



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

6130178

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'université de Metz

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Physique

par

OURDANE Mohamed Arezki

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19980445
Cote	S/M3 98/21
Loc	Magasin

**Etude de l'influence du continuum à travers le couplage discret – continu
pour le processus de transfert excitation aux hautes énergies d'impact**

Soutenu le 1 Juillet 1998, devant la Commission d'Examen :

- | | | |
|--------------------------------------|--|---------------------------|
| ➤ Bordenave-Montesquieu Alain | <i>Directeur de recherche CNRS</i> | Rapporteur |
| ➤ Gayet Robert | <i>Directeur de recherche CNRS</i> | Rapporteur |
| ➤ Bachau Henri | <i>Chargé de recherche CNRS</i> | Examineur |
| ➤ Baudon Jacques | <i>Professeur à l'université de Paris Nord</i> | Examineur |
| ➤ Hanssen Jocelyn | <i>Professeur à l'université de Metz</i> | Directeur de thèse |
| ➤ Rivarola | <i>le Rosario Argentine</i> | Examineur |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 190303 4

N° d'ordre : ****

THESE

présentée à

L'université de Metz

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Physique

par

OURDANE Mohamed Arezki

**Etude de l'influence du continuum à travers le couplage discret – continu
pour le processus de transfert excitation aux hautes énergies d'impact**

Soutenue le 1 Juillet 1998, devant la Commission d'Examen :

- | | | |
|--------------------------------------|---|---------------------------|
| ➤ Bordenave-Montesquieu Alain | <i>Directeur de recherche CNRS</i> | Rapporteur |
| ➤ Gayet Robert | <i>Directeur de recherche CNRS</i> | Rapporteur |
| ➤ Bachau Henri | <i>Chargé de recherche CNRS</i> | Examineur |
| ➤ Baudon Jacques | <i>Professeur à l'université de Paris Nord</i> | Examineur |
| ➤ Hanssen Jocelyn | <i>Professeur à l'université de Metz</i> | Directeur de thèse |
| ➤ Rivarola Roberto | <i>Professeur à l'université de Rosario Argentine</i> | Examineur |

Remerciement

Au stade des remerciements, on a tendance à vouloir encenser tout le monde et tellement noyer ses propos qu'ils en finissent par perdre leur sens. J'ai travaillé dans un groupe du LPMC de Metz et je tiens à présenter ma gratitude à l'ensemble de ses membres en particulier **Darius**. Je voudrais plus précisément exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse **Jocelyn Hanssen** qui au-delà de son aide scientifique, m'a fait preuve de son soutien moral durant une période difficile de ma vie. C'est donc son humanité et sa gentillesse bordelaise que je voudrais ici souligner. A ce titre, j'aimerais remercier pour leur accueil, leur gentillesse, leur disponibilité et leur aide l'équipe de Bordeaux en particulier **Robert Gayet** et sa famille ainsi qu'**Henri Bachau**. Pour finir, je remercie l'ensemble des étudiants du labo en particulier **Moun**. Je tiens également à exprimer ma gratitude pour leur aide dans le domaine informatique à **Mohamed** et à **Kader** ainsi qu'à monsieur **Senot**. Je ne saurais être complet si je ne remerciais pas **Alain Bordenave-Montesquieu** pour ses judicieuses remarques et les discussions épistolaires mais néanmoins fructueuses. Je tiens également à souligner, de part leur gentillesse, la joie que j'ai eue de travailler avec **Omar Fojon** et **Roberto Rivarola** (arriba Argentina!) sur le positronium. Je voudrais, de plus, exprimer ma gratitude au **Pr. Jacques Baudon** pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je terminerais en embrassant ma famille et ma belle famille pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté en plus particulièrement ma femme **Ouafae** qui a su toujours être auprès de moi quand j'en avais besoins pendant ces années de thèse. J'en ai oublié certainement, mais qu'ils sachent que je les remercie du fond du cœur.

Introduction générale	1
Chapitre I <i>processus multiélectroniques</i>	3
I.1 Introduction	3
I.2 Exemples et perspectives	4
I.2.1 Processus d'onisation simple et multiple	4
I.2.2 Processus de capture simple et double	6
I.2.3 Processus d'excitation multiple	8
I.3 Conclusion	8
Chapitre II <i>Les modes du transfert excitation</i>	10
II.1 Introduction	10
II.2 Les différents modes	11
II.2.1 Introduction	11
II.2.2 Le mode résonnant : <i>RTE</i>	12
II.2.3 Le mode non résonnant : <i>NTE</i>	15
II.2.4 Le mode non corrélé : <i>UTE</i>	17
II.3 Etude des interférences entre les différents modes	18
II.3.1 Notions d'interférences	18
II.3.2 L'approche " <i>Atomic Orbital Expansion</i> " <i>AO+</i>	19
II.3.3 Traitements perturbatifs	19
III.4 Conclusion	20
Chapitre III <i>CDW-4B : Premier ordre d'une théorie quatre corps</i>	21
III.1 Théorie <i>CDW-4B</i>	21
III.1.1 Introduction	22
III.1.2 Approximations	23
III.1.3 Fonction d'onde initiale	24
III.1.4 Fonction d'onde finale	24
III.1.5 Opérateur de transition	25
III.1.6 Différentes écritures de l'opérateur d'énergie cinétique	26
III.1.7 Onde distordue dans la voie de sortie	26
III.1.8 Onde distordue dans la voie d'entrée	28
III.2 Eléments de transition au premier ordre	29
III.4 Conclusion et perspectives	30

Chapitre IV	Application au TEA : $He^+ + H$	31
IV.1	Introduction :	31
IV.2	Traitement du TE radiatif et du TE avec effet Auger	32
IV.2.1	Quelques remarques préalables	32
IV.2.2	Elément de matrice de transition	32
IV.2.3	Description de l'état initial	32
IV.2.4	Description de l'état autoionisant	32
IV.2.5	Calcul général	33
IV.2.6	Le TEX	35
IV.2.7	Le TEA	35
IV.2.7.1	Base de configuration	36
IV.2.7.2	Domaine de validité	36
Publication I		37
Chapitre V	Considérations générales	38
V.1	Introduction :	38
V.2	Considérations expérimentales	39
V.2.1	Remarques	39
V.2.2	Plate-forme expérimentale	39
V.2.3	Effets cinématiques	41
V.2.4	Effet d'élargissement	43
V.3	Rappels sur l'hélium : un système à deux électrons actifs	43
V.4	Du spectre brut au spectre sans "continuum d'ionisation directe"	45
V.5	Conclusion et annonce de l'étude théorique du couplage	45
Chapitre VI	Couplage état discret - continuum adjacent	46
VI.1	Introduction :	46
VI.2	Point de vue de <i>Feshbach</i>	47
VI.3	Etude selon l'aspect temporel	51
VI.3.1	Introduction	51
VI.3.2	Position du problème	51
VI.3.3	Développement sur la base	52
VI.3.4	Comportement autour de $t=0$	52
VI.3.5	Autre calcul de la probabilité $P(t)$	53
VI.4	Point de vue de <i>Fano</i>	55
VI.5	Conclusion	58

Chapitre VII	59
Discrétisation par des STO	
VII.1 Introduction :	59
VII.2 Discrétisation sur des orbitales de type <i>Slater</i> (<i>Slater type orbitals</i> ou <i>STO</i>)	60
VII.2.1 Remarques générales	60
VII.2.3 Discrétisation	60
VII.2.4 Choix de base et détermination du facteur de normalisation	62
VII.3 Conclusion	64
Chapitre VIII	65
Le Transfert Ionisation	
VIII.1 Introduction :	65
VIII.2 Transfert-Ionisation definition	66
VIII.2.1 Ionisation directe de la cible par collision binaire (<i>Binary Encounter</i> ou <i>BE</i>)	66
VIII.2.2 Etude théorique du <i>BE</i>	66
VIII.2.3 Transfert et ionisation du projectile	67
VIII.3 Facteur de Fano et paramétrisation de Shore	68
VIII.3.1 Paramétrisation de <i>Fano</i>	68
VIII.3.2 Paramétrisation de <i>Shore</i>	68
VIII.3.2.1 Introduction	68
VIII.3.2.2 Utilisation du paramétrage de <i>Shore</i>	70
VIII.4 Calcul de l'amplitude de transition <i>TE-TI</i>	71
VIII.5 Conclusion	86
Publication II	88
Conclusion générale	89
Références	91
Annexe A	97
Annexe B	98
Annexe C	101
Annexe D	105
Annexe E	108
Annexe F	109
Annexe G	113
Annexe H	115

Introduction générale

L'étude des processus multiélectroniques dans les collisions ion – atome aux énergies intermédiaires et hautes a été et reste un thème très récurrent dans la littérature scientifique. Plusieurs raisons peuvent expliquer cet intérêt croissant. Le développement récent de techniques expérimentales puissantes (*grands accélérateurs, anneaux de stockage, spectrométrie de coïncidence etc...*) laissent présager d'immenses perspectives couvrant de nombreuses activités connexes :

- la physique atomique dans les plasmas par confinement magnétique
- les recherches sur le pouvoir d'arrêt de divers milieux à l'instar des solides
- les études sur l'endommagement biologique par irradiation

De plus, et de manière plus fondamentale, transparaît en filigrane le problème du rôle des corrélations. Ainsi, une connaissance approfondie tant qualitative que quantitative des mécanismes multiélectroniques aussi bien primaires (*ionisation, transfert, excitation*) que secondaires (*déclin radiatif, processus Auger*) devient incontournable.

A ce titre, le processus de Transfert Excitation (*TE*), pour lequel un état doublement excité est produit sur un projectile après la capture d'un électron d'une cible, rentre dans cette logique et semble être un candidat de premier choix pour une clarification des mécanismes de transition à deux électrons corrélés. Les premières études expérimentales de ce processus en spectroscopie *X* et électronique fait apparaître différents pics dans les sections efficaces obtenues. Ces constatations trouvent écho dans la théorie avec la mise en évidence de différents modes (*RTE, NTE* et même *UTE*). Plusieurs modèles ont donné une formulation séparée pour chacun de ces modes (*Brandt 1983*). Le modèle *CDW-4B* qui est utilisé ici entre dans le cadre de théories « plus consistantes » dans le sens d'un traitement unifié permettant une clarification des effets d'interférences entre ces modes. Initialement appliqué à la formation d'un état doublement excité de S^{14+} (*Bachau et al 1992*), il a trouvé un prolongement naturel dans l'étude du *TE Auger* pour la collision symétrique $He^+ + He$ (*Gayet et al 1995*). Dans le cadre de cette application, il a été noté une sous-estimation systématique des sections expérimentales de *Itoh et al (1985)*. Dans un premier temps, nous allons ainsi voir si nous retrouvons les mêmes conclusions dans le cas d'un système réellement à quatre corps $He^+ + H$ contrairement au précédent pour lequel l'influence de l'électron non capturé a été prise en compte au moyen d'une charge effective. Nos résultats seront comparés avec les expériences de *Zouros et al (1988)* et le modèle théorique AO^+ de *Fritsh et Lin (1988)*.

Néanmoins, dans cette étude, nous savons qu'en considérant l'éjection de l'électron *Auger* comme un effet post-collisionnel consécutif à la formation de l'état lié autoionisant, nous n'avons délibérément pas tenu compte de deux mécanismes ayant une contribution indiscernable :

- l'ionisation directe de la cible
- le transfert d'un électron de la cible vers le projectile et l'éjection simultanée d'un électron du projectile

Ces deux mécanismes, déjà évoqués dans les études antérieures (*Gayet et al 1995*), seront regroupés dans ce que nous appellerons Transfert Ionisation (*TI*) bien que celui-ci soit généralement utilisé dans le cas où un électron de la cible est capturé tandis qu'un autre de cette même cible est éjecté. C'est la traduction du problème plus fondamental du couplage entre un état discret et son continuum adjacent (*Fano 1961*). A ce titre, le système $He^+ + He$, même s'il est plus complexe, nous semble être potentiellement le candidat le plus intéressant pour lequel nous pourrions étudier deux influences : celle du continuum et celle de l'électron non capturé.

Dans cette perspective, une question émerge : Comment décrire correctement la fonction de l'état autoionisant de l'hélium en tenant compte du couplage évoqué ci-dessus ?

Nous utiliserons des techniques élaborées de discrétisation du continuum avec une base d'orbitales de *Slater* ou *STO* (*Slater Type Orbitals*) et nous nous poserons le problème du lien entre la normalisation réelle des fonctions du continu sur la fonction « delta » de *Dirac* et celle de leurs correspondantes « discrétisées » sur le symbole delta de *Kronecker* (*Macias et al 1988*).

Nous voyons ainsi plus clairement la trame de notre travail et les buts que nous nous proposons d'atteindre en ayant en tête cette phrase d'*Albert Camus* : « *La vérité première est celle que l'on découvre après toutes les autres* ».

Chapitre I

Introduction aux processus multiélectroniques et aux problèmes des corrélations

I.1 Introduction :

Dans le domaine des hautes énergies d'impact, c'est à dire lorsque la vitesse de collision est supérieure à celle des électrons actifs, l'étude des processus multiélectroniques est nécessaire pour la compréhension d'un grand nombre d'autres mécanismes fondamentaux. Pour fixer les idées, dans le cas de collisions proton - hydrogène, ce domaine commence au-delà 25 keV.

Ainsi, des recherches récentes sur des collisions ions - atomes visent tout particulièrement à cerner les effets des corrélations multiélectroniques pour des processus mettant en jeu deux ou plusieurs électrons actifs (*Belkic and Mancev 1992,1993, Belkic et al 1994, Martín and Salin 1996*). Contrairement au cas simple monoélectronique, le statut théorique des processus multiélectroniques semblent encore voilé de mystères même si en général, ces théories sont soutenues par un large pan d'études expérimentales (*double excitation, transfert de charge multiple, simple et double ionisation, etc.. liste bien entendu non exhaustive*). Pour l'échelle d'énergie de collision considérée, il est justifié, mais pas toujours suffisant, d'utiliser des théories perturbatives, du fait de la nécessité de bien refléter les corrélations. A ce titre, les théories IEM (*Independent Electron Method*) ne parviennent pas toujours à être pertinentes en particulier dans les cas où l'interaction biélectronique est un potentiel de perturbation important comme pour le processus de transfert excitation, objet de notre étude. Ceci a été particulièrement souligné par *Gayet et al (1994)* même si, à l'heure actuelle, nul ne peut conclure définitivement à la non-validité générale des approximations à électrons indépendants.

Dans ce paragraphe, nous allons, de manière non exhaustive, tâcher de présenter différents processus importants en physique atomique sans trop entrer dans les détails théoriques mais en essayant de mettre en valeur autant que possible le rôle important de ce que nous regroupons sous le terme générique de *corrélation*.

I.2 Exemples et perspectives :

I.2.1 Processus d'ionisation simple et multiple :

⇒ cas de projectiles lourds

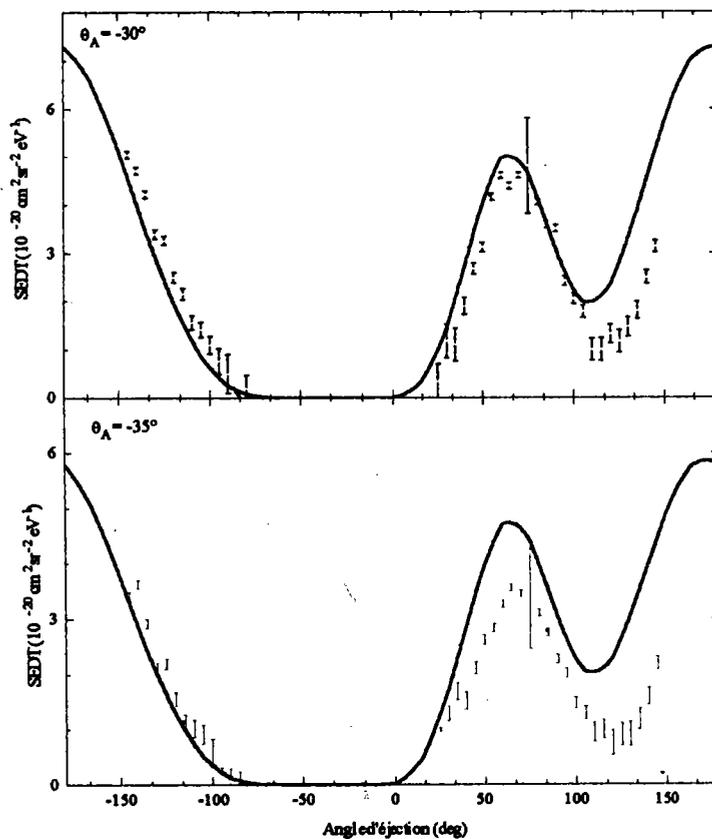
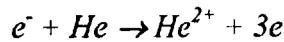
Un des processus multiélectroniques les plus délicats et complexes à étudier tant expérimentalement que théoriquement est lié aux ionisations multiples. Le cas de la simple ionisation est en effet actuellement assez bien compris surtout dans le domaine des énergies intermédiaires et hautes. En particulier, pour la collision $H^+ + H \rightarrow H^+ + H^+ + e^-$, le modèle *CDW* (*Coulomb Distorted Wave*) et même celui de *Born* au premier ordre donnent une bonne description des sections expérimentales (*Gilbody and Ireland 1963*). L'accord est également excellent avec les premières études théoriques débutées dans les années 50 avec *Bates and Griffing (1953)* qui ont détaillé des calculs de section totale avec le modèle *FBA* (*First Born Approximation*). Il est d'autant meilleur que l'électron éjecté a une vitesse plus petite que celle du proton projectile. Le désaccord devient, par contre, manifeste dans le cas contraire et la nécessité de tenir compte de l'influence longue portée entre ces deux particules a été mise en évidence par *Salin (1969, 1972)*. L'électron final se retrouve dans le continuum, c'est à dire dans le champ coulombien, du projectile et de l'ion ionisé (*état du continu d'une "sorte de pseudo-molécule"*). Les effets sur les distributions angulaires et en énergie de l'électron éjecté sont connus sous le terme de *TCEE* (*Two Center Electron Emission*) (*Fainstein et al 1991*). La connaissance des sections différentielles de ce processus est importante dans nombre d'applications liées tant aux plasmas, en particulier ceux des réacteurs de fusion thermonucléaire, qu'à l'étude de l'endommagement biologique. D'ailleurs, les études théoriques sur des sections différentielles doubles *DCCS* (*Double Differential Cross Section*) des électrons éjectés de cibles d'hélium et d'hydrogène moléculaire lors d'une collision avec un proton, ont commencé dans les années 60 (*Rudge and Jorgensen 1963*). Ces dernières ont été prolongées dans les années 70 avec des cibles plus lourdes. Nous devons signaler les travaux de (*Fainstein and Rivarola 1987*) avec un modèle théorique *SE* (*Symmetric Eikonal Approximation*) qui tient compte correctement des conditions asymptotiques.

⇒ cas de projectiles légers

Les premières mesures de sections différentielles ($e, 2e$) absolue ont été faites par le groupe d'*Ehrhardt et al (1969)* sur les atomes d'hélium. Sur le plan théorique plusieurs méthodes pour les hautes énergies de collision furent développées et basées principalement sur le développement perturbatif de *Born* (*DWBA Distorted Wave Born Approximation, EBS Eikonal Born Series etc.*). Une bonne reproduction quantitative des pics binaire et de recul, qui apparaissent dans les sections différentielles triples *TDCS*, est établie. Cela est par contre loin d'être le cas pour les basses énergies de collision ($< 100 \text{ keV}$), domaine où les effets dynamiques post-collisionnels ont une très grande importance surtout pour des conditions cinématiques symétriques. En fait, les méthodes "traditionnelles" se confrontent à l'incapacité de donner la position des pics en général et de faire apparaître le second pic arrière en particulier (*dans les grands angles de diffusion*). Les principales difficultés rencontrées résident dans une bonne description des états initiaux et finaux sans oublier la complexité numérique. Aussi, il apparaît nécessaire de bien décrire les effets dynamiques post-collisionnels dans la voie de sortie.

Les processus de double ionisation par impact électronique sont eux aussi très difficiles à appréhender. En effet, se pose dans la voie de sortie le problème de trois électrons dans le continuum où les corrélations peuvent être très importantes. Les premières études théoriques ont été élaborées par *Geltman (1956)*. De nombreuses expériences de coïncidence ont été menées par le groupe de *Lahman-Bennani (1991)*. Les principaux modèles théoriques établis ne tiennent pas compte soit des interactions avec l'ion résiduel, soit de la corrélation entre les trois électrons. L'approche *3C (3 interactions coulombiennes)* (*Najjari thèse 1997*) se veut tenir compte d'une partie des effets de corrélations énoncés (*avec la méthode de Pluinage*) (*cf. Figure I.2.1.1*).

