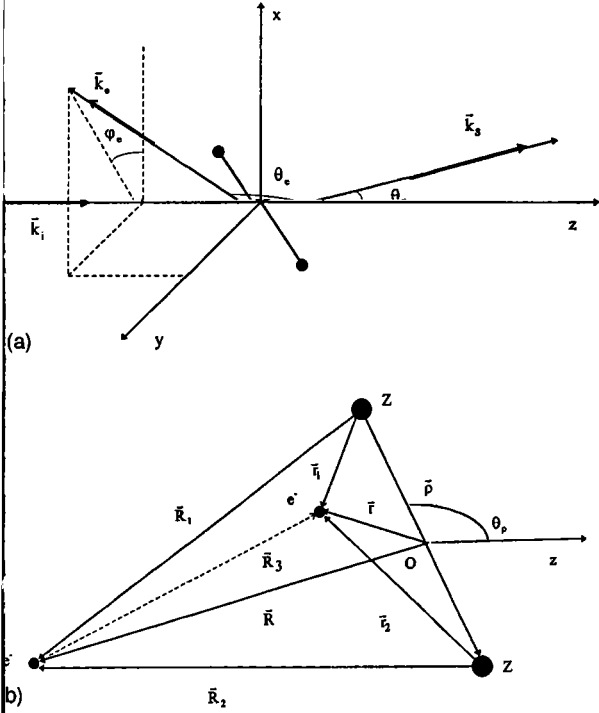


FIG. 1. (a) The reference frame with the different wave vectors  $\vec{k}_s$ , and  $\vec{k}_e$  representing the incident, scattered, and the ejected electrons, respectively.  $\theta_s$ ,  $\theta_e$  denote the scattering and the ejection angles, respectively. (b) The different position vectors of the incident and the bound electrons with respect to the two nuclei.

if all the directions of the internuclear axis are considered to be equally probable. The conservation of the energy fixed  $\rho$  gives

$$\frac{k_i^2}{2} + \frac{1}{\rho} = I^+ + \frac{k_s^2}{2} + \frac{k_e^2}{2} + 2E_p, \quad (2)$$

where  $I^+$  represents the ionization energy and  $E_p$  the kinetic energy of an out-coming  $H^+$  atom. The  $T$  matrix element is given in the case of an unpolarized electron beam by

$$T_{fi} = \frac{1}{4} |p+q|^2 + \frac{3}{4} |p-q|^2, \quad (3)$$

$$p = \langle \Psi_f^-(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | V | \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \quad (4)$$

$$q = \langle \Psi_f^-(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | V | \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle, \quad (5)$$

$$p(\mathbf{k}_s, \mathbf{k}_e) = q(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_s). \quad (6)$$

Here the integration runs over all space coordinates designated by  $\mathbf{R}$  for the incident electron and  $\mathbf{r}$  for the bound electron.  $V$  represents the interaction between the incident electron and the target  $H_2^+$  [Fig. 1(b)]:

$$V = -\frac{Z}{R_1} - \frac{Z}{R_2} + \frac{1}{R_3}. \quad (7)$$

### A. The initial state

For the collision by fast electrons we will describe the initial state by a product of a plane wave and a variational two-parameter solution of the  $1\sigma_g$  fundamental state of  $H_2^+$ ,

$$|\Psi_i\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{1\sigma_g}(\mathbf{r}, \rho), \quad (8)$$

with

$$\phi_{1\sigma_g}(\mathbf{r}, \rho) = N(\rho) \{ e^{-ar_1} e^{-br_2} + e^{-br_1} e^{-ar_2} \}, \quad (9)$$

where  $r_1$  and  $r_2$  represent the distances from the two nuclei [Fig. 1(b)],  $a=0.224086$ , and  $b=1.13603$  are variational parameters that we have determined for the equilibrium internuclear distance  $\rho=2$  a.u. and  $N(\rho)=1.2434$ . As we show below, the use of a wave function of this type for the ground state of  $H_2^+$  is necessary to ensure convergence in the basic integrals [Eq. (19)].

### B. The final state

In the final state, the scattered fast electron will be described by a plane-wave solution, and the ejected electron by the two-center continuum (TCC) wave function given by

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_2), \quad (10)$$

with

$$C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_j) = \exp(-\pi\alpha_e/2) \Gamma(1-i\alpha_e)_1 \times F_1(i\alpha_e, 1; -i(k_e r_j + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_j)) \quad (11)$$

and  $\alpha_e = -1/k_e$ . This is inspired from the Pluvineage-type treatment [9] of the heliumlike systems, where one of the nuclei of  $H_2^+$  replaces the second electron in the equation of He. Now in the asymptotic limit,

$$\lim_{r_1, r_2 \rightarrow \infty} [\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = (2\pi)^{-3/2} \exp\{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r} + 2\alpha_e \ln(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r})\}, \quad (12)$$

which is the exact limit of the outgoing wave in the field of the two nuclei. The final state will be thus given by

$$\Psi_f^-(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (13)$$

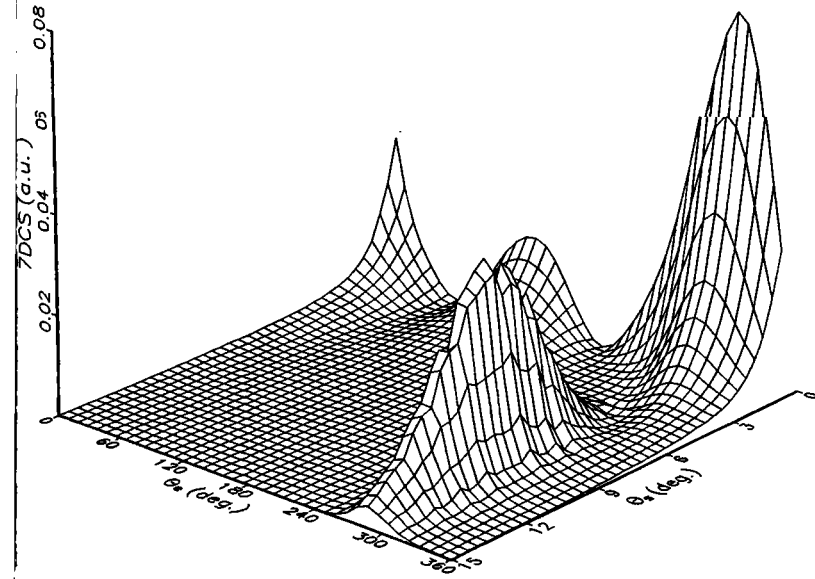


FIG. 2. The sevenfold differential cross section (7DCS) of the  $(e,2e)$  ionization of  $H_2^+$  in terms of the ejection angle,  $\theta_e$ , and the scattering angle,  $\theta_s$ . The incident and the ejected electron energies are 2 keV and 50 eV, respectively. The internuclear axis is at  $135^\circ$  with respect to the incidence direction.

### C. The transition amplitude

Replacing Eqs. (8) and (13) in Eq. (4), we obtain

$$p = \frac{N(\rho)}{2\pi^{9/2}} \exp(-\pi\alpha_e) [\Gamma(1+i\alpha_e)]^2 [I(a,b) + I(b,a)], \quad (14)$$

$$I(a,b) = -Z\{I_1(a,b) + I_2(a,b)\} + I_3(a,b) \quad (15)$$

$$I_j(a,b) = \int \frac{d\mathbf{R}}{R_j} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}} e^{-a r_1} \times {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_1 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)) e^{-b r_2} \times {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_2 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_2)), \quad (16)$$

where  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$  represents the momentum transfer. Using Fourier transform for one of the centers, as shown in the appendix, and considering that  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 + \boldsymbol{\rho}/2 = \mathbf{R}_1 - \boldsymbol{\rho}/2$ ,  $\mathbf{r}_2 + \boldsymbol{\rho}/2 = \mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\rho}/2$ , and  $\mathbf{R}_3 = \mathbf{R} - \mathbf{r}$ , we could reduce this integral into a three-dimensional integral having the following form:

$$I_j(a,b) = \frac{e^{[i(s_j \mathbf{K} - \mathbf{k}_e) \cdot (\boldsymbol{\rho}/2)]}}{2\pi^2 K^2} \int d\boldsymbol{\tau} e^{i\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\rho}} W(\mathbf{k}_e, \boldsymbol{\tau}, a) \times W(\mathbf{k}_e, -\boldsymbol{\eta}_j \mathbf{K} - \boldsymbol{\tau} + \mathbf{k}_e, b) \quad (17)$$

$$\begin{aligned} s_j = -1, \quad \eta_j = 0 & \quad \text{for } j=1, \\ s_j = 1, \quad \eta_j = 0 & \quad \text{for } j=2, \\ s_j = 1, \quad \eta_j = 1 & \quad \text{for } j=3, \end{aligned} \quad (18)$$

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-\lambda r} {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(kr + \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})), \quad (19)$$

which is a simplified Nordsieck-type [14] integral that has in our case a simple analytical expression. Finally the three-dimensional integral in Eq. (17) is determined numerically.

### III. RESULTS

We chose the domain of relatively high incident energy values (2 keV). We also fix the ejected electron energy to 50 eV, as in our first paper [12], and limit ourselves to the coplanar geometry, where the internuclear axis, the incidence, scattering, and the ejection directions are in the same plane.

We begin by giving in Fig. 2 an overall image of the variation of the sevenfold differential cross section (7DCS) for a fixed direction of the molecular axis  $\theta_\rho = 135^\circ$  and  $\varphi_\rho = 0^\circ$  in terms of the ejection and the scattering angles simultaneously. This presents the same characteristics of the graphs concerning the variation of the triple differential cross section of an atomic system, with the usual Bethe ridge, where the ejection direction is parallel to that of the momentum transfer, and the binary and recoil structures for small scattering angles, which are obtained when the recoil momentum of the target is optimal. Now comparing in this situation our results for a particular, small scattering angle  $\theta_s = 1^\circ$  to that obtained by Messiah's model in Fig. 3 we see that the TCC model favors the binary region, in contrast with Messiah's model, which favors the back ejection region like in the atomic case. This difference in the behavior can be explained by the nature of the two models, as Messiah's model considers the molecular transition matrix element [Eq. (15) of [12]] as a combination of simple products of  $e^{\pm i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\rho}}$  with one-center transition matrices, in contrast with the TCC model in which the ejected electron "belongs" to the molecule as a whole. Now as  $\mathbf{K}$  is small for small scattering angles and hence  $e^{\pm i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\rho}} \approx 1$ , the results obtained by Messi-

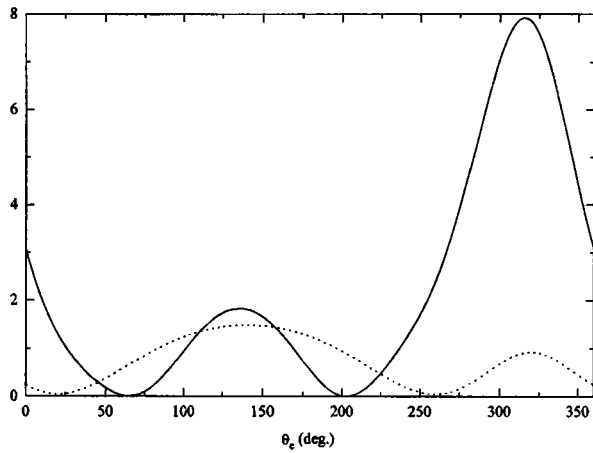


FIG. 3. The sevenfold differential cross section (7DCS) of the  $2e$  ionization of  $H_2^+$  in terms of the ejection angle,  $\theta_e$ . The incident and the ejected electron energies are 2 and 50 keV, respectively, the scattering angle  $\theta_s = 1^\circ$  and  $\theta_\rho = 135^\circ$ . The full line gives results obtained by the two-center continuum model, and the dashed line those obtained by Messiah's model.

Our model have in this situation an atomic character (Fig. 3). To study in more detail the molecular aspect of our problem we show in Fig. 4 the variation of the 7DCS in terms of orientation of the molecule  $\theta_\rho$ , and the scattering angle  $\theta_s$  simultaneously for  $\varphi_\rho = 0^\circ$  and fixed incident energy of 2 eV. The ejection direction here is taken parallel to that of momentum transfer, which itself varies slowly with  $\theta_s$ . Three domains for the scattering angle appear. The first, for all angles between  $0^\circ$  and  $4^\circ$ , second, for intermediate angles, between  $5^\circ$  and  $15^\circ$ , and finally the large scattering angle region, which goes from the intermediate region to the large scattering region until  $\theta_s = 180^\circ$ , where the 7DCS, shown in Fig. 5 for a fixed direction of the molecule, has very small values.

For the region of small scattering angles (Fig. 4), where the impact parameter is large, the 7DCS is very sensitive to  $\theta_\rho$  and it takes a maximal value for  $\theta_\rho \cong 140^\circ$ . In this di-

rection the molecular axis is parallel to the momentum transfer direction. Recalling the spheroidal shape of the electron cloud of the  $1s\sigma_g$  state, this result seems physically plausible as the velocity of the bound electron is oriented in this direction. Now in Messiah's model, the conclusion is the same, but with smaller sensitivity to  $\theta_\rho$  for the same reason as above, showing that the molecular aspect of the problem for this model should be small as the momentum transfer is small.

In the intermediate values of  $\theta_s$ , we are in, what we call in the atomic case, the Bethe region, where the momentum transfer is relatively large ( $> 1$  a.u.) and where the maximum 7DCS is obtained at zero recoil momentum of the target, for the situations where the momentum transfer  $\mathbf{K}$  is equal and parallel to the momentum of the ejected electron  $\mathbf{k}_e$ , as

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_{\text{recoil}} \quad (20)$$

Now the Bethe ridge is found at  $\theta_s = 9^\circ$  for the given energy values. It is interesting to see that in our case, in Fig. 4, the maximum does not occur at the same position when the molecule is turned around. This means also that the zero of the recoil momentum of the center of mass of the molecule is not, like in the atomic case, the most favorable situation for the ionization in the momentum transfer direction.

It is also interesting to observe that in this region the 7DCS is not very sensitive to  $\theta_\rho$ , with a small advantage given to the direction of the internuclear axis parallel to the scattering direction. This means that the ejection in the momentum transfer direction is most probable when the molecular axis is parallel to scattering the direction. This difference of behavior of the 7DCS between the small and medium scattering angle domain could be explained by the fact that in this region the interaction terms between the incident electron and the nuclei are small, and that the interaction with the target electron prevails. Moreover, the recoil momentum is very small in this region, which means that all the momentum is transferred to the target electron. Now the incident electron is nearer to the electron cloud, as the impact parameter is smaller here, so it will have a greater chance of

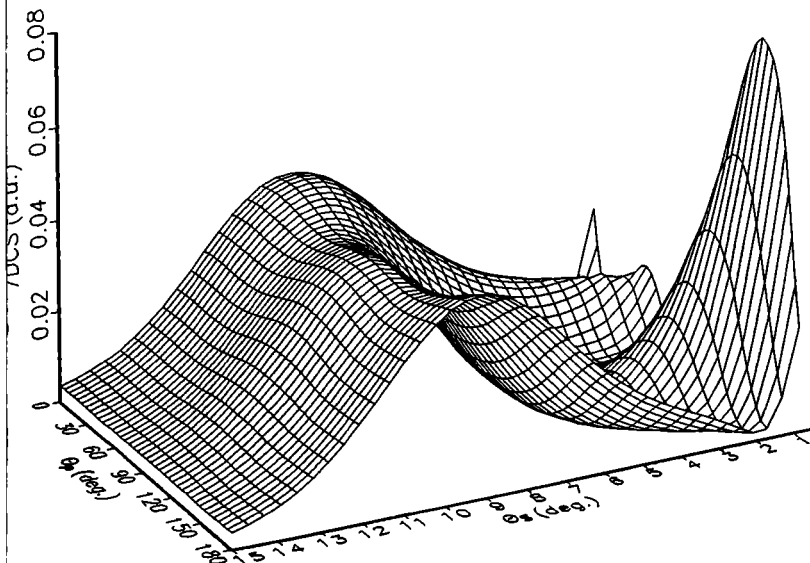


FIG. 4. The sevenfold differential cross section (7DCS) of the  $(e, 2e)$  ionization of  $H_2^+$  in terms of the internuclear axis direction  $\theta_\rho$  and scattering angle  $\theta_s$ . The incident and the ejected electron energies are 2 keV and 50 eV, respectively. The ejection direction is taken parallel to the momentum transfer direction.

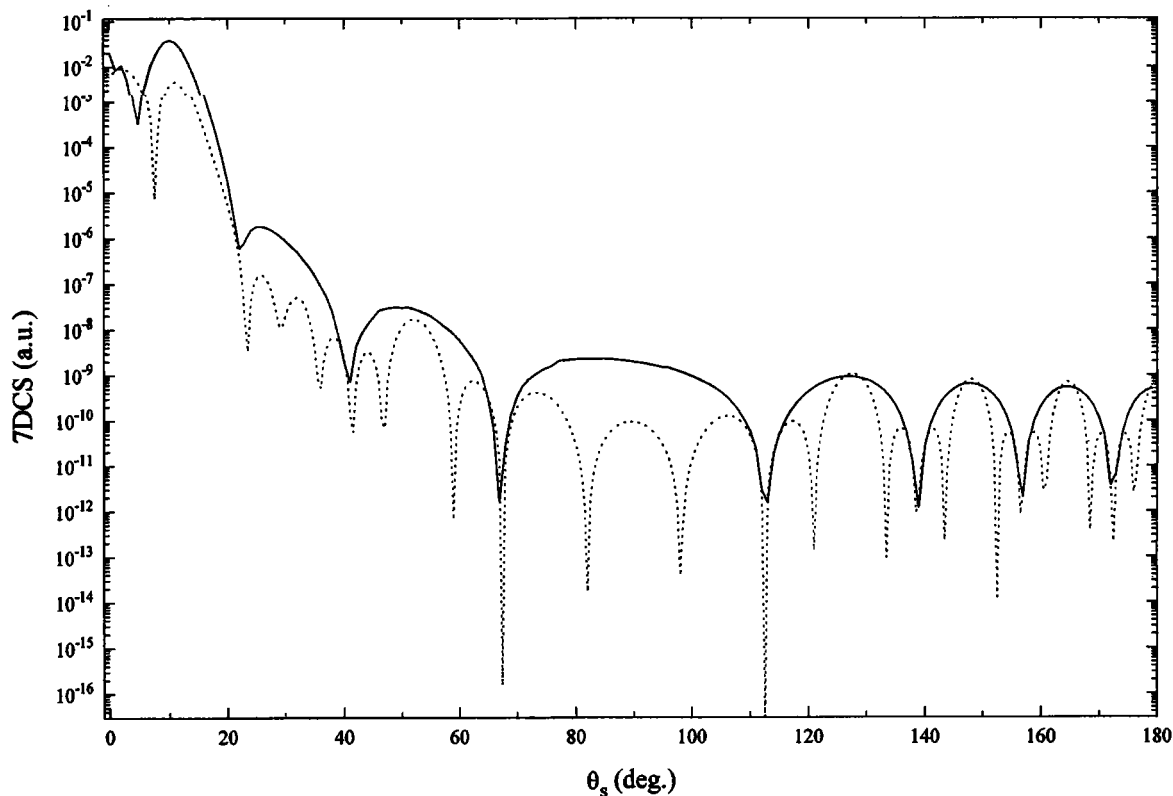


FIG. 5. The sevenfold differential cross section (7DCS) of the  $(e, 2e)$  ionization of  $H_2^+$  in terms of the scattering angle  $\theta_s$ . The incident and the ejected electron energies are 2 keV and 50 eV, respectively. The ejection direction is taken parallel to the momentum transfer and  $\theta_p = 90^\circ$ . The full line gives the results obtained by the two-center continuum model, and the dotted line those obtained by Messiah's model.

tracting with the target electron when the molecule is somewhat aligned in its direction.

To study the third domain for large scattering angles ( $90^\circ < \theta_s < 180^\circ$ ), we will consider the variation of the CS in two different situations. First we will fix the orientation of the internuclear axis perpendicular to the incidence direction ( $\theta_p = 90^\circ$ ). Figure 5 shows this variation compared that obtained by Messiah's model. In spite of the fact that the values of the 7DCS are very small with respect to those of the small scattering angle region, these curves reveal interesting "diffraction" patterns, whose interfringe depends on the incident energy value and the direction of the internuclear axis. Now the "diffraction and interference pattern" obtained by Messiah's model looks like that obtained by two optical apertures. This is an expected result when we observe the transition matrix element (Eq. (15) of [12]). Now the diffraction pattern obtained by the TCC model presents the characteristic of that obtained by one optical aperture, as here the molecule is considered as a whole, and the atomic aspect of the problem is less pronounced because of the TCC description of the ejected electron, which mixes up, as shown in Eq. (14), the effect of the two centers. It should be mentioned here, that a particular structure is observed around  $90^\circ$ . We have observed that, when the orientation of the internuclear axis is changed, this central structure follows the  $\theta_p$  direction. This could be a very practical indication about the direction of the molecular axis of linear targets.

A second interesting situation in this domain of large scattering angles is obtained when the direction of the internu-

clear axis is taken perpendicular to the momentum transfer, the ejection electron coming out always parallel to the momentum transfer. In this situation the recoil momentum, which is parallel to momentum transfer, will be perpendicular to the molecular axis and thus the molecule will behave like an atom and its Bethe ridge will coincide with that of the atom. Figure 6 shows this variation for the two methods, where we see that the diffraction patterns disappear in the two cases and the Bethe ridge is exactly at  $9^\circ$ .

#### IV. CONCLUSION

We have developed a procedure to determine the sevenfold differential cross section of the dissociative simple ionization of diatomic systems using, for the ejected electron, a continuum description, which satisfies the correct boundary conditions. The results of our calculations for the case of fast incident electrons show that the momentum transfer plays a role similar to that in the atomic case. By varying the direction of the molecular axis and the scattering angle we have revealed the molecular aspects of this problem and observed diffraction and interference patterns of the 7DCS curves.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the CIRIL (Centre Interuniversitaire de Ressources Informatiques Lorrain) and the CNUSC (Centre National Universitaire Sud de Calcul) for the allocation of computer time.

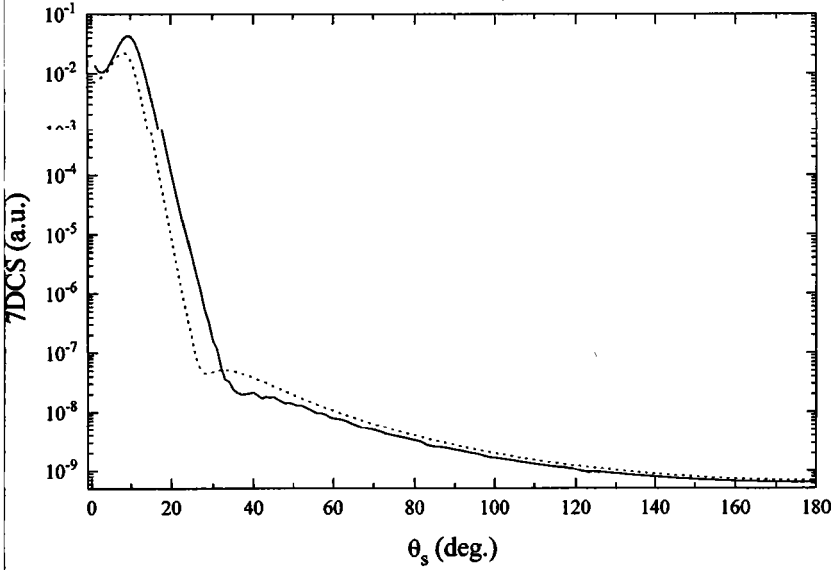


FIG. 6. The same as Fig. 5, but here the internuclear axis is always perpendicular to the ejection direction, which is parallel to the momentum transfer direction.

### APPENDIX

#### Determination of the integral [Eq. (17)]

$$\begin{aligned}
 I_j(a,b) &= \int \frac{d\mathbf{R}}{R_j} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}} e^{-ar_1} \\
 &\quad \times {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_1 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)) e^{-br_2} \\
 &\quad \times {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_2 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_2)). \quad (\text{A1})
 \end{aligned}$$

us consider the function

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\mathbf{r}_1) &= e^{-ar_1} {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_1 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)) \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\tau \Psi(\tau) e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_1} \quad (\text{A2})
 \end{aligned}$$

$$\Psi(\tau) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r}_1 \Gamma(\mathbf{r}_1) e^{-i\tau \cdot \mathbf{r}_1}. \quad (\text{A3})$$

orting this expression in (A1), we obtained

$$\begin{aligned}
 I_j(a,b) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{d\mathbf{R}}{R_j} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}} \int d\tau \Psi(\tau) e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_1} \\
 &\quad \times e^{-br_2} {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_2 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_2)). \quad (\text{A4})
 \end{aligned}$$

nsidering that

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_2 + \frac{\rho}{2} &= \mathbf{R}_1 - \frac{\rho}{2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 + \frac{\rho}{2} = \mathbf{r}_1 - \frac{\rho}{2}, \quad \mathbf{R}_3 = \mathbf{R} - \mathbf{r}, \\
 &\quad (\text{A5})
 \end{aligned}$$

we can write

$$\begin{aligned}
 I_j(a,b) &= (2\pi)^{-3} e^{-i(\mathbf{k}_e \cdot \rho/2)} \int d\tau e^{i\tau \cdot \rho} \\
 &\quad \times \int \frac{d\mathbf{R}}{R_j} d\mathbf{r}_2 \Psi(\tau) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}_e - \tau) \cdot \mathbf{r}_2} e^{-br_2} \\
 &\quad \times {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e r_2 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_2)). \quad (\text{A6})
 \end{aligned}$$

Now using the integral

$$\int \frac{d\mathbf{R}}{R_j} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i(s_j \mathbf{K} \cdot \rho/2)} e^{i\eta_j \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_2} \quad (\text{A7})$$

with

$$s_j = -1, \quad \eta_j = 0 \quad \text{for } j=1,$$

$$s_j = 1, \quad \eta_j = 0 \quad \text{for } j=2,$$

$$s_j = 1, \quad \eta_j = 1 \quad \text{for } j=3, \quad (\text{A8})$$

and defining the basic integral,

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-\lambda r} {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(kr + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})), \quad (\text{A9})$$

we can write (A6) in its simpler form of Eq. (17).

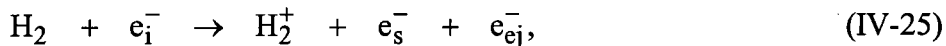


- Y. D. Wang, J. H. McGuire, and R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **40**, 3673 (1989).
- S. E. Corchs, R. D. Rivarola, J. H. McGuire, and Y. D. Wang, *Phys. Rev. A* **47**, 201 (1993).
- S. E. Corchs, R. D. Rivarola, J. H. McGuire, and Y. D. Wang, *Phys. Scr.* **50**, 469 (1994).
- M. Cherid, PhD thesis, Université de Paris Sud, 1988.
- M. C. Dal Cappello, C. Dal Cappello, C. Tavard, M. Cherid, A. Lahman Bennani, and A. Duguet, *J. Phys. France* **50**, 207 (1989).
- C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937).
- [7] J. D. Power, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **274**, 663 (1973).
- [8] M. Aubert, N. Bessis, and G. Bessis, *Phys. Rev. A* **10**, 51 (1974).
- [9] B. H. Wells and S. Wilson, *J. Phys. B* **19**, 17 (1986).
- [10] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1965), Chap. XIX Sec. 24.
- [11] J. H. McGuire, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 217 (1992).
- [12] J. Hanssen, B. Joulakian, R. D. Rivarola, and R. J. Allan, *Phys. Scr.* **53**, 41 (1996).
- [13] P. Pluvinage, *Phys. Radium* **12**, 789 (1951).
- [14] A. Nordsieck, *Phys. Rev.* **93**, 785 (1954).

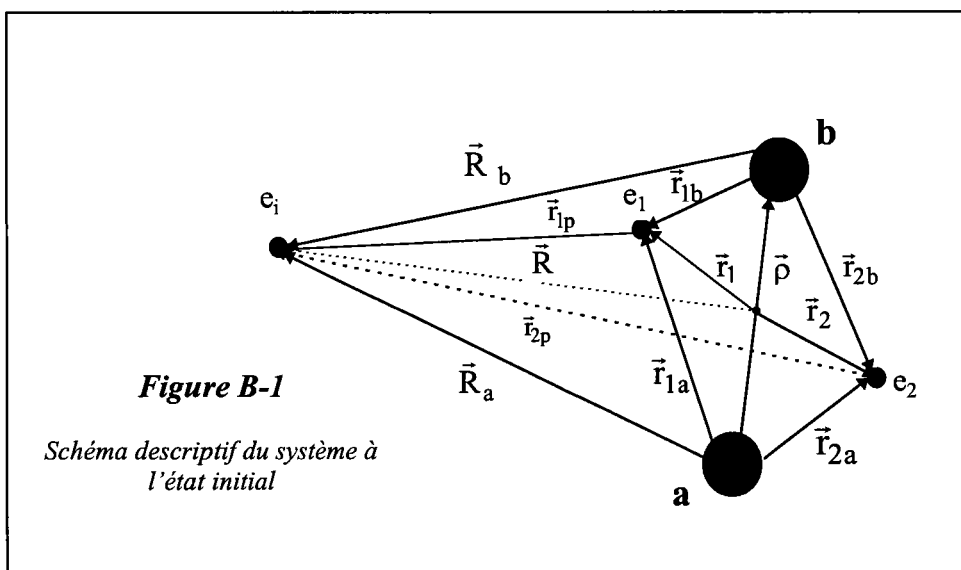
## **B - Ionisation simple de la molécule H<sub>2</sub> par impact électronique**

### **I - Calcul de la section efficace différentielle**

La collision (e,2e) de la molécule H<sub>2</sub> est schématisée par l'équation



où un électron incident de haute énergie E<sub>i</sub> (≈ 1keV) entre en collision ionisante avec la molécule H<sub>2</sub> dans son état fondamental. Les différents vecteurs représentant les positions des particules sont illustrés sur la figure (B-1).

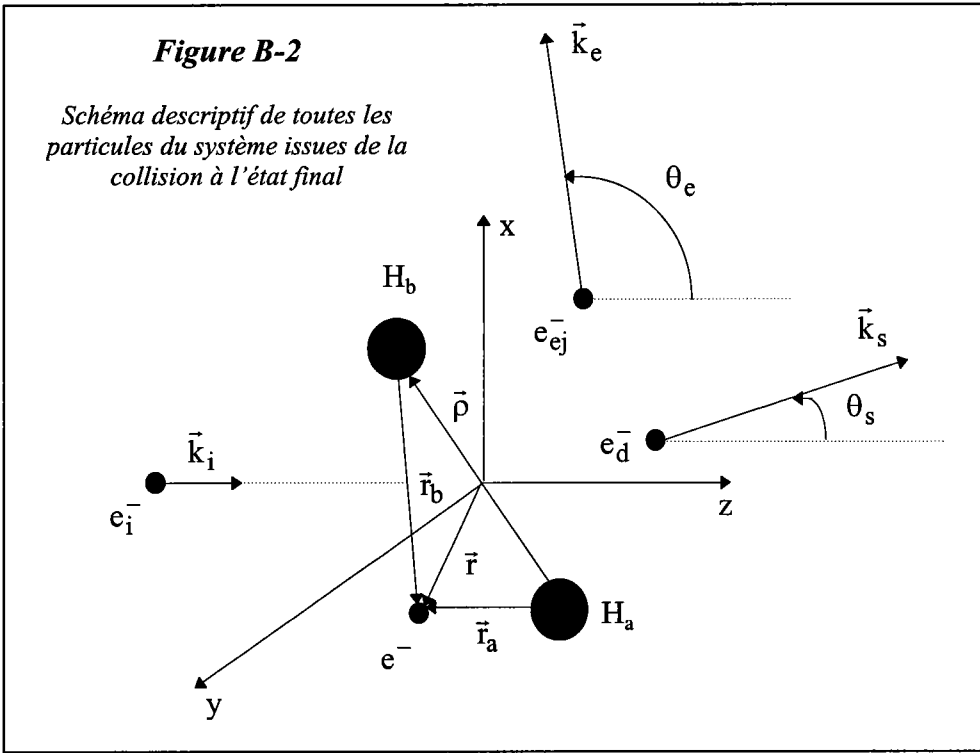


La figure (B-2) montre les différents vecteurs d'onde  $\vec{k}_s$  et  $\vec{k}_e$  des électrons diffusé et éjecté respectivement

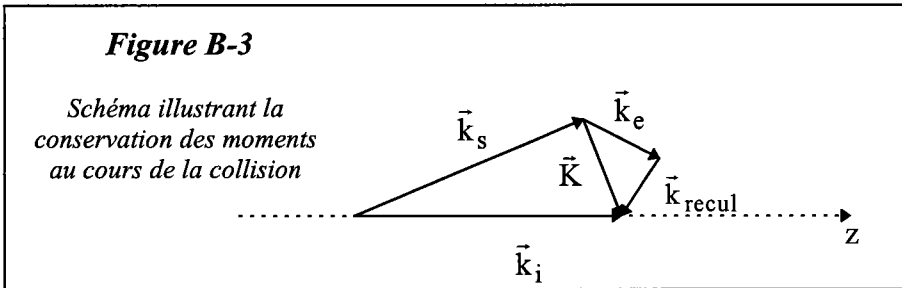
La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système s'écrit :

$$\frac{k_i^2}{2} + E_{e\text{H}_2} + \frac{1}{\rho} + E_{\text{vib}} = \frac{k_s^2}{2} + \frac{k_e^2}{2} + E_{e\text{H}_2^+} + \frac{1}{\rho} + E'_{\text{vib}} \quad (\text{IV-26})$$

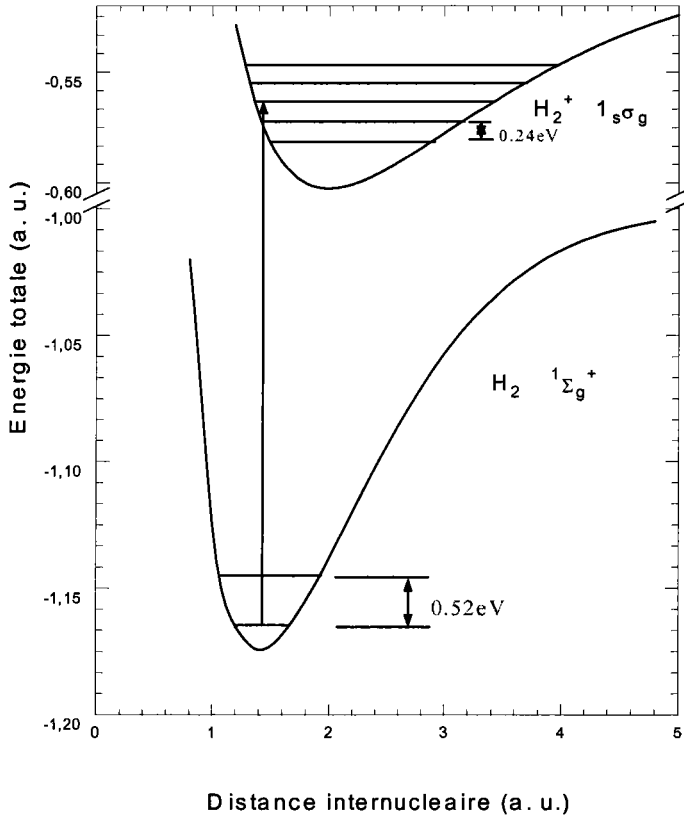
$$\vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{K} = -\vec{q}_i + \vec{k}_e + \vec{q}_f + \vec{k}_{\text{rec}}, \quad (\text{IV-27})$$



où  $E_{eH_2}$  et  $E_{eH_2^+}$  sont les énergies de liaison de la molécule  $H_2$  et de l'ion résiduel  $H_2^+$ .  $E_{vib}$  et  $E'_{vib}$  sont les énergies de vibration respectivement à l'état initial et final.  $\vec{K}$  et  $\vec{k}_{rec}$  sont les moments de transfert et de recul.  $\vec{q}_i$  et  $\vec{q}_f$  représentent respectivement les quantités de mouvement vibrationnel de  $H_2$  et  $H_2^+$ .



Nous supposons que l'ionisation se déroule dans un temps très bref, et que la molécule passe de l'état initial à l'état final en éjectant un électron sans effectuer un mouvement nucléaire. Cela explique la transition verticale montrée sur la figure (B-4)



**Figure B-4**

*Courbes représentant les énergies totales des molécules H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub><sup>+</sup>. La transition la plus probable prévue par la loi de Franck-Condon, à partir du niveau 0 de vibration de H<sub>2</sub>, est indiquée par une flèche*

La section efficace septuplement différentielle de la simple ionisation de H<sub>2</sub> par impact électronique est donnée par :

$$\sigma^{(7)} = \frac{d^7\sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_s d\Omega_e dE_s} = \frac{(2\pi)^4 k_e k_s}{k_i} \frac{1}{4\pi} |T_{fi}|^2, \quad (IV-28)$$

En utilisant la relation de fermeture, comme il a été montré dans l'équation (I-64), sur les parties nucléaires et l'approximation  $\bar{q}_i = \bar{q}_f$ ,  $T_{fi}$  s'écrit :

$$T_{fi} = T_{fi}^e = \langle \Psi_f^e | V | \Psi_i^e \rangle. \quad (IV-29)$$

$\Psi_f^e$  et  $\Psi_i^e$  représentent respectivement les fonctions d'onde électroniques de l'état final et de l'état initial.  $V$  est le potentiel d'interaction entre l'électron incident et H<sub>2</sub> donné par :

$$V = -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}}. \quad (IV-30)$$

### 1 - description de l'état initial

Le projectile et la cible sont supposés indépendants dans l'état initial. Ce qui permet de décrire l'électron incident dans cet état par une onde plane. Les électrons de la molécule sont considérés comme indiscernables, et sont décrits par un produit de deux fonctions (LCAO) prenant en compte les deux noyaux de la molécule. Ceci permet d'écrire la fonction d'état initial sous la forme suivante :

$$\Psi_{ei}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) = \frac{\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{R})}{(2\pi)^{3/2}} \phi(1,2) \quad (\text{IV-31})$$

où  $\phi(1,2)$  représente la fonction des électrons liés de la cible donnée dans l'équation (II-51).

### 2 - description de l'état final

L'électron diffusé rapide est décrit par une onde plane  $(2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}}$ , l'électron éjecté par une fonction  $\chi_f(2)$  (TCC) et l'électron qui reste lié à  $H_2^+$ , supposé dans son état fondamental, est représenté par une fonction d'onde  $1\sigma_g''(1)$  (LCAO) de type (IV-7). La fonction d'onde totale du système à l'état final est donc :

$$\Psi_f^e = \frac{e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} 1\sigma_g''(1) \chi_f(2), \quad (\text{IV-32})$$

où :

$$1\sigma_g''(1) = N'(\rho) \left[ e^{-Z_1''r_{1a}} e^{-Z_2''r_{1b}} + e^{-Z_2''r_{1a}} e^{-Z_1''r_{1b}} \right] \quad (\text{IV-33})$$

et

$$\begin{aligned} \chi_f(2) = \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_2}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\pi\alpha_e} \Gamma(1+i\alpha_e) \cdot {}_1F_1(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_{2a} + k_e r_{2a})) \\ \times {}_1F_1(i\alpha_e, 1, -i(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_{2b} + k_e r_{2b})). \end{aligned} \quad (\text{IV-34})$$

### 3 - Calcul de l'amplitude de transition

En remplaçant V par son expression (eq. IV-30), l'équation (IV-29) peut être décomposé en :

$$T_{fi}^e = \langle \Psi_f | -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_f | \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}} | \Psi_i \rangle. \quad (IV-35)$$

En utilisant les équations (IV-31) et (IV-32) et la relation de Bethe, ces deux éléments de matrice deviennent :

$$\langle \Psi_f | -Z \sum_{\alpha=a}^b \frac{1}{R_{\alpha}} | \Psi_i \rangle = \frac{-ZN}{2\pi^2 K^2} e^{i\vec{k}\vec{p}} (1 + e^{i\vec{k}\vec{p}}) \left[ \begin{aligned} &\langle 1\sigma_g''(1) | 1\sigma_g(1) \rangle \langle \chi(2) | 1\sigma_g'(2) \rangle \\ &+ \langle 1\sigma_g''(1) | 1\sigma_g'(1) \rangle \langle \chi(2) | 1\sigma_g(2) \rangle \end{aligned} \right] \quad (IV-36)$$

et

$$\langle \Psi_f | \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_{ip}} | \Psi_i \rangle = \frac{N}{2\pi^2 K^2} \left[ \begin{aligned} &\langle 1\sigma_g''(1) | e^{i\vec{k}\vec{r}_1} | 1\sigma_g(1) \rangle \langle \chi(2) | 1\sigma_g'(2) \rangle + \langle 1\sigma_g''(1) | e^{i\vec{k}\vec{r}_1} | 1\sigma_g'(1) \rangle \langle \chi(2) | 1\sigma_g(2) \rangle \\ &+ \langle \chi(2) | e^{i\vec{k}\vec{r}_2} | 1\sigma_g'(2) \rangle \langle 1\sigma_g''(1) | 1\sigma_g(1) \rangle + \langle \chi(2) | e^{i\vec{k}\vec{r}_2} | 1\sigma_g(2) \rangle \langle 1\sigma_g''(1) | 1\sigma_g'(1) \rangle \end{aligned} \right] \quad (IV-37)$$

Après avoir remplacé les équations (IV-33) et (II-52) et effectué les transformations nécessaires,  $T_{fi}^e$  devient :

$$T_{fi}^e = \frac{NN'}{(2\pi)^3 K^2} \left[ \begin{aligned} &-Z \left( e^{i\frac{\vec{K}\vec{p}}{2}} + e^{-i\frac{\vec{K}\vec{p}}{2}} \right) \left( G(\vec{0}, Z_1, Z_2, Z_1'', Z_2'') Y(\vec{k}_e, \vec{0}, Z_1', Z_2') \right. \\ &\quad \left. + G(\vec{0}, Z_1', Z_2', Z_1'', Z_2'') Y(\vec{k}_e, \vec{0}, Z_1, Z_2) \right) \\ &\quad + G(\vec{K}, Z_1, Z_2, Z_1'', Z_2'') Y(\vec{k}_e, \vec{0}, Z_1', Z_2') \\ &\quad + G(\vec{K}, Z_1', Z_2', Z_1'', Z_2'') Y(\vec{k}_e, \vec{0}, Z_1, Z_2) \\ &\quad + G(\vec{0}, Z_1, Z_2, Z_1'', Z_2'') Y(\vec{k}_e, \vec{K}, Z_1', Z_2') \\ &\quad + G(\vec{0}, Z_1', Z_2', Z_1'', Z_2'') Y(\vec{k}_e, \vec{K}, Z_1, Z_2) \end{aligned} \right], \quad (IV-38)$$

où

$$G(\vec{q}, \alpha, \beta, \gamma, \delta) = g(\vec{q}, \alpha, \beta) + g(\vec{q}, \beta, \alpha) + g(\vec{q}, \gamma, \delta) + g(\vec{q}, \delta, \gamma) \quad (IV-39)$$

$$\text{avec} \quad g(\vec{q}, \alpha, \beta) = \int d\vec{r}_j e^{-\alpha r_{ja}} e^{-\beta r_{jb}} e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (IV-40)$$

qui est déterminée dans l'annexe VI, et

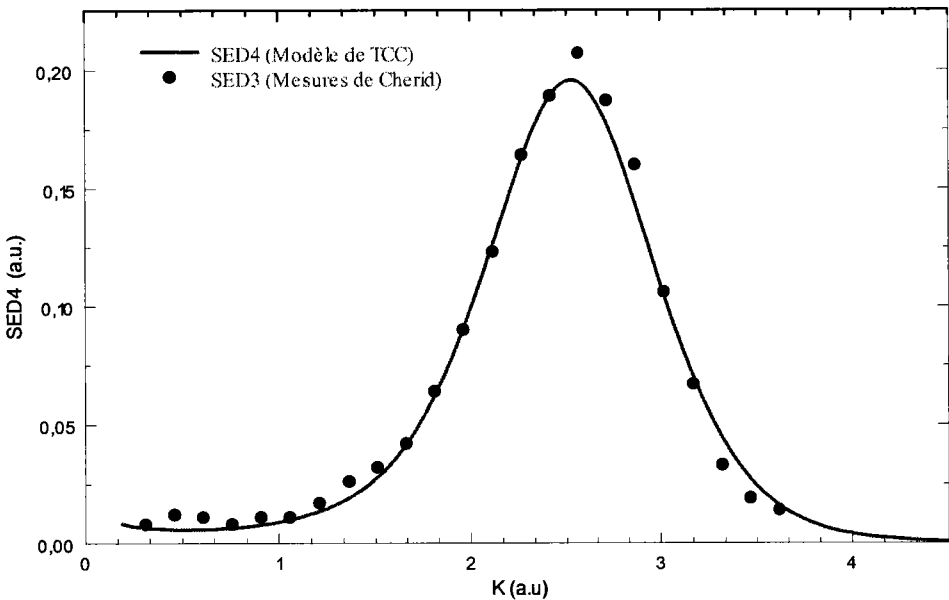
$$Y(\vec{p}, \vec{q}, \alpha, \beta) = \frac{M}{(2\pi)^3} e^{-i\frac{(\vec{p}-\vec{q})\vec{p}}{2}} \int d\vec{\tau} e^{i\vec{\tau}\vec{p}} \left[ \begin{aligned} &W(\vec{p}, \vec{p} - \vec{q} - \vec{\tau}, \beta) W(\vec{p}, \tau, \alpha) \\ &+ W(\vec{p}, \vec{p} - \vec{q} - \vec{\tau}, \alpha) W(\vec{p}, \tau, \beta) \end{aligned} \right] \quad (IV-41)$$

où  $W$  est intégrale qui possède une expression analytique. Et l'intégration sur  $\tau$  est faite numériquement.

## II - Résultats et discussion

Dans cette partie, nous présentons les résultats du calcul de la section efficace septuplement différentielle (SED7) (quadruplement différentielle (SED4) dans le cas coplanaire) de l'ionisation simple de la molécule d'hydrogène H<sub>2</sub>. Les paramètres cinématiques (énergie incidente  $E_i$  et d'éjection  $E_e$ ) ont été choisis de manière à mener une étude comparative avec les mesures de la section efficace triplement différentielle (SED3) d'ionisation de H<sub>2</sub> obtenu par Cherid et al (1989). Nous choisissons quelques orientations particulières intéressantes de l'axe internucléaire.

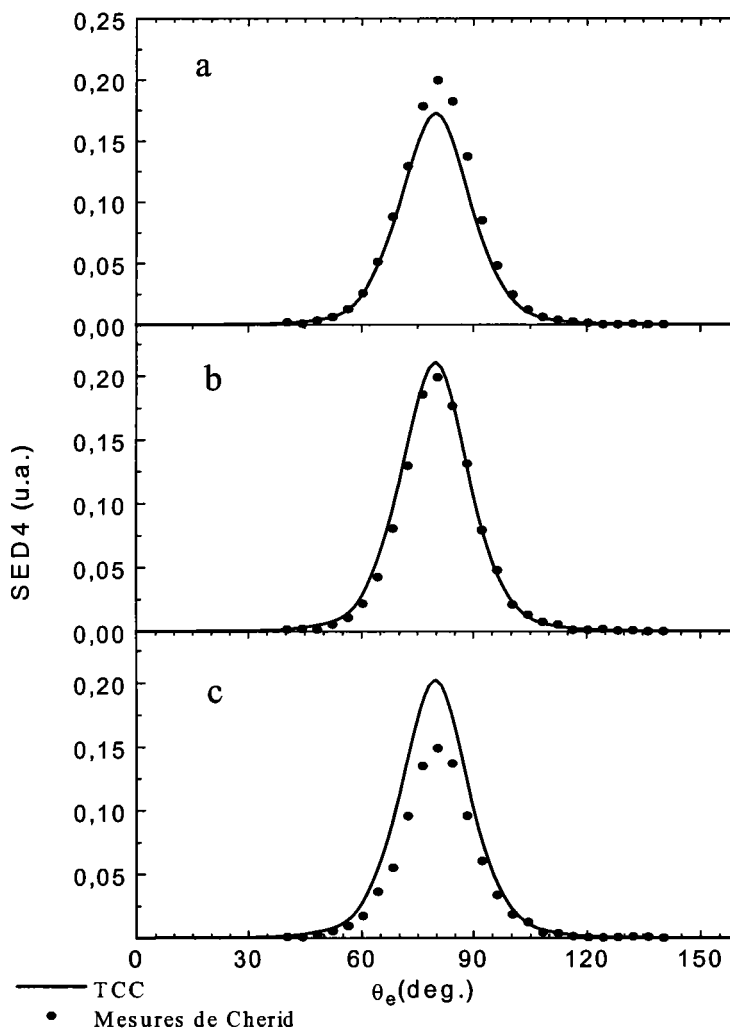
Dans un premier temps, nous allons présenter la variation de la SED4 en fonction de l'angle de diffusion et de même sa variation en fonction du moment du transfert  $K$ . Les énergies d'incidence et d'éjection sont respectivement de 4168eV et 100eV. Nous avons choisi l'orientation de l'axe moléculaire perpendiculairement au plan d'incidence afin de mener une comparaison avec les mesures de M. Cherid (1989).