Un bon accord est trouvé dans le cas des conditions cinématiques indiquées dans la figure.



Röder et al (1996)

— *3C avec capture Najjari thèse (1997)*

□ **FIGURE I.2.1.1**

Il nous faut également signaler les études faites sur la double photoionisation (*DPI ou $(\gamma, 2e^-)$*). Ce domaine est un thème récurrent dans la littérature. Nous signalerons à ce titre l'étude de la *DPI de Pont et al (1996)* sur des atomes d'hélium dans leur état fondamental.

Des recherches ont aussi été menées dans le cadre de collisions électron - molécule. Ainsi, on a montré l'importance des effets moléculaires dans la simple comme dans la double ionisation dissociative (*Joulakian et al 1996*). La description de l'électron dans un double

champ coulombien rend le problème particulièrement délicat, le double continuum étant infiniment dégénéré.

En conclusion, nous pourrions dire que beaucoup reste à faire dans l'étude de ces processus même si force est de signaler l'importance des résultats déjà établis. Ces processus sont fondamentaux pour comprendre des phénomènes plus compliqués qui ont souvent une retombée pratique comme l'étude de l'endommagement en biologie (*Hervé du Penhoat, Thèse 1997*). Nous pouvons dire aussi que les expériences d'ionisation sont souvent difficiles à interpréter. Par exemple, dans le domaine des énergies intermédiaires, les travaux (*Kravis et al 1996*) mettant en exergue des comportements fort différents dans la distribution des moments des électrons observés lors de collisions, montrent que le problème des mécanismes d'ionisation est loin d'être complètement élucidé.

I.2.2 Processus de capture électronique simple et double

⇒ Projectile ionique :

Concernant la simple capture de nombreuses études théoriques ont été élaborées ces dernières années avec le modèle *CDW* (*Gayet 1972*) et *Belki et al (1979)*. Si nous considérons le transfert de charge dans la collision $H^+ + H(1s) \rightarrow H(1s) + H^+$, pour des énergies de collision importantes, le processus de simple capture est un mécanisme presque académique pour différentes théories. L'utilisation du développement de *Born* entraîne que l'amplitude ne pourra être correctement calculée que dans le cadre de la prise en compte du second ordre de perturbation (*BII*). Ainsi, il est apparu que le modèle *CDW* au premier ordre est un modèle plus adéquat pour la description de la section totale d'échange de charge dans le sens où il inclue une partie du second ordre de *Born*. Il est d'ailleurs prouvé que les sections efficaces *CDW* ont le même comportement asymptotique en V^{-1} (V est la vitesse de collision) que *BII*, et de plus le pic de *Thomas (1927)* (qui représente classiquement la simple capture comme une double diffusion élastique) apparaît de la même façon dans les deux cas.

Le problème de la double capture est bien plus délicat. Deux modèles s'affrontent, les modèles à électrons indépendants (*CDW-IEA, CTMC, CDWEIS-IEA*) et les modèles à quatre corps (*CDW-4B, CDW-IES-4B, CB-4B*). Derrière cela se pose la question fondamentale de savoir si les théories à électrons indépendants sont à même de décrire correctement les caractéristiques de processus multiélectroniques. Pour simplifier à l'extrême, nous pouvons dire que dans les premiers, la double capture est considérée comme le résultat de deux simples captures indépendantes temporellement alors que dans les seconds cas les captures ont lieu simultanément introduisant le rôle important de la corrélation entre les électrons. Pour argumenter, nous prendrons l'exemple de (*Gayet et al 1996*).

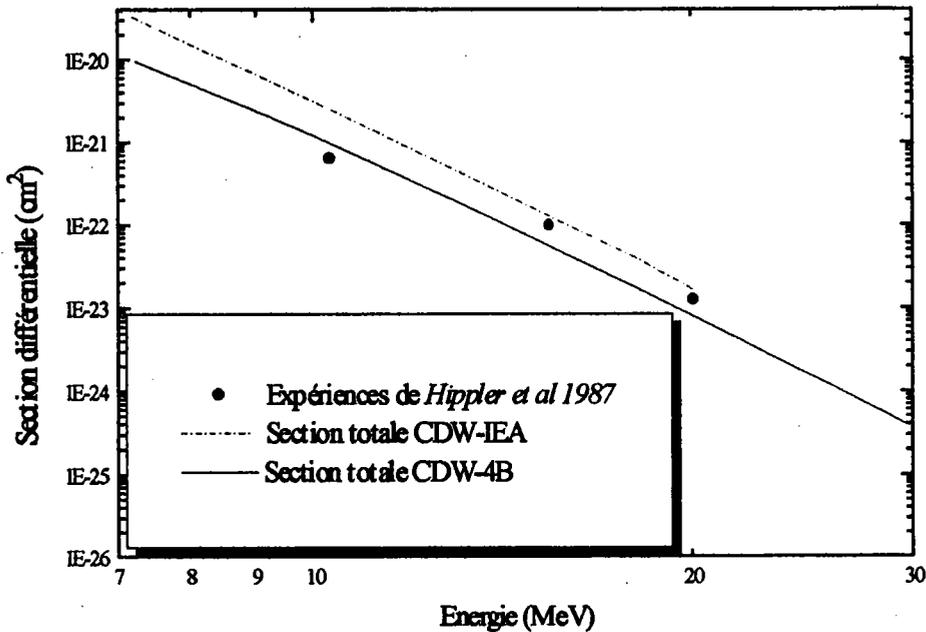
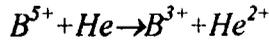


FIGURE 1.2.2.1

Le calcul *CDW-4B* (Gayet et al 1996) engendre des sections efficaces qui ne surestiment pas les sections expérimentales. Ce n'est pas le cas du modèle à électrons indépendants *CDW-IEA* (Gayet et al 1994). Mais la pertinence d'éventuellement considérer un deuxième ordre perturbatif a été soulignée par Jacqui (Thèse 1996). Cela montre la difficulté de bien décrire ce mécanisme et de donner des conclusions définitives quant à la validité des modèles à électrons indépendants. Seules des expériences à plus hautes énergies pourront donner des précisions supplémentaires, en particulier sur le comportement des sections totales aux grandes vitesses d'impact.

Mais les expériences sur les captures multiples à forte énergie restent plutôt rares, quelques-unes dans les années 70 au Kansas et dans les années 80 au Brésil et en Suède avec comme projectile He^{2+} , Li^{3+} et B^{5+} sur He . La comparaison entre les modèles *CTMC*, les équations couplées *AO+* (Atomic Orbital) et des théories comme *CDW-4B* et *CDW-IEM* ne permet toujours pas de mettre en relief les conditions de validité des théories à électrons indépendants.

➔ Formation de positronium

Pour ce processus, il nous faut signaler les travaux entrepris ces dernières années sur la formation du positronium par collision de positrons sur des cibles atomiques et moléculaires. L'intérêt de telles études s'est accru avec le développement d'intenses faisceaux de positrons dans un large domaine d'énergie. Même si au premier abord, nous voyons beaucoup de similitudes avec la simple capture par des projectiles plus lourds, une différence essentielle apporte une complication théorique. En effet, si dans le premier cas une étude semi-classique est possible (le projectile est peu dévié), avec des positrons la très grande sensibilité à

l'interaction avec la cible devient primordiale du fait de sa faible masse. Plusieurs modèles, *CBA (Coulomb Born Approximation)* Fojon et al (1995), (*CDW-I'S*), permettent de tenir compte d'une partie des corrélations.

De plus, en prolongement des travaux pionniers de Tuan and Gerjouy (1960) sur le simple transfert de charge par des projectiles lourds sur des cibles moléculaires se sont poursuivis avec des positrons en mettant en relief des effets moléculaires importants (Fojon et al 1997).

I.2.3 Processus d'excitation multiple

C'est certainement un des champs d'investigations les plus porteurs et prometteurs pour comprendre correctement les phénomènes de corrélations. Etudier la multiple excitation c'est se poser la question de comment traiter l'interaction électron - électron dans des problèmes dynamiques. Ce que nous pouvons dire en général toutefois, c'est que contrairement aux processus évoqués plus hauts, peu d'études ont été consacrées à ce sujet et que beaucoup reste à faire surtout dans le domaine des vitesses basses et intermédiaires. Il est utile de faire également une étude du comportement des probabilités de transition en fonction de la charge du projectile. Une notion de saturation à partir du principe de Schwinger a été introduite par Brendlé et al (1985) confirmée par l'expérience de Chabot et al (1994) mais dont les résultats d'équations couplées (Martin and Salin 1995) montrent l'inadéquation pour des charges très élevées du projectile.

Parallèlement à cela, de nombreux travaux portant sur l'étude des états triplement excités ($2l, 2l', 2l''$) du lithium témoignent de l'intérêt croissant pour ce type de processus. Ces états sont souvent couplés à un grand nombre de voie de désexcitation, ce qui en fait un test pour la théorie en particulier pour ce qui relève des corrélations au sens large du terme. Ce type d'état est produit en grande quantité lors de collisions entre ions multi-chargés (IMC^+) et surface où un grand nombre d'électrons est capturé dans des états très excités (formation d'atomes creux).

Les études expérimentales en coïncidence (*état de charge de la cible - et produits de la collision*) des processus d'autoionisation et de transfert vers des états de Rydberg devraient être un appui important pour les études théoriques qui se font de plus en plus comme celles entrepris sur les états triplement excités avec des techniques de discrétisation dans des bases de *B-Splines* (Bachau 1996).

I.3 Conclusion

Nous voyons à travers les quelques exemples cités, l'importance fondamentale des processus multiélectroniques corrélés. Malgré des progrès importants comme des méthodes de calculs numériques puissantes (*B-splines, STO*), des zones d'ombre subsistent. Par exemple, le problème des corrélations est parfois si compliqué qu'il est négligé menant à des modèles *IEM* pas toujours très pertinents même si dans des collisions de grande énergie les corrélations dynamiques peuvent sembler petites, idée reprise par le modèle *I'CA (Frozen Correlation Approximation)*. Et au-delà même de ces aspects de recherche fondamentale, des efforts ont été faits ces dernières années avec l'émergence de techniques expérimentales pointues. Ainsi, la connaissance des multiples processus évoqués permettra de mieux cerner des collisions complexes qui les mettent tous en compétition comme celles qui ont lieu dans les plasmas de fusion, dans un but pratique de diagnostic et de maîtrise des échanges internes.

Donc, nous voyons que beaucoup de choses restent à faire mais les perspectives des recherches actuelles comme celles offertes dans l'étude de l'ionisation et de la capture sur des agrégats, donnent un grand espoir pour une compréhension de plus en plus approfondie de tous ces mécanismes.

Chapitre II

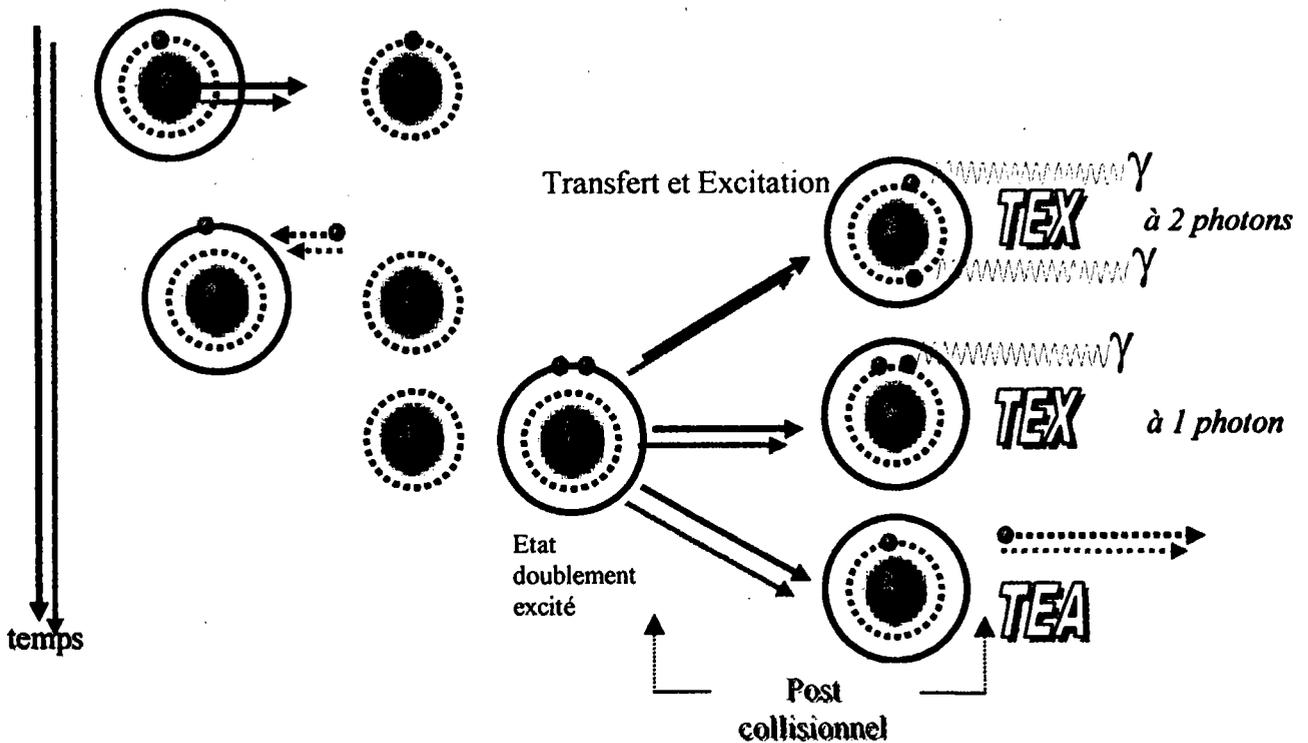
Les différents modes de Transfert Excitation

II.1 Introduction :

Un très grand intérêt a été porté ces dernières années sur l'étude du processus de transfert excitation (*Brandt 1983, Schulz et al 1987, Han et Ramadan 1989*). Ce mécanisme met en jeu au moins quatre corps : deux noyaux et deux électrons actifs. Son caractère fondamental est à souligner car il fait interférer plusieurs des processus déjà évoqués :

- **L'excitation** : l'électron du projectile est promu vers une orbitale plus élevée.
- **La capture** : le projectile capture un électron de la cible dans une orbitale élevée formant ainsi un système doublement excité.
- **La désexcitation** : vue comme un effet post collisionnel à partir de l'état doublement excité. Le déclin peut être de type radiatif *TEX (Transfert Excitation X)*, autrement dit le projectile retrouve son état fondamental par émission de photons. Il peut être également de type *Auger TEA (Transfert Excitation Auger)*, le retour au fondamental se faisant par éjection d'un électron.

Ce processus peut être schématisé dans la figure suivante (Figure I.1.1) :



□ Figure II.1.1

☞ Il existe un mécanisme qui à première vue s'apparente à un transfert et excitation : dans ce dernier un processus de capture advient simultanément avec un processus d'excitation ou d'ionisation de la cible (Belkić et al 1997). Il est à noter que dans notre étude le dernier mécanisme a lieu sur le projectile et non la cible, ce qui est une originalité en soi, et donc il faut être prudent malgré une certaine similitude d'appellation.

II.2 Les différents modes :

II.2.1 Introduction

Suivant l'auteur, le Transfert Excitation (TE) est aussi nommé capture et excitation électronique simultanée comme par Tanis et al (1981) qui l'a étudié en spectroscopie X. Il en donne parfaitement la définition en notant qu'un ion de charge q capture un électron pendant qu'un électron du projectile passe dans état excité. Brandt (1983) a le premier mis théoriquement en relief deux modes principaux de TE :

✓ dans le cas où l'excitation et la capture seraient dues principalement à l'interaction biélectronique, cela s'apparente aisément à un processus Auger inverse dans le cas raisonnable où nous considérons l'électron capturé comme initialement quasi-libre. Ce mode est connu sous le nom de RTE (Resonant Transfer Excitation).

- ✓ si au contraire, le processus d'excitation est gouverné par l'interaction avec le noyau cible pendant que celui de la capture est dû au noyau du projectile. Ce dernier est connu sous le terme de *NTE (Non resonant Transfert Excitation)*.
- ✓ Un autre mécanisme concurrent peut être toutefois souligné lorsque la cible contient plus d'un électron (par exemple He , $O^{5+}(1s^2 2s)^2 S$) en considérant l'excitation du projectile comme résultante de l'interaction avec l'électron non capturé. Il n'est gouverné ni par l'interaction entre les deux électrons actifs ni par l'interaction avec le noyau de la cible s'apparentant ainsi à une sorte de processus *NTE*.

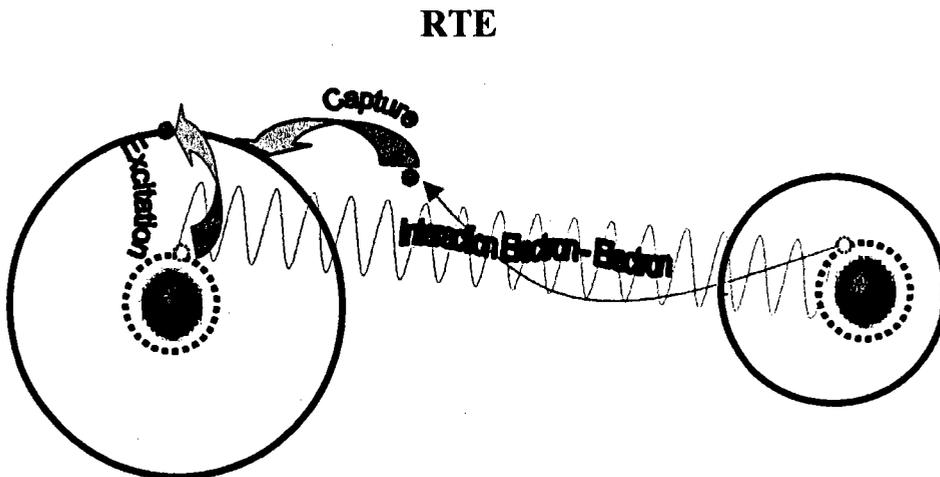
Aussi, notre but, dans ce qui va suivre, est d'analyser chacun de ces mécanismes.

II.2.2 Le mode résonnant : RTE

Comme l'excitation de l'électron du projectile est due à l'interaction avec l'électron actif de la cible, ce processus requiert une énergie particulière pour être efficace. Ce constat vient de l'apparement de ce mécanisme à la *Recombinaison Diélectronique (DR)*. Autrement dit, l'analogie avec une sorte d'effet *Auger* inverse peut être faite. C'est en ce sens qu'il est qualifié de résonnant.

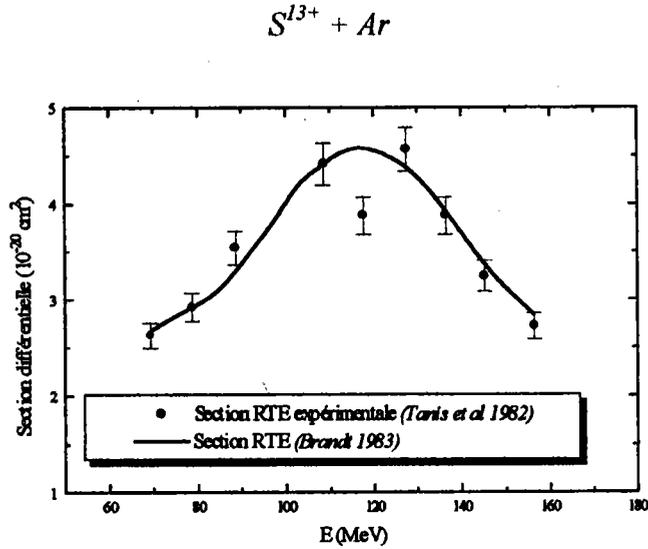
☞ *Comme l'échange énergétique a lieu seulement entre l'électron capturé et l'électron du projectile, la signature du mode RTE doit être un pic dans les sections TE au voisinage d'une énergie précise de collision.*

Le schéma simplifié suivant (*Figure II.2.2.1*) permet de mieux se représenter ce mode :



□ **Figure II.2.2.1.1**

Les premiers travaux expérimentaux mettant en évidence un comportement piqué des sections efficaces *TEX* (*Tanis et al 1982*) (*Cf. figure II.2.2.2*) ont été entrepris pour une collision $S^{13+} + Ar$. Il a été ainsi noté l'existence de ce profil résonnant, signature de la *RTE*, constat fait également dans le cas de cible moléculaire dans l'étude du *RTEX* (*Shultz et al 1987*). C'est un processus très important lorsque nous savons qu'il est un des principaux mécanismes de perte d'énergie dans les plasmas aux hautes températures.