**figure B-5**

*Courbe représentant la variation de la SED7 de la simple ionisation de H<sub>2</sub> en fonction du moment du transfert obtenu par le modèle TCC pour une orientation de l'axe internucléaire fixée perpendiculairement au plan d'incidence (ligne pleine) et la SED3 mesuré par M. Cherid et al (1989) (cercle plein)*

Nous observons sur la figure B-5 que notre calcul reproduit avec un bon accord, la forme de la SED3 mesurée par Cherid et al (1989). Le maximum est observé exactement pour  $K=2.71$  u.a. qui correspond à un angle de diffusion égale à  $8.9^\circ$  pour lequel le moment de recul est nul, c'est-à-dire  $K=k_e$ .



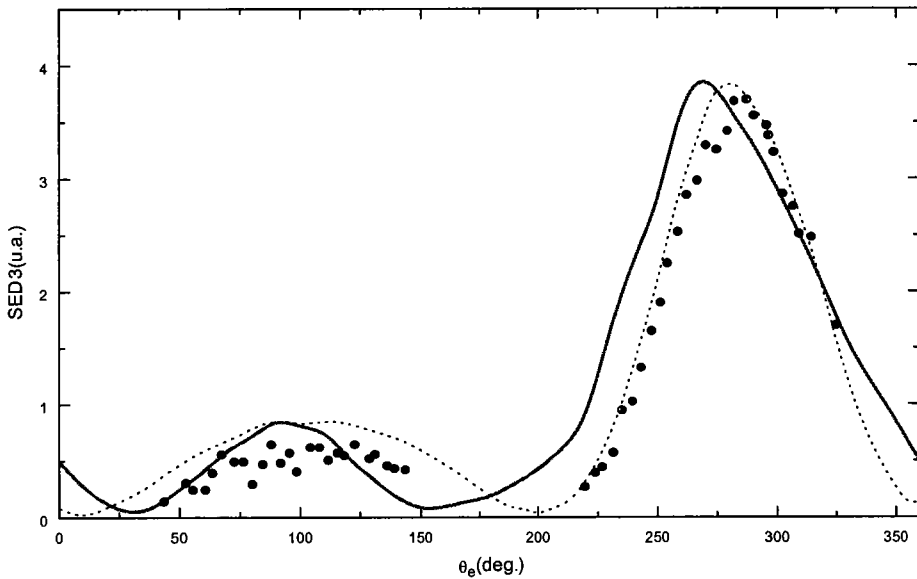
**figure B-6**

*Courbes représentant la variation de la SED4 de la simple ionisation de la molécule H<sub>2</sub> utilisant le modèle TCC (trait pleine) comparé aux mesures de la SED3 (cercles pleins) obtenues par M. Cherid (1989). L'énergie incidente et d'éjection sont respectivement de 4168eV et de 100eV, la direction de l'axe internucléaire est fixée perpendiculaire à celle de transfert. L'angle de diffusion est de  $8.2^\circ$  pour a, de  $8.9^\circ$  pour b, et de  $9.6^\circ$  pour c*

Dans les mêmes conditions cinématiques et pour les mêmes situations géométriques de la cible moléculaire, nous représentons sur la figure B-6 la variation de la SED7 en



fonction de l'angle d'éjection pour des valeurs du moment de transfert de part et d'autre de la valeur correspondant à un moment de recul nul, c'est à dire pour les angles de diffusion ( $\theta_s=8.2, 8.9$ .et  $9.6$ ). Nous remarquons toujours un bon accord de la forme de la SED7 avec les mesures obtenues par Cherid et al (1989). Mais au niveau de l'amplitude, il y a toujours un facteur multiplicatif de  $4\pi$  qui peut être expliqué par le fait qu'on omet la contribution des autres situations géométriques de la molécule dans lesquelles la probabilité d'avoir une collision ionisante est non nulle.



**Figure B-7**

*Courbes représentant la variation de la SED7 obtenue par nos calculs (trait plein) pour une orientation de la molécule fixée ( $\theta_p=90^\circ$  et  $\varphi_p=0^\circ$ ), la SED3 obtenue par le calcul (ordre 0) de Allan et al (1997) en faisant la moyenne sur toutes les orientations de la molécule (courbe en tirets), et la SED3 mesurée par Cherid et al. (1989) (cercles pleins) en fonction de l'angle d'éjection. La direction de la diffusion est fixée à  $\theta_s=1^\circ$ . Les énergies d'incidence et d'éjection sont égales respectivement à 4087eV et 20ev.*

Sur la figure B-7, nous représentons en trait plein la section efficace triplement différentielle (cas coplanaire) où l'on fixe l'orientation de l'axe internucléaire à  $\theta_p=90^\circ$  et  $\varphi_p=0^\circ$ . Nous observons également la même forme de la section efficace triplement différentielle mesurée par Cherid et al. (1989) et celle calculée (à l'ordre 0) par Allan et al. (1997) en faisant la moyenne sur toutes les orientations de la molécule, pour les faibles valeurs de l'angle d'éjection. Le léger décalage qui existe entre les pics binaires peut être expliqué par le fait que nous ignorons la contribution des autres orientations de la molécules.

### *C - Etude de la collision (e,3e) de la molécule H<sub>2</sub>*

L'étude des processus de double ionisation a débuté avec les travaux théoriques de Geltman (1956), qui a considéré la corrélation des deux électrons éjectés. Puis elle a été abordée par Byron et Joachain (1967); ces travaux ont été suivis par ceux de Tweed (1972; 1973a; 1973b), Neudatchin et al. (1977), Smirnov et al. (1978), Tiwary (1982) et par d'autres auteurs qui ont calculé la section efficace totale et différentielle de la double ionisation des atomes par impact électronique.

Les résultats concernant les mesures de la section efficace quintuplement différentielle (SED5) dans une collision (e,3e) des systèmes atomiques, ainsi que le développement des techniques de détection en coïncidence ont montré la possibilité de réaliser des expériences de double ionisation. A ce sujet on peut citer par exemple les travaux de Lahmam-Bennani et al (1989; 1992) sur l'argon et le krypton, et ceux de Ford et al. (1995). De nouveaux résultats théoriques sur l'étude des collisions (e,3e) ont été rapportés dans ces dernières années. Lahmam-Bennani (1991), Popov et al. (1994) et Dal Cappello et al. (1991; 1992; 1994) ont utilisé ce processus pour expliquer les mécanismes d'ionisation en étudiant les effets de structure de la cible. Joulakian et al. (1992;1993) ont également considéré les collisions (e,3e) pour étudier les corrélations des électrons à l'état initial et final. D'autres études sur ce sujet ont été réalisées par Seema Gupta et al. (1995), par Berakdar (1996), ainsi que par Najjari (1997) pour la double ionisation des héliumoïdes (He, H<sup>-</sup> et Li<sup>+</sup>) par impact électronique.

Les expériences (e,3e) qui consistent à détecter en coïncidence un électron diffusé et deux électrons éjectés, présentent la particularité d'avoir un double continuum constitué de deux électrons équivalents provenant de la cible. Ce qui n'est pas le cas dans les expériences (e,2e), où seul un électron du double continuum est issu de la cible. Du point de vue théorique, cette particularité présente un intérêt important qui permet de bien comprendre le mécanisme de la double ionisation, et de vérifier les différents modèles proposés pour décrire le continuum électronique.

Les expériences (e,3e) qui sont réalisées sur les cibles diatomiques déterminent la section efficace totale uniquement par la mesure du moment des ions en ignorant les

électrons émergents. Citons dans ce domaine les travaux de Dunn et Kieffer (1963), Leventhal et al. (1967), Crowe et al. (1973), Dubois et al. (1978), Köllman (1978), Kossman et al. (1990), Al-Nasir et al. (1993), Atems et Wadehra (1993) et Walsh et al. (1997).

Dans la double ionisation dissociative de la molécule de H<sub>2</sub>, la détection de l'un des deux protons en coïncidence avec les électrons émergents permet de donner une observation complète du mécanisme de la double ionisation. Des expériences ont été déjà réalisées sur la dissociation des molécules diatomiques, en utilisant la capture électronique, par Corchs et al (1994) et sur l'ionisation et l'excitation de H<sub>2</sub> par Edwards et al (1992; 1997).

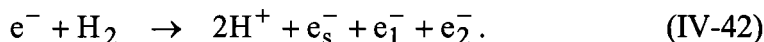
Actuellement, le groupe d'expérimentateurs de Frankfort, (Dörner et al. (1996) ainsi que Vogt et al. (1997)), utilise une nouvelle technique de spectroscopie (COLTRIMS) pour la fragmentation complète des cibles par des électrons ou des photons. Cette technique qui se base sur la mesure des moments de tous les fragments, est aussi applicable pour des cibles moléculaires. Peu de travaux théoriques existent sur le calcul de la section efficace multiplement différentielle d'ionisation double des cibles diatomiques (Motassim et Joulakian (1999)). Cela est dû, comme nous avons déjà précisé, à la difficulté de trouver une description de l'électron dans le continuum à deux centres.

Dans cette partie, nous allons utiliser un produit de fonction (TCC) pour calculer la section efficace multiplement différentielle de la double ionisation dissociative H<sub>2</sub> ( Motassim et Joulakian (1999)).

Notre but est d'élargir l'application de ce modèle dans les collisions impliquant les systèmes diatomiques et de tracer une voie pour les expériences qui se déroulent à Orsay (Lahmam-Bennani et al (1989; 1992)) et à Frankfurt (Dörner et al. (1996) et Vogt et al. (1997)).

**I - Calcul de la section efficace d'ionisation double dissociative.**

Nous considérons la collision (e,3e) de la molécule H<sub>2</sub> schématisée par la réaction suivante :



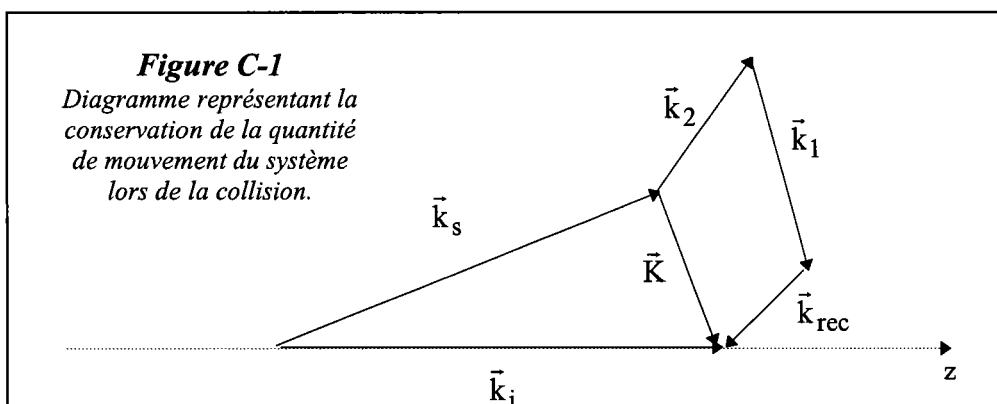
Pour cette réaction, on vérifie à chaque instant la conservation de l'énergie :

$$\frac{k_i^2}{2} + \frac{1}{\rho} + E_{vib} + E_{e_{H_2}} = \frac{k_1^2}{2} + \frac{k_2^2}{2} + \frac{k_s^2}{2} + \frac{1}{\rho} + E_{cinp} , \quad (IV-43)$$

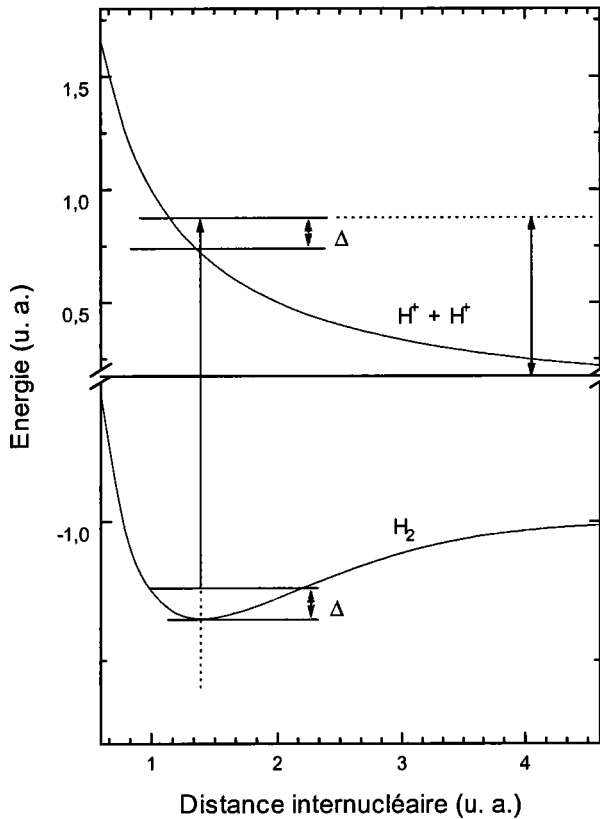
et la conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_{rec} + \vec{q}_f - \vec{q}_i . \quad (IV-44)$$

L'équation (IV-44) est illustrée par le diagramme de la figure C-1.



Dans la collision ionisante décrite par l'équation (IV-42), nous nous intéressons uniquement à la transition électronique. Pour cela nous considérons que cette transition se fait verticalement selon la loi de Franck-Condon. Sur la figure C-2 nous représentons l'énergie totale de la molécule H<sub>2</sub> en montrant ces transitions. Dans notre approche, nous supposons que la cible est ionisée à partir de son état fondamental. La transition la plus probable est indiquée sur la figure (C-2), où nous supposons que la quantité de mouvement vibrationnel  $\vec{q}_i$  est égale à  $\vec{q}_f$  celle des noyaux à l'état final.



**Figure C-2**  
 Courbes représentant l'énergie totale de la molécule H<sub>2</sub> et montrant la transition considérée dans notre approche pour le processus de collision dissociative (e,3e)

La section efficace différentielle d'ordre 10 qui correspond à cette collision est donnée par :

$$\sigma^{(10)} = \frac{d^{10}\sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_s d\Omega_1 d\Omega_2 d(\frac{k_1^2}{2}) d(\frac{k_2^2}{2})} = \frac{(2\pi)^4}{4\pi} \frac{k_1 k_2 k_s}{k_i} |T_{fi}^e|^2, \quad (\text{IV-45})$$

où

$$T_{fi}^e = \langle \Psi_f^e | V | \Psi_i^e \rangle. \quad (\text{IV-46})$$

V est le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible donné par l'équation (IV-30). En intégrant sur toutes les orientations possibles de l'axe internucléaire, on obtient la section efficace différentielle d'ordre 8 donnée par :

$$\sigma^{(8)} = \int \sigma^{(10)} d\Omega_\rho. \quad (\text{IV-47})$$

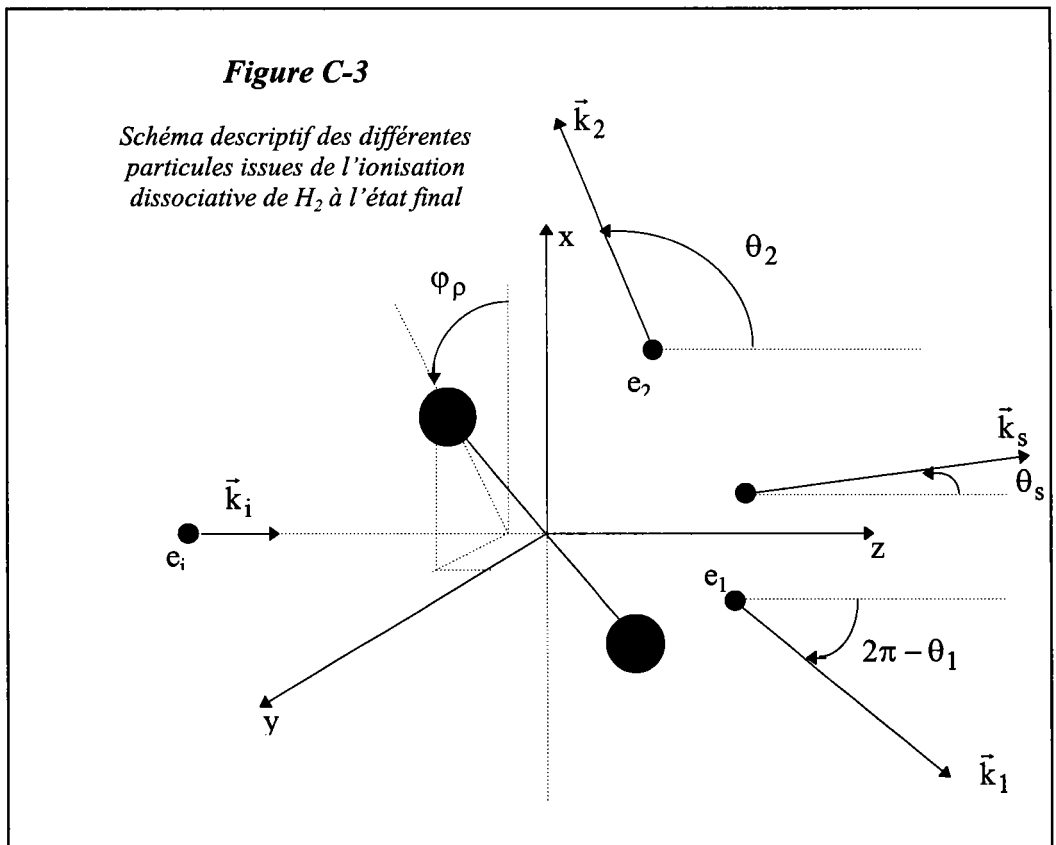
Le calcul de l'élément de matrice  $T_{fi}^e$  nécessite une fois encore la détermination des états initiaux et finaux  $\Psi_i^e$  et  $\Psi_f^e$  du système en collision.

**1 - Etat initial**

L'électron incident à haute énergie ( $\approx 1\text{keV}$ ) est décrit par une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ . Les deux électrons de la molécule dans son état fondamental sont décrits par la fonction (LCAO)  $\phi(1,2)$  de l'équation (II-51). Le système est donc représenté à l'état initial par la fonction donnée précédemment dans l'équation (IV-31).

**2 - Etat final**

A l'état final, l'ionisation dissociative de la molécule H<sub>2</sub> conduit à un système formé d'un électron diffusé de quantité de mouvement  $\vec{k}_s$ , de deux électrons éjectés ayant des quantités de mouvement respectivement  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  et de deux protons H<sup>+</sup> de quantité de mouvement totale  $\vec{k}_{rec}$ . Ce système est décrit sur la figure C-3. L'électron diffusé, ayant une grande vitesse, sera représenté par une onde plane. Les deux électrons éjectés, qui quittent la molécule avec des vitesses faibles, seront décrits par un produit de deux fonctions TCC.



Le système à l'état final peut être représenté donc par la fonction suivante :

$$\Psi_f^e = \frac{e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \chi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{IV-48})$$

avec

$$\chi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sqrt{2} \Gamma(1 - i\alpha_{12}) \prod_{j=1}^2 \varphi_f(j) \quad (\text{IV-49})$$

et

$$\varphi_f(j) = M_j \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_j}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \times \prod_{\gamma=a}^b {}_1F_1(i\alpha_j, 1, -i(\vec{k}_j \cdot \vec{r}_{j\gamma} + k_j r_{j\gamma})) \quad (\text{IV-50})$$

La constante de normalisation  $M_j$  est donnée par:

$$M_j = \frac{e^{-\pi\alpha_j}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \times (\Gamma(1 - i\alpha_j))^2, \quad \alpha_j = \frac{-Z_j^*}{k_j}, \quad \text{et} \quad \alpha_{12} = \frac{1}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} \quad (\text{IV-51})$$

${}_1F_1$  et  $\Gamma(v)$  sont respectivement la fonction hypergéométrique confluyente et la fonction gamma habituelle.  $Z_j^*$  désigne la charge effective des noyaux vue par l'électron  $j$ . Ces charges vérifient la relation de Rudge (1968) qui s'écrit :

$$\frac{Z_1^*}{k_1} + \frac{Z_2^*}{k_2} = Z \left( \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) - \frac{1}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} \quad \text{pour} \quad k_1 \neq k_2 \quad (\text{IV-52})$$

et

$$Z_1^* = Z_2^* = Z \left( 1 - \frac{1}{4 \sin\left(\frac{\theta_{12}}{2}\right)} \right), \quad \text{pour} \quad k_1 = k_2 \quad (\text{IV-53})$$

où  $\theta_{12}$  représente l'angle entre les directions des deux électrons.

Ces relations nous permettent de choisir des valeurs numériques pour  $Z_1^*$  et  $Z_2^*$  de façon à satisfaire les conditions asymptotiques.

### 3 - Calcul de l'amplitude de transition électronique

En utilisant les équations (IV-30), (IV-31), et (IV-48), puis le transformé de Fourier pour un centre, et le transformée de Bethe, l'élément de matrice de transition donné dans l'équation (IV-46) devient:

$$T_{fi}^e = \frac{N(\rho)}{16\sqrt{2} \pi^{10} K^2} e^{-\pi(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{12})} M e^{-i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{K}) \frac{\vec{\rho}}{2}} \\ \times \left[ H(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{K}, Z_1, Z_2, Z'_1, Z'_2) - Z(1 + e^{-i\vec{K}\vec{\rho}}) \mathcal{G}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, Z_1, Z_2, Z'_1, Z'_2) \right], \quad (IV-54)$$

où

$$M = \Gamma(1 + \alpha_{12}) [\Gamma(1 + \alpha_1) \Gamma(1 + \alpha_2)]^2,$$

$$\mathcal{G}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \beta, \gamma, \beta', \gamma') = Y(\vec{k}_1, \vec{k}_1, \beta, \gamma) \times Y(\vec{k}_2, \vec{k}_2, \beta', \gamma') + Y(\vec{k}_2, \vec{k}_2, \beta, \gamma) \times Y(\vec{k}_1, \vec{k}_1, \beta', \gamma') \quad (IV-55)$$

et

$$H(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{K}, \beta, \gamma, \beta', \gamma') = \sum_{j=1}^2 \left[ Y(\vec{k}_1, \vec{q}_j, \beta, \gamma) Y(\vec{k}_2, \vec{p}_j, \beta', \gamma') + Y(\vec{k}_2, \vec{q}_j, \beta, \gamma) Y(\vec{k}_1, \vec{p}_j, \beta', \gamma') \right]. \quad (IV-56)$$

avec

$$\begin{cases} \vec{q}_j = \vec{k}_1 - \vec{K}, \vec{p}_j = \vec{k}_2, & \text{si } j = 1 \\ \vec{q}_j = \vec{k}_1, \vec{p}_j = \vec{k}_2 - \vec{K}, & \text{si } j = 2 \end{cases}$$

où Y est l'intégrale de base donnée par (IV-39)



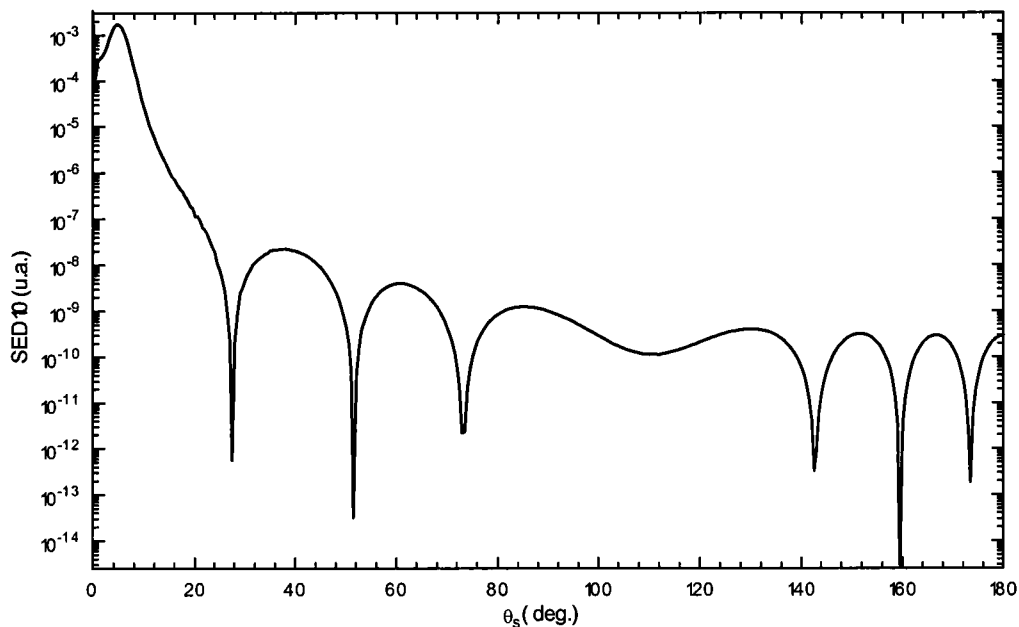
## **II - Résultats et discussion**

Dans cette partie on se propose d'étudier la variation des sections efficaces multiplement différentielles d'ordre 10 (SED10) et à l'ordre 8 (SED8) en fonction des angles de diffusion et d'éjection. Cette dernière correspond, dans le cas coplanaire, à la section efficace quintuplement différentielle (SED5) mesurée par le groupe d'Orsay pour la double ionisation de He (Lahmam-Bennani et al (1992)) et de Maryland (Ford et al (1995)). Nous choisissons pour ces situations une énergie d'incidence élevée (5keV). Les deux électrons éjectés émergent à des énergies relativement faibles ( $20\text{eV} < E_1 + E_2 < 30\text{eV}$ )

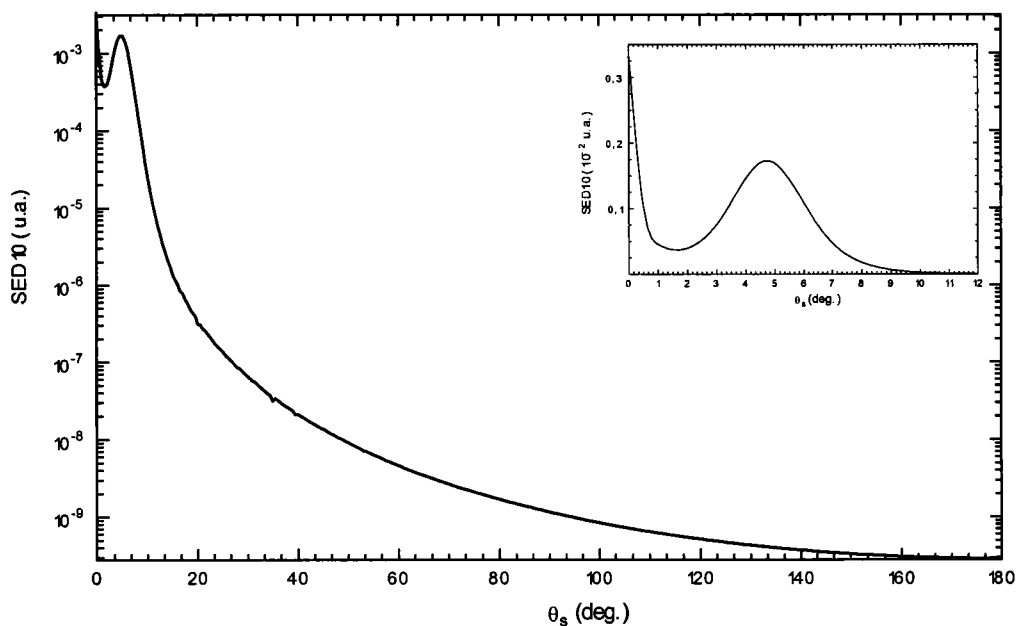
### ***a - Variation en terme de l'angle de diffusion***

Pour montrer l'aspect moléculaire du problème, nous représentons sur la figure C-4 la variation de la SED10 en fonction de l'angle de diffusion. Les deux électrons éjectés 1 et 2 sortent respectivement avec les énergies de 25eV et 5eV dans des directions respectivement parallèles et antiparallèles à celle du moment de transfert.