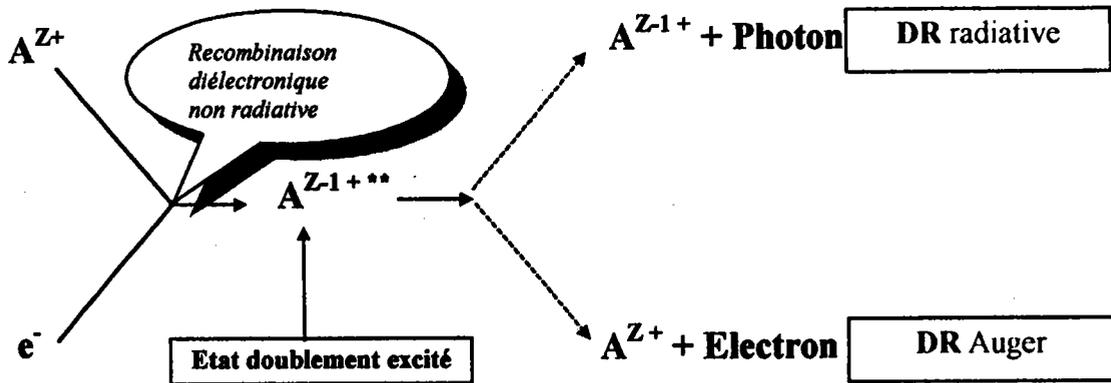


□ Figure II.2.2.2

☞ Brandt (*Phys.Rev1* 1983) a été un des premiers à donner une expression théorique du RTE (A et X). Il s'est basé sur le processus de la recombinaison électronique DR. Mais dans la DR, l'électron capturé est initialement libre. Pour le RTE, il faut tenir compte de son aspect lié à la cible et nous verrons dans quelles conditions nous pouvons justifier une telle analogie. Ce mode a été également étudiée par Hahn et Ramadan (1989) dans le cas de collisions $S^{13+} + He$.

⇒ La recombinaison diélectronique

Ce processus peut être représenté par la figure II.2.2.3 représentant un ion multichargé capturant un électron pour se retrouver dans un état métastable qui se relaxe par émission photonique ou électronique. L'électron doit avoir juste l'énergie qui permet de créer l'état métastable (doublement excité) sans échange avec le milieu extérieur. C'est en ce sens qu'il est résonnant.



□ Figure II.2.2.3

La section efficace de formation de l'état doublement excité peut s'écrire dans l'approximation des résonances isolées ou séparées (*les résonances se trouvent aux énergies des différents états liés formés après capture, isolées signifie que celles-ci sont assez éloignées les unes des autres et leurs largeurs assez petites pour qu'il n'y ait pas de recouvrement important entre elles*). La section efficace de capture et formation d'un état doublement excité (*RC Radiationless Capture*) s'écrit :

$$\sigma_{RC} \cong \frac{\Xi}{p^2} \alpha^2 \quad \text{II.2.2.3.1}$$

$$\alpha = \frac{1}{\pi V_{E_s} \sqrt{\varepsilon^2 + 1}} ; \quad V_{E_s} = \sqrt{\frac{\Gamma_s}{2\pi}} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 2 \frac{E - E_s}{\Gamma} \quad \text{II.2.2.3.2}$$

avec Ξ la probabilité de capture - excitation (*Mc Lauthing and Hahn 1982*), p et E le moment et l'énergie de l'électron incident, E_s et Γ_s l'énergie et la largeur de l'état doublement excité formé.

Si nous appelons ω le taux de fluorescence, c'est à dire le taux des atomes biexcités qui retrouvent leur état fondamental par émission photonique, nous avons :

$$\sigma_{DRX} = \omega \sigma_{RC} \quad \text{II.2.2.3.3}$$

$$\sigma_{DRA} = (1 - \omega) \sigma_{RC} = \xi \sigma_{RC}$$

où ξ est le rapport d'émission Auger.

⇒ L'approximation impulsionnelle :

Cette approximation suppose que la vitesse de collision est beaucoup plus grande que les vitesses moyennes des électrons de la cible. L'électron capturé sera représenté par sa distribution de vitesse ou de moment. L'électron occupe en effet un domaine continu de moment (\vec{p}) avec une pondération probabiliste caractérisée par le module carré de sa fonction d'onde. Autrement dit, la distribution sera introduite par le profil *Compton* de l'électron $C(\vec{p})$.

$$C(p_z) = \iint dp_x dp_y |\langle \vec{p} | \varphi_i \rangle|^2 \quad \text{II.2.2.3.4}$$

Dans le repère du projectile,

$$\vec{p} = \vec{v} + \vec{p}_i \quad \text{II.2.2.3.5}$$

\vec{v} est la vitesse de collision, \vec{p}_i le moments respectifs de l'électron par rapport à la cible et $\|\vec{v}\| \gg \|\vec{p}_i\|$ (*approximation impulsionnelle*).

On montre que la section efficace du mode *RTE* s'écrit :

$$\sigma_{RTE} \cong \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{iz} C(p_{iz}) \sigma_{DR}(\vec{p}) \quad \text{II.2.2.3.6}$$

où p_{iz} est la composante de \vec{p}_i le long de \vec{v} . La section de recombinaison biélectronique est très piquée sur l'énergie de résonance E_s correspondant au moment $p^2 = 2E_s$. Appelons $p'_{iz} = p_{iz}$ pour $p^2 = 2E_s$. L'expression II.2.2.3.6 devient, en appelant $\Delta\varepsilon$ un domaine d'énergie autour de ε_s (avec $\varepsilon_s > 2\Gamma_s$), v la vitesse de collision et $\varepsilon = \frac{v^2}{2} + vp_z$.

$$\sigma_{RTE} \cong \frac{1}{v} C(p'_{iz}) \int_{\varepsilon_s - \frac{\Delta\varepsilon}{2}}^{\varepsilon_s + \frac{\Delta\varepsilon}{2}} d\varepsilon \sigma_{DR}(\varepsilon)$$

II.2.2.3.7

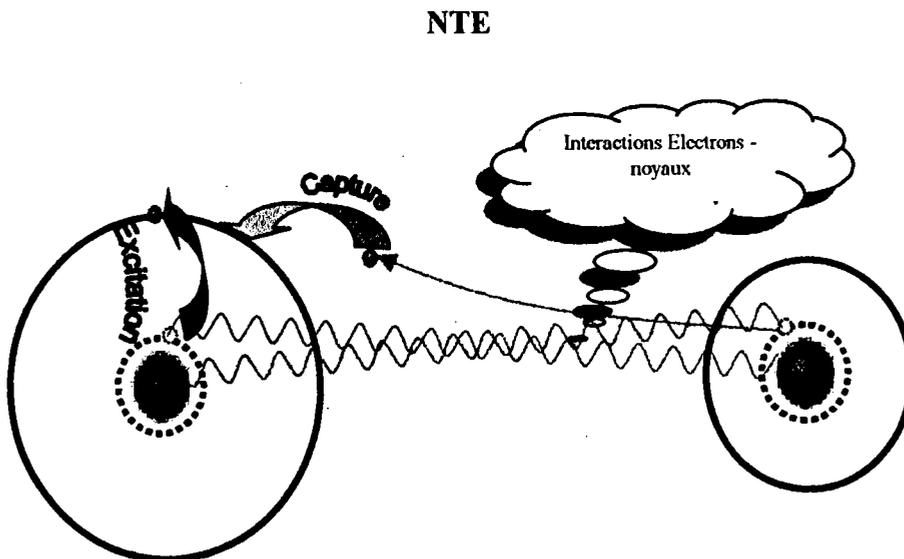
Ceci implique que sur ΔE , $C(p'_{iz})$ varie très peu et est de l'ordre de $C(p'_{iz})$.

➤ Conclusion sur la RTE

Comme pour les projectiles très chargés et les cibles légères ($\Gamma_s \gg$ largeur du profil Compton), Brandt a interprété la section RTE comme proportionnelle au produit de la section de recombinaison diélectronique moyennée sur l'énergie par le profil Compton. Donc, faire varier l'énergie de collision, c'est donner une image de la distribution électronique de la cible. Son modèle donne un bon accord avec les données expérimentales. Ceci est particulièrement le cas pour les collisions dissymétriques $Z_p \gg Z_T$. Concernant les systèmes quasi-symétriques, l'inégalité écrite ci-dessus n'est plus vraie. Dans ce cas, on s'attend à voir l'interférence NTE - RTE jouer un rôle primordial.

II.2.3 Le mode non Résonnant : NTE

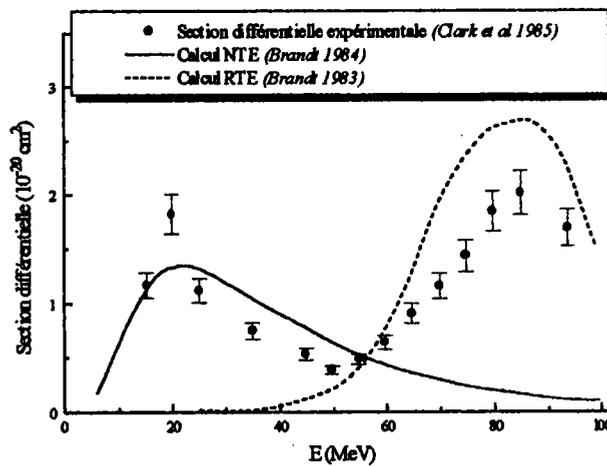
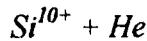
La question qui se pose ici est la possibilité de produire un état doublement excité par un mécanisme à deux étapes non corrélées. Ce dernier résulte de l'interaction entre l'électron du projectile et le noyau cible produisant l'excitation et de l'interaction entre l'électron de la cible et le noyau projectile responsable de la capture. Ce processus ne requiert pas d'énergie précise de collision. C'est donc un mécanisme non résonnant d'où le terme de NTE (Non resonant Transfer Excitation). Ce mode est schématisé ci dessous :



□ Figure II.2.3.1.1

➔ Les premières expériences sur le NTE :

Les premières expériences qui ont mis en évidence ce mode furent réalisées dans les années 1980. En particulier, *Tanis et al (1985)* ont montré, dans le cas de collisions fortement asymétriques, la présence d'un maximum de la section efficace de *TEX* présent dans un domaine d'énergie plus bas que celui du *RTE*, constat également fait par *Pepmiller et al (1985)* à travers l'étude de la désexcitation radiative dans les collisions F^{8+} sur *He*. Dans la continuité de ces travaux figurent les expériences en coïncidences pour une collision $Si^{10+} + He$ de *Clark et al (1985)* entre les photons X de la désexcitation $K\alpha$ du projectile et l'ion Si^{+9} . Leurs données expérimentales montrent outre le pic bien connu du *RTE*, un premier pic attribué au *NTE* comme nous le voyons ci-dessous (Cf. figure II.2.3.2) :



□ Figure II.2.3.2

➤ Modèles à électrons indépendants pour le NTE

Les premiers modèles décrivant le mode non Résonnant utilisèrent une approximation à électrons indépendants *IEA* (Brandt 1983). D'ailleurs, dans ce mécanisme multicorps, l'approximation impulsionnelle permet la séparation en plusieurs processus incluant uniquement des interactions à deux corps. Ce mode *NTE* est le fruit d'un processus de capture et d'un autre d'excitation non corrélés dans le temps.

La section efficace pour ce mode, dans le modèle *IEA*, s'écrit :

$$\sigma_{NTE} = 2\pi \int_0^{\infty} \rho \, d\rho \, P_E(\rho) \, P_C(\rho) \tag{II.2.3.3.1}$$

où ρ est le paramètre d'impact, $P_E(\rho)$ et $P_C(\rho)$ représentent respectivement la probabilité d'excitation du projectile incident et la probabilité de transfert de l'électron de la cible vers le projectile. En reprenant les notations déjà définies dans le début du chapitre, nous avons :

$$\sigma_{NTEA} = \sigma_{NTE} \xi \quad \text{dans le cas de désexcitation de type Auger} \tag{II.2.3.3.2.a}$$

$$\sigma_{NTEX} = \sigma_{NTE} \omega \quad \text{dans le cas de désexcitation de type radiatif} \tag{II.2.3.3.2.b}$$

Dans ce dernier cas, (Cf. II.2.3.3.2.b) une formulation plus fine a été donnée par Hahn (1989) pour une désexcitation radiative à partir d'un état doublement excité d associée au taux $\omega(d)$ soit :

$$\sigma_{NTE}(d) = \frac{1}{2\pi v^2} \int_{q_{min}}^{q_{max}} q dq \int C(p_{iz}) P_E(\bar{q} - \bar{p}) P_C(\bar{p}) d\bar{p} \omega(d) \quad \text{II.2.3.3.3}$$

avec \bar{q} le moment de transfert, \bar{p} le moment de l'électron capturé. La prise en compte de l'état initialement lié de l'électron capturé se fait à travers le profil Compton $C(p_{iz})$.

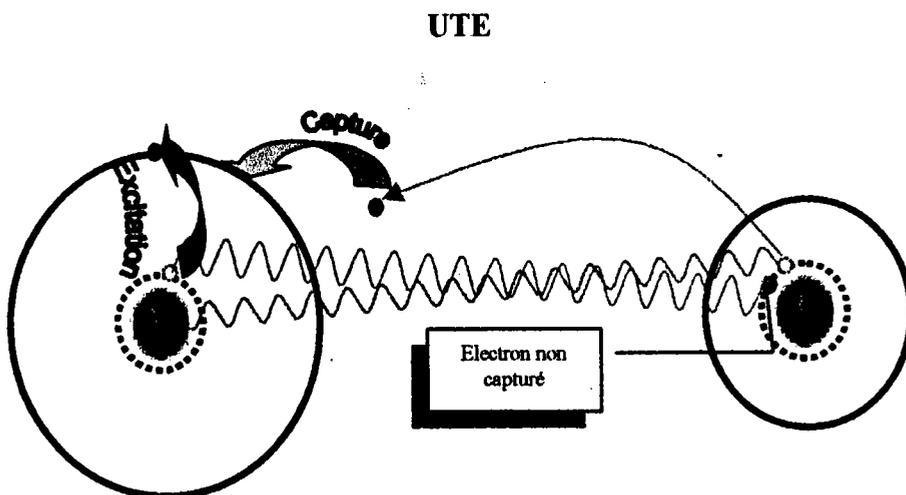
Mais globalement, q_{max} est très grand. De plus, les formule (II.2.3.3.3) et (II.2.2.3.7) montrent que les pics RTE et NTE sont bien séparés tant que le profil Compton n'est pas trop large.

De manière générale, cette description donne un pic NTE dans un domaine d'énergie relativement basse. Cela s'explique un comportement différent des sections efficaces de capture et excitation en fonction de l'énergie de collision. Qualitativement le pic peut être vu comme la conséquence d'une probabilité d'excitation croissante simultanément à une probabilité décroissante de capture.

Le modèle de Hahn et Ramadan (1989) donne une assez bonne description pour des collisions fortement asymétriques mais cela doit être tempéré dans le sens où des approximations importantes ont été faites pour la détermination de la probabilité d'excitation.

II.2.4 Le mode non corrélé : UTE

Le processus UTE (Uncorrelated Transfer Excitation)(Hahn 1989)(Cf. figure II.2.4.2.1) n'existe que si la cible possède au moins deux électrons. En effet, il se traduit par la capture d'un électron de la cible simultanément avec l'excitation d'un électron du projectile obtenu par interaction avec l'électron non capturé de la cible qui reste lié à celle ci. Ce processus est également noté 2eTE (Two electron Transfer Excitation) (Benhenni Thèse 1990, Mc Laughlin et Y. Hahn 1982), signalant ainsi, qu'il n'est pas gouverné par l'interaction entre les deux électrons «actifs».



□ Figure II.2.4.2.1

Des études expérimentales sur le transfert excitation pour des collisions $F^{6+} + He$ (Schultz et al 1988) ou $S^{13+} + He$ font apparaître deux pics. Le premier est celui du RTE et le second

traduit le processus *UTE*. Ces expériences furent faites dans le cadre des coïncidences état de charge des projectiles - photons *X*. Cependant, des caractéristiques similaires ont été observées en spectroscopie *Auger*.

Comme l'excitation et la capture sont non corrélées, nous retrouvons une des propriétés propres au *NTE*. De la même manière, la section efficace peut se mettre, dans le cadre de l'approximation *IEA*, sous la forme :

$$\sigma_{UTE} = 2\pi \int P_{e-e}(\rho) P_C(\rho) \rho d\rho \quad \text{II.2.4.3.1}$$

P_C et P_{e-e} sont respectivement les probabilités de capture et d'excitation électron du projectile - électron passif de la cible. Une formulation plus fine a été présentée par *Hahn (1989)*.

➤ Conclusion sur le UTE

La probabilité de capture variant peu dans le domaine de paramètre d'impact où l'excitation est la plus importante, c'est à dire pour les petites valeurs de ρ , nous pouvons noter que :

$$\sigma_{UTE} \approx P_C(0) \sigma_{2eE} \quad \text{II.2.4.4.1}$$

où σ_{2eE} est la section efficace d'excitation correspondant à P_{e-e} . Le processus *UTE* est très faible et intervient dans un domaine d'énergie supérieur à celui du *RTE* même si théoriquement son influence peut se faire ressentir pour des énergies proches de la résonance.

II.3 Etude des interférences entre les différents modes

II.3.1 Notions d'interférences

"It should be mentioned that interference between *RTE* and *NTE* is expected", telle fut la conclusion de *Brandt (1983)* qui mettait en relief la possibilité d'interférences entre les différents modes. Or, les modèles proposées (avec une formulation propre à chaque mode) ne permettent pas d'étudier cette possibilité. Ces modes contribuent tous au même processus général de transfert excitation car donnant naissance au même état final à savoir un état doublement excité. Donc, il est légitime de s'interroger sur les d'effets d'interférences.

Il semble donc nécessaire que les amplitudes associées à chaque mode s'additionnent de manière cohérente d'où l'importance des phases relatives.

Appelons T l'amplitude de transition globale, nous pouvons écrire que :

$$T = T_{NTE} + T_{RTE} + T_{UTE} \quad \text{II.3.1.1}$$

Le module carré s'écrit alors :

$$T^2 = T_{NTE}^2 + T_{RTE}^2 + T_{UTE}^2 + 2\text{Re}(T_{NTE} T_{RTE}^* + T_{UTE} T_{RTE}^* + T_{NTE} T_{UTE}^*) \quad \text{II.3.1.2}$$

Les trois premiers termes de la somme représentent les contributions séparées de chacun des modes. Les autres termes caractérisent les interférences mutuelles qui peuvent aussi bien être constructives que destructives suivant les relations de phase. Les interférences ne pourront être étudiées que dans le cadre de théories globales du transfert excitation présentant une vision unifiée des différents modes.

II.3.2 L'approche « Atomic Orbital Expansion » AO+

Cette approche nous la devons en grande partie aux travaux de *Fritsch et Lin (1986,1988)*

Ces modèles sont surtout valables dans le domaine intermédiaire. L'approche AO avec un choix particulier de base (introduction d'états virtuels) est connue sous le terme de modèle théorique AO+. En appelant H l'hamiltonien du système biélectronique, la fonction d'onde du système est représentée sous la forme du développement suivant :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_n C_n(t) \varphi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_n(t) \quad \text{II.3.2.1}$$

avec

$$\chi_n(t) = \exp\left(-i\left(E_n t + \int_0^t E_{Cn}(t') dt'\right)\right) \quad \text{II.3.2.2}$$

Les fonctions d'ondes φ_n représentent des orbitales à deux centres d'énergie E_n . E_{Cn} est l'énergie cinétique classique du mouvement d'un électron. L'hamiltonien totale (avec H_1 et H_2 les hamiltoniens relatifs à chaque centre) est :

$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{II.3.2.3}$$

Nous obtenons le système d'équations couplées suivant :

$$i \sum_k \langle \varphi_n \chi_n | \varphi_k \chi_k \rangle \dot{C}_k = \sum_k \langle \varphi_n \chi_n | H - i\partial_t | \varphi_k \chi_k \rangle \quad \text{II.3.2.4}$$

Des résultats corrects sont obtenus dans le domaine des énergies intermédiaires surtout pour des systèmes fortement asymétriques ($O^{6+} + He$). Mais concernant des collisions du type $He^+ + H$ (*Gayet et al 1996*) l'accord avec les données expérimentales pourrait s'avérer moins évident. Toutefois, ce modèle a le mérite de reproduire des effets d'interférences entre les modes sans toutefois pouvoir donner accès facilement aux contributions individuelles.

II.3.3 Traitements perturbatifs

Nous citerons les travaux de *Hahn (1989)* et de *Feagin (1984)*. Ce sont des théories pour des collisions à haute énergie d'impact.

⇒ Formalisme temporel de Feagin

L'approximation impulsionnelle permet la séparation d'un problème à n corps interagissant en facteurs ne décrivant que des interactions deux corps, tout en donnant un rôle symétrique au projectile et à la cible. Nous avons :

$$H = \sum_{i=1}^2 (K_i + V_{iT} + V_{iP}) + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{II.3.3.1}$$

Les potentiels V_{iT} ou V_{iP} représentent les interactions respectives de l'électron i avec la cible et le projectile. L'élément de matrice de transition à un instant donné, dans le formalisme du paramètre d'impact, s'écrit dans ce modèle :

$$T(t) = T_{RTE}(t) + T_{NTE}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \langle \psi_{12}(t') | V_{iT}(t') + V_{2T}(t') + \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{12}^+(t') \rangle \right\} \quad \text{II.3.3.2}$$

où la fonction d'onde finale $\psi_{12}(t')$ est décrite par un produit d'orbitales monoélectroniques, $\Phi_{12}^+(t')$ est la fonction exacte de diffusion qui correspond à la fonction propre de l'hamiltonien H avec la condition asymptotique : $\lim_{t' \rightarrow -\infty} \Phi_{12}^+(t') = \Phi_{i,12}$ (fonction d'onde initiale du système).

Ce modèle nous permet de séparer les contributions de chaque modes et d'établir leurs interférences par l'intermédiaire du temps.

En effet, l'amplitude dite non corrélée peut s'écrire :

$$T_{NTE}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \langle \psi_{12}(t') | V_{1T}(t') + V_{2T}(t') | \Phi_{12}^+(t') \rangle \right\} \quad II.3.3.3$$

et l'amplitude corrélée est :

$$T_{RTE}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \langle \psi_{12}(t') | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{12}^+(t') \rangle \right\} \quad II.3.3.4$$

Il faut être prudent quant à la validité du modèle. Les hypothèses concernant l'évolution des fonctions d'onde apparaissent peu justifiées et l'approximation électron indépendant utilisée se trouve en contradiction avec l'appellation « amplitude corrélée » de cette théorie. De plus, l'état final est décrit par un simple produit d'orbitales monoélectroniques et n'est pas un état propre de l'hamiltonien représentant le système où les deux électrons sont liés au projectile.

⇒ Formalisme opérationnel de Hahn

Une théorie non temporelle a été établie par *Hahn (1989)* pour unifier les différents modes du transfert excitation avec un formalisme de propagateurs. Dans ce modèle l'amplitude de transition peut s'écrire sous forme :

$$T = T^{ioniz} + T^{TEA} + T^{cascade} \quad II.3.3.5$$

Le premier terme représente une ionisation directe de la cible (*BE Binary Encounter*).

$$T^{TEA} = T_{RTEA} + T_{NTEA} + T_{UTEA} \quad II.3.3.6$$

Ce formalisme permet d'avoir les contributions individuelles et des interférences entre les différents modes peuvent être reproduites. Ce formalisme permet de retrouver des formulations équivalentes à celles présentées par *Brandt (1983)* pour chacun des modes de transfert excitation à travers une vision unifiée.

III.4 Conclusion

En conclusion, le processus *TE* présente de différents modes qui peuvent interférer. Les premières théories ont présenté une étude séparée de chacun de ces modes. D'autres modèles ont été plus cohérents et ont pu mettre en évidence les interférences entre modes. C'est dans le cadre de ces théories que le modèle *CDW-4B* va être présenté dans le chapitre qui suit.

Chapitre III

CDW-4B: Continuum Distorted Wave Four-Body

III.1 Théorie CDW-4B

Géométrie de la collision

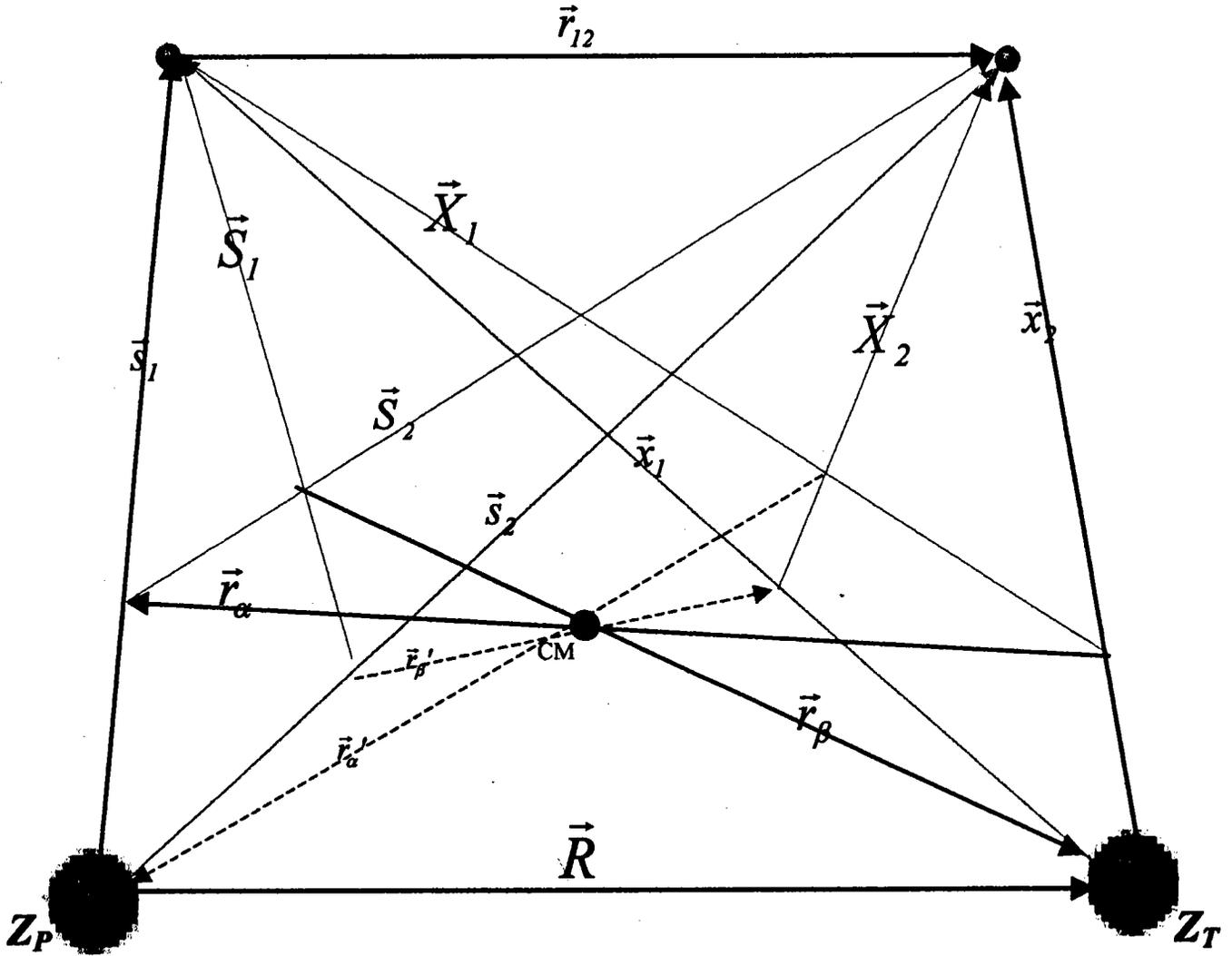
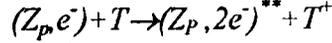


FIGURE III.1.1

III.1.1 Introduction

Pour établir, dans un cadre théorique propre à CDW, un premier ordre d'une théorie à quatre corps permettant d'étudier les processus mettant en jeu 1 électron sur le projectile et 1 électron sur la cible (Cf. figure III.1.1) (les éventuels électrons passifs sont introduits par l'intermédiaire de charges effectives), nous allons considérer le cas de la collision :



Définissons l'hamiltonien total du système :

$$H = H_\alpha + V_\alpha = H_\beta + V_\beta \quad \text{III.1.1.1}$$

avec H_α, V_α et H_β, V_β les hamiltoniens et potentiels de perturbation dans les voies respectives initiale (représentée par α) et finale (β). Nous noterons par la suite E l'énergie totale du système ainsi que ε_α et ε_β les énergies électroniques initiale et finale du projectile et de la cible.

Nous noterons aussi M_T, M_P, Z_P et Z_T les masses et les charges respectives de la cible et du projectile et $\mu_{\alpha,\beta}$ les masses réduites respectivement dans les voies d'entrée et de sortie.

□ hamiltoniens et potentiels dans la voie d'entrée

☞ L'hamiltonien de la voie d'entrée doit inclure les hamiltoniens décrivant les états liés du projectile et de la cible ainsi que le mouvement relatif des deux ions.

Pour cela, nous décomposons H_α comme suivant:

$$\triangleright H_\alpha = H_{P_\alpha} + H_{T_\alpha} + H_{rel_\alpha} \quad \text{III.1.1.2}$$

Dans le repère du centre de masse, ces différents hamiltoniens s'écrivent de la manière suivante :

$$H_{P_\alpha} = -\frac{M_P + 1}{2M_P} \nabla_{\vec{s}_1}^2 - \frac{Z_P}{s_1}$$

$$H_{T_\alpha} = -\frac{M_T + 1}{2M_T} \nabla_{\vec{x}_2}^2 - \frac{Z_T}{x_2} \quad \text{III.1.1.3}$$

$$H_{rel_\alpha} = -\frac{1}{2\mu_\alpha} \Delta_{\vec{r}_\alpha} + \frac{(Z_T - 1)(Z_P - 1)}{r_\alpha}$$

$$\mu_\alpha = (M_P + 1)(M_T + 1) / (M_P + M_T + 2)$$

Le potentiel total de perturbation dans la voie d'entrée s'écrit :

$$\triangleright V_\alpha = \frac{Z_P Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} - \frac{Z_P}{s_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{(Z_T - 1)(Z_P - 1)}{r_\alpha} \quad \text{III.1.1.4}$$

Le premier potentiel $Z_P Z_T / R$ représente l'interaction entre les deux noyaux, $(-Z_P/x_1 - Z_P/s_2)$ la somme des interactions respectivement entre l'électron du projectile et le noyau de la cible et l'électron de la cible et le noyau du projectile.

Le terme $(Z_P - 1)(Z_T - 1)/r_\alpha$ doit par contre son existence aux principes énoncés dans l'annexe D relatifs aux conditions de convergence asymptotique. En effet, même loin l'un de l'autre, les deux agrégats interagissent à travers ce potentiel résiduel. Et, conformément aux théorèmes fondamentaux de la théorie des collisions (Dollard 1964), ce potentiel asymptotique doit apparaître dans l'hamiltonien H_α . Il a été alors inclus dans H_{rel_α} hamiltonien qui régit le mouvement relatif des deux agrégats. En conséquence, la perturbation de la voie d'entrée V_α

est obtenu en retranchant ce potentiel de l'interaction totale entre P et T . Cette procédure permet de ne pas avoir de comportements indésirables car V_α décroît absolument plus vite qu'un potentiel purement coulombien, condition qui est nécessaire (Gayet Thèse 1973).

□ Hamiltoniens et potentiels dans la voie de sortie

Dans la voie de sortie, l'hamiltonien doit décrire l'état à deux électrons du projectile mais aussi, comme dans la voie d'entrée, le mouvement relatif des deux agrégats après la collision. Nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} > H_\beta &= H_{P_\beta} + H_{rel_\beta} \\ H_{P_\beta} &= -\frac{M_P + 1}{2M_P} \nabla_{\vec{s}_1}^2 - \frac{M_P + 2}{2(M_P + 1)} \nabla_{\vec{s}_2}^2 - \frac{Z_P}{s_1} - \frac{Z_P}{s_2} + \frac{1}{r_{12}} \\ H_{rel_\beta} &= -\frac{1}{2\mu_\beta} \nabla_{\vec{r}_\beta}^2 + \frac{Z_T(Z_P - 2)}{r_\beta} \\ \mu_\beta &= \frac{M_T(M_P + 2)}{M_T + M_P + 2} \end{aligned} \tag{III.1.1.5}$$

Le potentiel de perturbation dans la voie d'entrée V_β s'écrit :

$$> V_\beta = \frac{Z_P Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} - \frac{Z_T}{x_2} - \frac{Z_T(Z_P - 2)}{r_\beta} \tag{III.1.1.6}$$

Les mêmes remarques que celle faite sur V_α peuvent être faites sur V_β quant à l'obligation de convergence asymptotique (cf. Annexe D). Autrement dit, les agrégats P et T interagissent dans la voie finale à travers le potentiel coulombien $Z_T(Z_P - 2)/r_\beta$, potentiel qui intervient dans l'hamiltonien H_{rel_β} qui régit le mouvement relatif du système et qui est donc retranché de l'interaction totale cible - projectile dans la voie de sortie.

III.1.2 Approximations

Des simplifications peuvent être apportées dans le cas où la masse d'une des particules du processus collisionnel serait beaucoup plus grande ou petite que celle des autres. Notre cas se situe bien dans cette perspective, les deux noyaux étant supposés infiniment plus lourds que les deux électrons, cela permet d'écrire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{M_P + 1}{2M_P} &\cong \frac{M_P + 2}{2(M_P + 1)} \cong \frac{M_T + 1}{2M_T} \cong \frac{M_T + 2}{2(M_T + 1)} \cong \frac{1}{2} \\ \vec{S}_2 &\cong \vec{s}_2 \\ \vec{X}_1 &\cong \vec{x}_1 \\ \|\vec{r}_\alpha\| &\cong \|\vec{r}_\beta\| \cong \|\vec{R}\| \end{aligned} \tag{III.1.2.1}$$

Une bonne approximation peut être alors obtenue pour V_α et V_β :

$$V_\alpha = Z_T \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{x_1} \right) + Z_P \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{s_2} \right) + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad \text{III.1.2.2}$$

$$V_\beta = Z_T \left(\frac{2}{R} - \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right)$$

Pour des collisions à haute énergie d'impact, le projectile, une particule incidente « lourde », va être peu déviée et sa vitesse finale sera pratiquement égale à sa vitesse initiale. Nous pouvons affirmer que l'essentiel de la physique de la collision va se trouver dans un domaine de petits paramètres d'impact. En notant respectivement v_α et v_β les vitesses initiale et finale du projectile (la cible étant au repos dans le référentiel du laboratoire), nous pouvons écrire :

$$\|\vec{v}_\beta\| \cong \|\vec{v}_\alpha\| = \|\vec{v}\| \quad \text{III.1.2.3}$$

III.1.3 Fonction d'onde initiale

En appelant φ_P et φ_T les fonctions d'ondes des états liés du projectile et de la cible d'énergies respectives ε_P et ε_T et $\aleph_{\vec{k}_\alpha}^+$ la fonction d'onde du continu représentant le mouvement relatif de

P et T de moment $\vec{k}_\alpha = \mu_\alpha \vec{v}_\alpha$ dans le référentiel du centre de masse du système, nous avons :

$$H_{P_\alpha} \varphi_P(\vec{s}_1) = \varepsilon_P \varphi_P(\vec{s}_1) \quad \text{III.1.3.1}$$

$$H_{T_\alpha} \varphi_T(\vec{x}_2) = \varepsilon_T \varphi_T(\vec{x}_2)$$

et en posant $v_\alpha = (Z_T - 1)(Z_P - 1)/v$

$$H_{rel_\alpha} \aleph_{\vec{k}_\alpha}^+(\vec{r}_\alpha) = \frac{k_\alpha^2}{2\mu_\alpha} \aleph_{\vec{k}_\alpha}^+(\vec{r}_\alpha) = \mu_\alpha \frac{v^2}{2} \aleph_{\vec{k}_\alpha}^+(\vec{r}_\alpha)$$

$$\aleph_{\vec{k}_\alpha}^+(\vec{r}_\alpha) = N_{v_\alpha}^+ e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha} F_1(-iv_\alpha, 1; ik_\alpha r_\alpha - i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha) \quad \text{III.1.3.2}$$

$$N_{v_\alpha}^+ = \Gamma(1 + iv_\alpha) e^{-\frac{\pi}{2}v_\alpha}$$

La fonction d'onde initiale du système s'écrit donc :

$$|\varphi_\alpha\rangle = |\varphi_P\rangle \otimes |\varphi_T\rangle \otimes |\aleph_{\vec{k}_\alpha}^+\rangle \quad \text{III.1.3.3}$$

En notant $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_T + \varepsilon_P$, cette fonction est solution de l'hamiltonien de la voie d'entrée :

$$H_\alpha \varphi_\alpha(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_\alpha) = \left(\varepsilon_\alpha + \frac{k_\alpha^2}{2\mu_\alpha} \right) \varphi_\alpha(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_\alpha) \quad \text{III.1.3.4}$$

III.1.4 Fonction d'onde finale

La fonction d'onde finale du système est constituée de l'état doublement excité du projectile

ψ_β d'énergie ε_β et de la fonction d'onde du continu $\aleph_{-\vec{k}_\beta}^-$ d'énergie $\frac{k_\beta^2}{2\mu_\beta} = \mu_\beta \frac{v^2}{2}$ traduisant

l'état relatif des deux agrégats après collision.

$$\varphi_\beta(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_\beta) = \psi_\beta(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \aleph_{-\vec{k}_\beta}^-(\vec{r}_\beta) \quad \text{III.1.4.1}$$

avec en posant $v_\beta = Z_T(Z_p - 2)/v$:

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}_{\vec{k}_\beta}^-(\vec{r}_\beta) &= N_{v_\beta}^- e^{-i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta} {}_1F_1(iv_\beta, 1; -ik_\beta r_\beta + i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta) \\ N_{v_\beta}^- &= \Gamma(1 - iv_\beta) e^{-\frac{2}{3}v_\beta} \end{aligned} \quad \text{III.1.4.2}$$

La fonction d'onde finale est solution de l'équation :

$$H_\beta \varphi_\beta(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_\beta) = \left(\varepsilon_\beta + \frac{k_\beta^2}{2\mu_\beta} \right) \varphi_\beta(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_\beta) \quad \text{III.1.4.3}$$

III.1.5 Opérateur de transition

Dans la suite, nous noterons A^\dagger le conjugué de l'opérateur A .

Dans le formalisme de *Dodd et Greider (1966)*, les formes post et prior de l'élément de matrice de transition s'écrivent :

$$T_{\alpha\beta}^\pm = \langle \varphi_\beta | U_{\alpha\beta}^\pm | \varphi_\alpha \rangle \quad \text{III.1.5.1}$$

avec les opérateurs de transition suivants :

$$U_{\alpha\beta}^+ = \left\{ \omega_\beta^{-1} (V_\beta - W_\beta^\perp) [1 + g_x^+(V_\alpha - W_\alpha)] + U_{\alpha\beta}^+ G_\alpha^+ v_x g_x^+(V_\alpha - W_\alpha) \right\} \omega_\alpha^+ \quad \text{III.1.5.2}$$

$$U_{\alpha\beta}^- = \omega_\beta^{-1} \left\{ [1 + (V_\beta - W_\beta^\perp) g_x^+] (V_\alpha - W_\alpha) \omega_\alpha^+ + (V_\beta - W_\beta^\perp) g_x^+ v_x G_\beta^+ U_{\alpha\beta}^- \right\}$$

où W_α et W_β sont des potentiels de distorsions. En notant η un paramètre infinitésimal, les opérateurs de *Green* G_μ^\pm (propagateurs) et les opérateurs d'onde ω_μ^\pm s'écrivent :

$$\begin{aligned} G_\mu^\pm &= (E - H_\mu \pm i\eta)^{-1} \\ \omega_\mu^\pm &= 1 + \frac{W_\mu}{E - H_\mu - W_\mu \pm i\eta} \quad \mu = \alpha, \beta \end{aligned} \quad \text{III.1.5.3}$$

Avec un choix adéquat des potentiels de distorsion, l'amplitude de transition définie en (III.1.5.1) ne devrait pas contenir de diagrammes disjoints. Ces derniers conduiraient à des éléments de matrice divergents correspondant à la situation de deux particules interagissant en présence d'une troisième qui serait libre (*Cf. annexe D*).

Le propagateur associé au potentiel intermédiaire v_x est :

$$g_x^+ = (E - H + v_x + i\eta)^{-1} \quad \text{III.1.5.4}$$

Concernant $U_{\alpha\beta}^-$ la distorsion de l'état final W_β peut être introduite dans V_β et donc nous pouvons choisir $W_\beta = 0 \Rightarrow \omega_\beta^- = 1$.

cela conduit, au premier ordre, à l'opérateur de transition :

$$U_{\alpha\beta}^- \cong (1 + g_x^- V_\beta)^\perp (V_\alpha - W_\alpha) \omega_\alpha^+ \quad \text{III.1.5.5}$$

☞ **NB:** Symétriquement, la distorsion de l'état initial pourrait être incluse dans V_α . On peut donc choisir $W_\alpha = 0$ et aboutir à l'opérateur de transition :

$$U_{\alpha\beta}^+ \cong \omega_\beta^{-1} (V_\beta - W_\beta^\perp) (1 + g_x^+ V_\alpha) \quad \text{III.1.5.6}$$

Dans ce qui suit nous choisirons $U_{\alpha\beta}^-$ car le potentiel biélectronique est contenu dans $V_\alpha - W_\beta$. Il n'interviendra donc pas dans l'équation de la fonction d'onde distordue de la voie d'entrée,

qui peut ainsi être rigoureusement déterminée. Pour la voie de sortie, ce potentiel n'apparaît également pas dans les équations de l'onde distordue car il est introduit intégralement dans la fonction d'onde de l'état doublement excité. Cette simplification n'apparaîtrait pas si nous avions choisi l'opérateur de transition $U_{\alpha\beta}^+$.