Sur la figure (C-4-a), nous observons le phénomène d'interférence, produit par la diffusion de l'électron par les deux noyaux des molécules diatomiques. Ce phénomène est analogue à celui produit par la diffraction de la lumière par deux fentes d'Young. Sur la figure (C-4-b) où l'axe internucléaire se situe dans le plan xz c'est-à-dire  $\varphi_p = 0^\circ$  et perpendiculaire à la direction du transfert, les franges disparaissent comme dans le cas de simple ionisation. Comme on a souligné précédemment; ici, le produit scalaire  $\vec{K} \cdot \vec{p} = 0$  et l'ion résiduel se comporte comme un atome et le partage de la quantité de mouvement de recul se fait d'une façon égale ((eq. IV-43), figure C-1).



C-4-a)



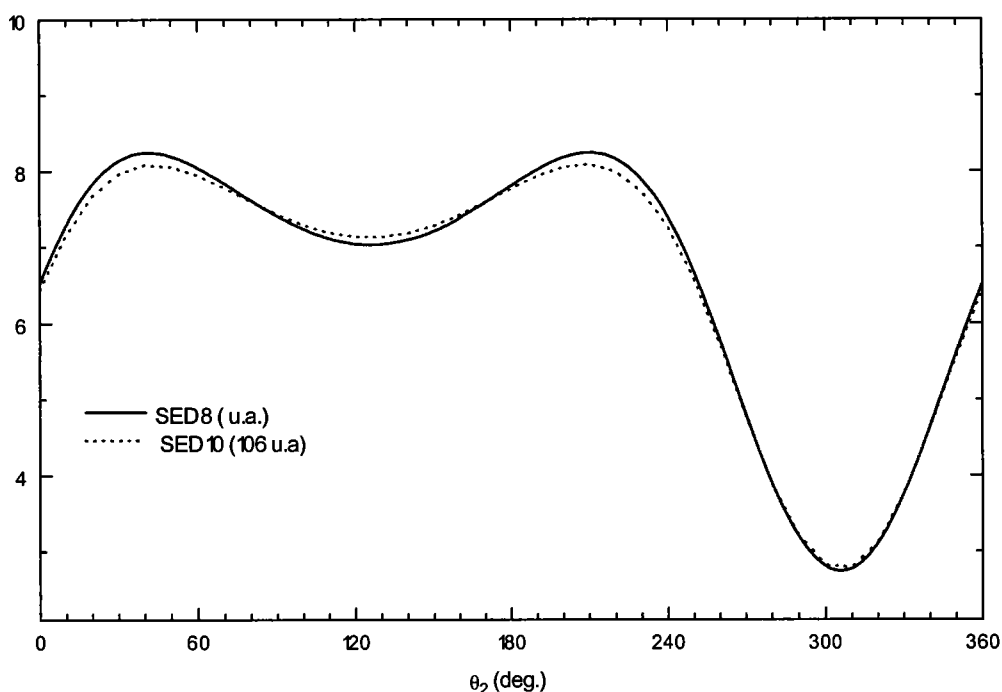
C-4-b

**Figure C-4**

Courbes représentant la variation de la SED10 de double ionisation de  $H_2$  en terme de l'angle de diffusion. L'énergie d'incidence est de 5keV, les électrons éjectés sortent respectivement parallèlement et antiparallèlement à la direction du transfert avec des énergies 25ev et 5eV. L'axe internucléaire est situé pour a): dans le plan (yz) et pour b): dans le plan(xz).

***b - Variation en terme de l'angle d'éjection***

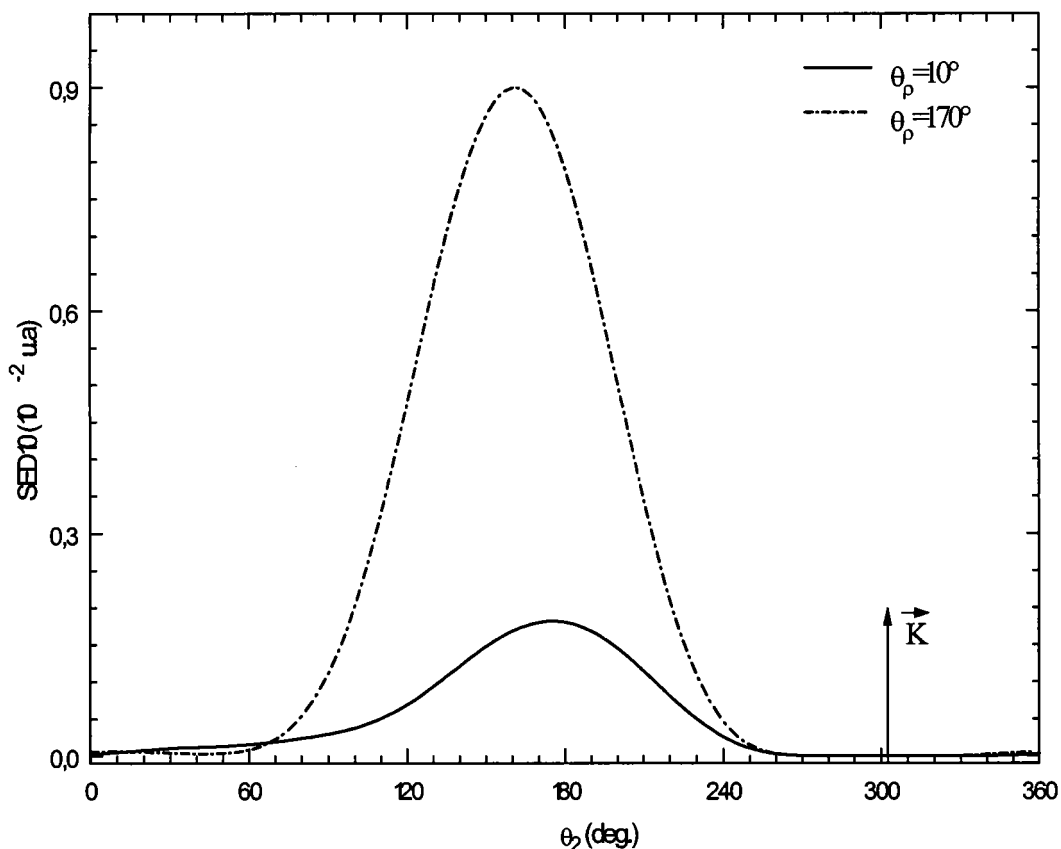
Nous allons commencer par une situation physique intéressante, où nous fixons la direction de diffusion, ce qui permet de fixer celle du moment de transfert  $\vec{K}$ . Nous fixons également la direction du moment  $\vec{k}_1$  du premier électron éjecté parallèlement au transfert. Dans ce cas toute variation du moment  $\vec{k}_2$  du deuxième électron éjecté entraîne une variation du moment de recul  $\vec{k}_{rec}$  (figure C-1). Dans ces conditions cinématiques nous présentons sur la figure C-5 les courbes de la SED10 et la SED8, définies par les relations (IV-45) et (IV-47), en fonction de l'angle du deuxième électron éjecté. Nous remarquons une similitude de forme entre ces deux courbes. Sachant que l'intégration autour de toutes les orientations de la molécule nécessite un grand effort de calcul, cette similitude peut être très utile dans le cas où seulement des résultats qualitatifs sont nécessaires. Pour la SED10 nous considérons la molécule dans le plan d'incidence et perpendiculaire à la direction du transfert.



**Figure C-5**

*Courbes représentant la variation de la SED8 et de la SED10 en fonction de l'angle d'éjection du deuxième électron d'énergie 5eV. L'énergie d'incidence est de 5keV. Le premier électron sort avec une énergie de 25eV dans la direction du transfert. L'angle de diffusion est fixé à  $\theta_s = 0.5^\circ$*

L'une des difficultés expérimentales de la détection (e,3e) sur des petites cibles à deux électrons, comme He, H<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> et H<sub>2</sub> qui sont du point de vue théorique les cibles les plus intéressantes du fait qu'elles ne possèdent pas des électrons liés à l'état final, est l'insuffisance du nombre d'événements. Cette insuffisance peut être évitée en choisissant une orientation préférentielle de l'axe de la cible moléculaire. Pour montrer l'importance de ces effets, nous présentons sur la figure C-6 la variation de la SED10 en fonction de l'angle d'éjection du deuxième électron pour deux orientations de l'axe internucléaire de la molécule dans le plan (xz),  $\theta_p = 10^\circ$  et  $\theta_p = 170^\circ$ .



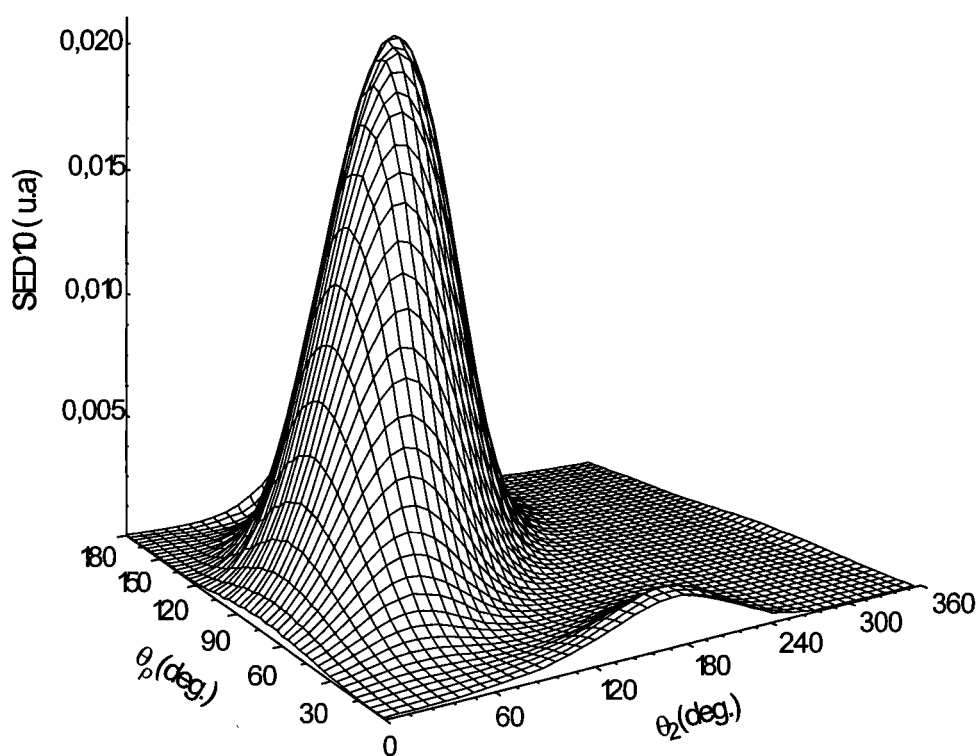
**Figure C-6**

*Courbes représentant la variation de la SED10 en terme de l'angle d'éjection du deuxième électron. L'énergie incidente est de 5keV. Les énergies d'éjection sont égales à 10eV. L'angle de diffusion est fixé à 0.5°. L'orientation de l'axe internucléaire est fixée dans le plan (xz) pour  $\theta_p = 10^\circ$  et  $\theta_p = 170^\circ$ .*

Ces deux courbes montrent clairement que la seconde situation est très favorable par rapport à la première. Cela peut être expliqué physiquement par le fait que dans le

second cas la distribution électronique dans la molécule est orientée dans la direction opposée à celle du transfert où l'éjection est plus favorable.

La figure C-7 présente la courbe en 3 dimensions de la variation de la SED10 en fonction de l'angle d'un des électrons éjectés et l'angle de l'axe moléculaire. Nous observons sur cette courbe que la direction favorable d'éjection du second électron est située à 120°. Celle de l'éjection du premier électron est parallèle à la direction du transfert.

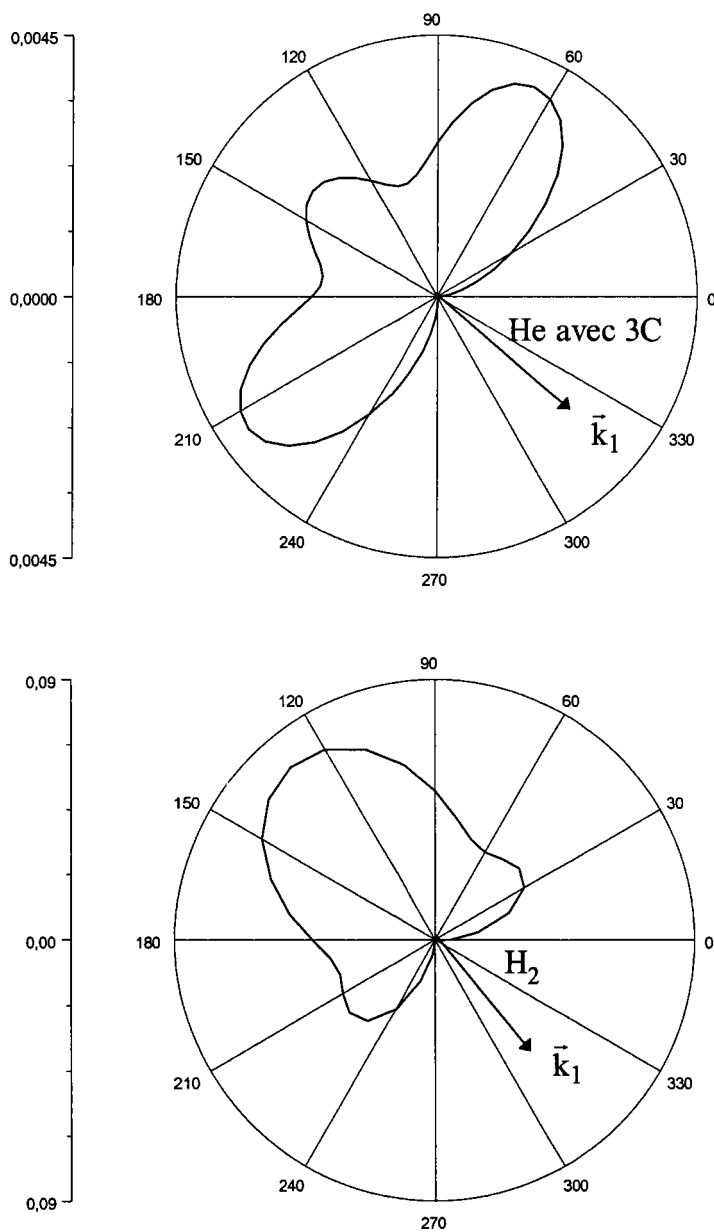


*figure C-7*

*Courbe représentant la variation de la SED10 en fonction de des angles polaires  $\theta_2$  d'éjection du second électron et  $\theta_p$  de la direction de l'axe moléculaire dans les mêmes conditions que celles de la figure C-6*

Finalement nous représentons sur la figure C-8 la variation polaire de la SED8 pour He et H<sub>2</sub> pour une énergie d'incidence de 5,5 keV et une énergie d'éjection  $E_1=E_2=10$  eV. Ici l'angle de diffusion est  $\theta_s=0,45^\circ$  et l'un des électrons éjectés sort parallèlement à la direction du transfert. Nous observons dans les deux cas la symétrie

autour de la direction du transfert mais une grande différence entre les deux modules. Cette différence peut être expliquée par la taille de la cible H<sub>2</sub>. Cependant il faut souligner que le calcul concernant l'atome de He a été effectué en appliquant une fonction d'onde corrélée contrairement à celui de H<sub>2</sub>.



**Figure C-8**

*Courbes représentant la variation de la SED8 de la double ionisation de He et H<sub>2</sub> dans une représentation polaire en fonction de l'angle d'éjection d'un électron. L'autre sort parallèlement à la direction du transfert L'angle de diffusion est fixé à  $\theta_s=0.45^\circ$ .*

## **D - Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons appliqué une approche basée sur une description originale du continuum électronique à deux centres coulombiens, aux calculs des sections efficaces multiplément différentielles d'ionisation simple et double dissociative des systèmes diatomiques. Dans la partie A, nous avons étudié l'ionisation simple dissociative de H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Nous avons comparé les résultats obtenus par ce modèle à ceux obtenus par le modèle de Messiah. Dans la partie B, nous avons étudié la section efficace de l'ionisation simple de la molécule H<sub>2</sub>. En utilisant notre modèle (TCC), nous avons montré que pour des orientations données de la molécule, nous reproduisons les mêmes formes de section efficace que celle mesurée par Cherid et al. (1989). Nous avons également comparé nos calculs à ceux de R. J. Allan (1997). Dans la partie C nous avons présenté les calculs de la section efficace de la double ionisation dissociative de H<sub>2</sub>. Dans cette partie nous avons montré qu'en tenant compte de la direction de transfert, il existe des orientations de l'axe internucléaire où les effets moléculaires s'annulent. La forme de la section efficace différentielle obtenue est semblable à celle que nous obtenons lorsque nous intégrons sur toutes les orientations possibles de la molécule.

# **Article 2**



# Two-Centre Coulomb Continuum and the Multiply Differential Cross Section of the Double Ionisation of $H_2$ by Electron Impact

Yotassim and B. Joulakian\*

Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions, Institut de Physique, 1 Bld Arago, Technopôle 2000, 57078 Metz Cedex 3, France

Received August 10, 1998; accepted January 22, 1999

ref: 3480Dp, 3580+s

34706-1, 34706-1

## Abstract

The multiply differential cross section of the double ionisation of hydrogen molecule by electron impact, with coincidence detection of the two ejected electrons and the scattered electron is determined by the application of a product of two-centre Coulomb (TCC) wave functions describing the two ejected electrons in a first Born method. It is shown that the double ionisation of molecular hydrogen is more probable than that of a helium atom, in similar incidence and detection conditions. The influence of the orientation of the internuclear axis on the double ionisation cross section, as the role of the momentum transfer and the shared recoil momentum between the two nuclei are studied to find the optimal conditions for experimental detection.

## 1. Introduction

The double ionisation of atoms by electron impact studied theoretically by Byron and Joachain [1], Neudatchin *et al.* [2], Novik *et al.* [3] and others, has known a renewed interest in the last years. The results concerning the absolute eight differential cross section (8DCS) (5DCS in coplanar geometry) in an (e,3e) detection for argon and krypton targets obtained by Lahman-Bennani *et al.* [4,5] and on magnesium obtained by Ford *et al.* [6] have shown the feasibility of this type of experiments and has called for new theoretical results [7].

(e,3e) experiments, which consist in detecting the scattered electron and the two ejected electrons in coincidence, present a particular situation, where the double continuum is constituted by two equivalent electrons coming from the electron cloud of the same target, in contrast to (e, 2e) experiments where only one of the electrons comes from the target. This, from the theoretical point of view, is interesting as it permits the comparison of the different theoretical models proposed to describe the electronic continuum and understand the mechanisms of the double ionisation.

In spite of the fact that it is easier to obtain diatomic molecules, which exist naturally in gaseous form, (e, 3e) experiments are, till now, performed only on atomic targets. In the field of double ionisation experiments on diatomic targets [22] only the total cross sections are determined by measuring the momentum of the ions neglecting the ejected electrons.

In contrast to simple ionisation, double ionisation of  $H_2$  is multiply dissociative, and the detection of one of the recoiling ions in coincidence with the emerging electrons could permit a complete observation of the double ionisation mechanism. Similar detection of the protons are already performed in collision experiments involving dissociative electron capture, Corchis *et al.* [23], and on ionisation and exci-

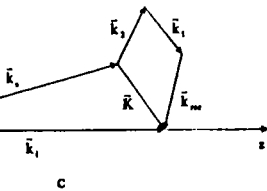
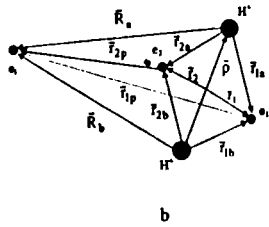
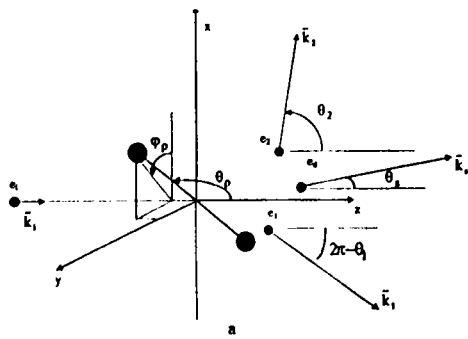
tation of  $H_2$  by Edwards *et al.* [24,25]. Recently the investigation of the complete fragmentation of helium by photons or electrons by a new imaging technique called cold target recoil ion momentum spectroscopy (COLTRIMS) applicable to molecular targets is reported [26-28], which is based on the measurement of the momenta of all the fragments. From the theoretical point of view, very little work is done for the determination of the multiply differential cross section of the ionisation or the excitation of diatomic targets [29,30]. This is basically due to the difficulty of finding an appropriate approximation for the description of the electron in the final state in the field of the two residual nuclei. A currently used model considers the diatomic system as a combination of two atomic centres and replaces the diatomic transition matrices by a linear combination of atomic transition matrices [31-32]. Recently we have improved our results obtained by this model [33] by introducing a new two-centre Coulomb continuum (TCC) wave function [34], which by its nature takes into account the two centres of the diatomic system and satisfies the asymptotic conditions, in the determination of the transition matrix elements of the simple ionisation of  $H_2^+$ .

In this paper we extend the application of the TCC to the determination of the multiply differential cross section of the double ionisation of molecular hydrogen. Our aim is to develop the necessary tools for the study of the mechanisms of this process and find out the favourable situations which are extremely useful in coincidence detection experiments like those of Orsay [4,5] and Frankfurt [26-28].

## 2. Theory

We consider the dissociative double ionisation of hydrogen diatomic system from its fundamental  $\Sigma_g$  state by fast-electron impact ( $\approx 5$  keV). We consider that the two electrons, initially bound, are ejected with low equal (10 eV) or different (25,5 eV) energy values. Figure 1a shows the system of axes, whose origin coincides with the centre of the  $H_2$  diatomic system in such a way, that the z axis is parallel to the direction of the incidence.  $k_i$ ,  $k_s$ ,  $k_1$  and  $k_2$  represent the momenta of the incident, scattered and the two ejected electrons respectively. The direction of the internuclear axis is determined by the polar and the azimuthal angles, denoted  $\theta_p$  and  $\varphi_p$  respectively, which are supposed to be fixed during the ionisation process. We will consider that the internuclear distance  $\rho$  is at its equilibrium value, and that the collision time is much smaller than the period of all other processes (rotation, vibration etc., see Wightman *et al.* [35], Edwards

\*E-mail: joul@lpli.sciences.univ-metz.fr



(a) The reference frame with the different wave-vectors  $k_i, k_s, k_1$  and  $k_2$  defining the incident, scattered and the two ejected electrons, respectively, and  $\theta_p$  denote the scattering and the ejection angles, respectively. (b) The position vectors of the incident and the bound electrons with respect to nuclei. (c) The different wave vectors which define the momentum and the recoil momentum by the momentum conservation law.

24,25]). Figure 1b shows the position vectors of the two bound electrons and the incoming electron. The differential cross section in an out of plane geometry of two electrons and one of the protons  $H^+$  is ten fold and it can be written in the first order Born approximation by:

$$\frac{d^{10}\sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_s d\Omega_1 d\Omega_2 d\left(\frac{k_1^2}{2}\right) d\left(\frac{k_2^2}{2}\right)} = \frac{(2\pi)^4 k_1 k_2 k_s}{k_i} |T_{fi}^-|^2 \quad (1)$$

the  $\Omega$ 's represent the different solid angles. The experimental set-ups of Orsay (Lahman-Bennani *et al.* [5]) Maryland (Ford *et al.* [6]) do not detect the emerging electron to find the corresponding differential cross section, as to average over all the possible directions of the molecular axis. Assuming that all directions of the molecule are equally probable one can write:

$$\frac{1}{4\pi} \int \sigma^{(10)} d\Omega_\rho \quad (2)$$

conservation of energy and of the momenta (Fig. 1c)

gives:

$$\frac{k_i^2}{2} + \frac{1}{\rho} = I^{2+} + \frac{k_1^2}{2} + \frac{k_2^2}{2} + \frac{k_s^2}{2} + 2E_{H^+} \quad (3)$$

$$K = k_i - k_s = k_1 + k_2 + k_{recoil} \quad (4)$$

where  $I^{2+}$  represents the double ionisation potential,  $E_{H^+}$  the kinetic energy of the emerging  $H^+$  ions,  $K$  and  $k_{rec}$  represent respectively the momentum transfer and the recoil momentum. The transfer matrix element is given by:

$$T_{fi}^- = \langle \Psi_f^- | V | \Psi_i \rangle \quad (5)$$

where  $\Psi_{fi}^-$  and  $\Psi_i$  are the final and the initial wave functions respectively.  $V$  represents the interaction potential between the incident electron and the target ( $H_2$ ) given by:

$$V = \frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}} \quad (6)$$

with  $Z = 1$  for  $H_2$ . The different positions are defined on Fig. 1b. The integration runs over all space co-ordinates designated by  $r_1, r_2$  for the bound electrons and  $R$  for the incident one, with respect the centre of the diatomic system.

In the case of collisions with fast incident electrons, we will apply in the initial state a simple product of a plane wave describing the incident fast electron, and a variational solution of the fundamental electronic state of  $H_2$

$$\Psi_i = \frac{\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{R})}{(2\pi)^{3/2}} \chi_{\Sigma_g}(r_1, r_2, \rho) \quad (7)$$

$$\text{with } \chi_{\Sigma_g}(r_1, r_2, \rho) = N(\rho)\varphi(1)\varphi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (8)$$

$$\varphi(j) = \exp(-Z_1 r_{ja}) \exp(-Z_2 r_{jb}) + \exp(Z_2 r_{ja}) \exp(-Z_1 r_{jb}) \quad (9)$$

$r_{ja}$  and  $r_{jb}$  are the distances of the electron  $j$  ( $j = 1, 2$ ) from the nuclei a and b respectively (Fig. 1b). F. Berencz [35] gives for the equilibrium internuclear distance  $\rho_e = 1.43544$  a.u.,  $Z_1 = 0.0711$  a.u.,  $Z_2 = 1.1202$  a.u. and  $N(\rho_e) = 0.002712354$ .

In the final state all three electrons are in the field of the two nuclei and we are in presence of a triple two-centre continuum, for which a correlated asymptotically exact continuum wave function is very difficult to obtain. To tackle this extremely complicated problem, we admit first, that the fast (5 keV) scattered electron can be described, as in preceding calculations on atomic targets [37], by a plane wave function with the wave vector  $k_s$ , such that the final state wave function can be separated in the following way:

$$\Psi_f^- = \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{R})}{(2\pi)^{3/2}} \chi_f(r_1, r_2) \quad (10)$$

The validity of this approximation is nowadays admitted for atomic targets [37] even for energy values of the incident electron approaching 1 keV. The situation for diatomic targets should not vary enormously, although double scattering effects could necessitate in certain situations a more complete description of the fast scattered electron.

The ejected electrons leaving the diatomic system with relatively small energy values ( $\approx 10$  eV) will be described by

$r_2$ ) which will be given by a properly symmetrised product of two two-centre Coulomb wave functions (TCC) with effective charges:

$$r_2) = \sqrt{2} \Gamma(1 - i\alpha_{12}) \prod_{j=1}^2 \varphi_r(j) \tag{11}$$

$$= M_j \frac{\exp(k_j \cdot k_j)}{(2\pi)^{3/2}} \times \prod_{\gamma=a}^b {}_1F_1(i\alpha_j, 1; -i(k_j \cdot r_j + k_j r_j)), \tag{12}$$

$$= \frac{\exp(-\pi\alpha_j)}{(2\pi)^{3/2}} \times (\Gamma(1 - i\alpha_j)^2, \alpha_j = \frac{-Z_j^*}{k_j}, \text{ and } \frac{1}{|k_1 - k_2|} \tag{13}$$

${}_1F_1$ , and  $\Gamma(v)$  are respectively, the confluent hypergeometric and gamma functions,  $Z_j^*$  is the effective nuclear charge satisfying the conditions of Rudge [38] such that, each of the two TCCs  $\varphi_r(j)$  satisfies the asymptotic conditions  $r \rightarrow \infty$  and:

$$\lim_{\substack{r_{1b} \\ r_{2b}} \rightarrow \infty} \chi_r(r_1, r_2) = (2\pi)^{-3} \exp\left(\sum_{j=1}^2 k_j r_j + 2\alpha_j \ln(k_j k_j + k_j r_j)\right). \tag{14}$$

The dynamic correlation between the two slow electrons can be introduced, as a next step, by the multiplication of  $r_2$ ) in Eq. (11) by another confluent hypergeometric function  ${}_1F_1(i\alpha_{12}, 1; -i(k_{12} \cdot r_{12} + k_{12} r_{12}))$  in the  $r_{12}$  variable  $k_{12} = (k_1 - k_2)/2$  [10]. This will be done in a following

**The transition amplitude**

Replacing the expressions given in the Eqs (6), (7) and (10) in (5), and performing the integration over  $R$  using the Bethe approximation

$$\frac{\exp(iK \cdot R)}{R - \rho} dR = 4\pi \frac{\exp(iK \cdot \rho)}{K^2}, \tag{15}$$

we can express the transition matrix element in the following

$$= \frac{N(\rho)}{16\sqrt{2}\pi^{10} K^2} e^{-\pi(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{12})} M e^{-i(k_1 + k_2 - K) \cdot \xi} \times [H(k_1, k_2, K, Z_1^*, Z_2^*) - Z(1 + e^{-iK \cdot \rho}) \times G(k_1, k_2, Z_1^*, Z_2^*)], \tag{16}$$

where

$$M = \Gamma(1 + \alpha_{12})[\Gamma(1 + \alpha_1)\Gamma(1 + \alpha_2)]^2, \tag{17}$$

$$G(k_1, k_2, z_1, z_2) = I(k_1, k_1, z_1, z_2) \times I(k_2, k_2, z_1, z_2) \tag{18}$$

and

$$H(k_1, k_2, K, z_1, z_2) = \sum_{j=1}^2 I(k_1, q_j, z_1, z_2) I(k_2, p_j, z_1, z_2) \tag{19}$$

with

$$\begin{cases} q_j = k_1 - K, p_j = k_2, & \text{for } j = 1, \\ q_j = k_1, p_j = k_2 - K, & \text{for } j = 2, \end{cases}$$

and

$$I(k, q, \beta, \gamma) = \int d\tau e^{i\tau \cdot \rho} [W(k, \tau, \beta)W(k, q - \tau, \gamma) + W(k, \tau, \gamma)W(k, q - \tau, \beta)] \tag{20}$$

defined in terms of the basic simplified Nordsieck-type integral [39]:

$$W(A, B, \lambda) = \int dr e^{-iB \cdot r - \lambda r} {}_1F_1\left(i \frac{\lambda}{|A|}, 1, i(A \cdot r + Ar)\right), \tag{21}$$

that has in our case a simple analytical expression. The integration over the variable  $\tau$  in Eq. (20) is calculated numerically [34].

**4. Results**

The (8DCS) (Eq. (2)), obtained by integration over all possible directions of the internuclear axis of the diatomic molecule, corresponds to the measured differential cross section by the experimental set-ups of Orsay (Lahmam-Bennani *et al.* [5]) or Maryland (Ford *et al.* [6]). In these experiments the probability of a given event (scattering and ejection in given directions for given energy values) is determined by the detection of the scattered and the two ejected electrons in coincidence. These are, in general, very time consuming experiments and from this point of view, theoretical prediction of the favourable directions and energy values becomes extremely helpful.

In the COLTRIMS set-up [26–28] the positively and negatively charged fragments of a dissociative ionisation can be detected and their wave vectors determined by measuring their time of flight in a static magnetic field. Although the precision of the measurements is, for the moment, lower than that of a conventional coincidence detection experiment like that in Orsay [5], they present the advantage of complete measurements permitting the determination of the (IODCS) given in Eq. (1). Preliminary results are already being obtained for the photo-double ionisation D<sub>2</sub> [28].

In this section we present the variation of the multiply differential cross sections given in Eq. (1) and Eq. (2) in terms of the scattering and ejection angles, in some typical situations. We will choose fast (5 keV) incident electrons. The (8DCS) of a molecular system possesses the same symmetry properties as those of an atomic system. These concern

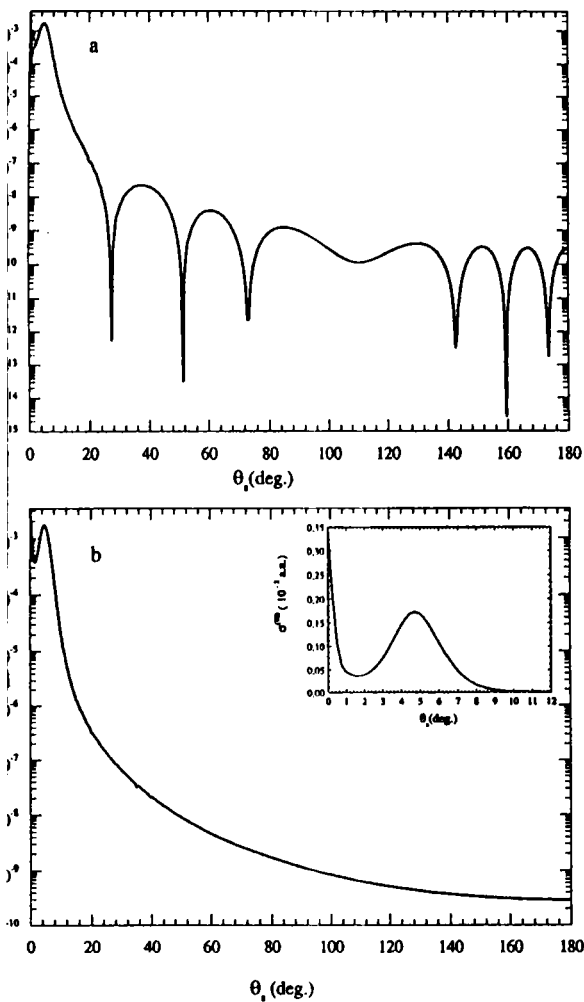


Figure 2 shows the ten fold differential cross section (10DCS) of the (e, 3e) ionisation of H<sub>2</sub> in terms of the scattering angle  $\theta_s$ . The incident and the two ejected energies are respectively 5 keV and 25 eV and 5 eV. The ejected electrons come out in opposite directions, with the first parallel to the momentum transfer  $K$ . In (a) the internuclear axis is in the  $(zy)$  plane with  $\theta_p = 90^\circ - \theta_K$  and in (b) the internuclear axis is in the plane of incidence  $(zx)$  and is perpendicular to  $K$ .

Asymmetry around the momentum transfer, around the incidence direction, around the incident plane etc. (see Joulakian 10)).

Now, to show the molecular aspect of the problem we first give on plots (a) and (b) the variation of the (10DCS) in terms of the scattering angle. The two ejected electrons of 25 eV and 5 eV energy values come out in opposite directions, the first parallel to the momentum transfer  $K$ . Figure 2a shows interference patterns like in other scattering processes of electrons by diatomic molecules, which are analogous to those of diffraction where the two Young's obstacles are replaced by two nuclei. These patterns disappear on Fig. 2b where the molecular axis is taken to be perpendicular to the plane of incidence ( $\theta_p = 0$  in Eq. (16)). This can be explained physically by the fact that the recoil momentum  $k_{rec}$  transferred to the residual ion, defined in Eq. (4) and represented on Fig. 1, is shared by the two nuclei. Now as  $k_{rec}$  is perpendicular to the molecular axis in this case, it is shared equally by the two nuclei.

Another interesting situation is obtained when one fixes  $K$  and changes the direction of the scattered electron and takes it parallel to  $K$ . The variation of the direction of  $k_2$  by

varying the other ejection angle  $\theta_2$ , will make  $k_{rec}$  vary. Now in this situation we observe on Fig. 3 the similarity of the shapes of the curves corresponding to the (8DCS), where all directions of the internuclear axis are taken into consideration and that of (10DCS). Here the molecule is in the plane of incidence and is perpendicular to  $K$ . This is a useful characteristic, as it permits to avoid cumbersome integration over all the directions of the molecular axis, when only relative values for the (8DCS) are needed. We have verified this similarity of behaviour in other situations with other values of  $K$  or other ejection energy values.

One of the major difficulties of (e, 3e) detection, for small two electron targets such as helium, negative hydrogen ion ( $H^-$ ) or  $Li^+$ , which are the most interesting from the theoretical point of view, as they are left with no bound electrons in the final state, is that the number of coincidence counts is generally small. In the case of molecular targets we also expect such insufficiency, which can be avoided by choosing a preferential orientation of the axis of the target molecule [40]. To show the importance of this effect we consider on Fig. 4 the variation of the (10DCS) for two neighbouring

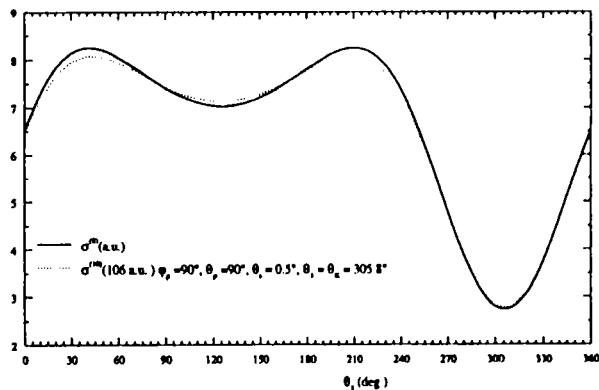


Figure 3 shows the (10DCS) and (8DCS) of the (e, 3e) ionisation of H<sub>2</sub> in terms of the ejection plane polar angle  $\theta_2$ . The incident and the two ejected electron energy values are respectively, 5 keV and 25 eV and 5 eV. The scattering angle  $\theta_s = 0.5^\circ$  and the first ejected electrons parallel to the momentum transfer  $K$ . The full line gives the (8DCS) and dashed line the (10DCS) the internuclear axis is perpendicular to the  $(zx)$  plane.

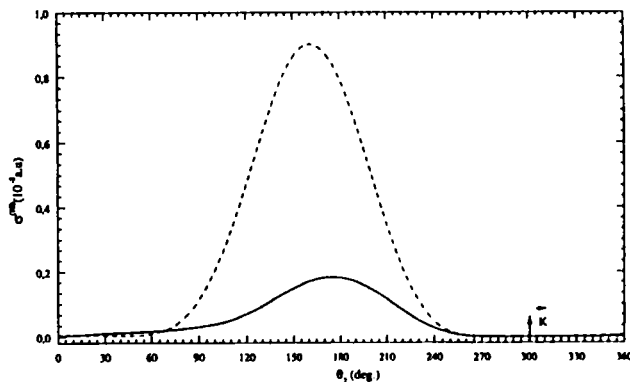
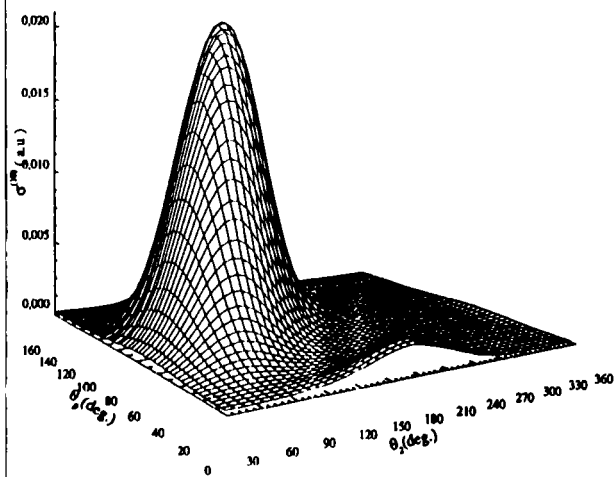


Figure 4 shows the (10DCS) of the (e, 3e) ionisation of H<sub>2</sub> in terms of the ejection plane polar angle  $\theta_2$  for two different orientations of the internuclear axis in the plane of incidence. The full line corresponds to  $\theta_p = 10^\circ$  and the dashed line to  $\theta_p = 170^\circ$ . The incident electron energy value is 5 keV. The ejected electrons have equal energy values of 10 eV. The scattering angle  $\theta_s = 0.5^\circ$  and the direction of one of the ejected electrons is parallel to the momentum transfer  $K$ .

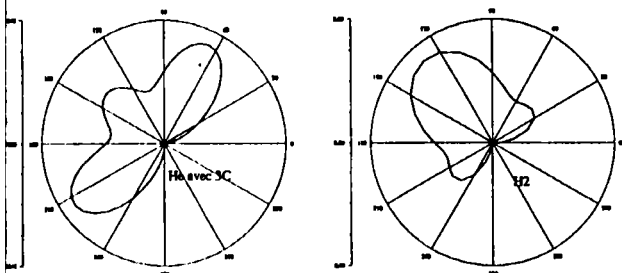
orientations of the molecular axis in the incidence plane ( $xz$ ,  $y = 0$ ) defined by the polar angles  $\theta_p = 10^\circ$  and  $\theta_p = 170^\circ$ . The two curves show clearly that the second orientation is much more favourable. This can be explained by the fact that the electronic distribution in the second case is oriented in the direction the momentum transfer which is the favourable orientation direction. Now to have a global view of the orientation dependence we give on Fig. 5 the variation of (10DCS) in terms of the ejection plane polar angle of the electrons and the orientation of the internuclear axis simultaneously. The curve shows that the second electron goes out preferentially at about  $150^\circ$  from the ejection of the ejected electron and that the molecule should have an orientation parallel to the momentum transfer direction. Finally we present on Fig. 6 a comparative result between the (8DCS) of the double ionisation of  $H_2$  and helium obtained by present procedure and the correlated double continuum wave function (3C) [10]. The results show as expected a large difference in modulus and shape. This is somewhat an expected result as  $H_2$  is a larger target and the interaction time between incident electron and the target is longer.

## Conclusion

The aim of studying the mechanism of the double ionisation of hydrogen and finding the most favourable situations in



5. The variation of the (10DCS) of the (e, 3e) ionisation of  $H_2$  in terms of orientation  $\theta_p$  and the ejection polar angle  $\theta_2$  in the same conditions as in 4.



6. The variation of the 8DCS of the (e, 3e) ionisation of He and  $H_2$  in ar co-ordinates where the polar angle represents one of the ejection angles. Here  $E_i = 5.5$  keV,  $E_1 = E_2 = 10$  eV,  $\theta_i = 0.45^\circ$  and one of the electrons goes out parallel to the momentum transfer.

and coincidence detection experiments, we have developed a procedure for the determination of the multiply differential cross section of the double ionisation of hydrogen molecule by electron impact, by the application of a recently proposed two-centre Coulomb (TCC) wave function describing the two ejected electrons in limits of the first Born approximation. We have shown that in an (e, 3e) detection  $H_2$  presents a much larger multiply differential cross sections than helium, and pointed out some preferential geometries for optimal detection

## Acknowledgements

We are grateful to the referees for their efforts in improving the presentation and the contents of this article. We would like to thank Professors R. Rivarola and J. Hanssen for fruitful discussions and for their contribution in the development of the TCC. We also thank the CNUSC (Centre National Universitaire Sud de Calcul) for allocation of computer time.

## References:

1. Byron, Jr F. W. and Joachain, C. J., Phys. Rev. **164**, 1 (1967).
2. Neudatchin, V. G., Smirnov, Yu F., Pavlitchenkov, A. V. and Levin, V. G., Phys. Lett. **64A**, 31 (1977).
3. Smirnov, Yu F., Pavlitchenkov, A. V., Levin, V. G. and Neudatchin, V. G., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **11**, 20 (1978)
4. Lahmam-Bennani, A., Dupré, C. and Duguet, A., Phys. Rev. Lett. **63**, 1582 (1989).
5. Lahmam-Bennani, A., Duguet, A., Grisogono, A. M. and Lecas, M., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 2873 (1992).
6. Ford, M. J., Doring, J. B., Moore, J. H. and Coplan, M. A., Rev. Sci. Instrum. **66**, 3137 (1995).
7. Dal Cappello, C. and Le Rouso, H., Phys. Rev. A **43**, 1395 (1991).
8. Dal Cappello, *et al.*, Z. Phys. D At. Mol. Cluster **23**, 389 (1992).
9. Joulakian, B., Dal Cappello, C. and Brauner, M. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 2863 (1992).
10. Joulakian, B. and Dal Cappello, C., Phys. Rev. A **47** 3788 (1993).
11. Seema, G. and Srivastava, M. K., Phys. Rev. A **52**, 2083 (1995).
12. Berakdar, J., Phys. Rev. A **53**, 2281 (1996).
13. Dunn, G. H. and Kieffer, L. J., Phys. Rev. **132**, 2109 (1963).
14. Kieffer, L. J. and Dunn, G. H., Phys. Rev. **158**, 61 (1967).
15. Leventhal, M., Robiscoe, R. T. and Lea, K. R., Phys. Rev. **158**, 49 (1967).
16. Crowe, A. and McConkey, J. W., Phys. Rev. Lett. **31**, 192 (1973).
17. Dubois, R. D. and Rudd, M. E., Phys. Rev. A **17**, 843 (1978).
18. Köllman, K., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **11**, 339 (1978).
19. Kossman, H., Schwarzkopf, O. and Schmidt, V., J. Phys. B: **23**, 301 (1990).
20. Al-Nasir, A. H., Chaudhry, M. A., Duncan, A. J., Hippler, R. and Kleinpoppen, H., Phys. Rev. A **47**, 2922 (1993).
21. Atems, D. E. and Wadehra, J. M., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, L759 (1993).
22. Walsh, T. D. G., Ilkov, F. A. and Chin, S. L., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 2167 (1997).
23. Corchs, S. E., Rivarola, R. D., McGuire, J. H. and Wang, Y. D., Physica Scripta **50**, 469 (1994).
24. Edwards, A. K., Wood, R. M., Mangan, M. A. and Ezell, R. L., Phys. Rev. A **46**, 6970 (1992).
25. Edwards, A. K., Zheng, Q., Wood, R. M. and Mangan, M. A., Proceedings of the XX ICPEAC (International Conference on the Physics of Electronic and atomic Collisions) Vienna, Austria page Mo 119. (1997).
26. Dörner, R. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 1024 (1996).
27. Vogt, T. *et al.*, "Coincidence Studies of Electron and Photon Impact Ionisation" (Plenum Press, New York and London), pp. 127-136.
28. Dörner, R. *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5776 (1998).
29. Le Rouzo, H., Phys. Revi. A **37**, 1512 (1988).
30. Levin, V. G., Neudatchin, V. G., Pavlitchenkov, A. V. and Smirnov, Y. U. F., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **17**, 1525 (1984).
31. Messiah, A., "Quantum Mechanics" (Wiley, New York 1965) Chap XIX Sec 24.
32. McGuire, J. H., Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **29**, 217 (1992).