III.1.6 Différentes écritures de l'opérateur d'énergie cinétique

Pour simplifier les développements théoriques qui vont suivre, nous allons donner plusieurs formes équivalentes de l'opérateur d'énergie cinétique dans les différents repères barycentriques.

Ainsi, en utilisant les approximations énoncées plus haut (Cf. III.1.2.1), nous avons :

$$\begin{aligned}
 K &= -\frac{1}{2\mu_\alpha} \nabla_{\vec{r}_\alpha}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_2}^2 \\
 &= -\frac{1}{2\mu_\alpha} \nabla_{\vec{r}'_\beta}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_2}^2 \\
 &= -\frac{1}{2\mu_\beta} \nabla_{\vec{r}'_\beta}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_2}^2 \\
 &= -\frac{1}{2\mu_{\beta'}} \nabla_{\vec{r}'_\alpha}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{z}_2}^2
 \end{aligned}
 \tag{III.1.6.1}$$

avec :

$$\mu'_{\beta} = \frac{(M_T + 2)M_P}{M_T + M_P + 2}
 \tag{III.1.6.2}$$

III.1.7 Onde distordue dans la voie de sortie

Posons $|\xi_\beta^- \rangle = |\psi_\beta \rangle |l_\beta^- \rangle$ pour représenter l'onde distordue dans la voie finale. Nous savons qu'elle est régit par l'équation formelle suivante :

$$|\xi_\beta^- \rangle = (1 + g_x^- V_\beta) |\varphi_\beta \rangle
 \tag{III.1.7.1}$$

Dans la limite $\eta \rightarrow 0^+$, cette équation se ramène à :

$$(E - H + v_x) |\xi_\beta^- \rangle = v_x |\varphi_\beta \rangle
 \tag{III.1.7.2}$$

Comme dans le cas du modèle CDW pour la simple capture avec un système monoélectronique (1 électron et 2 noyaux) le choix le plus simple est de considérer que l'action de v_x sur φ_β donne zéro. Cette contrainte permet d'avoir une solution analytique simple de l'équation (III.1.7.2) qui dans le cas général n'a pas de solution simple.

$$v_x |\varphi_\beta \rangle = 0
 \tag{III.1.7.3}$$

En utilisant (III.1.7.2), nous obtenons l'équation :

$$\psi_\beta \left\{ E - \varepsilon_\beta - K - \frac{Z_P Z_T}{R} + \frac{Z_T}{x_1} + \frac{Z_T}{x_2} \right\} l_\beta^- + v_x \{ \psi_\beta l_\beta^- \} + \sum_{k=1}^2 \bar{\nabla}_{\vec{z}_k} \psi_\beta \cdot \bar{\nabla}_{\vec{z}_k} l_\beta^- = 0
 \tag{III.1.7.4}$$

Evidemment, la fonction l_β^- est contrainte d'avoir la même phase asymptotique que $\mathcal{N}_{\vec{k}_\beta}^- (\vec{r}_\beta)$ (Cf. III.1.4.2).

Ainsi, pour des grandes valeurs de \vec{r}_β , nous devons avoir :

$$\lim_{r_\beta \rightarrow \infty} l_\beta^- \propto e^{-i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta} e^{i\nu_\alpha \ln(k_\beta r_\beta + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta)} \quad \text{III.1.7.5}$$

Les conditions relatives à ν_x (Gayet thèse 1973) (comportement asymptotique correct, pas de diagrammes disjoints) sont respectées et le problème a une solution si nous prenons ν_x tel que, opérant sur une fonction f , le résultat soit :

$$\nu_x f = - \sum_{k=1}^2 \vec{\nabla}_{\vec{s}_k} \psi_\beta \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_k} \frac{f}{\psi_\beta} \quad \text{III.1.7.6}$$

La présence d'un autre électron (quatrième corps) se manifeste par la sommation dans (III.1.7.6) de deux termes de même forme relatifs à chaque électron.

Avec ce choix de potentiel intermédiaire et l'équation (III.1.7.4), l_β^- doit être solution de :

$$(E - \varepsilon_\beta - K - \frac{Z_P Z_T}{R} + \frac{Z_T}{x_1} + \frac{Z_T}{x_2}) l_\beta^- = 0 \quad \text{III.1.7.7}$$

Avec les différentes expressions de l'opérateur d'énergie cinétique (III.1.6.1), la solution de l'équation (III.1.7.7) s'écrit avec une procédure similaire à celui de Gayet (1972) :

$$l_\beta^- \approx (N_T^-)^2 N_N^- e^{-i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta} {}_1F_1(i\nu_N, l; -ik_\beta r_\alpha' - i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\alpha') {}_1F_1(-i\nu_T, l; -i\nu x_2 - i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) {}_1F_1(-i\nu_T, l; -i\nu x_1 - i\vec{v} \cdot \vec{x}_1) \quad \text{III.1.7.8}$$

avec :

$$\nu_T = \frac{Z_T}{v}$$

$$\nu_N = \frac{Z_T Z_P}{v}$$

III.1.7.9

$$N_T^- = \Gamma(1 + i\nu_T) e^{\frac{2}{3}\nu_T} = N_T^{+*}$$

$$N_N^- = \Gamma(1 - i\nu_N) e^{-\frac{2}{3}\nu_N} = N_N^{+*}$$

□ Forme simplifiée :

En sachant que l'électron du projectile reste lié à ce dernier, il est raisonnable de dire que seules des petites valeurs de s_1 vont avoir une contribution significative. Il est alors judicieux de faire l'approximation suivante :

$$\frac{Z_T}{x_1} = \frac{Z_T}{\|\vec{R} - \vec{s}_1\|} \approx \frac{Z_T}{R} \quad \text{III.1.7.10}$$

Ainsi, l'équation (III.1.7.7) se met sous une forme « plus simple » :

$$(E - \varepsilon_\beta - K - \frac{Z_P Z_T}{R} + \frac{Z_T}{x_1} + \frac{Z_P}{x_2}) l_\beta^- \approx (E - \varepsilon_\beta - K - \frac{Z_T(Z_P - 1)}{R} + \frac{Z_P}{x_2}) l_\beta^- = 0 \quad \text{III.1.7.11}$$

Nous obtenons alors une forme simplifiée pour l_β^- :

$$l_\beta^- \approx N_T^- N_N^- e^{-i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta} {}_1F_1(i\nu_N, l; -ik_\beta r_\alpha - i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\alpha) {}_1F_1(-i\nu_T, l; -i\nu x_2 - i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \quad \text{III.1.7.12}$$

avec :

$$N_{N'}^- = \Gamma(1 - i\nu_{N'}) e^{-\frac{\pi}{2}\nu_{N'}} \quad \text{III.1.7.13}$$

$$\nu_{N'} = \frac{Z_T(Z_P - 1)}{\nu}$$

Cette solution implique que l'orbitale de l'électron du projectile est peu distordue par le noyau de la cible. Les distorsions sont en effet plus importantes pour l'électron capturé. Ainsi le choix approprié pour ν_x , compte tenu de ces remarques et conduisant à la solution III.1.7.12, devient:

$$\nu_x f = -\vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \psi_\beta \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \frac{f}{\psi_\beta} \quad \text{III.1.7.14}$$

III.1.8 Onde distordue dans la voie d'entrée

De la même manière introduisons, dans la voie d'entrée, la fonction distordue suivante :

$$|\chi_\alpha^+\rangle = \omega_\alpha^+ |\varphi_\alpha\rangle \quad \text{III.1.8.1}$$

ce qui s'écrit dans la limite $\eta \rightarrow 0$:

$$(E - H_\alpha - W_\alpha) |\chi_\alpha^+\rangle = (E - H_\alpha) |\varphi_\alpha\rangle = 0 \quad \text{III.1.8.2}$$

La présence de l'hamiltonien H_α dans l'équation (III.1.8.2), nous amène logiquement à poser :

$$|\chi_\alpha^+\rangle = |\varphi_P\rangle |\varphi_T\rangle |l_\alpha^+\rangle \quad \text{III.1.8.3}$$

Nous obtenons alors l'équation :

$$\begin{aligned} \varphi_P \varphi_T (E - \varepsilon_\alpha - K - \frac{Z_P Z_T}{R} + \frac{Z_P}{s_2} + \frac{Z_T}{x_1} - \frac{1}{r_{12}}) l_\alpha^+ + (V_\alpha - W_\alpha) (\varphi_P \varphi_T l_\alpha^+) \\ + \varphi_T \vec{\nabla}_{\vec{s}_1} \varphi_P(\vec{s}_1) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_1} l_\alpha^+ + \varphi_P \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} l_\alpha^+ = 0 \end{aligned} \quad \text{III.1.8.4}$$

De la même manière que (III.1.7.5), la phase asymptotique de l_α^+ est contrainte d'être la même que celle de $\mathfrak{N}_{\vec{k}_\alpha}^+(\vec{r}_\alpha)$ pour les grandes valeurs de r_α .

En reprenant l'équation (III.1.8.4), en mettant de manière judicieuse le potentiel diélectronique dans le potentiel de distorsion, nous pouvons poser :

$$V_\alpha - W_\alpha = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} - \vec{\nabla}_{\vec{s}_1} \varphi_P(\vec{s}_1) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_1} \frac{1}{\varphi_P(\vec{s}_1)} - \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \frac{1}{\varphi_T(\vec{x}_2)} \quad \text{III.1.8.5}$$

Nous pouvons noter que le potentiel $(1/r_{12} - 1/s_2)$ décroît plus vite qu'un potentiel coulombien. C'est la seule combinaison permettant à la fois de retirer le potentiel biélectronique de l'équation d'onde distordue (III.1.8.4) et de répondre aux contraintes de la théorie des collisions.

Alors, l_α^+ doit vérifier l'équation suivante :

$$(E - \varepsilon_\alpha - K - \frac{Z_P Z_T}{R} + \frac{Z_P - 1}{s_2} + \frac{Z_T}{x_1}) l_\alpha^+ = 0 \quad \text{III.1.8.6}$$

D'une manière similaire à celle de Gayet (1972), nous montrons que la solution s'écrit :

$$l_\alpha^+ \approx N_P^+ N_T^+ N_N^+ e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha} {}_1F_1(-i\nu_N, l; i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}'_\beta + i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}'_\beta) {}_1F_1(i\nu_P, l; i\nu s_2 + i\vec{\nu} \cdot \vec{s}_2) \\ {}_1F_1(i\nu_T, l; i\nu x_1 - i\vec{\nu} \cdot \vec{x}_1) \quad \text{III.1.8.7}$$

avec les facteurs suivants :

$$v_p = \frac{Z_p - 1}{v}$$

III.1.8.8

$$N_p^+ = \Gamma(1 - iv_p) e^{\frac{\pi v_p}{2}}$$

□ Forme simplifiée

Nous supposons que les distorsions ne sont importantes que pour l'électron capturé, l_α^+ ne doit dépendre que des coordonnées de ce dernier et non des coordonnées \vec{s}_1 de l'électron non capturé. Dès lors, un choix correct et plus simple s'impose en prenant $\vec{\nabla}_{\vec{s}_1} l_\alpha^+ = 0$. Ainsi :

$$V_\alpha - W_\alpha = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} - \vec{\nabla}_{\vec{x}_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}_2} \frac{\bullet}{\varphi_T(\vec{x}_2)} \quad \text{III.1.8.9}$$

$$l_\alpha^+ \approx N_p^+ N_N^+ e^{i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha} {}_1F_1(-iv_N, l; ik_\alpha r_\beta + i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\beta) {}_1F_1(iv_p, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \quad \text{III.1.8.10}$$

III.2 Amplitude de transition au premier ordre

De manière formelle, en reprenant (III.1.5.1), nous pouvons écrire l'élément de matrice de transition :

$$T_{\alpha\beta}^- = \langle \xi_\beta^- | V_\alpha - W_\alpha | \chi_\alpha^+ \rangle \quad \text{III.2.1}$$

Deux combinaisons a priori peuvent être faites entre l_α^+ et l_β^+ , mais dans la suite, nous ne considérerons que la forme (III.2.4) ci-dessous qui est plus simple et plus maniable.

Avec l'approximation iconale (Cf. annexe C) peut être utilisée et le produit des coulombiennes dépendantes de R ($\|\vec{r}_\alpha\| \approx \|\vec{r}_\beta\| \approx \|\vec{R}\|$) représentant le mouvement relatif des noyaux des ions, se transforme en facteur de phase $(\mu\nu\rho)^{2iv_N}$ où ρ est le paramètre d'impact.

$$(N_N^+)^2 {}_1F_1(-iv_N, l; ik_\alpha R - i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{R}) {}_1F_1(-iv_N, l; ik_\beta R - i\vec{k}_\beta \cdot \vec{R}) \approx (\mu\nu\rho)^{2iv_N} \quad \text{III.2.2}$$

$$\mu = \frac{M_T M_p}{M_T + M_p} \quad \text{III.2.3}$$

La première forme de l'amplitude de transition que nous pouvons obtenir est :

$$T_{\alpha\beta}^- = N_p^+ N_T^+ \int d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta)] (\mu\nu\rho)^{2iv_N} \psi_\beta(\vec{s}_1, \vec{s}_2)^* {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \\ \left\{ \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_p(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(iv_p, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right. \\ \left. - \varphi_p(\vec{s}_1) \vec{\nabla}_{\vec{x}_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_1} {}_1F_1(iv_p, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right\} \quad \text{III.2.4}$$

L'autre forme possible (Gayet and Hanssen 1992) s'écrit :

$$T_{\alpha\beta}^- = N_p^+(N_T^+)^3 \iiint d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta)] (\mu\nu\rho)^{2i\nu_N} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_1 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_1) {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \psi_\beta^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \left\{ \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} \right) \varphi_p(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(iv_p, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) {}_1F_1(iv_T, l; ivx_1 - i\vec{v} \cdot \vec{x}_1) - \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(iv_p, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \vec{\nabla}_{\vec{s}_1} \varphi_p(\vec{s}_1) {}_1F_1(iv_T, l; ivx_1 - i\vec{v} \cdot \vec{x}_1) - \varphi_p(\vec{s}_1) {}_1F_1(iv_T, l; ivx_1 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_1) \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} {}_1F_1(iv_p, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right\}$$

III.2.5

III.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons établi le premier ordre d'une théorie quatre corps. Deux éléments de matrice de transition sont proposés. Le deuxième est plus sophistiqué que le premier dans le sens où le processus d'excitation est pris en compte à un meilleur niveau d'approximation. Cependant, le premier est plus maniable et devrait donner des résultats assez fiables. Le *TE*, comme nous l'avons déjà signalé, est dans le cas le plus simple un processus quatre corps. L'intérêt d'utiliser la théorie *CDW-4B* est de tenir compte des importantes corrélations dynamiques électron - électron qui ne sont bien sûr pas représentées dans les nombreux modèles à électrons indépendants. Notre modèle devrait donner des résultats satisfaisants dans l'étude du *TEA* pour la collision $He^+ + H$.

Chapitre IV

Application de la théorie CDW-4B à l'étude du processus de Transfert et Excitation

IV.1 Introduction :

Nous avons cité, à juste titre, plusieurs modèles théoriques qui se sont attelés à donner une vision unifiée des différents modes de ce processus. Certaines des théories semblent plus pertinentes aux basses énergies, d'autre à plus hautes énergies de collision. C'est dans le cadre de tels modèles que s'inscrit la théorie CDW-4B. Cette description quatre corps se prête extrêmement bien à l'étude du processus de transfert excitation. En effet, interviennent au minimum 2 électrons actifs et 2 noyaux ioniques.

Un des buts avoués des différentes théories était de mettre en exergue les effets d'interférences entre les modes prédits par Brandt (1983). Elles devraient être significatives dans le cas où les deux pics NTE et RTE se recouvriraient en ayant une magnitude comparable, ce qui peut se présenter pour des collisions symétriques, c'est à dire une cible et un projectile de charges nucléaires proches. Nous verrons le formalisme que nous devons employer pour la description de l'état autoionisant puis nous mettrons en évidence les différents modes, avant la comparaison, proprement dite, avec l'expérience. Comme test du modèle théorique, nous signalerons les résultats CDW-4B sur le TEX pour la collision $S^{15+}(1s) + H(1s)$ (Bachau H 1992), comparés avec les données expérimentales de Justiniano et al (1987). Enfin, nous appliquerons cela pour l'étude du TEA pour collision quasi - symétrique $He^+ + He$.

IV.2 Traitement du TEX et du TEA

IV.2.1 Quelques remarques préalables

Nous rappelons que *TEX* signifie que nous nous intéressons au transfert excitation quand l'état final doublement excité autoionisant se relaxe par émission de photons contrairement au *TEA* où il y a libération d'un électron Auger. Ils apparaissent a priori comme des effets post-collisionnels en tout cas si les durées de vie associés à chacun de ces deux processus sont plus grande que le temps caractéristique de la collision. Les deux processus sont d'ailleurs liés par la connaissance des taux Auger (*TEA*) et de fluorescence (*TEX*).

IV.2.2 Elément de matrice de transition

L'équation de la matrice de transition que nous utiliserons s'écrit après réduction (Cf. Annexe C, Cf. Chapitre III) :

$$\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^- = N_{\alpha\beta}^- \iiint d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + k_\alpha r_\alpha)] \psi_\beta^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2) {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \quad IV.2.2.1$$

$$N_{\alpha\beta}^- = N_P^+ N_T^+ = \Gamma(1 - iv_T) \Gamma(1 - iv_P) e^{\frac{\pi}{2}(v_T + v_P)} \quad IV.2.2.2$$

IV.2.3 Description de l'état initial

Nous décrivons l'état initial des électrons actifs sous formes d'orbitales hydrogénoïdes, le projectile, comme la cible, est considéré dans son état fondamental dans la voie d'entrée :

$$\varphi_T(\vec{s}_1) = \frac{Z_T^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_T s_1} \quad IV.2.3.1$$

$$\varphi_P(\vec{x}_2) = \frac{Z_P^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_P x_2}$$

(Si la cible contenait plus d'un électron comme c'est le cas pour l'hélium, nous verrons qu'une charge effective, tenant compte statiquement de l'effet d'écrantage, peut être introduite.)

IV.2.4 Description de l'état autoionisant

L'approche considérée est un développement de la fonction d'onde biélectronique sur une base de configuration. Avec l'aide du formalisme de Feshbach (Cf. Annexe A), nous pouvons écrire la fonction d'onde de l'état doublement excité comme un développement sur des orbitales de Slater non normalisées de la manière suivante :

$$\psi_\beta = \psi_f(\vec{s}_1, \vec{s}_2) = \sum_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\lambda'} \Phi(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad IV.2.4.1$$

$$\Phi_{\lambda\lambda'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \mathfrak{R}_{n_\lambda l_\lambda}(s_1) \mathfrak{R}_{n_{\lambda'} l_{\lambda'}}(s_2) Y_{l_\lambda l_{\lambda'}}^{LM}(\hat{s}_1, \hat{s}_2) + (-1)^S (1 \leftrightarrow 2) \right\} S_{\frac{1}{2}}^{S, m_s}(1, 2) \quad \text{IV.2.4.2}$$

avec $Y_{l_\lambda l_{\lambda'}}^{LM}(\hat{s}_1, \hat{s}_2)$ représentant des harmoniques sphériques généralisées.

$$\mathfrak{R}_{n_\lambda l_\lambda}(r) = \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} c_\lambda^n r^{n-1} \exp\left(-\frac{Z_P}{n_\lambda}\right) \quad \text{IV.2.4.3}$$

Les coefficients $\{c_\lambda^n\}$ représentent les coefficients du développement, (λ, λ') les fonctions de Slater de moments respectifs (l_λ, m) et $(l_{\lambda'}, m')$. (L, M, S) sont les moments totaux et le Spin de l'état doublement excité.

$$\begin{aligned} \psi_\beta(\vec{s}_2, \vec{s}_2) = & \sum_{\lambda < \lambda'} \frac{a_{\lambda\lambda'}}{\sqrt{2}} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle l_\lambda m l_{\lambda'} m' | LM \rangle \\ & \left\{ \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_{\lambda'}+1}^{n_{\lambda'}} a_{\lambda\lambda'}^{nm'} \left\{ s_1^{n-1} e^{-\frac{Z_P s_1}{n_\lambda}} Y_{l_\lambda}^m(\hat{s}_1) s_2^{n'-1} e^{-\frac{Z_P s_2}{n_{\lambda'}}} Y_{l_{\lambda'}}^{m'}(\hat{s}_2) + (-1)^\delta (1 \leftrightarrow 2) \right\} \right. \\ & + \frac{1+(-1)^{L+S}}{2} \sum_{\lambda} a_{\lambda^2} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle l_\lambda m l_\lambda m' | LM \rangle \\ & \left. \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_{\lambda'}+1}^{n_{\lambda'}} a_{\lambda^2}^{nm'} \left\{ s_1^{n-1} e^{-\frac{Z_P s_1}{n_\lambda}} Y_{l_\lambda}^m(\hat{s}_1) s_2^{n'-1} e^{-\frac{Z_P s_2}{n_{\lambda'}}} Y_{l_{\lambda'}}^{m'}(\hat{s}_2) \right\} \right\} \quad \text{IV.2.4.4} \end{aligned}$$

IV.2.5 Calcul général

En se référant à la figure III.1.1, nous pouvons changer de repère en passant de $(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ à $(\vec{x}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2)$. Le changement est unitaire (le Jacobien de la transformation est égal à 1).