- en, J., Joulakian, B., Rivarola, R. D. and Allan, R. J., *Physica Scripta* **53**, 41 (1996).
- ian, B., Hanssen, J., Rivarola, R. D. and Motassim, A., *Physica Scripta* **54**, 1473 (1996).
- man, J. P., Cvejanovic, S. and Reddish, T. J., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 1753 (1993).
36. Berencz, F., *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung.* **6**, 423 (1957).
37. Byron, Jr F. W., Joachain, C. J. and Piraux, B., *Phys. Lett.* **99A**, 9 (1983).
38. Rudge, M. R. H., *Rev. Mod. Phys.* **40**, 564 (1968).
39. Nordsieck, A., *Phys. Rev.* **93**, 785 (1954).
40. Shertzer, J. and Chandler, A., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2039 (1994).

## **Conclusion générale et perspectives**

Dans ce travail, nous avons présenté l'étude de l'ionisation dissociative des systèmes diatomiques, à un et deux électrons, par impact électronique. Après avoir passé en revue les outils nécessaires de la théorie générale des collisions dans le premier chapitre, nous avons consacré le deuxième chapitre à la description de l'état initial des molécules diatomiques à un et deux électrons. Nous avons construit la fonction décrivant l'état initial qui répond aux besoins de nos calculs en séparant les mouvements nucléaires et électroniques, et en se basant sur le principe variationnel.

En ce qui concerne l'état final, nous avons étudié le problème du continuum à deux centres coulombiens lié à l'ionisation des systèmes diatomiques. Ainsi, le but du troisième chapitre a été de présenter, tout d'abord, une approche analytique de ce problème en se basant sur la méthode de Pluinage, qui a été proposée à l'origine pour les systèmes atomiques à deux électrons. Cette approche prend en compte les effets simultanés des deux centres à sur le continuum électronique.

Nos calculs de la section efficace, en appliquant ces approches, ont été présentés dans le quatrième chapitre qui comporte trois parties. La première partie a été consacrée à l'étude de la section efficace septuplement différentielle de l'ionisation dissociative de la molécule  $H_2^+$ , par impact électronique et à énergie d'incidence élevée (2-10keV); l'électron éjecté quitte la molécule avec une énergie de 50eV. Nous avons montré la sensibilité de la section efficace différentielle à l'orientation de l'axe internucléaire, ainsi qu'au moment de recul des deux noyaux. Nos calculs ont été comparés à ceux obtenus en utilisant le modèle de Messiah.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons calculé la section efficace septuplement différentielle (quadruplement différentielle dans le cas coplanaire) de l'ionisation simple de la molécule  $H_2$ , par impact électronique et à une énergie relativement importante ( $\sim 5$ keV). Nos calculs, pour des orientations particulières de l'axe internucléaire, ont été confrontés aux résultats expérimentaux de Cherid et al (1989), et aux calculs théoriques de Allan et al (1997).

Enfin, pour élargir le domaine d'application des fonctions TCC, nous avons consacré la troisième partie de ce chapitre à l'étude de la double ionisation dissociative de la molécule  $H_2$  par impact électronique à une énergie d'incidence de ( $\sim 5\text{keV}$ ). Nous avons calculé, pour la première fois, la section efficace multiplement différentielle de la double ionisation des systèmes diatomiques, en décrivant les deux électrons éjectés par un produit de deux TCC en utilisant des charges effectives. Nous avons montré également que pour des orientations de l'axe internucléaire bien définies on trouve la même forme de la section efficace que lorsque nous intégrons sur toutes les orientations.

Nos calculs montrent que notre procédure pourra être appliquée, à l'avenir, aux problèmes de collisions ionisantes dissociatives ou non, par impact électronique et photonique des systèmes diatomiques, comme par exemple ( $N_2, Na_2, O_2, \dots$ ). Nous envisageons également d'appliquer cette procédure en tenant compte des effets de vibration et de rotation des noyaux.



## Annexe I

### Calcul de la probabilité de transition en terme de la matrice de transition

Notre objectif est de déterminer la relation

$$P_{fi} = (2\pi)^4 \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) |T_{fi}|^2 \frac{F}{|\vec{v}_p - \vec{v}_c|}.$$

Nous donnons, tout d'abord, la relation entre la matrice de transition T et la matrice S d'Heisenberg. La matrice S est définie par :

$$S\phi_i(\vec{r}) = U'(t, 0)\Gamma. \quad (\text{AI-1})$$

En remplaçant  $\Gamma$  par son expression donné par :

$$\Gamma = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Gamma(i\eta) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V\phi_i(\vec{r}) \right), \quad (\text{AI-2})$$

l'équation (AI-1) devient :

$$S\phi_i(\vec{r}) = e^{iH'_0 t} e^{iHt} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V\phi_i(\vec{r}) \right). \quad (\text{AI-3})$$

En utilisant la relation,

$$\phi_i(\vec{r}) = \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(q_p, q_c) \varphi_i(\vec{r}), \quad (\text{AI-4})$$

l'équation (AI-3) devient :

$$S\phi_i(\vec{r}) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) e^{iH'_0 t} e^{iHt} \left[ \varphi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V\varphi_i(\vec{r}) \right]. \quad (\text{AI-5})$$

En remarquant que

$$\left[ \varphi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V\varphi_i(\vec{r}) \right] \quad (\text{AI-6})$$

est un vecteur propre de H relatif à la valeur propre  $E_i$ , on peut écrire :

$$(H - E_i) \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \varphi_i(\vec{r}) + \frac{1}{E_i + i\eta - H} V\varphi_i(\vec{r}) \right] = V\varphi_i - V\varphi_i = 0. \quad (\text{AI-7})$$

Ce qui permet, en projetant la relation (AI-5) sur les états propres  $\chi_f$ , d'obtenir :

$$\langle \chi_f | S | \phi_i \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) e^{i(H_0' - E_f)t} \left[ \langle \chi_f | \varphi_i \rangle + \frac{1}{E_i + i\eta - E_f} \langle \chi_f | T | \varphi_i \rangle \right]. \quad (\text{AI-8})$$

En utilisant la relation

$$\lim_{t \rightarrow 0} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^{i(E_f - E_i)t}}{E_f - (E_i - i\eta)} = 2\pi i \delta(E_f - E_i), \quad (\text{AI-9})$$

on peut écrire :

$$\langle \chi_f | S | \phi_i \rangle = \delta_{fi} - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \langle \chi_f | T | \varphi_i \rangle. \quad (\text{AI-10})$$

Pour déterminer la probabilité de transition en fonction de la matrice de transition, on reprend l'équation (AI-8) qui peut s'écrire :

$$\langle \chi_f | S | \phi_i \rangle = \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) [\delta_{fi} - 2\pi i \delta(E_f - E_i)] \langle \chi_f | T | \varphi_i \rangle, \quad (\text{AI-11})$$

où  $A(\vec{q}_p, \vec{q}_c)$  peut s'écrire :

$$A(\vec{q}_p, \vec{q}_c) = a_p(\vec{q}_p - \vec{p}_p) a_c(\vec{q}_c - \vec{p}_c), \quad (\text{AI-12})$$

où  $a_p$  et  $a_c$  représentent le poids de chaque particule qui constitue le paquet d'onde  $\phi_i$ . Si on note par G l'amplitude de ce paquet d'onde, on peut écrire pour les particules incidentes :

$$G_p(\vec{r}) = \int d\vec{\rho} a_p(\vec{\rho}) e^{i\vec{\rho}\vec{r}}. \quad (\text{AI-12})$$

Si on représente par F le nombre de particules incidentes qui traversent la cible par unité de surface par unité de temps, arrivant suivant l'axe z, on peut écrire :

$$F = \frac{|\vec{v}_p - \vec{v}_c|}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dz |G_p(z)|^2, \quad (\text{AI-13})$$

où  $\vec{v}_p$  et  $\vec{v}_c$  représentent respectivement la vitesse du groupe du paquet d'onde représentant les particules incidentes et celle de la cible.

En utilisant l'équation (AI-12) et en introduisant la conservation de la quantité de mouvement par l'intermédiaire de la fonction de Dirac, l'équation (AI-11) permet d'écrire l'équation (I-32) sous la forme :

$$P_{fi} = \left| \langle \chi_f | S | \phi_i \rangle \right|^2$$

$$= (2\pi)^4 \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c d\vec{q}'_p d\vec{q}'_c a_p(\vec{q}_p - \vec{p}_p) a_p^*(\vec{q}'_p - \vec{p}'_p) a_c(\vec{q}_c - \vec{p}_c) a_c^*(\vec{q}'_c - \vec{p}'_c)$$

$$\delta(E_f - E_i) \delta(E_f - E_{i'}) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_{i'}) \langle \chi_f | T | \phi_i \rangle \langle \chi_f | T | \phi_{i'} \rangle^* .$$

(AI-14)

Or pour un état moyen  $\bar{i}$  dans le paquet d'onde  $\phi_i$  on peut faire les approximations suivantes :

$$\delta(E_f - E_i) \delta(E_f - E_{i'}) = \delta(E_f - E_i) \delta(E_i - E_{i'}) \approx \delta(E_f - E_{\bar{i}}) \delta(E_i - E_{i'}) ,$$

(AI-15)

$$\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_{i'}) = \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_{i'}) \approx \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_{\bar{i}}) \delta(\vec{P}_i - \vec{P}_{i'})$$

et

$$\langle \chi_f | T | \phi_i \rangle \langle \chi_f | T | \phi_{i'} \rangle^* = \left| \langle \chi_f | T | \phi_i \rangle \right|^2 .$$

(AI-16)

En posant le changement de variable pour les particules incidentes :

$$\vec{\rho}_p = \vec{q}_p - \vec{p}_p \text{ et } \vec{\rho}'_q = \vec{q}'_q - \vec{p}'_q$$

(AI-17)

et

$$E_{i'p} - E_{i'q} = \vec{\rho} \cdot \vec{v} ,$$

(AI-18)

où  $v$  représente la vitesse du groupe du paquet d'onde  $\phi_i$  et en utilisant les équations (AI-17) et (AI-18), l'équation (AI-14) devient:

$$P_{fi} = (2\pi)^4 \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c d\vec{q}'_p d\vec{q}'_c a_p(\vec{\rho}_p) a_p^*(\vec{\rho}'_p) a_c(\vec{\rho}_c) a_c^*(\vec{\rho}_c)$$

$$\delta((\vec{\rho}'_p - \vec{\rho}_p) \cdot \vec{v}_p + (\vec{\rho}'_c - \vec{\rho}_c) \cdot \vec{v}_c) \delta(\vec{\rho}'_p - \vec{\rho}_p + \vec{\rho}'_c - \vec{\rho}_c) \left| \langle \chi_f | T | \phi_i \rangle \right|^2 .$$

(AI-19)

En intégrant par rapport  $\vec{\rho}'_c$  et en supposant en suite que

$$a_c^*(\vec{\rho}_c + \vec{\rho}_p - \vec{\rho}'_p) = a_c^*(\vec{\rho}_c) ,$$

(AI-20)

l'équation (AI-19) devient:

$$P_{fi} = (2\pi)^4 \int d\vec{q}_p d\vec{q}_c d\vec{q}'_p a_p(\vec{p}_p) a_p^*(\vec{p}'_p) |a_c(\vec{p}_c)|^2 \delta((\vec{p}'_p - \vec{p}_p)(\vec{v}_p - \vec{v}_c)) |\langle \chi_f | T | \varphi_i \rangle|^2. \quad (\text{AI-21})$$

La fonction  $\delta$  peut s'écrire sous la forme intégrale suivante :

$$\delta(z) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{izt}. \quad (\text{AI-22})$$

En utilisant les équations (AI-12), (AI-22) et l'équation

$$\int dq_\xi |a_\xi(\vec{p}_\xi)|^2 = 1 \quad (\xi = p, c), \quad (\text{AI-23})$$

on peut écrire l'équation (AI-21) sous la forme suivante :

$$P_{fi} = 2\pi \int dt |G_p(t(\vec{p}_c))|^2 |\langle \chi_f | T | \varphi_i \rangle|^2. \quad (\text{AI-24})$$

En utilisant l'équation (AI-13) la probabilité de transition s'écrit en fonction de flux F sous la forme suivante :

$$P_{fi} = (2\pi)^4 \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) |\langle \chi_f | T | \varphi_i \rangle|^2 \frac{F}{|\vec{v}_p - \vec{v}_c|} \quad (\text{AI-25})$$

## Annexe II

### **Calcul des éléments de matrice correspondant à l'état fondamental de $\text{H}_2^+$**

#### I Calcul de l'élément de matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique

Considérons l'équation (II-43) qui s'écrit

$$E_c = -N^2(\rho) \int e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] \frac{4}{2\rho^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial\mu}(\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\mu} + \left( \frac{1}{\lambda^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] d\nu, \quad (\text{AII-1})$$

où N est le facteur de normalisation,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres variationnels définis par l'équation (II-42);  $d\nu$  est l'élément de volume donné en coordonnées elliptiques par :

$$d\nu = \frac{\rho^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi. \quad (\text{AII-2})$$

Nous considérons que la cible est prise initialement dans son état fondamental dont le moment magnétique est nul ( $m=0$ ). Ceci nous permet de se débarrasser de la dérivation par rapport à la variable  $\varphi$  et par suite l'expression (AII-1) se décompose en une partie qui contient la dérivation par rapport à  $\lambda$  qui s'écrit :

$$E_{c1} = -N^2(\rho) \int e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] \frac{4}{2\rho^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\lambda} \right] e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] d\nu \quad (\text{AII-3})$$

et une partie qui contient la dérivation par rapport à  $\mu$  :

$$E_{c2} = -N^2(\rho) \int e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] \frac{4}{2\rho^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial\mu}(\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial\mu} \right] e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] d\nu. \quad (\text{AII-4})$$

*Calcul des éléments de matrice correspondant à l'état fondamental de*  
 $\mathbf{H}_2^+$

En remplaçant  $\nu$  par son expression (AII-2) et en effectuant toutes les dérivations possibles par rapport aux variables  $\lambda$  et  $\mu$ , les équations (AII-3) et (AII-4) deviennent :

$$E_{c1} = -\frac{N^2 \rho \pi}{2} \int_1^\infty d\lambda \left[ -2\alpha\lambda + (\alpha\lambda)^2 + \alpha^2 \right] e^{-2\alpha\lambda} \int_{-1}^1 d\mu \left[ e^{-2\beta\mu} + e^{2\beta\mu} + 2 \right] \quad (\text{AII-5})$$

et

$$E_{c2} = -\frac{N^2 \rho \pi}{2} \int_1^\infty d\lambda e^{-2\alpha\lambda} \int_{-1}^1 d\mu \left( (1-\mu^2) \left[ \beta^2 e^{-2\beta\mu} + \beta^2 e^{2\beta\mu} + 2\beta^2 \right] - 2\mu \left[ -\beta e^{-2\beta\mu} + \beta e^{2\beta\mu} \right] \right) \quad (\text{AII-6})$$

En utilisant les intégrales

$$I(\alpha, n) = \int_1^\infty \lambda^n e^{-\alpha\lambda} d\lambda \quad (\text{AII-7})$$

$$J(\beta, n) = \int_{-1}^1 \mu^n e^{-\beta\mu} d\mu, \quad (\text{AII-8})$$

où l'intégrale  $J$  vérifie l'égalité suivante :

$$J(\beta, k) = (-1)^k J(-\beta, k). \quad (\text{AII-9})$$

L'énergie cinétique devient alors :

$$E_c = [N(\rho)]^2 \rho \pi \left[ 2\alpha I(2\alpha, 1) - \alpha^2 I(2\alpha, 2) + (\alpha^2 - \beta^2) I(2\alpha, 0) \right] \left( J(2\beta, 0) + 2 \right) + \beta^2 I(2\alpha, 0) \left( J(2\beta, 2) + \frac{2}{3} \right) - 2\beta I(2\alpha, 0) J(2\beta, 1). \quad (\text{AII-10})$$

## II Calcul de l'élément de matrice de l'opérateur d'énergie potentielle

Considérons l'équation (II-49)

$$E_p = N^2(\rho) \int e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] \left[ -\frac{2Z_a}{\rho(\lambda+\mu)} - \frac{2Z_b}{\rho(\lambda-\mu)} \right] e^{-\alpha\lambda} \left[ e^{-\beta\mu} + e^{\beta\mu} \right] d\nu. \quad (\text{AII-11})$$

En remplaçant  $\nu$  par son expression équation (AII-2),  $E_p$  devient :

$$E_p = -\frac{N^2 \rho^2 \pi}{2} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 \left( Z_a(\lambda-\mu) + Z_b(\lambda+\mu) \right) e^{-2\alpha\lambda} \left[ e^{-2\beta\mu} + e^{2\beta\mu} + 2 \right] d\mu. \quad (\text{AII-12})$$

En utilisant les équations (AII-7) et (AII-8), on obtient :

$$E_p = \pi \rho^2 [N(\rho)]^2 I(2\alpha, 1) [J(2\beta, 0) + 2]. \quad (\text{AII-13})$$

## Annexe III

### Détermination de l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule H<sub>2</sub>

Considérons la fonction de l'équation (II-54)

$$\phi(1,2) = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[ 1\sigma_g(1)1\sigma'_g(2) + 1\sigma'_g(1)1\sigma_g(2) \right] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (\text{AIII-1})$$

où N est la constante de Normalisation et les fonctions  $1\sigma_g(1)$  et  $1\sigma'_g(2)$  sont données par :

$$1\sigma_g(1) = e^{-Z_1 r_{1a}} e^{-Z_2 r_{1b}} + e^{-Z_2 r_{1a}} e^{-Z_1 r_{1b}} \quad (\text{AIII-2})$$

$$1\sigma'_g(2) = e^{-Z'_1 r_{2a}} e^{-Z'_2 r_{2b}} + e^{-Z'_2 r_{2a}} e^{-Z'_1 r_{2b}},$$

L'objet principal de cette annexe est la détermination des paramètres variationnels  $Z_1, Z_2, Z'_1$  et  $Z'_2$  de la fonction  $\phi(1,2)$  et de la constante de normalisation par la méthode variationnelle. Cela nécessite le calcul des éléments de matrice suivants :

$$E_0 = \langle \phi(1,2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \phi(1,2) \rangle \quad (\text{AIII-3})$$

$$\langle \phi(1,2) | \phi(1,2) \rangle. \quad (\text{AIII-4})$$

#### I Les expressions des opérateurs en coordonnées elliptiques

Les coordonnées elliptiques sont définies par :

$$\begin{cases} \lambda_i = \frac{r_{ia} + r_{ib}}{\rho} \\ \mu_i = \frac{r_{ia} - r_{ib}}{\rho} \end{cases} \quad i=1,2 \text{ ce qui donne } \begin{cases} a = \frac{Z_1 + Z_2}{2} \rho \\ b = \frac{Z_1 - Z_2}{2} \rho \end{cases} \quad \text{et } \begin{cases} a' = \frac{Z'_1 + Z'_2}{2} \rho \\ b' = \frac{Z'_1 - Z'_2}{2} \rho \end{cases}. \quad (\text{AIII-5})$$

Cela permet d'écrire les fonctions d'onde (AIII-2) sous la forme :

$$\begin{cases} 1\sigma_g(i) = e^{-a\lambda_i} \left[ e^{b\mu_i} + e^{-b\mu_i} \right] \\ 1\sigma'_g(i) = e^{-a'\lambda_i} \left[ e^{b'\mu_i} + e^{-b'\mu_i} \right]. \end{cases} \quad (\text{AIII-6})$$

# Détermination de l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule $H_2$

## a Le Hamiltonien électronique

Le Hamiltonien de la molécule diatomique s'écrit en unité atomique :

$$H = \sum_{i=1}^2 H_i + \frac{1}{r_{12}}, \quad (\text{AIII-7})$$

où

$$H_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}}. \quad (\text{AIII-8})$$

## b Le Laplacien :

En utilisant les équations (AIII-5), l'opérateur Laplacien s'écrit :

$$\frac{\nabla_i^2}{2} = \frac{2}{\rho^2(\lambda_i^2 - \mu_i^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda_i} (\lambda_i^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda_i} + \frac{\partial}{\partial \mu_i} (1 - \mu_i^2) \frac{\partial}{\partial \mu_i} + \left( \frac{1}{\lambda_i^2 - 1} + \frac{1}{1 - \mu_i^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (\text{AIII-9})$$

## c Terme en $\frac{1}{r_{12}}$ :

Le développement de Neumann de  $\frac{1}{r_{12}}$  dans le système des coordonnées elliptiques

s'écrit sous la forme générale :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{\rho} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} P_{\ell}^m(\lambda_1) \hat{Q}_{\ell}^m(\lambda_2) Y_{\ell}^m(\mu_1) Y_{\ell}^{-m}(\mu_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)}, \lambda_1 < \lambda_2 \quad (\text{AIII-10})$$

où les  $Y_{\ell}^m(\mu, \phi)$  sont les harmoniques sphériques.

$$P_{\ell}^m(\lambda) = \left[ \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^m(\lambda) \quad (\text{AIII-11})$$

où  $P_{\ell}^m(\lambda)$  est le polynôme de Legendre associé et  $Q_{\ell}^m(\lambda)$  celui du deuxième type.

## II Calcul du facteur de normalisation de la fonction $\phi_i(1,2)$

Le facteur de normalisation  $N$  de la fonction  $\phi_i(1,2)$  est déterminé à l'aide du calcul de la relation  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \phi_i \rangle &= N^2 \left\{ \left\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g'(2) \middle| 1\sigma_g(1)1\sigma_g'(2) \right\rangle + \left\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g'(2) \middle| 1\sigma_g'(1)1\sigma_g(2) \right\rangle \right\} \\ &= N^2 \left\{ \left\langle 1\sigma_g(1) \middle| 1\sigma_g(1) \right\rangle \left\langle 1\sigma_g'(2) \middle| 1\sigma_g'(2) \right\rangle + \left[ \left\langle 1\sigma_g(1) \middle| 1\sigma_g'(1) \right\rangle \right]^2 \right\}. \quad (\text{AIII-12}) \end{aligned}$$



*Détermination de l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental  
de la molécule H<sub>2</sub>*

---

Il suffit donc de calculer l'un de ces termes et déduire les autres, soit par exemple :

$$\begin{aligned}
 \langle 1\sigma_g(1) | 1\sigma_g(1) \rangle &= \int d\vec{r}_{1a} d\vec{r}_{1b} 1\sigma_g^*(1) 1\sigma_g(1) \\
 &= \frac{2\pi\rho^3}{8} \int_0^\infty d\lambda_1 \int_{-1}^1 d\mu_1 (\lambda_1^2 - \mu_1^2) e^{-2a\lambda_1} [e^{b\mu_1} + e^{-b\mu_1}]^2 \\
 &= \frac{\pi\rho^3}{4} \left\{ \int_0^\infty d\lambda_1 \lambda_1^2 e^{-2a_1\lambda_1} \int_{-1}^1 d\mu_1 [e^{-b\mu_1} + e^{-b\mu_1}]^2 \right. \\
 &\quad \left. - \int_0^\infty d\lambda_1 e^{-2a\lambda_1} \left[ \int_{-1}^1 d\mu_1 \mu_1^2 [e^{+b\mu_1} + e^{-b\mu_1}]^2 \right] \right\} \\
 &= \frac{\pi\rho^3}{2} \cdot \frac{e^{-2a_1}}{2a_1} \{ I'(2a_1, 2)[J(2b_1, 0) + J(0, 0)] - I'(2a_1, 0)[J(2b_1, 2) + J(0, 2)] \}, \quad (\text{AIII-13})
 \end{aligned}$$

où: les intégrales I et J sont définies dans les équations (AII-7) et (AII-8)

En faisant la même chose pour les autres éléments de matrice, on trouve l'équation (II-59) qui permet de donner le facteur de normalisation N.

L'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'interaction de chaque électron avec les deux noyaux sont déterminées de la même façon que dans le cas du système diatomique à un seul électron (voir Annexe II).

### III L'énergie d'interaction électron-électron

L'énergie d'interaction des deux électrons de la molécule H<sub>2</sub> entre eux est donné par :

$$\left\langle \phi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \right\rangle = 2 \frac{N^2}{2} \left\{ \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g'(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g'(2) \right\rangle + \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g'(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g'(1) 1\sigma_g(2) \right\rangle \right\}$$

Nous allons présenter le calcul de l'un de ces deux éléments.

$$\begin{aligned}
 \left\langle 1\sigma_g(1) 1\sigma_g'(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1) 1\sigma_g'(2) \right\rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty d\lambda_1 d\lambda_2 \int_{-1}^1 d\mu_1 d\mu_2 e^{-a_1\lambda_1} [e^{-b_1\mu_1} + e^{b_1\mu_2}] \\
 e^{-a_1\lambda_2} [e^{-b_1\mu_2} + e^{+b_1\mu_2}] &\times \frac{2}{\rho} \left( \frac{\rho^3}{8} \right)^2 \sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell^m(\lambda_1) Q_\ell^0(\lambda_2) Y_\ell^0(\mu_1) Y_\ell^0(\mu_2) e^{-a_1\lambda_1} \\
 [e^{-b_1\mu_1} + e^{+b_1\mu_1}] &e^{-a_1\lambda_2} [e^{-b_1\mu_2} + e^{+b_1\mu_2}] (\lambda_1^2 - \mu_1^2) (\lambda_2^2 - \mu_2^2) d\varphi_1 d\varphi_2.
 \end{aligned} \quad (\text{AIII-14})$$

*Détermination de l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental  
de la molécule H<sub>2</sub>*

---

En intégrant sur  $d\varphi_1$  et  $d\varphi_2$  et en utilisant le relation

$$Y_\ell^m(\mu) = (-1)^m \left[ \frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right]^{1/2} P_\ell^m(\mu) \quad (\text{AIII-15})$$

qui donne pour  $m=0$

$$Y_\ell^0(\mu) = \left[ \frac{(2\ell+1)}{4\pi} \right]^{1/2} P_\ell^0(\mu), \quad (\text{AIII-16})$$

on peut écrire pour  $\lambda_1 < \lambda_2$  :

$$\begin{aligned} A = \left\langle 1\sigma_g(1)1\sigma_g'(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1\sigma_g(1)1\sigma_g'(2) \right\rangle &= \frac{\pi^2 \rho^5}{8} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2\ell+1}{4\pi} \int_1^\infty d\lambda_1 e^{-2a\lambda_1} \int_1^{\lambda_1} d\mu_1 (\lambda_1^2 - \mu_1^2) \\ &\times P_\ell^0(\mu_1) \left[ e^{-b\mu_1} + e^{b\mu_1} \right]^2 \times \int_1^\infty d\lambda_2 e^{-2a\lambda_2} Q_\ell^0(\lambda_2) \int_1^{\lambda_2} d\mu_2 (\lambda_2^2 - \mu_2^2) P_\ell^0(\mu_2) \left[ e^{-b\mu_2} + e^{b\mu_2} \right]^2. \end{aligned} \quad (\text{AIII-17})$$

En posant :

$$T_{ab}^\ell(\lambda) = \int_1^\lambda d\mu (\lambda^2 - \mu^2) P_\ell^0(\mu) \left[ e^{-a\mu} + e^{a\mu} \right] \left[ e^{b\mu} + e^{-b\mu} \right], \quad (\text{AIII-18})$$

A devient :

$$\begin{aligned} A = \frac{\pi^2 \rho^5}{8 \times 4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \int_1^\infty d\lambda_2 e^{-2a\lambda_2} \left\{ Q_\ell^0(\lambda_2) T_{bb}^\ell(\lambda_2) \int_1^{\lambda_2} d\lambda_1 e^{-2a\lambda_1} P_\ell^0(\lambda_1) T_{bb}^\ell(\lambda_1) d\lambda_1 \right. \\ \left. + P_\ell^0(\lambda_2) T_{bb}^\ell(\lambda_2) \int_{\lambda_2}^\infty e^{-2a\lambda_1} Q_\ell^0(\lambda_1) T_{bb}^\ell(\lambda_1) d\lambda_1 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{AIII-19})$$

Si on permute les deux électrons, A ne doit pas changer et on aura :

$$\begin{aligned} A = \frac{\pi^2 \rho^5}{8 \times 4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \int_1^\infty d\lambda_2 e^{-2a\lambda_2} \left\{ Q_\ell^0(\lambda_2) T_{bb}^\ell(\lambda_2) \int_1^{\lambda_2} d\lambda_1 e^{-2a\lambda_1} P_\ell^0(\lambda_1) T_{bb}^\ell(\lambda_1) \right. \\ \left. + P_\ell^0(\lambda_2) T_{bb}^\ell(\lambda_2) \int_{\lambda_2}^\infty e^{-2a\lambda_1} Q_\ell^0(\lambda_1) T_{bb}^\ell(\lambda_1) d\lambda_1 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{AIII-20})$$

En identifiant les deux égalité de A, on aura :

$$\begin{aligned} Q_\ell^0(\lambda_2) T_{bb}^\ell(\lambda_2) \int_1^{\lambda_2} d\lambda_1 e^{-2a\lambda_1} P_\ell^0(\lambda_1) T_{bb}^\ell(\lambda_1) \\ = P_\ell^0(\lambda_2) T_{bb}^\ell(\lambda_2) \int_{\lambda_2}^\infty e^{-2a\lambda_1} Q_\ell^0(\lambda_1) T_{bb}^\ell(\lambda_1) d\lambda_1. \end{aligned} \quad (\text{AIII-21})$$

*Détermination de l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental  
de la molécule H<sub>2</sub>*

En remplaçant le premier terme de l'équation (AIII-21) dans (AIII-19), A devient:

$$A = \frac{\pi^2 \rho^5}{8 \times 4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left\{ \int_1^{\infty} d\lambda_2 e^{-2a'\lambda_2} Q_{\ell}^0(\lambda_2) \Gamma_{b'b}^{\ell}(\lambda_2) \int_1^{\lambda_2} e^{-2a\lambda_1} P_{\ell}^0(\lambda_1) \Gamma_{bb}^{\ell}(\lambda_1) d\lambda_1 \right. \\ \left. + \int_1^{\infty} d\lambda_2 e^{-2a\lambda_2} Q_{\ell}^0(\lambda_2) \Gamma_{bb}^{\ell}(\lambda_2) \int_1^{\lambda_2} d\lambda_1 e^{-2a'\lambda_1} P_{\ell}^0(\lambda_1) \Gamma_{b'b}^{\ell}(\lambda_1) \right\}. \quad (\text{AIII-22})$$

En multipliant et divisant par  $P_{\ell}^0(\lambda_2)$  puis en utilisant la relation:

$$\frac{d}{d\lambda} \frac{Q_{\ell}^m(\lambda)}{P_{\ell}^m(\lambda)} = \frac{[Q_{\ell}^m(\lambda)] P_{\ell}^m(\lambda) - Q_{\ell}^m(\lambda) [P_{\ell}^m(\lambda)]}{[P_{\ell}^m(\lambda)]^2} = \frac{(-1)^m}{(\lambda^2 - 1) [P_{\ell}^m(\lambda)]^2}, \quad (\text{AIII-23})$$

on trouve après intégration par partie la relation (AIII-22) :

$$A = \frac{\pi^2 \rho^5}{8 \times 4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \int_1^{\infty} \frac{d\lambda_2}{(\lambda_2^2 - 1) [P_{\ell}^0(\lambda_2)]^2} \left[ F_{abab}^{\ell}(\lambda_2) F_{a'b'a'b}^{\ell}(\lambda_2) \right]. \quad (\text{AIII-24})$$

où :

$$F_{aa'bb'}^{\ell}(\lambda_2) = \int_1^{\lambda_2} e^{-(a+a')\lambda_1} \int_1^{\lambda_1} (\lambda_1^2 - \mu_1^2) P_{\ell}^0(\mu_1) \left[ e^{-b\mu_1} + e^{b\mu_1} \right] \left[ e^{-b'\mu_1} + e^{b'\mu_2} \right] d\mu_1 \\ = \mathcal{B}(\ell, 2, a+a', \lambda_2) \left[ \mathcal{A}(\ell, 0, b+b') + \mathcal{A}(\ell, 0, b-b') + \mathcal{A}(\ell, 0, -(b+b')) + \mathcal{A}(\ell, 0, -(b-b')) \right] \\ - \mathcal{B}(\ell, 0, a+a', \lambda_2) \left[ \mathcal{A}(\ell, 2, b+b') + \mathcal{A}(\ell, 2, b-b') + \mathcal{A}(\ell, 2, -(b+b')) + \mathcal{A}(\ell, 2, -(b-b')) \right] \quad (\text{AIII-25})$$

et

$$\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda) = \int_1^{\lambda} e^{-\sigma x} P_{\ell}^m(x) x^n dx \quad (\text{AIII-26})$$

$$\mathcal{A}(\ell, n, \sigma) = \int_1^{\lambda} e^{-\sigma x} P_{\ell}^0(x) x^n dx, \quad (\text{AIII-27})$$

De la même manière pour l'autre élément de matrice et on obtient :

$$B = \frac{\pi^2 \rho^5}{8 \times 4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \int_1^{\infty} \frac{d\lambda_2}{(\lambda_2^2 - 1) [P_{\ell}^0(\lambda_2)]^2} \left[ F_{aa'bb'}^{\ell}(\lambda_2) \right]^2. \quad (\text{AIII-40})$$

Les intégrales  $\mathcal{A}(\ell, n, \sigma)$  et  $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$  sont calculées dans l'annexe IV

## Annexe IV

### Détermination des intégrales

#### $\mathcal{A}(m, \ell, n, \sigma)$ et $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$

#### I Calcul de l'intégrale $\mathcal{A}(m, \ell, n, \sigma)$

Considérons l'équation (II-97) qui donne l'expression de l'intégrale  $\mathcal{A}(m, \ell, n, \sigma)$

$$\mathcal{A}(m, \ell, n, \sigma) = \int_{-1}^1 e^{-\sigma x} P_{\ell}^m(x) (1-x^2)^{\frac{m}{2}} x^n dx \quad (\text{AIV-1})$$

dans le cas de l'orbital  $1\sigma_g$  ( $m=0$ ),  $\mathcal{A}(m, \ell, n, \sigma)$  devient :

$$\mathcal{A}(\ell, n, \sigma) = \int_{-1}^1 e^{-\sigma x} P_{\ell}^m(x) x^n dx. \quad (\text{AIV-2})$$

Pour  $n=0$  et  $\ell=0$

$$\mathcal{A}(0, 0, \sigma) = \int_{-1}^1 e^{-\sigma x} dx. \quad (\text{AIV-3})$$

Pour calculer  $\mathcal{A}(0, 0, \sigma)$ , on utilise la méthode de Corbato, en définissant la fonction  $\Gamma$  par :

$$\Gamma_{\ell} = \frac{\mathcal{A}(\ell+1, 0, \sigma)}{\mathcal{A}(\ell, 0, \sigma)}. \quad (\text{AIV-4})$$

Partons du fait que  $|\mathcal{A}(\ell, 0, \sigma)| < |\mathcal{A}(\ell+1, 0, \sigma)|$ , on suppose qu'il existe une valeur  $\max L_M \gg \ell$  pour laquelle  $\Gamma_{L_M} = 0$  et tel que  $(2L_M + 1) \gg |\sigma|$ .

Dans ces conditions, en utilisant l'équation (AIV-4) et la relation de récurrence :

$$\mathcal{A}(\ell+1, 0, \sigma) = \frac{2\ell+1}{\sigma} \mathcal{A}(\ell, 0, \sigma) + \mathcal{A}(\ell-1, 0, \sigma), \quad (\text{AIV-5})$$

on peut établir une relation entre les  $\Gamma_{\ell}$  :

$$\Gamma_{\ell} = \frac{-\sigma}{2\ell+3-\sigma\Gamma_{\ell+1}}. \quad (\text{AIV-6})$$

Par suite on détermine tous les termes  $\Gamma_{L_M-1}, \dots, \Gamma_0$  dans l'ordre décroissant pour  $\sigma \neq 0$ .

Lorsque  $n=1$ , en intégrant  $\mathcal{A}(0,1, \sigma) = \int_1^1 e^{-\sigma x} x^1 dx$  par partie, il vient :

$$\mathcal{A}(0,1, \sigma) = \frac{-[e^{-\sigma} + e^{+\sigma}]}{\sigma} + \frac{I(0,0, \sigma)}{\sigma}. \quad (\text{AIV-7})$$

En divisant par  $\mathcal{A}(0,0, \sigma)$  on obtient :

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\sigma} \left[ 1 - \frac{e^{-\sigma} + e^{+\sigma}}{\mathcal{A}(0,0, \sigma)} \right]. \quad (\text{AIV-8})$$

Cela mène à une relation liant  $\Gamma_0$  et  $\mathcal{A}(0,0, \sigma)$ , qui s'écrit :

$$\Gamma_0 = \frac{-2e^{|\sigma|}}{\mathcal{A}(0,0, \sigma)} + |\sigma| + 1, \quad (\text{AIV-9})$$

et on déduit facilement

$$\mathcal{A}(0,0, \sigma) = \frac{2e^{|\sigma|}}{1 + |\sigma| - \sigma \Gamma_0}, \quad (\text{AIV-10})$$

où  $\sigma \Gamma_0$  est toujours négatif.

L'équation (AIV-5) permet donc d'obtenir tous les termes de l'intégrale  $\mathcal{A}(\ell, 0, \sigma)$ .

Enfin pour déterminer tous les termes de l'intégrale  $I(\ell, n, \sigma)$  on utilise la relation de récurrence :

$$\mathcal{A}(\ell, n, \sigma) = \frac{\ell+1}{2\ell+1} \mathcal{A}(\ell+1, n-1, \sigma) + \frac{\ell}{2\ell+1} \mathcal{A}(\ell-1, n-1, \sigma). \quad (\text{AIV-11})$$

Dans le cas où  $\sigma = 0$ ,  $\mathcal{A}(0,0,0) = 2$ , et tous les termes  $\mathcal{A}(\ell, 0, 0)$  sont nuls. Par suite, les intégrales  $\mathcal{A}(\ell, n, 0)$ , sont déterminées à l'aide de la relation de récurrence (AIV-11).

## II Calcul de l'intégrale $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$

L'intégrale  $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$  de l'équation (II-80) est défini par :

$$\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda) = \int_1^\lambda e^{-\sigma x} x^n P_\ell^0(x) dx. \quad (\text{AIV-12})$$

Nous calculons dans un premier temps  $\mathcal{B}(\ell, 0, \sigma, \lambda)$ , puis on remonte à  $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$  par une relation de récurrence.

Tout d'abord, on détermine  $\mathcal{B}(0,0, \sigma, \lambda)$  et  $\mathcal{B}(1,0, \sigma, \lambda)$  par le calcul direct.

$$\mathcal{B}(0,0, \sigma, \lambda) = \int_1^\lambda e^{\sigma x} dx = \frac{e^{-\sigma} - e^{-\sigma\lambda}}{\sigma} \quad (\text{AIV-13})$$

$$\mathcal{B}(1,0, \sigma, \lambda) = \int_1^\lambda e^{\sigma x} x dx \quad (\text{AIV-14})$$

En intégrant l'équation (AIV-14) une fois par partie, on trouve :

$$\mathcal{B}(1,0, \sigma, \lambda) = \frac{\mathcal{B}(0,0, \sigma, \lambda)}{\sigma} + \frac{e^{-\sigma} - \lambda e^{-\sigma\lambda}}{\sigma}. \quad (\text{AIV-15})$$

En utilisant ensuite la relation

$$(2\ell - 1)P_{\ell-1}^0(x) = \frac{d}{dx} [P_\ell^0(x) - P_{\ell-2}^0(x)], \quad (\text{AIV-16})$$

on peut écrire :

$$(2\ell - 1) \int_1^\lambda dx e^{-\sigma x} P_{\ell-1}(x) = \int_1^\lambda dx e^{-\sigma x} \frac{d}{dx} [P_\ell^0(x) - P_{\ell-2}^0(x)]. \quad (\text{AIV-17})$$

Après une intégration par partie et en considérant le fait que  $P_\ell(1) = 1 \forall \ell$ , il vient :

$$\mathcal{B}(\ell,0, \sigma, \lambda) = \frac{(2\ell-1)}{\sigma} \mathcal{B}(\ell-1,0, \sigma, \lambda) + \mathcal{B}(\ell-2,0, \sigma, \lambda) - \frac{e^{-\sigma\lambda}}{\sigma} [P_\ell^0(\lambda) - P_{\ell-2}^0(\lambda)]. \quad (\text{AIV-18})$$

Pour calculer  $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$ , on définit une fonction  $f_\ell^m(x)$  par :

$$f_\ell^m(x-1) = \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} (x^2-1)^{\frac{m}{2}} P_\ell^m(x), \quad (\text{AIV-19})$$

qui peut s'écrire aussi :

$$f_\ell^m(t) = \sum_{j=0}^{\ell} \frac{(\ell+j)!}{(\ell-j)!} \frac{t^{(m+j)}}{j!(m+j)!2^j}. \quad (\text{AIV-20})$$

Dans le cas de l'orbital  $1\sigma_g$  ( $m=0$ ),  $f_\ell^m(x-1)$  se réduit à  $f_\ell^0(x-1) = P_\ell^0(x)$  et la relation (AIV-20) devient :

$$f_\ell(t) = \sum_{j=0}^{\ell} \frac{(\ell+j)!}{(\ell-j)!} \frac{t^j}{j!j!2^j}. \quad (\text{AIV-21})$$

La fonction  $f_\ell^m(x-1)$  vérifie la relation de récurrence suivante :

$$(\ell+m)f_\ell^m(x-1) = (2\ell-1)x f_{\ell-1}^m(x-1) - (\ell-m-1)f_{\ell-2}^m(x-1). \quad (\text{AIV-22})$$

En remplaçant la relation (AIV-22), pour l'orbital  $1\sigma_g$  ( $m = 0$ ), dans l'équation (AIV-12) on obtient :

$$\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda) = \frac{(\ell+1)}{(2\ell+1)} \mathcal{B}(\ell+1, n-1, \sigma, \lambda) + \frac{\ell}{2\ell+1} \mathcal{B}(\ell-1, n, \sigma, \lambda). \quad (\text{AIV-23})$$

Dans le cas où  $\sigma\lambda$  est grand on peut écrire l'équation (AIV-18) sous la forme suivante :

$$\mathcal{B}(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \int_1^\lambda e^{-\sigma x} f_\ell^m(x-1) dx = e^{-\sigma} \int_0^y e^{\sigma t} f_\ell^m(t) dt. \quad (\text{AIV-24})$$

En posant le changement de variable

$$t = x - 1 \quad \text{et} \quad y = \lambda - 1, \quad (\text{AIV-25})$$

et compte tenu du fait que  $\frac{d}{dt} f_\ell^{m+1}(t) = f_\ell^m(t)$ , et en intégrant une infinité de fois par partie, l'intégrale (AIV-24) devient :

$$\mathcal{B}(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} e^{-\sigma\lambda} \sum_{j=0}^{\infty} \sigma^j f_\ell^{m+j+1}(y). \quad (\text{AIV-26})$$

Cette intégrale se réduit, dans le cas de l'orbital  $1\sigma_g$ , à :

$$\mathcal{B}(\ell, 0, \sigma, \lambda) = e^{-\sigma\lambda} \sum_{j=0}^{\infty} \sigma^j f_\ell^{j+1}(\lambda-1). \quad (\text{AIV-27})$$

Pour passer à l'intégrale  $\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)$ , on définit la fonction  $K(\ell, n, \sigma, \lambda)$  par :

$$K(\ell, n, \sigma, \lambda) = \frac{\mathcal{B}(\ell, n, \sigma, \lambda)}{(\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} P_\ell^0(\lambda)}. \quad (\text{AIV-28})$$

### a Calcul de $K(\ell, n, \sigma, \lambda)$

Nous calculons tout d'abord  $K(\ell, 0, \sigma, \lambda)$  et on remonte à  $K(\ell, n, \sigma, \lambda)$  par une relation de récurrence.

soit:

$$K(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \frac{\mathcal{B}(\ell, 0, \sigma, \lambda)}{(\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} P_\ell^0(\lambda)}. \quad (\text{AIV-29})$$

On reprend la relation (AIV-18) et on écrit :

$$K(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \frac{(2\ell-1) \mathcal{B}(\ell-1, 0, \sigma, \lambda)}{\sigma} + \frac{\mathcal{B}(\ell-2, 0, \sigma, \lambda)}{(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}} P_\ell^0(\lambda)} - \frac{e^{-\sigma\lambda}}{\sigma(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \frac{P_{\ell-2}(\lambda)}{P_\ell(\lambda)} \right], \quad (\text{AIV-30})$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$K(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \frac{(2\ell-1) P_{\ell-1}(\lambda)}{\sigma P_\ell(\lambda)} K(\ell-1, 0, \sigma, \lambda) + \frac{P_{\ell-2}(\lambda)}{P_\ell(\lambda)} K(\ell-2, 0, \sigma, \lambda) - \frac{e^{-\sigma\lambda}}{\sigma(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \frac{P_{\ell-2}(\lambda)}{P_\ell(\lambda)} \right]. \quad (\text{AIV-31})$$

En utilisant la relation (AIV-22), et la fonction définie par :

$$\chi_{\ell-1}(\lambda) = \frac{\ell f_\ell(\lambda)}{(2\ell-1) f_{\ell-1}(\lambda)} \quad \text{pour } (m=0), \quad (\text{AIV-32})$$

la relation (AIV-31) devient :

$$K(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \frac{\ell}{\sigma \chi_{\ell-1}(\lambda)} K(\ell-1, 0, \sigma, \lambda) - \frac{e^{-\sigma\lambda}}{\sigma(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{\ell}{(\ell-1)} \left[ \frac{\lambda}{\chi_{\ell-1}(\lambda)} - 1 \right] \left[ K(\ell-2, 0, \sigma, \lambda) + \frac{e^{-\sigma\lambda}}{\sigma(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (\text{AIV-33})$$

La division de l'équation (AIV-23) par  $(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}} P_\ell(\lambda)$  et l'équation (AIV-22) pour  $(m=0)$  donnent la relation de récurrence permettant de calculer  $K(\ell, n, \sigma, \lambda)$  :

$$K(\ell, n, \sigma, \lambda) = \chi_\ell(\lambda) K(\ell+1, n-1, \sigma, \lambda) + [\lambda - \chi_\ell(\lambda)] K(\ell-1, n-1, \sigma, \lambda). \quad (\text{AIV-34})$$

Pour  $(\lambda-1)\sigma > 1$  on utilise plutôt (AIV-27) et on aura :

$$K(\ell, 0, \sigma, \lambda) = \frac{e^{-\sigma\lambda} \sum_{j=0}^{\infty} \sigma^j f_\ell^{j+1}(\lambda-1)}{(\lambda^2-1)^{\frac{1}{2}} P_\ell^0(\lambda)}, \quad (\text{AIV-35})$$

Enfin,  $K(\ell, n, \sigma, \lambda)$  est obtenue à l'aide de la relation (AIV-34) avec

$$\begin{aligned} f_0^j &= \frac{(\lambda-1)^j}{j!} \\ f_\ell^j &= \frac{1}{j+1} [\lambda + j] f_0^j \\ f_\ell^j(\lambda-1) &= \frac{1}{(\ell+j)} \left[ (2\ell-1)\lambda f_{\ell-1}^j - (\ell-j-1) f_{\ell-2}^j \right]. \end{aligned} \quad (\text{AIV-36})$$



La limite de  $K(\ell, n, \sigma, \lambda)$  lorsque  $\lambda \rightarrow 1$

Nous avons :

$$K(\ell, n, \sigma, \lambda) = \frac{\int_1^\lambda e^{-\sigma x} x^n P_\ell(x) dx}{(\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} P_\ell(\lambda)} \quad (\text{AIV-37})$$

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow 1} K(\ell, n, \sigma, \lambda) &= \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[ \frac{\int_1^\lambda e^{-\sigma x} x^n P_\ell(x) dx}{(\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} P_\ell(\lambda)} \right] \\ &= \lim_{\lambda \rightarrow 1} \left[ \frac{\frac{d}{d\lambda} \left[ \int_1^\lambda e^{-\sigma x} x^n P_\ell(x) dx \right]}{\frac{d}{d\lambda} \left[ (\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} P_\ell(\lambda) \right]} \right]. \end{aligned} \quad (\text{AIV-38})$$

En utilisant la relation :

$$(x^2 - 1) \frac{dP_\ell(x)}{dx} = \frac{\ell(\ell + 1)}{2\ell + 1} [P_{\ell+1}(x) - P_{\ell-1}(x)], \quad (\text{AIV-39})$$

la relation (AIV-38) devient :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 1} K(\ell, n, \sigma, \lambda) = \lim_{\lambda \rightarrow 1} \frac{(\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}} e^{-\sigma \lambda} P_\ell(\lambda) \lambda^n}{\lambda P_\ell(\lambda) + \frac{\ell(\ell + 1)}{2\ell + 1} [P_{\ell+1}(\lambda) - P_{\ell-1}(\lambda)]}. \quad (\text{AIV-40})$$

Sachant que  $P_\ell(\lambda) \xrightarrow{\lambda \rightarrow 1} 1$ ,

$$\lim_{\lambda \rightarrow 1} K(\ell, n, \sigma, \lambda) = 0. \quad (\text{AIV-41})$$

**b Développement de  $K(0,0, \sigma, \lambda)$  et  $K(1,0, \sigma, \lambda)$  au voisinage de  $\lambda=1$**

Nous supposons que la variable  $\lambda$  est légèrement différente de 1 c'est-à-dire  $\lambda = 1 + \varepsilon$ , le développement de  $K(0,0, \sigma, \lambda)$  sera donné par :

$$K(0,0, \sigma, \lambda) = \frac{e^{-\sigma} e^{-\sigma \varepsilon} - e^{-\sigma}}{\sigma \left(1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 - 1\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{e^{-\sigma} (1 - e^{-\sigma \varepsilon})}{\sigma \varepsilon \left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{AIV-42})$$

$e^{-\varepsilon\sigma}$  se développe de la façon suivante :

$$e^{-\varepsilon\sigma} = 1 - \sigma\varepsilon + \frac{\varepsilon^2\sigma^2}{2} - \frac{\varepsilon^3\sigma^3}{3!} + \dots \quad (\text{AIV-43})$$

Ce qui permet d'écrire (AIV-42) sous la forme suivante :

$$K(0,0,\sigma,\lambda) = \frac{e^{-\sigma\left(\sigma\varepsilon - \frac{\varepsilon^2\sigma^2}{2}\right)}}{\sigma\varepsilon\left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{e^{-\sigma\left(1 - \frac{\varepsilon\sigma}{2}\right)}}{\left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 0. \quad (\text{AIV-44})$$

Pour  $\ell = 1$ ,

$$\begin{aligned} K(1,0,\sigma,\lambda) &= \frac{e^{-\sigma} - \lambda e^{-\sigma\lambda}}{\lambda\sigma(\lambda^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{K(0,0,\sigma,\lambda)}{\sigma\lambda} \\ &= \frac{e^{-\sigma}(1 - (1 + \varepsilon)e^{-\sigma\varepsilon})}{\varepsilon\sigma\left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}(1 + \varepsilon)} + \frac{e^{-\sigma}\left(1 - \frac{\varepsilon\sigma}{2}\right)}{\left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}(1 + \varepsilon)\sigma}, \end{aligned} \quad (\text{AIV-45})$$

$$K(1,0,\sigma,\lambda) = \frac{e^{-\sigma}\left(-1 + \sigma\left(\frac{\sigma^2}{2} - \sigma\right)\varepsilon - \varepsilon^2\frac{\sigma}{2}\right)}{\sigma\left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}(1 + \varepsilon)} + \frac{e^{-\sigma}\left(1 - \frac{\varepsilon\sigma}{2}\right)}{\sigma\left(1 + \frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}(1 + \varepsilon)}, \quad (\text{AIV-46})$$

et finalement  $K(1,0,\sigma,\lambda) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 0$  (pour  $\sigma$  non nul).