Définissons le vecteur \vec{V} avec le jeu de paramètres (α, β, γ) :

$$\vec{V} = (\alpha, \beta, \gamma) = \alpha \vec{x}_2 + \beta \vec{s}_1 + \gamma \vec{s}_2 \quad \text{IV.2.5.1}$$

En particulier :

$$\vec{V} = (0, -1, 1) = \vec{r}_{12}$$

$$\vec{V} = (1, 1, -1) = \vec{x}_1 \quad \text{IV.2.5.2}$$

$$\vec{V} = (1, 0, -1) = \vec{R}$$

Posons :

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z}(V) = N_{\alpha\beta}^{-1} \iiint d\vec{R} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \vec{v} \cdot \vec{s}_2)] \psi_\beta^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2) {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \\ \left(\frac{1}{V} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \quad \text{IV.2.5.3} \end{aligned}$$

L'introduction de ce vecteur paramètre va permettre des calculs analytiques simples grâce à l'utilisation de la transformation de Fourier suivante :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}}{k^2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{V}} \quad \text{IV.2.5.4}$$

Introduisons également la fonction suivante (Cf. Annexe B):

$$I(\vec{w}, \mu, \nu) = \int d\vec{r} e^{i\vec{w} \cdot \vec{r} - \mu r} {}_1F_1(i\nu, l; i\nu r + i\vec{v} \cdot \vec{r}) \quad \text{IV.2.5.5}$$

Et les opérateurs $\hat{\mathfrak{S}}_{lm}^n$ (Cf. Annexe B) définis pour introduire les intégrales contenant des harmoniques sphériques :

$$\hat{\mathfrak{S}}_{lm}^n I(\bar{w}, \mu, \nu) = \int d\bar{r} e^{i\bar{w} \cdot \bar{r} - i\mu r} r^{n-1} F_1(iv, l; ivr + i\bar{v} \cdot \bar{r}) Y_l^{m*}(\hat{r}) \quad IV.2.5.6$$

Nous posons,

$$\begin{cases} \bar{t} = \bar{q} - \alpha \bar{k} \\ \bar{u} = \bar{q} + \bar{v} + \gamma \bar{k} \\ \bar{w} = \beta \bar{k} \\ \mu_\lambda = Z_P \left(\frac{l}{n_\lambda} + l \right), \mu_{\lambda'} = \frac{Z_P}{n_{\lambda'}} \end{cases} \quad IV.2.5.7$$

La forme de la fonction de l'état autoionisant (IV.2.3.2) (Cf. annexe B), nous conduit à des intégrales du type :

$$F_{\lambda m, \lambda' m'}^{nm'} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\bar{k}}{k^2} I(\bar{t}, Z_T, \nu_T) \hat{\mathfrak{S}}_{l_\lambda m}^{n'} I(-\bar{u}, \mu_{\lambda'}, \nu_P) \hat{\mathfrak{S}}_{l_{\lambda'} m'}^n I(-\bar{w}, \mu_\lambda, 0) \quad IV.2.5.8$$

Nous obtenons finalement :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(\bar{V}) = N_{\alpha\beta}^- \frac{(Z_P Z_T)^{1/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\lambda < \lambda'} a_{\lambda\lambda'} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle LM | l_\lambda m, l_{\lambda'} m' \rangle \\ \times \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_{\lambda'}+1}^{n_{\lambda'}} c_\lambda^n c_{\lambda'}^{n'} [1 + (-1)^{l_\lambda+l_{\lambda'}+L+S} \hat{P}_{12}] F_{\lambda m, \lambda' m'}^{nm'} \\ + \frac{1 + (-1)^{L+S}}{2} \sum_\lambda a_{\lambda\lambda} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle LM | l_\lambda m, l_\lambda m' \rangle \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_\lambda+1}^{n_\lambda} c_\lambda^n c_\lambda^{n'} F_{\lambda m, \lambda m'}^{nm'} \end{aligned} \quad IV.2.5.9$$

Avec \hat{P}_{12} l'opérateur de permutation des électrons 1 et 2.

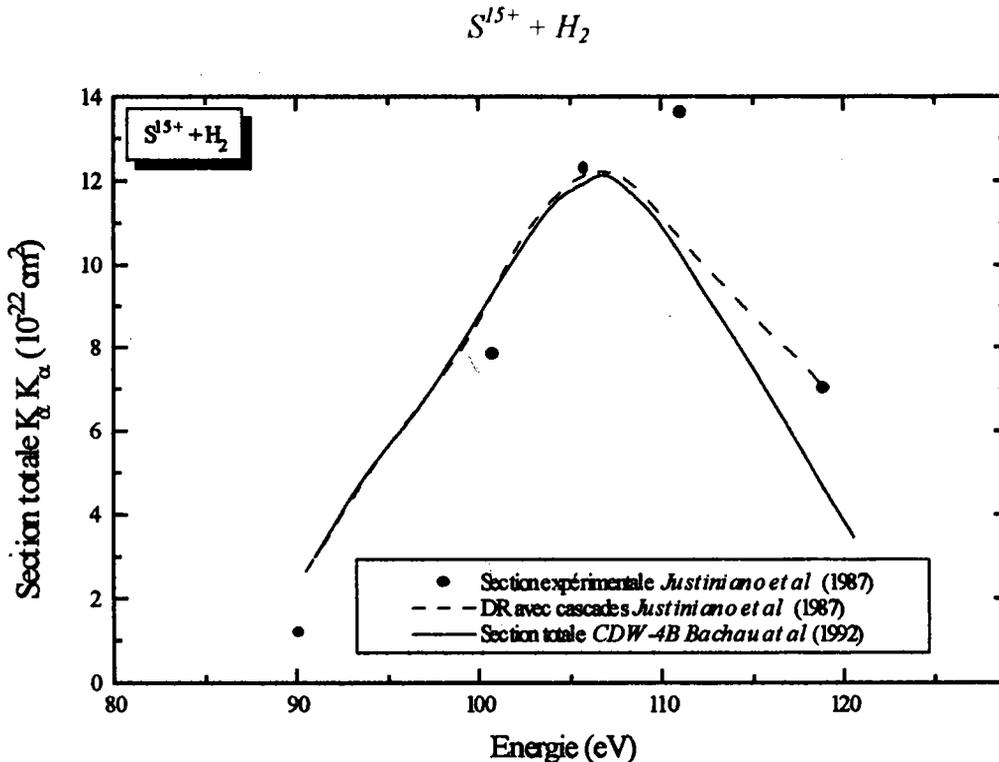
Il est clair que $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}^-$ peut se mettre sous la forme (Cf. annexe C) :

$$\mathfrak{F}_{\alpha\beta}^- = \mathfrak{F}(r_{12}) - Z_T \mathfrak{F}(x_1) \quad IV.2.5.10$$

Le premier élément met en évidence le potentiel biélectronique responsable de la RTE, le terme suivant correspond à une pure NTE, le potentiel intervenant étant bien une interaction noyau - électron.

IV.2.6 Le TEX

Nous montrons (Cf. figure IV.2.6.1) les résultats comparés des prédictions théoriques *CDW-4B* (Bachau et al 1992) et de *DRC* (Dielectronic Recombination with Cascades) et les expériences de spectroscopie *X* sur le TEX dans le cas de la collision $S^{15+} + H_2$ (Justiniano et al 1987). La différence entre les deux modèles théoriques réside dans la prise en compte dans le cas de *CDW-4B* de l'influence du noyau cible dans la voie finale. Néanmoins, cette influence ne devient réellement importante que dans le cas de collision symétrique ce qui n'est pas le cas ici.



Les résultats théoriques des deux théories sont en bon accord avec les données expérimentales surtout dans le domaine des énergies basses où la contribution des cascades est moins importante. Nous pouvons conclure que le modèle *CDW-4B* semble très pertinent mais l'est-il dans le cas du TEA pour des collisions avec $Z_p \approx Z_T$ comme $He^+ + H$? Question que nous allons étudier maintenant.

IV.2.7 TEA

Nous allons maintenant appliquer le modèle à l'étude du TEA pour la collision ${}^4He^+(1s) + H(1s) \rightarrow He^{**} \rightarrow He(1s) + e^-$ (Publication I). Nos résultats seront comparés avec les données expérimentales de Zouros et al (1988) dans le cas $M=0$ (la justification de cela viendra dans la deuxième partie de nos travaux). Des comparaisons seront faites aussi avec le modèle

théorique AO⁺ de *Fritsch et Lin (1988)*. Nos calculs n'ont été faits que pour les états observés expérimentalement.

IV.2.7.1 Base de configuration

Nous avons développé la fonction d'onde finale de l'état doublement excité sur une base d'orbitales hydrogénoïdes $\Phi_{\lambda\lambda'}(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$. Les énergies des états autoionisants considérés à savoir $2s2s^1S, 2p2p^1S, 2s2p^1P$ et $2p2p^1D$ et les coefficients du développement sont donnés dans le tableau suivant :

États	Energie	2s ²	2s2p	2s3s	2s3p	2s3d	2p ²	2p3s	2p3p	2p3d
2s ² ¹ S	-0.7719	0.8317		-0.1878			0.4805		-0.2052	
2p ² ¹ S	-0.5948	0.3810		-0.4836			-0.6747		0.0407	
2s2p ¹ P	-0.6834		-0.8581		0.2042			0.3301		0.3360
2p2p ¹ D	-0.7558					-0.3023	-0.8517		0.4279	

Tableau IV.2.7.1.1

IV.2.7.2 Domaine de validité

La limite de validité de *CDW-4B* est liée au fondement même de la théorie et provient du caractère d'approximation de hautes énergies du développement *CDW*.

La limite inférieure des énergies d'impact pour lesquelles *CDW* est applicable a été déterminée empiriquement pour la capture dans l'hydrogène atomique et l'hélium (*Belkic et al 1979*). Elle est donnée par la formule suivante, applicable pour tous les systèmes collisionnels :

$$E(\text{keV} / \text{amu}) > 80 \sup(\varepsilon_\alpha, |\varepsilon_\beta|) \quad \text{IV.2.7.2.1}$$

E représente l'énergie d'incidence du projectile et $\varepsilon_{\alpha\beta}$ les énergies des orbitales, initiale et finale, de l'électron capturé. Il est souvent constaté qu'en dessous de ce seuil les sections *CDW* pour la capture surestiment les sections expérimentales montrant a posteriori qu'il est possible que le modèle *CDW-4B* ne puisse pas toujours être pertinent dans un domaine en dessous de cette limite de validité.

Un autre point qu'il convient de signaler est la restriction sur la validité de la comparaison entre les résultats théoriques pour le système He⁺ + H et expérimentaux pour He⁺ + H₂. Néanmoins, nous pouvons nous attendre à ce que l'effet moléculaire soit moins important pour des énergies croissantes de collision.

Publication I

« La science simplifie le réel et complique la raison »

Gaston Bachelard

Transfer and excitation in ion–atom collisions at high impact velocities: IV. Application of the CDW–4B theory to an almost symmetrical system: $\text{He}^+ - \text{H}$

R Gayet†, J Hanssen‡, L Jacqui† and M A Ourdane‡

† CPTM, Laboratoire des Collisions Atomiques Université de Bordeaux I§, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

‡ Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions, Institut de Physique, 1 Bld Arago, Technopôle 2000, 57078 Metz Cedex 3, France

Received 22 November 1996

Abstract. Resonant and non-resonant transfer and excitation processes which occur in collisions between $\text{He}^+(1s)$ and $\text{H}(1s)$ are investigated through the continuum distorted wave approximation with four bodies (CDW–4B). These new CDW–4B results are compared with both experimental data and previous theoretical results for the production of four doubly excited states.

1. Introduction

The simultaneous transfer and excitation (TE) process in ion–atom collisions at high-impact velocities is a two-electron process involving the promotion of an electron of the projectile (excitation) with the simultaneous transfer of an electron of the target into an empty orbital of the projectile. When a doubly excited state (autoionizing) is formed in this process, two modes may be identified (Brandt 1983): the resonant (RTE) mode where the capture of the target electron and the excitation of the projectile electron are due to the dielectronic interaction between the two electrons; the non-resonant (NTE) mode where the target electron is transferred by interaction with the projectile core while the excitation of the projectile comes from the interaction of the projectile electron with the rest of the target. Theoretical investigation of RTE and NTE modes has been studied by many authors (Brandt 1983, Feagin *et al* 1984, Hahn 1989, Hahn and Ramadan 1989). Brandt (1983) first pointed out that interference between RTE and NTE modes is likely to be observed when target and projectile have comparable nuclear charges. Since then, various groups have tried to identify clearly these interferences by thorough examinations of a few experiments in the framework of various theories (Feagin *et al* 1984, Fritsch and Lin 1988, Gayet and Hanssen 1992, Bachau *et al* 1992, Gayet *et al* 1995). Until now, only indirect indications of interferences between the two modes have been obtained in this way since no direct observations of interferences between the two modes have been made. Furthermore, the number of experimental data corresponding to physical situations where one expects interferences to show up is poor.

In this paper, we investigate the TE process for the high-energy collision of $\text{He}^+(1s)$ on $\text{H}(1s)$. Experimental data are available for this system (Zouros *et al* 1988). Further, previous

§ Unité de Recherche Associée # 1537 du Centre National de la Recherche Scientifique.

theoretical predictions appeared not to be very convincing (Fritsch and Lin 1988). The continuum distorted wave four-body theory (CDW-4B) introduced by Gayet and Hanssen (1992) (referred to as I) is used. It was shown to be useful to study asymmetrical systems (Z_P projectile charge $\gg Z_T$ target charge) (Bachau et al 1992, referred to as II) as well as for symmetrical systems ($Z_P \cong Z_T$) (Gayet et al 1995, referred to as III). The present work is a continuation of III. Our results are compared with the experimental data of Zouros et al (1988) and theoretical calculations of Fritsch and Lin (1988). Atomic units are used throughout unless otherwise stated.

2. Theory

A TE collision between He^+ and H is a pure four-body problem, which may be addressed by the CDW-4B approximation which is adapted to four-body problems at high impact energies. The CDW-4B approximation is based on the standard continuum distorted wave (CDW) formalism (Dodd and Greider 1966, Gayet 1972). This approximation presents two advantages: the phase relation between NTE and RTE is preserved and no use is made of any independent electron approximation.

As for the previous calculations in II and III, we use the second expression of the transition amplitude (I, equation (63)) to calculate the total cross section, i.e.:

$$T_{if}^- = N_{if}^- \int d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_i \cdot \vec{r}_1 + \vec{k}_f \cdot \vec{r}_f)] {}_1F_1(i\nu_T; 1; i\nu x_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \psi_f^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2) \\ \times \left\{ \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(i\nu_P; 1; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right. \\ \left. - \varphi_P(\vec{s}_1) \vec{\nabla}_{x_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{s_2} {}_1F_1(i\nu_P; 1; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right\} \quad (1)$$

where vectors \vec{R} , \vec{r}_{12} , \vec{s}_1 , \vec{s}_2 , \vec{x}_1 and \vec{x}_2 are defined in figure 1 and \vec{v} is the collision velocity. The constant of normalization N_{if}^- is defined by:

$$N_{if}^- = \Gamma(1 - i\nu_T) \Gamma(1 - i\nu_P) \exp\left[\frac{\pi}{2}(\nu_P + \nu_T)\right] \quad (2)$$

with

$$\nu_P = \frac{Z_P - 1}{v}; \quad \nu_T = \frac{Z_T}{v}.$$

$\varphi_P(\vec{s}_1)$ and $\varphi_T(\vec{x}_2)$ are mono-electronic hydrogen-like orbitals.

As in II and III, the autoionizing state $\psi_f(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ is determined in the Feshbach formalism (Bachau 1984). It is given by an expansion on configurations made of products of mono-electronic hydrogen-like orbitals.

Thus, ψ_f may be written as:

$$\psi_f(\vec{s}_2, \vec{s}_2) = \sum_{\lambda < \lambda'} \frac{a_{\lambda\lambda'}}{\sqrt{2}} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle l_\lambda m l_{\lambda'} m' | LM \rangle \\ \times \sum_{n=l_\lambda}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_{\lambda'}+1}^{n_{\lambda'}} a_{\lambda\lambda'}^{nn'} \left\{ s_1^{n-1} e^{-\frac{Z_P}{a_\lambda} s_1} Y_{l_\lambda}^m(\hat{s}_1) s_2^{n'-1} e^{-\frac{Z_P}{a_{\lambda'}} s_2} Y_{l_{\lambda'}}^{m'}(\hat{s}_2) + (-1)^{\delta} (1 \leftrightarrow 2) \right\} \\ + \frac{1 + (-1)^{L+S}}{2} \sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle l_\lambda m l_\lambda m' | LM \rangle$$

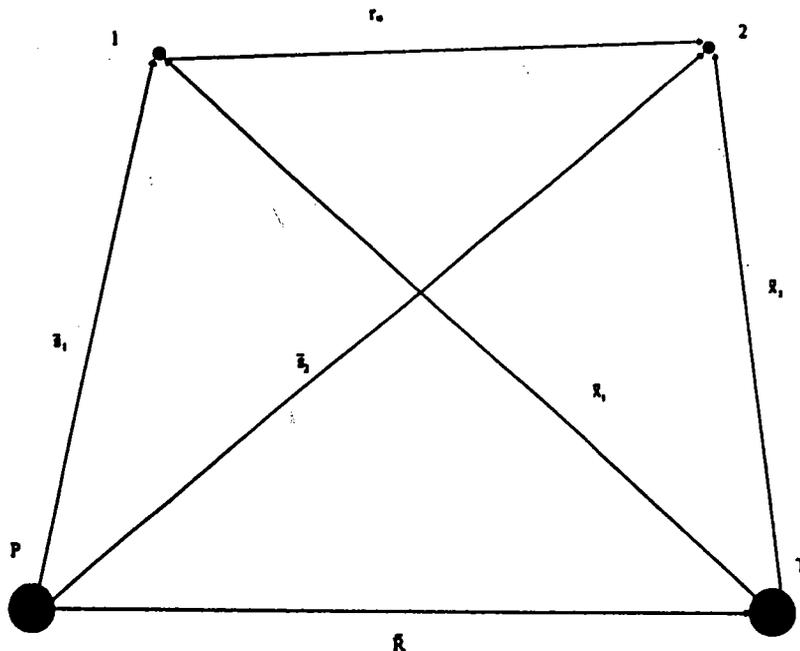


Figure 1. Scheme of vectors used in section 2. \vec{R} and \vec{r}_{12} are the internuclear and the interelectronic vectors respectively. \vec{r}_i and \vec{s}_i join to the electron i ($i = 1, 2$) the target nucleus and to the projectile nucleus respectively.

$$\times \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_\lambda+1}^{n_\lambda} d_{\lambda\lambda'}^{nn'} \left\{ s_1^{n-1} e^{-\frac{Z_P}{n_\lambda} s_1} Y_{l_\lambda}^m(\hat{s}_1) s_2^{n'-1} e^{-\frac{Z_P}{n_\lambda} s_2} Y_{l_\lambda}^{m'}(\hat{s}_2) \right\} \quad (3)$$

where

$$d_{\lambda\lambda'}^{nn'} = c_\lambda^n c_{\lambda'}^{n'}; \quad \delta = L + S + l_\lambda + l_{\lambda'}. \quad (4)$$

c_λ^n are coefficients of an unnormalized Slater-type orbital in a normalized hydrogen-like orbital. The latter are used to build the configurations of the basis set (Bachau 1983). Since the hydrogen-like orbital $\varphi_P(\vec{s}_1)$ does not appear in $\psi_f(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$, the expression (1) for the transition amplitude is greatly simplified. It reduces to:

$$T_{if}^- = N_{if}^- \int d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_i \cdot \vec{r}_1 + \vec{k}_f \cdot \vec{r}_f)] \psi_f^*(\vec{s}_1, \vec{s}_2) {}_1F_1(i\nu_T; 1; i\nu x_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \\ \times \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) {}_1F_1(i\nu_P; 1; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2). \quad (5)$$

The transition amplitude can be written as:

$$T_{if}^- = T_{if}^-(r_{12}) - Z_T T_{if}^-(x_1). \quad (6)$$

$T_{if}^-(r_{12})$ and $T_{if}^-(x_1)$ appear as the transition amplitudes for a pure RTE process and for a pure NTE one respectively.

In III, we have shown that this transition amplitude could be calculated by the introduction of auxiliary integrals. In this way, the expression (5) may be reduced as a three-dimensional integral. The integrand is made of a product of three one-dimensional integrals of Nordsieck's type (Nordsieck 1954), for which an analytical solution may be found.

The total TE cross section is given by (Gayet 1972):

$$\sigma_{if} = \int d\bar{\eta} \left| \frac{T_{if}^-(\bar{\eta})}{2\pi v} \right|^2. \quad (7)$$

3. Results and discussion

In III, CDW-4B investigations of TE processes have been made for the collision ${}^3\text{He}^+(1s) + {}^4\text{He}(1s^2)$. The latter is actually a five-body problem, that was reduced to a four-body one by introducing an effective nuclear charge, Z_{NTE} , for the target. If it was clear that Z_{NTE} should replace Z_{T} both in the initial mono-electronic orbital and in the perturbing potential, the choice of its value was more involved, although it was obviously located in the range (1, 2).

Therefore, further CDW-4B studies of TE processes appear necessary to get more precise indications on the interference between RTE and NTE. Collision systems under consideration should be both quasisymmetrical and genuine four-body systems. The choice of ${}^3\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s)$ is a natural one, more especially as experimental data for molecular H_2 targets (Zouros *et al* 1988) and theoretical AO^+ results (Fritsch and Lin 1988) are available. Hence, new CDW-4B predictions are made for this system in the present paper. As in II and III, the domain where the CDW-4B approximation works is assumed to be the one where the standard CDW approximation gives reliable predictions for single-electron capture, i.e.

$$v > 1.26v_e, \quad \text{with } (j = i, f) \quad (8)$$

where v_e are the initial (i) and final (f) orbital velocities of the captured electron respectively. Thus, the range of validity is located above 90 keV amu^{-1} . CDW-4B calculations have been performed for the production of the four final doubly excited states which have been studied by Zouros *et al* (1998), i.e. $(2s^2)^1\text{S}$, $(2p^2)^1\text{S}$, $(2p^2)^1\text{D}$, and $(2s2p)^1\text{P}$. These states are identical to the ones considered in the collision ${}^3\text{He}^+(1s) + {}^4\text{He}(1s^2)$. Hence, their explicit forms may be found in III, table 1.

Now, it is worth noting that TE processes have been investigated experimentally by electron spectroscopy at zero degree. With such a set-up, only contributions from the component $M = 0$ of the final state can be detected. In the present case, experimental total cross sections have been given by Zouros *et al* (1988) for the production of the states $(2p^2)^1\text{D}$ and $(2s2p)^1\text{P}$ only.

However, Fritsch and Lin (1988) published AO^+ theoretical results for the four above-mentioned states†. Their total cross sections, summed over all M values, are compared to our corresponding CDW-4B predictions.

3.1. Comparison with experimental data

For the $(2s2p)^1\text{P}_{M=0}$ state (figure 2(a)), CDW-4B cross sections are smaller than the experimental data roughly by a factor of 5 for collision energies above 50 keV amu^{-1} . However, they show a general behaviour similar to the experimental one. Further, the CDW-4B curve is bent downwards at around 65 keV amu^{-1} in good agreement with experiment

† AO^+ results of Fritsch and Lin reported in the paper of Zouros *et al* (1988), overestimate the experimental cross sections. Furthermore, a puzzling situation shows up: the AO^+ total cross sections for the states $(2p^2)^1\text{D}_{M=0}$ and $(2s2p)^1\text{P}_{M=0}$ reported by Zouros *et al* (1988) as a private communication of Fritsch and Lin exceed the AO^+ cross sections summed over all M published by Fritsch and Lin (1988).

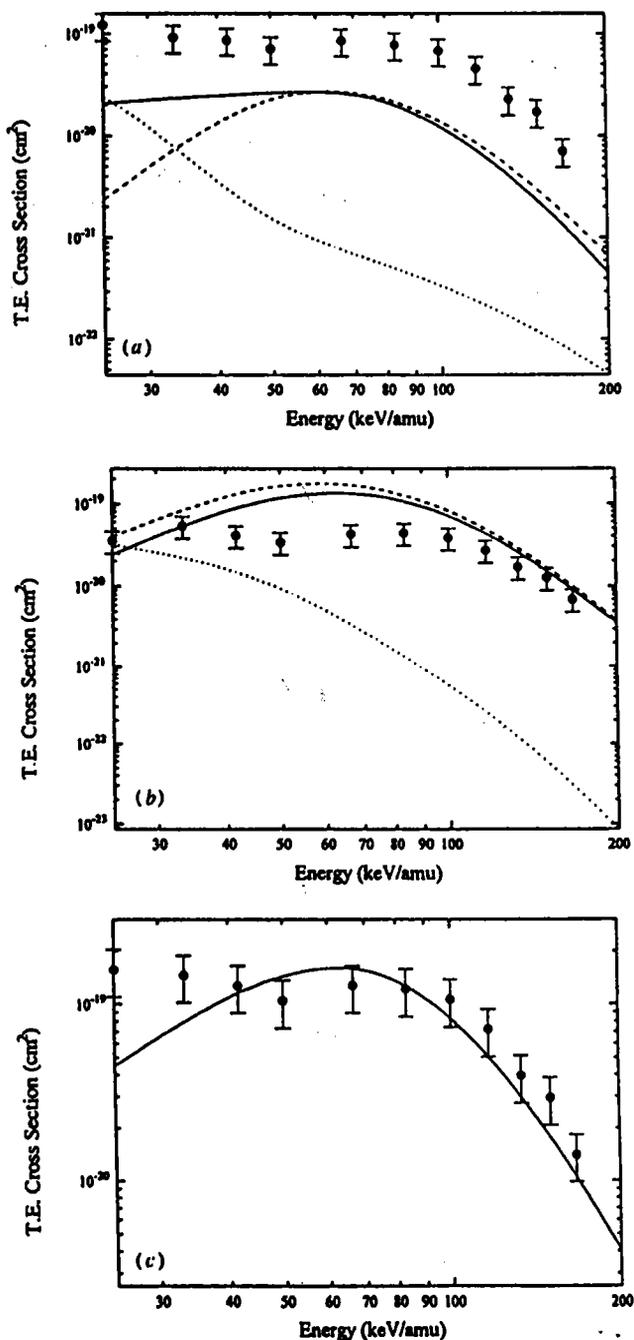


Figure 2. (a) Total cross sections σ_{RTE} , σ_{NTE} and σ_{TE} for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2s2p^1P_{M=0}) + \text{H}^+$. CDW-4B results: broken curve, σ_{RTE} ; dotted curve, σ_{NTE} ; full curve, σ_{TE} . Full circles are experimental results of Zouros *et al* (1988). They are plotted with an error of 30% (Zouros *et al* give an error of 30–50%). (b) Same as (a) for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2p^2^1D_{M=0}) + \text{H}^+$. (c) Total cross sections σ_{TE} for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}((2p^2^1D_{M=0}) + (2s2p^1P_{M=0})) + \text{H}^+$. CDW-4B results: full curve, σ_{TE} . Full circles are sums of corresponding experimental results of Zouros *et al* (1988). As in (a) and (b), they are plotted with an error of 30%.

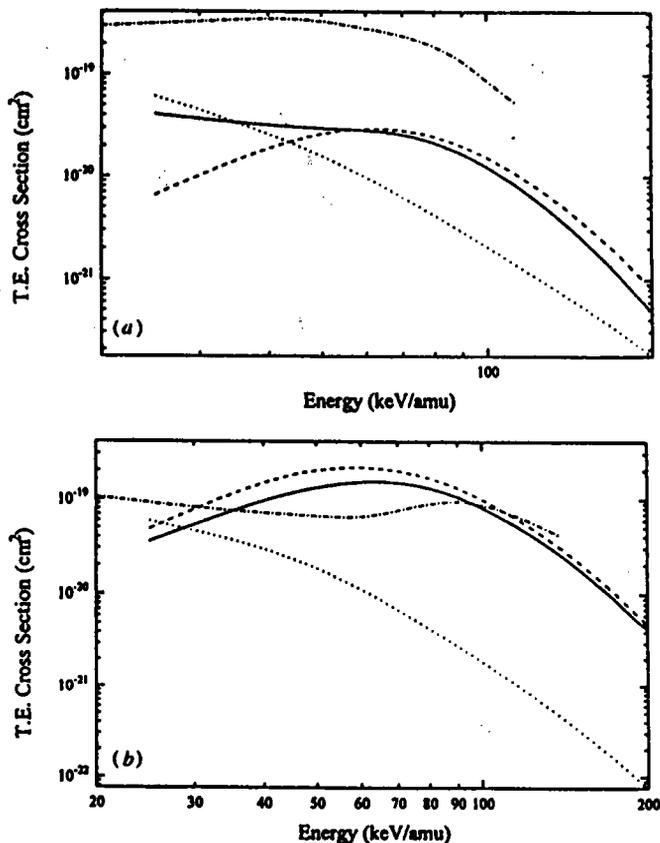


Figure 3. (a) Total cross sections σ_{TE} for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2s2p^1P) + \text{H}^+$. CDW-4B results: full curve, σ_{TE} ; chain curve, AO^+ calculations of Fritsch and Lin (1988). (b) Same as (a) for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2p^2^1D) + \text{H}^+$. (c) Total cross sections σ_{TE} for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2s^2^1S) + \text{H}^+$. CDW-4B results: broken curve, σ_{TE} ; dotted curve, σ_{NTE} ; full curve, σ_{TE} ; chain curve, calculations of Fritsch and Lin (1988). (d) Same as (c) for the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2p^2^1S) + \text{H}^+$.

(70 keV amu⁻¹). Both the AO^+ calculations of Fritsch and Lin and the RTE impulse approximation (Zouros *et al* 1988) with or without inclusion of H_2 binding energy, are also in very poor agreement with experiments. CDW-4B calculations point out the dominance of the RTE mode between 50 and 200 keV amu⁻¹ but do not predict an oscillatory structure. Whatever, the difference in magnitude between theoretical and experimental results is not well understood. Between 50 and 200 keV amu⁻¹, the cross section is dominated by the RTE mode, especially at large impact parameters (Fritsch and Lin 1988), where the differences between data for atomic targets and data for molecular hydrogen targets may not be substantial. A possible explanation might be inferred from measurements, which seem to exhibit Fano-like profiles. Indeed, an electron ejected with an energy corresponding to a given autoionizing level may have been produced either by TE or by simple transfer ionization (TI). The latter process is the result of two indistinguishable processes: (i) direct target ionization without a change of the projectile state and (ii) capture into the orbital 1s with a simultaneous projectile ionization. Now, the present perturbative CDW-4B calculations do not include TI, which might explain why our predictions are smaller than the experimental

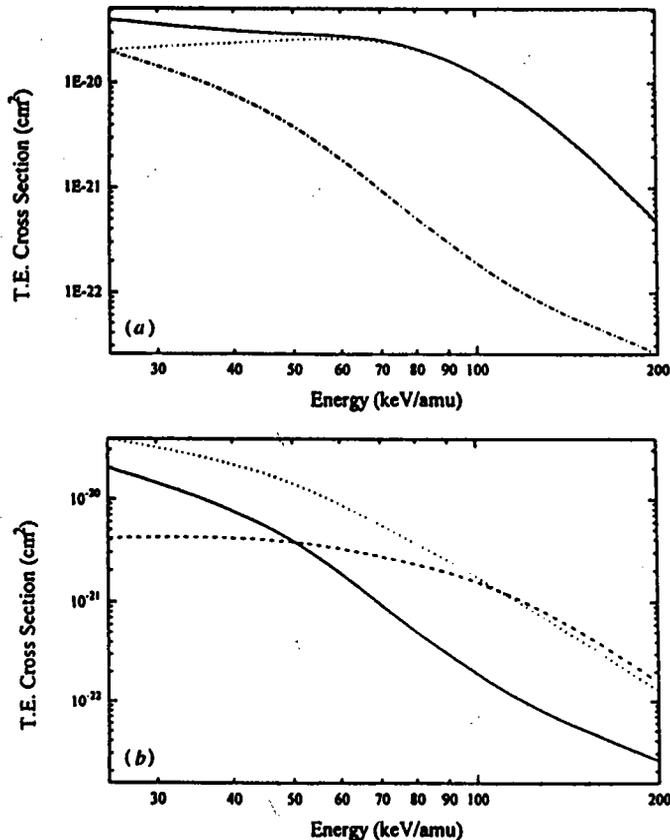


Figure 4. (a) CDW-4B total cross sections σ_{TE} for the production of sublevels $M = 0, \pm 1$ in the collision: $\text{He}^+(1s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{He}(2s2p^1P_M) + \text{H}^+$. Dotted curve, σ_{TE} for the production of sublevel $(2s2p)^1P_{M=0}$; chain curve, σ_{TE} for the production of sublevels $(2s2p)^1P_{M=\pm 1}$; full curve, $\sum_{M=-1}^1 \sigma_{TE}(2s2p^1P_M)$. (b) CDW-4B total cross sections for the production of sublevels $(2s2p)^1P_{M=\pm 1}$ with $M = \pm 1$. Broken curve, σ_{RTE} ; dotted curve, σ_{NTE} ; full curve, σ_{TE} .

predictions above 40 keV amu^{-1} , i.e. just in the domain where the theory is assumed to work (figure 2(c)).

3.2. Comparison with AO^+ calculation of Fritsch and Lin

In this section, the theoretical AO^+ predictions of Fritsch and Lin (1988) are compared to the present CDW-4B ones.

In figure 3(a), the production of the $(2s2p)^1P$ state is examined. Although both TE cross sections exhibit similar behaviours, they depart from each other by one order of magnitude.

For the $(2p^2)^1D$ state (figure 3(b)), the shapes of the two TE cross sections look very different. On the one hand, CDW-4B calculations show that interferences between the two modes are small at all energies under consideration. On the other hand, AO^+ calculations exhibit a noticeable interference effect at lower energies ($E < 90 \text{ keV amu}^{-1}$). The difference between both theoretical predictions is hardly understood.

For the $(2s^2)^1S$ state (figure 3(c)), the agreement between both theories is fairly good above 70 keV amu^{-1} , although slopes might be slightly different above 100 keV amu^{-1} .

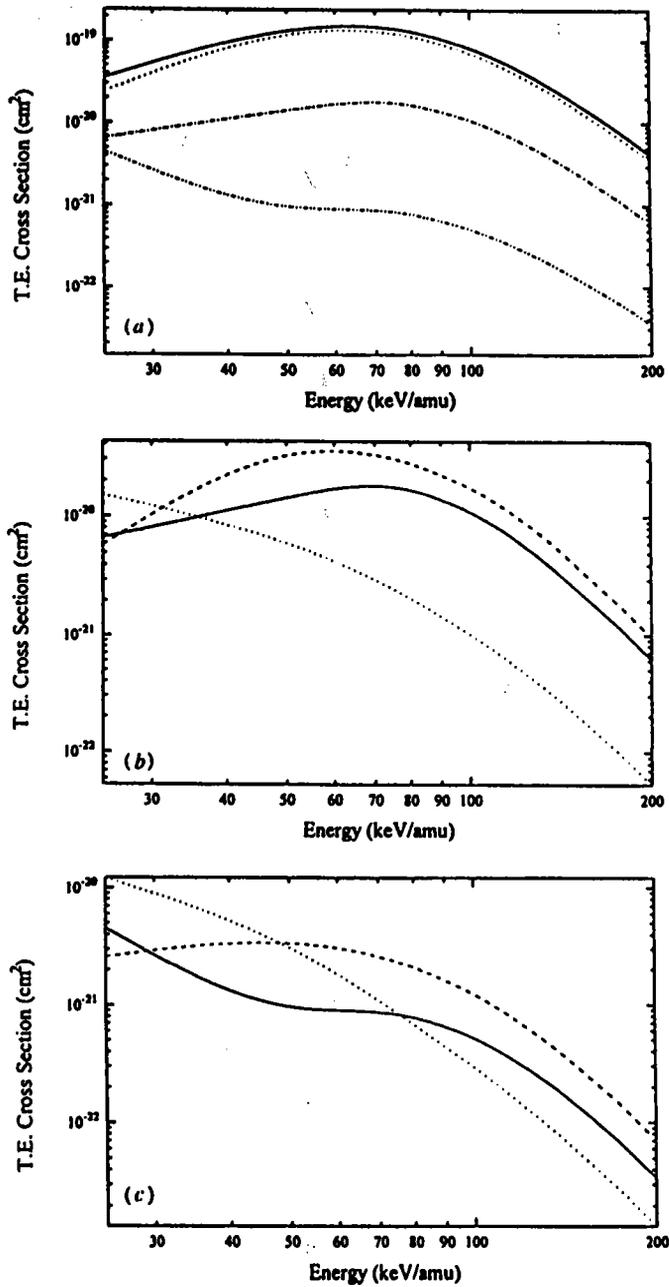


Figure 5. (a) CDW-4B total cross sections σ_{TE} for the production of sublevels $M = 0, \pm 1$ and ± 2 in the collision: $He^+(1s) + H(1s) \rightarrow He(2p^2\ ^1D_M) + H^+$. Dotted curve, $M = 0$; chain curve, sum of contributions for $M = \pm 1$; double chain curve, sum of contributions for $M = \pm 2$; full curve, $\sum_{M=-2}^2 \sigma_{TE}(2p^2\ ^1D_M)$. (b) CDW-4B total cross sections for the production of sublevels $(2p^2)^1D_{M=\pm 1}$. Broken curve, σ_{RTE} ; dotted curve, σ_{NTE} ; full curve, σ_{TE} . (c) CDW-4B total cross sections for the production of sublevels $(2p^2)^1D_{M=\pm 2}$. Broken curve, σ_{RTE} ; dotted curve, σ_{NTE} ; full curve, σ_{TE} .

The interference effect predicted by CDW-4B appears to be important at all impact energies.

For the $(2p^2)^1S$ state (figure 3(d)), the situation looks similar to the case of the $(2s2p)^1P$ state. Shapes are similar but both theoretical results differ by an order of magnitude. According to CDW-4B, the RTE mode is dominant.

Finally, the comparison of the two theoretical predictions calls for additional information concerning the influence of TI on the spectrum of electrons emitted at zero degree.

3.3. Contributions of sublevels $M \neq 0$ to the formation of the states $(2p^2)^1D$, and $(2s2p)^1P$

CDW-4B amplitudes for transitions to sublevels M and $-M$ of a given final state differ from each other through a phase factor only. Therefore, the contributions of the two sublevels to the total cross section are exactly the same.

In figure 4(a), the total cross section for $(2s2p)^1P$ appears to be dominated by the component $M = 0$ above 40 keV amu^{-1} . Figure 4(b) shows that for $M = \pm 1$, the NTE mode is dominant below 80 keV amu^{-1} , while the contributions of the two modes are comparable above this energy. It should be noted that the interference effect is destructive above 50 keV amu^{-1} .

The production of the doubly excited state $(2p^2)^1D$ is displayed in figure 5(a). It is always dominated by the sublevel $M = 0$. At the highest energies considered here, the sublevels $M = \pm 2$ contribute less than the sublevels $M = \pm 1$ (figures 5(b) and (c)). If one examines carefully the production of sublevels $M = \pm 1$ and $M = \pm 2$, one observes that both of them are dominated by the RTE mode at energies greater than 90 keV amu^{-1} . The contribution of the NTE mode is important below this energy, in particular for $M = \pm 2$.

4. Conclusion

The new CDW-4B study of the transfer and excitation process tends to confirm that the interference between the RTE and the NTE modes may sometimes be important.

In the range of impact energies where the CDW formalism is expected to provide reliable information, the CDW-4B predictions are in quite good agreement with the experimental data for the production of the state $(2p^2)^1D_{M=0}$. It is not the case for the production of the state $(2s2p)^1P_{M=0}$. However, the sum of the two theoretical cross sections is in very good agreement with the corresponding sum of experimental data, which are obtained from two overlapping electron peaks. But the relevance of this latter comparison might be questionable.