## Annexe V

### Calcul de l'intégrale $\mathfrak{I}(\beta, \gamma)$

Nous calculons l'intégrale de base donnée dans l'équation (IV-20) qui s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\mathfrak{I}_j(\beta, \gamma) = \int d\vec{r} \frac{d\vec{R}}{|\vec{R} + \eta_j \vec{r} + \zeta_j \vec{\rho}|} e^{i(\vec{K}\vec{R} - \vec{k}_e \vec{r})} e^{-\beta r_a} e^{-\gamma r_b} \times {}_1F_1^*(i\alpha, 1, -i(k r_a + \vec{k} \vec{r}_a)) {}_1F_1^*(i\alpha, 1, -i(k r_b + \vec{k} \vec{r}_b)). \quad (\text{AV-1})$$

Les coefficients  $\eta_j$ ,  $\zeta_j$  sont donnés par les relations (IV-28). On prend par exemple le cas où  $j=3$  qui donne  $\eta_j=0$  et  $\zeta_j=1/2$ ,  $I_1$  s'écrit :

$$\mathfrak{I}_1(\beta, \gamma) = \int d\vec{r} \frac{d\vec{R}}{|\vec{R} + \frac{\vec{\rho}}{2}|} e^{i(\vec{K}\vec{R} - \vec{k}_e \vec{r})} e^{-\beta r_a} e^{-\gamma r_b} \times {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(k r_a + \vec{k} \vec{r}_a)) {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(k r_b + \vec{k} \vec{r}_b)). \quad (\text{AV-2})$$

En utilise la transformée de Fourier de la fonction :

$$f(\vec{r}_a) = e^{-\beta r_a} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(\vec{p}\vec{r}_a + p r_a)) \quad (\text{AV-3})$$

notée  $\Psi(\vec{q})$  tel que :

$$f(\vec{r}_a) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{q} \Psi(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_a} \quad (\text{AV-4})$$

avec

$$\Psi(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{s} f(\vec{s}) e^{-i\vec{q}\vec{s}}, \quad (\text{AV-5})$$

et en remplaçant l'équation (AV-6) dans l'équation (AV-5),  $f(\vec{r}_a)$  devient :

$$f(\vec{r}_a) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \int d\vec{s} e^{-\beta s} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(\vec{p}\vec{s} + p s)) e^{i\vec{q}\vec{r}_a} e^{-i\vec{q}\vec{s}}. \quad (\text{AV-6})$$

En introduisant l'équation (AV-6) dans l'équation (AV-2) et en utilisant  $d\vec{r} = d\vec{r}_a = d\vec{r}_b$ ,  $I(\beta, \gamma)$  devient :

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}_1(\beta, \gamma) &= \int d\vec{r}_b e^{-i\vec{k}\vec{r}_b - \gamma r_b} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(\vec{p}\vec{r}_b + pr_b)) \\ &\quad \times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \int d\vec{s} e^{-\beta s} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(\vec{p}\vec{s} + ps)) e^{i\vec{q}\vec{r}_a} e^{-i\vec{q}\vec{s}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} e^{i\vec{q}\vec{p}} W(\vec{p}, \vec{k} - \vec{q}, \gamma, \alpha, 1) W(\vec{p}, \vec{q}, \beta, \alpha, 1), \end{aligned} \tag{AV-7}$$

où :

$$W(\vec{k}, \vec{q}, \zeta, \alpha, n) = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \frac{e^{-i\vec{q}\vec{r}}}{r} r^n e^{-\zeta r} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(\vec{k}\vec{r} + kr)), \tag{AV-8}$$

## Annexe VI

### Calcul de l'intégrale $g(\vec{k}, \alpha, \beta)$

L'intégrale  $g(\vec{k}, \alpha, \beta)$  s'écrit :

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = \int d\vec{r} e^{-\alpha r_a} e^{-\beta r_b} e^{i\vec{k}\vec{r}} . \quad (\text{VII-1})$$

En utilisant la transformée de **Bethe** (Bethe et Salpeter 1957) pour les termes  $e^{-\alpha r}$  qui s'écrit :

$$e^{-\alpha r} = \frac{1}{2\pi^2} \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{q^2 + \alpha^2} , \quad (\text{VII-2})$$

l'intégrale  $g(\vec{k}, \alpha, \beta)$  devient :

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = \int d\vec{r} \frac{1}{4\pi^4} \left( \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \frac{e^{i\vec{q}_1 \vec{r}_a} e^{i\vec{q}_2 \vec{r}_b}}{[q_1^2 + \alpha^2][q_2^2 + \beta^2]} e^{i\vec{k}\vec{r}} . \quad (\text{VII-3})$$

En utilisant les relations liant les coordonnées  $\vec{r}_a$ ,  $\vec{r}_b$  et  $\vec{r}$  (voir la figure B-2) on obtient :

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = \frac{1}{4\pi^4} \left( \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \int d\vec{r} d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \frac{e^{i(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) \frac{\vec{p}}{2}}}{[q_1^2 + \alpha^2][q_2^2 + \beta^2]} e^{i(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{k})\vec{r}} . \quad (\text{VII-4})$$

L'identité suivante :

$$\int d\vec{r} e^{i(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{k})\vec{r}} = (2\pi)^3 \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 - \vec{k}) , \quad (\text{VII-5})$$

permet d'écrire l'intégrale  $g$  sous la forme :

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = \frac{(2\pi)^3}{4\pi^4} \left( \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}\vec{p}} e^{i\frac{\vec{k}\vec{p}}{2}}}{[q^2 + \alpha^2][|\vec{q} + \vec{k}|^2 + \beta^2]} . \quad (\text{VII-6})$$

En utilisant la transformée de Feynman (Abramovich et Stegun 1972) qui s'écrit :

$$\frac{1}{\left[ q^2 + \alpha^2 \right] \left[ |\vec{q} + \vec{k}|^2 + \beta^2 \right]} = \int_0^1 dx \frac{1}{\left[ |\vec{q} + x\vec{k}|^2 + \mu^2 \right]^2}, \quad (\text{VII-7})$$

où  $\mu$  est défini par :

$$\mu^2 = x(1-x)k^2 + (1-x)\alpha^2 + x\beta^2, \quad (\text{VII-8})$$

l'intégrale  $g$  devient :

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = \frac{2}{\pi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} \int_0^1 dx \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}\vec{\rho}}}{\left[ |\vec{q} + x\vec{k}|^2 + \mu^2 \right]^2} e^{i\frac{\vec{k}\vec{\rho}}{2}}. \quad (\text{VII-9})$$

En utilisant la transformée de Bethe, l'intégration sur la variable  $q$  donne :

$$\int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}\vec{\rho}}}{\left[ |\vec{q} + x\vec{k}|^2 + \mu^2 \right]^2} = \frac{\pi^2}{\mu} e^{-(\mu\rho + ix\vec{k}\vec{\rho})}. \quad (\text{VII-10})$$

A l'aide de l'équation (VII-10), l'équation (VII-9) devient :

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = 2\pi e^{i\frac{\vec{k}\vec{\rho}}{2}} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} \int_0^1 dx \frac{e^{-(\mu\rho + ix\vec{k}\vec{\rho})}}{\mu}, \quad (\text{VII-15})$$

qui peut s'écrire aussi:

$$g(\vec{k}, \alpha, \beta) = 2\pi e^{i\frac{\vec{k}\vec{\rho}}{2}} \int_0^1 dx \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \beta} \left( \frac{e^{-(\mu\rho + ix\vec{k}\vec{\rho})}}{\mu} \right). \quad (\text{VII-16})$$

## Références

- Abramov D. I., Kazakov A. Ya, Ponomarov L. I., Salvyanov S. Yu and Somov L. N., (1979), *J. Phys. B Atom. Molec. Phys.*, Vol 12, No 11, 1761-1773
- Abramovitz M. and Stegun I. A., (1972), *Handbook of Mathematic functions* (New York:Dover)
- Allan R. J., Hanssen J. And Joulakian B., (1997), *Coincidence Studies of Electron and Photon Impact ionization*, Edited by Whelan and Walters, (Plenum Press New York) 169
- Al-Nasir A. H., Chaudhry M. A., Duncan A. J., Hippler R. and Kleinpoppen H. (1993) *Phys. Rev. A* 47, 2922 -26
- Amaldi U, Egidi A., Marconero R. and Pizella G., (1969), *Rev. Sci. Instrum.* 40,1001-4
- Appell P. and Kampé de Fériet J., (1926), *Fonctions hypergéométriques, et Polynômes d'Hermite* (Gauthier-Villars, Paris)
- Atems D. E. and Wadehra. J. M. (1993) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26, L759-65
- Bates D. R. et Poots G., (1953b), *Proc. Phys. Soc.* 66, 784
- Bates D. R., Oepik U. and Poots G. (1953c), *Proc. Phys. Soc.* 66,1113
- Bates D. R., Ledsham K., and Stewart G. L., (1953a), *Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A* 246, 215
- Berakdar J. and Briggs J. S., (1994), *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3799-3802
- Berakdar J., (1996a), *Phys. Rev. A*, 53, 2281-2288
- Berakdar J., (1996b), *Phys. Rev. A*, 53, 2314-26
- Berakdar J., (1997), *Phys. Rev. A*, 55, 1994-2003
- Berencz F., (1957), *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* 6, 423
- Bethe H. A. and Salpeter E. E., (1957), « *Quantum Mechanics of One and Two Electron Systems* » (Springer Verlag)
- Born M. and Oppenheimer J.R., (1927), *Ann. der Phys.*, 84, 457

- Brauner M., Briggs J. S. and Klar H., (1989), *J. Phys. B: At. Mol. Opt.*, 22, 2265-87
- Byron F. W. Jr. and Joachain C. J., (1967), *Phys. Rev.* 164, 1-9
- Cayford J. K., Fimple W. R., Unger D. G., and White S. P., (1974), *J. Comput. Phys.*, 16, 259-270
- Cheikh R., Hanssen J. and Joulakian B. (1998), *Eur. Phys. J. D* 2, 203-8
- Cherid M., (1988), thèse d'université (Université de Paris Sud)
- Cherid M., Lahmam-Bennani A., Zurales R. W., Lucchese R. R., Dal Cappello M. C. and Dal Cappello C., (1989), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22, 3483-99
- Corchs S. E., Rivarola R. D., McGuire J. H. and Wang Y. D. (1993) *Phys. Rev A.*, 47, 201
- Corchs S. E., Rivarola R. D., McGuire J. H. and Wang Y. D. (1994) *Phys. Scr.* 50, 469
- Crowe A. and Mc Conkey J. W. (1973), *Phys. Rev. Lett.* 31, 192-96
- Dal Cappello C. and Le Rousso H. (1991), *Phys. Rev. A* 43, 1395-1403
- Dal Cappello C., Popov Yu V., Stefani G., Kuzmina N. M. and Hda H., (1994), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 1549-60
- Dal Cappello M. C., Dal Cappello C., Tavad C, Cherid M., Lahmam Bennani A. and Duguet A., (1989), *J. Phys. France*, 50, 207-217
- Dal Cappello C., Langlois J., Dal Cappello M. C., Joulakian B., Lahmam Bennani A., Duguet A. and Tweed R., (1992), *Z. Phys. D. At., Mol and Cluster* 23, 389-396
- Dörner R., Feagin J. M., Cocke C. L., Bräuning H., Jagutzki O., Jung M., Kanter E. P., Khemliche H., Kravis S., Mergel V., Prior M. H., Schmidt-Böcking H., Spielberger L., Ullrich J., Unverzagt M. and Vogt T., (1996) *Phys. Rev. Letters* 77, 1024-27
- Dubois R. D. and Rudd M. E., (1978), *Phys. Rev. A.* 17, 843-48
- Duguet A. (1981) thèse d'université (Université de Paris Sud)
- Dunn G. H. and Kieffer L. J. (1963) *Phys. Rev.* 132, 2109-17
- Edwards A. K., Wood R. M., Mangan M. A. and Ezell R. L. (1992) *Phys. Rev. A.* 46, 6970
- Edwards A. K., Zheng Q., Wood R. M. and Mangan M. A. (1997) proceedings of the XX. ICPEAC (International Conference on the Physics of Electronic and atomic Collisions) Vienna, Austria page Mo119
- Erhardt H., Fichier M. and Jung K. (1982), *Zeit Phys. A* 304, 119



- Erhardt H. Schultz M., Tekaas T. and Willman K., (1969) Phys. Rev. Lett. 22, 89
- Fink M. and Moore P. G. (1977), Phys. Rev. A 15, 112
- Ford M. J., Doring J. B., Moore J. H. and Coplan M. A., (1995), Rev. Sci. Instrum. 66, 3137
- Garibotti C. R. and Miraglia J. E., (1980), Phys. Rev. A, 21, 572-80
- Gasaneo G., Colavecchia F. D., Garibotti C. R., Miraglia J. E. and Macri P., (1997) Phys. Rev. A, 55, 2809-20,
- Gell-Man M. and Goldberger M. L., (1953), Phys. Rev. 91, 398
- Geltman S. and Hidalgo M. B. (1974), J. Phys. B, 7, 831
- Geltman S., (1956) Phys. Rev. 102, 171-9
- Godunov A. L., Kunikeev Sh. D., Mileev V. N. and Senashenkov S., (1983) proc. 13th into conf on Physics of electronic and atomic collisions (Berlin) ed J Eichler (Amsterdam, North-Holland) Abstracts p380
- Goldberger M. L., and Watson K. M., (1967), « Collision Theory » (John Wiley & Sons, New York).
- Greenland P. T. and Greiner W., (1976) Theor. Chim. Acta. (Berl.), 42, 273-291
- Hafid H., Joulakian B., and Dal Cappello C. (1993), J. Phys. B. 26, 3415
- Hafid H., (1994), Thèse de physique (université de Metz)
- Hanssen J., Joulakian B., Rivarola R. D. and Allan R. J., (1996) Phys. Scr. 53, 41-45
- Hirschfelder J. O. and Pack R. T., (1968), Journal of Chemical Physics 49, 4009
- Huetz A., Selles P., Waymel D. and Mazeau J., (1991), J. Phys. B, 24, 1917
- Hughes L. A. and Mc Millan J. H., (1932), Res. Rev. 39, 585
- Joachain J. C. (1975), « Quantum Collision Theory », North-Holland physics publishing, (Amsterdam)
- Joulakian B., Dal Cappello C. and Brauner M., (1992), J. Phys. B: At. Mol. opt. Phys. 25, 2863-2871
- Joulakian B. and Dal Cappello C., (1993), Phys. Rev. A, 47, 3788-95
- Joulakian B., Dal Cappello C. and Brauner M., (1992), J. Phys. B, 25, 2863-71
- Joulakian B., Hanssen J., Rivarola R. and Motassim A., (1996), Phys. Rev. A, 54,1473-79
- Klar H., (1990), Z. Phys. D., 16, 231
- Köllman K. (1978), J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 11, 339
- Kossman H., Schwarzkopf O. and Schmidt V. (1990), J. Phys. B: 23 301-13

- Lahmam Bennani A., Dupré C., and Duguet A. (1989), *Phys. Rev. Lett.* 63 1582-5
- Lahmam Bennani A., Duguet A., Grisogono A. M. and Lecas M. (1992), *J. Phys. B: At. Mol. opt. Phys.* 25, 2873
- Lahmam Bennani A., (1991), *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.*24, 2401
- Lahmam Bennani A., Wellenstein H. F., Dal Cappello C., Rouault M., Duguet A. (1983), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 16, 2219
- Langmuir J. J. and Jones T. (1928), *Phys. Rev.* 31,357
- Leventhal M., Robiscoe R. T. and Lea K. R. (1967) *Phys. Rev.* 158, 49-56
- Massey H. S. W. and Mohr C. B. O., (1933), *Proc. R. Soc. A.* 140, 613-36
- Mc Carthy I. E. and Weigold E. (1991), *Rep. Prog. Phys.*, 54, 789-800
- Messiah A., (1964), « *Mecanique Quantique* », tome 2 edition (Dunod, Paris)
- Mikio Shimizu, (1961) *Nat. Sci. Rep. Ohanomizu Univ.* 12, 1
- Mikio Shimizu, (1963), *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 811
- Motassim A. and Joulakian B. (1999) accepté dans *Physica Scripta* (no 309/1689)
- Mukhamedzhanov A. M. and Lieber M., (1996), *Phys. Rev. A*, 54, 3078-85
- Najjari B., (1997), Thèse d'université (Université de Metz)
- Neudatchin V. G., Smirnov Yu. F., Pavlitchenkov A. V. and Levin V. G., (1977) *Phys.Lett.* 64 A 31
- Neumann F. E. (1878) « *Vorlesungen über die Theorie des Potentiels und der Kugelfunktionen* » Chap. 13 (B. G. Teubner, Leipzig Germany)
- Nordsieck A., (1954) *Phys. Rev.* 93, 785-78
- Peterkop R. K., (1960), *Izv. Akad Nauk Latv SSR* N°9, 79
- Pichou F., Huetz A., Joyez G. and Landau M., (1978), *J Phys. B*, 11, 3683
- Pluvinage P., (1950), *Ann. Phys. Paris* 5, 145
- Pluvinage P., (1951), *Phys. Radium* 12, 789
- Ponomarev L. I. and Somov L. N., (1976), *Comput. Phys.*,20, 183-95
- Popov Yu. V., Dal Cappello C., Joulakian B., and Kuzmina N. M., (1994), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 1599-612
- Rankin J. and Thorson W. R., (1978), *J. Comput. Phys.*, 32, 437-446
- Rosenberg L.,(1973), *Phys. Rev. A* 8, 1833-43
- Rudberg E.,(1930) *Proc. Roy. Soc. London A* 129, 628
- Rudge M. R. H. and Seaton M. J., (1964), *Proc. Phys. Soc.* 83, 680
- Rudge M. R. H. and Seaton M. J., (1965), *Proc. Phys. Soc. A* 283, 262-90

## *Références*

---

- Rudge M. R. H., (1968) *Rev. Mod. Phys.* 40, 564-90
- Schulz M. (1973), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 6, 2580-99
- Seema Gupta and Srivastava M. K., (1995), *Phys. Rev.A*, 52, 2083-87
- Smirnov Yu. F., Pavlitchenkov A. V., Levin V. G. and Neudatchin V. G., (1978), *J. Phys. B* 11, 20
- Stefani G., Camilloni R. and Giardini-Guidoni A. (1978), *Phys. Lett. A* 64, 364
- Tavard C. (1965), *Cahiers Phys.* 20, 397
- Tergiman Y. S. (1993), *Phys.Rev.A*, 48, 88-95
- Tergiman Y. S. (1996), *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 29, 1035-1044
- Tiwary S. N., (1982), *J. Phys. B: Ato. Mol. Opt. Phys.* 15, L323-6
- Tweed R. J., (1972), *J.Phys. B: Ato. Mol. Opt. Phys*, 5, 810-19; 820-4
- Tweed R. J., (1973a), *J.Phys. B: Ato. Mol. Opt. Phys* 6,398-405,
- Tweed R. J., (1973b), *J.Phys. B: Ato. Mol. Opt. Phys* 6, 259-69; 270-85; L378-80
- Tweed R. J., (1980), *J. Phys.B: At. Mol. Phys.*, 13, 4467-79
- Vogt T., Dörner R., Jagutzki O., Cock C. L., Feagin J., Jung M., Kanter E. P., Khemliche H., Kravis S., Mergel V., Spielberger L., Ullrich J., Unverzagt M., Brüning H., Meyer U., and Schmidt-Böcking H. (1997) « Coincidence Studies of Electron and Photon Impact Ionisation » (Plenum Press New York and London), Pages 127-136
- Walsh T. D. G., Ilkov F. A. and Chin S. L. (1997) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30, 2167-75
- Wang Y. D., McGuire J. H. and Rivarola R. D., (1989), *Phys. Rev. A*, 40, 3673
- Wannier G. H. (1953), *Phys. Rev.*, 90, 817
- Wightman J. P., Cvejanovic S. and Reddish T. J., (1998) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31, 1753-64

## Résumé

Ce travail présente des principes théoriques pour l'étude de l'ionisation dissociative des systèmes diatomiques à un et à deux électrons. Nous avons développé une description de l'état initial des systèmes diatomiques à un et à deux électrons, ainsi qu'une approche analytique du problème du continuum à deux centres coulombiens en se basant sur le principe de Pluvinage. Nous avons étudié la variation de la section efficace multipliement différentielle de l'ionisation dissociative de la molécule  $H_2^+$  et de  $H_2$  par impact électronique à haute énergie d'incidence (2-10keV) en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire d'une part et des moments de transfert et de recul d'autre part. Nos calculs ont été confrontés aux résultats expérimentaux de Cherid et al (1989), et aux calculs théoriques de Allan et al (1996).

Ce travail ouvre une voie à l'étude des problèmes des collisions ionisantes dissociatives ou non par impact électronique et photonique des systèmes diatomiques ( $N_2$ ,  $Na_2$ ,  $O_2$ ,.....).

## Abstract

The multiply differential cross section of dissociative ionization (e,2e) of  $H_2^+$  and double ionization (e,3e) of  $H_2$  by fast (2-10keV) electron impact is determined theoretically using a two-center continuum wave function for slow (50eV) ejected electron satisfying the correct boundary conditions. The influence of the orientation of the internuclear axis as well as the role of the momentum transfer and the shared recoil momentum between the two nuclei are studied to find the optimal conditions for experimental detection.