In the present study, we have dealt with atomic targets in place of the molecular ones used by experimentalists and we have assumed that the difference should not be significant. However, a theoretical work of Thumm *et al* (1988) indicates that excitation of the projectile electron might be more effective with a molecular target at lower impact energies. Therefore, the NTE process might be more important in this domain. However, interference between RTE and NTE would be affected only at the lowest impact energies under consideration. However, it should be noted that their analysis is made for strongly asymmetric systems, which is not the case presently.

The present study has pointed out that the influence of the TI process might be significant. It has been neglected in this study although it can be important in this range of impact energies. Thus, as in III, it might explain some discrepancies found at energies greater than 90 keV amu^{-1} between the present predictions and the previous experimental data. Since zero-degree electron spectroscopy cannot distinguish between TE and TI, the latter process should now be addressed.

Acknowledgments

The authors wish to thank Professor N Stolterfoht for useful comments of experimental data and Dr H Bachau for helpful discussions. A substantial financial support from the Conseil Régional d'Aquitaine and free computer time from the Centre National Universitaire Sud de Calcul and the Centre Interuniversitaire de Recherche Informatique Lorrain are gratefully acknowledged.

References

- Bachau H 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 1771-84
Bachau H, Gayet R, Hanssen J and Zerarka A 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 839-52
Brandt D 1983 *Phys. Rev. A* **27** 1314
Dodd L D and Geider K R 1966 *Phys. Rev.* **146** 675-86
Feagin J M, Briggs J S and Reeves T M 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 1057-68
Fritsch W and Lin C D 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 690
Gayet R 1972 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **5** 483-91
Gayet R and Hanssen J 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 825-37
Gayet R, Hanssen J and Jacqui L 1995 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 2193-208
Hahn Y 1989 *Phys. Rev. A* **40** 2950-7
Hahn Y and Ramadan H 1989 *Phys. Rev. A* **40** 6206-9
Nordsieck A 1954 *Phys. Rev.* **93** 785-7
Thumm U, Briggs J S and Scholler O 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** 833
Zouros T J M, Schneider S and Stolterfoht N 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** L671-6

Chapitre V

Quelques remarques préalables

V.1 Introduction :

Dans l'étude précédente du transfert excitation (TEA), la comparaison des résultats théoriques CDW-4B (Gayet et al 1997) avec les données expérimentales de Zouros et al (1988) avaient mis en exergue plusieurs points importants.

En prenant l'exemple du spectre à 450 keV (Zouros et al 1988), il est à noter un profil de Fano très marqué pour le 3P traduisant un effet d'interférence. Cette dernière remarque n'est d'ailleurs pas fortuite et uniquement propre au système (He^+, H) puisque de mêmes constatations peuvent être faites dans le cas (He^+, He) (Gayet et al 1995) ainsi que dans des cas de collisions plus asymétriques comme ($F^{7+} + He/H_2$) (Lee et al 1991). Des profils de Fano se rencontrent aussi couramment dans le cas des processus de photoionisation (Morgan et al 1984) et de couplage entre deux états autoionisants (Kominos et al 1997). Mais le mécanisme physique le plus proche de notre étude reste le processus de double excitation particulièrement celle de l'hélium par impact de proton (Moretto-Capelle et al 1996, Godunov et al 1997). Les spectres électroniques expérimentaux, établis pour différentes énergies de collision, sont obtenus à partir de la soustraction d'un " continuum d'ionisation directe " au spectre brut et transformation dans le référentiel du projectile.

En faisant de telles manipulations, les auteurs affirment pouvoir extraire les sections efficaces de transfert excitation, supposant par là même que les interférences observées ne sont pas significatives. Néanmoins, ils reconnaissent que ces effets compliquent la détermination des sections. Nous avons mis alors le doigt sur un point important et essentiel : celui d'interférence (Gayet et al 1997). Mais interférence entre quoi ?

La détection des électrons Auger se faisant en énergie, ceux qui proviennent de la désexcitation post - collisionnel de l'état autoionisant sont indiscernables des électrons émis par ionisation directe (*BE Binary Encounter*) et ceux émis par transfert et ionisation du projectile. Nous regrouperons ces deux processus sous le terme de *TI (Transfert - Ionisation)*. L'interférence évoquée est donc celle qui a lieu entre *TEA* et *TI*. Cette constatation est corroborée les études fondamentales des états autoionisants en général. La fonction d'onde représentant ces états contient en effet une partie discrète (définie dans le *chapitre III*) et une partie continue. Le fait s'inscrit dans un cadre plus large qui est celui du couplage discret – continuum (*Fano 1961*).

Si l'appellation semble simple, les difficultés théoriques n'en sont pas moins importantes. En effet, comment définir les continus adjacents ? Quelles sont les effets des interférences évoquées?

Telle est la liste non exhaustive des questions auxquelles nous espérons répondre. Mais avant cela, une présentation des techniques expérimentales nous semble nécessaire pour mieux cerner le problème.

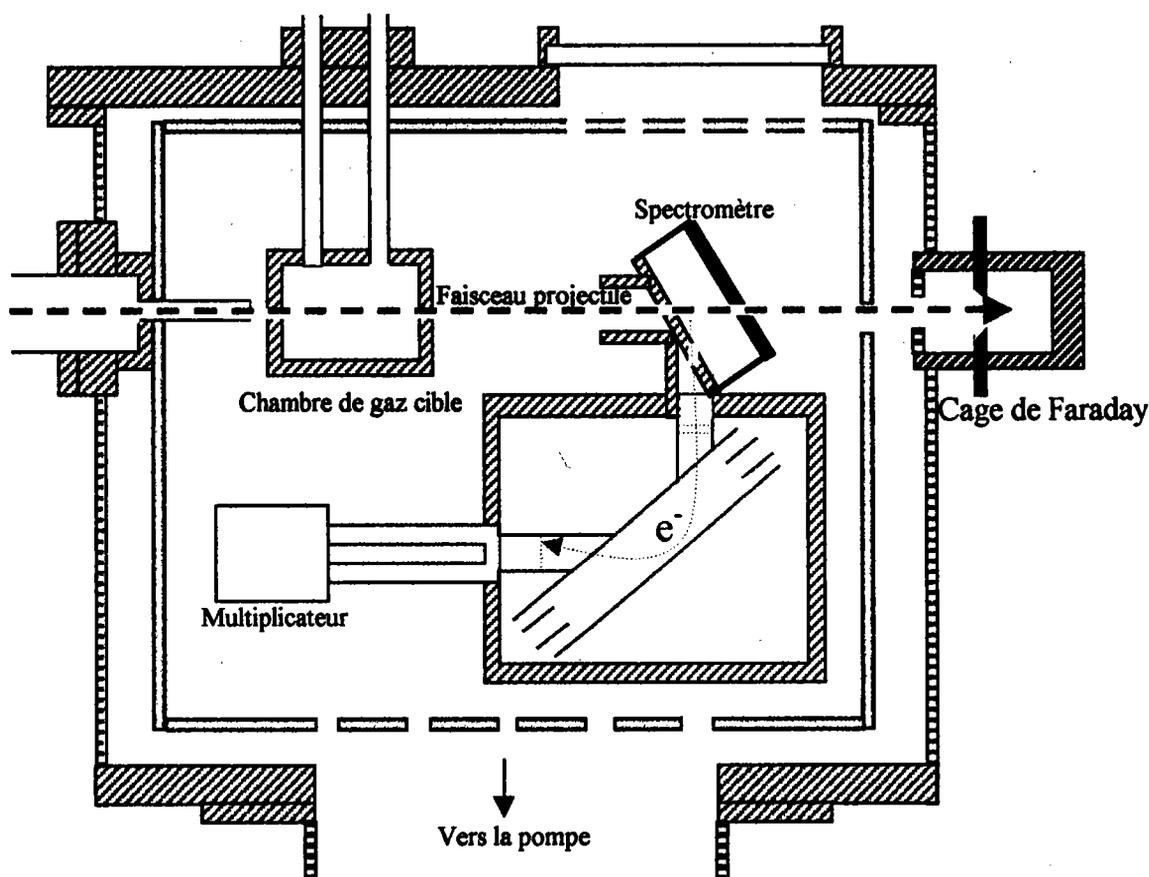
V.2 Considérations expérimentales

V.2.1 Remarques

Il est certes peu coutumier dans une thèse théorique de souligner les difficultés inhérentes et l'importance des expériences. Cette étape est à notre avis nécessaire, non par prétention incongrue de compréhension de toute la subtilité expérimentale, mais par désir profond de mettre en exergue un aspect concret que théories et calculs, dans leurs formalismes abstraits, ont souvent du mal à refléter. Nous ne rentrerons pas dans les détails. Nous ne présenterons ici qu'un aperçu le plus clair possible de l'essentiel, et à ce titre nous nous excusons d'avance pour d'éventuelles maladresses auprès des spécialistes du domaine de la spectroscopie électronique.

V.2.2 Plate-forme expérimentale

Les données expérimentales que nous avons considérées (*Itoh et al 1985, Zouros et al 1988*) ont été obtenues avec un spectromètre électronique haute résolution à zéro degrés de *Hahn - Meitner Institut (Berlin)*. Deux autres appareils du même type qui se trouvent au *Kansas State Universities (KSU)* ont permis d'avoir une multitude de données expérimentales sur le transfert excitation (*Zouros et al 1989*). De même, au *BNL (Brookhaven National Laboratories)*, des expériences ont été faites (*Tanis et al 1985, Benhenni et al 1990*) pour avoir des informations sur la distribution angulaire des électrons Auger. Le principe est résumé sur le schéma (*Cf. figure V.2.2.1*) suivant représentant le spectromètre utilisé au *KSU*.



□ FIGURE V.2.2.1

Le spectromètre et la chambre de collision sont protégés des influences électromagnétiques extérieures. Leurs conséquences peuvent, en effet, être importantes surtout lorsque la décélération des électrons avant détection est grande. Le schéma (V.2.2.1) représente une coupe de l'appareil pour l'étude d'électrons Auger émis par le projectile. Les ions projectiles produits sont conduits jusqu'à la chambre de collision que nous avons représentée. Néanmoins, ce faisceau d'ions passe avant par une série de collimateur pour le rendre autant que possible homogène et homocinétique.

Des mesures de prudence doivent être prises pour n'avoir que des simples collisions. En effet, des électrons émis à partir de multicollisions peuvent interférer avec les électrons recherchés. A ce titre, les pressions dans la cellule du gaz cible doivent être faibles et de l'ordre de 0,5 à 40 mTorr pour une longueur de cellule de 10 cm (Par exemple l'expérience de Itoh et al 1985 utilise une pression pour le gaz cible hélium comprise entre 1 mTorr et 10 mTorr). Après la collision, les projectiles sont récupérés dans une "cage" de Faraday. Simplement, pour avoir une bonne qualité de spectre, il est nécessaire que le courant du faisceau soit de l'ordre de la centaine de nanoampères. De plus, l'alignement entre lesdits appareillages avec le faisceau incident doit être le plus correct possible. Avec toutes ces précautions expérimentales, le temps d'obtention des spectres est de l'ordre de quelques heures.

Soulignons également le fait que les électrons émis par les projectiles soient décélérés avant leur entrée dans le spectromètre. Ceci est fait à l'aide d'un champs électrique créé par un jeu de grilles chargées (V_C). Ainsi, il y a décélération des e^- dans l'expérience de Itoh et al (1985) jusqu'à 7 eV. Si deux électrons sont émis dans le référentiel du laboratoire avec des énergies ε

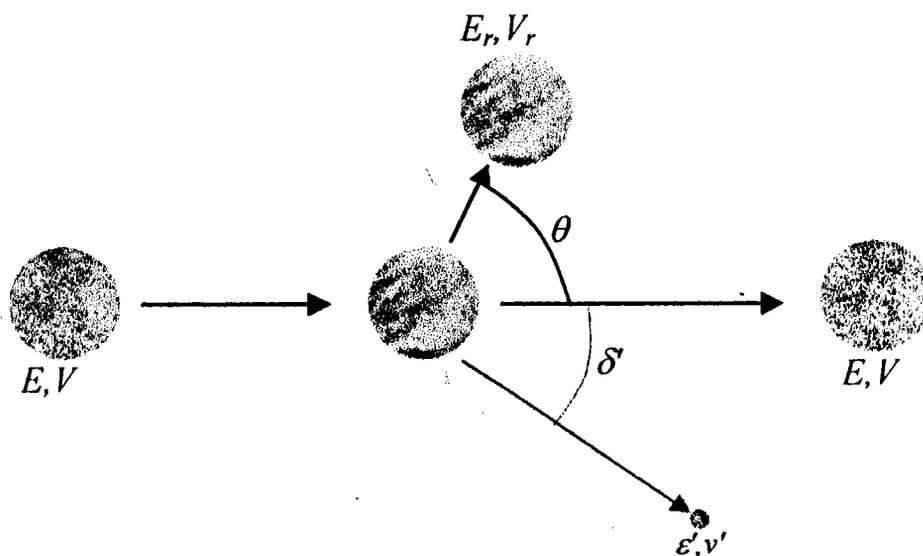
et $\varepsilon+d\varepsilon$, ils auront une énergie après décélération $\varepsilon-eV_G$ et $\varepsilon+d\varepsilon-eV_G$. Nous constatons que plus le voltage V_G est faible plus la séparation en énergie $d\varepsilon/(eV_G)$, donc la résolution, sera bonne. Cette valeur dans le meilleur des cas tourne autour de 1%. La résolution totale dépend aussi de facteurs géométriques, se situe en général dans une fourchette autour de 1-5%. Dans le cas des données empiriques que nous considérons (Itoh et al 1985), elle est de l'ordre de 0.2 eV.

Enfin, les spectromètres sont en général constitués de deux analyseurs parallèles mis à 45° par rapport au faisceau incident. Le premier analyseur joue le rôle d'un déflecteur, sélectionnant les électrons intéressants, et le second est le lieu où l'analyse haute résolution est effectuée.

V.2.3 Effets cinématiques

Il n'est pas difficile d'imaginer que des effets cinématiques peuvent avoir une grande influence sur les résultats d'une mesure. Comme les électrons Auger sont émis à partir d'une source en mouvement, la largeur des pics de transition Auger peut s'en trouver modifiée surtout pour une mesure en angle. Si nous appelons V et E la vitesse et l'énergie du projectile ainsi que θ_r , E_r et V_r l'angle, l'énergie et la vitesse de la cible après collision. Nous considérerons que l'électron éjecté a une énergie ε , une vitesse v et un angle d'émission par rapport au faisceau incident de δ dans le référentiel du projectile et $(\varepsilon', v', \delta')$ par rapport au laboratoire. Comme nous supposons des collisions de haute énergie le projectile est peu dévié et reste dans la direction d'incidence.

Ces notions sont introduites de manière plus concrète dans le schéma suivant (figure V.2.3.1):



□ FIGURE V.2.3.1

Avec les paramètres définis plus haut, nous pouvons écrire par composition des vitesses que :

$$\vec{v}' = \vec{v} + \vec{V}$$

V.2.3.1

L'énergie de l'électron dans le repère du laboratoire s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon' + t - 2\sqrt{\varepsilon' t} \cos(\delta') \quad ; \quad t = \frac{1}{M_p} E \quad \text{V.2.3.2}$$

Nous en déduisons les relations suivantes :

$$\begin{cases} \cos(\delta) = \frac{v'}{v} \cos(\delta') - \frac{V}{v} \\ d\varepsilon = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}} \left[1 - \frac{t}{\varepsilon} \sin^2(\delta') \right] d\varepsilon' \end{cases} \quad \text{V.2.3.3}$$

Ainsi, la relation entre l'angle solide de détection dans le référentiel du laboratoire Ω' et dans celui du référentiel du projectile Ω est :

$$\frac{d\Omega}{d\Omega'} = \frac{d \cos(\delta)}{d \cos(\delta')} \quad \text{V.2.3.4}$$

En utilisant toutes ces relations et en sachant que la collision est symétrique par rapport à l'angle azimutal (symétrie cylindrique), nous pouvons présenter une relation entre la section efficace mesurée dans le laboratoire σ' et sa correspondante dans le référentiel du projectile σ .

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}} \frac{d\sigma'}{d\varepsilon' d\Omega'} \quad \text{V.2.3.5}$$

Il faut noter toutefois que les effets de transformation cinématique due au mouvement du projectile vont influencer globalement sur la largeur des raies mais pas sur le recouvrement entre pics.

V.2.4 Effet d'élargissement

Cet effet, contrairement à celui évoqué plus haut, est surtout d'ordre instrumental. En effet, son amplitude va dépendre de l'angle d'acceptance du spectromètre, de l'angle d'observation et de l'énergie de l'électron éjecté. Sans entrer trop dans le détail, nous pouvons dire qu'en général il peut être réduit d'un facteur 100 pour des mesures à zéro degrés devenant ainsi négligeable par rapport à la résolution même du spectromètre. Cela permet entre autre une bonne séparation des états résonnants.

Par contre pour des mesures en angles plus importants, son effet est loin d'être négligeable. Il peut accroître les largeurs de raie en augmentant ainsi le recouvrement entre les résonances rendant l'interprétation des spectres difficiles. Il est possible néanmoins de le reléguer en effet du second ordre en jouant avec l'orientation des analyseurs et en utilisant des techniques de convergence cinématique (*Kinematic refocussing techniques*) (Zouros 1991). Dans notre cas, cet effet peut être négligé car la détection se fait à zéro degré et sa valeur pour une énergie de collision de 500 keV n'est que de 0.03 eV ce qui est négligeable par rapport à la résolution énergétique du spectromètre qui est de 0.2 eV.

V.3 Rappels sur l'hélium : un système à deux électrons actifs

Cette partie aurait sans doute dû être présentée bien avant. Elle va présenter des choses connues mais un rappel est d'autant plus utile qu'il nous permettra d'introduire la notion d'état autoionisant. Cela sera une entrée en matière idéale pour l'étude générale dans le chapitre qui va suivre du couplage entre état discret et état continu.

⇒ Remarques générales

L'atome d'hélium est le système le plus simple ayant deux électrons actifs.

Dans le centre de masse l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\bar{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\bar{\nabla}_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} + (W) \quad V.3.1$$

W représente le potentiel d'interaction magnétique que nous négligerons pour l'instant car il ne conditionne que la structure fine des spectres.

La fonction d'onde du système peut se mettre sous la forme :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{1z}, s_{2z}) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) S(s_{z1}, s_{z2}) \quad V.3.2$$

avec S décrit ici le spin total du système (singulet ou triplet) et sa projection sur un axe arbitraire.

Le principe de Pauli impose que :

$$\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{1z}, s_{2z}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{1z}, s_{2z}) \quad V.3.2$$

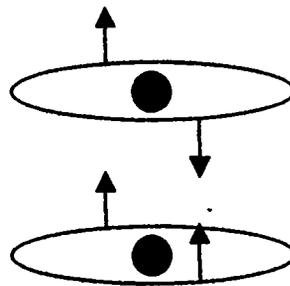
Nous appelons \hat{P}_{12} l'opérateur de permutation. Nous pouvons l'écrire comme le produit de deux opérateurs, l'un agissant sur le spin l'autre sur la partie spatiale de la fonction d'onde totale. Ainsi :

$$\hat{P}_{12} = \hat{P}'_{12} \hat{S}'_{12} \quad V.3.3$$

Nous trouvons donc deux possibilités, à savoir :

➤ parahélium

➤ orthohélium



Le premier schéma correspondra aux états singulets et le deuxième aux états triplets.

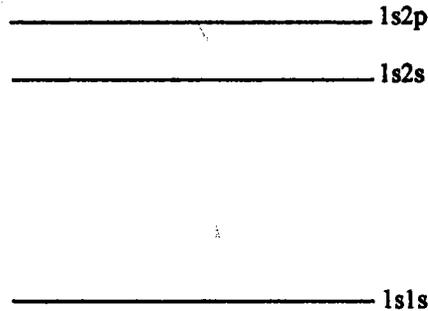
⇒ Les états couplés à un continuum

Comme nous l'avons déjà signalé les configurations de l'atome d'hélium sont caractérisées par les quatre nombres quantiques (n, l, n', l') caractérisant l'ensemble des deux électrons. Ainsi l'énergie peut être écrite sous la forme :

$$E_C = E_n + E_{n'} \quad V.3.4$$

La configuration fondamentale est caractérisée par deux électrons dans la couche $1s$ donc ayant deux spins opposés d'après le principe de Pauli d'où $1s1s^1S$. Nous pouvons d'ores et déjà imaginer différents états excités en laissant un électron dans la couche $1s$ et l'autre dans une couche $2s$ ou $2p$.

Le schéma suivant représente les premiers états :

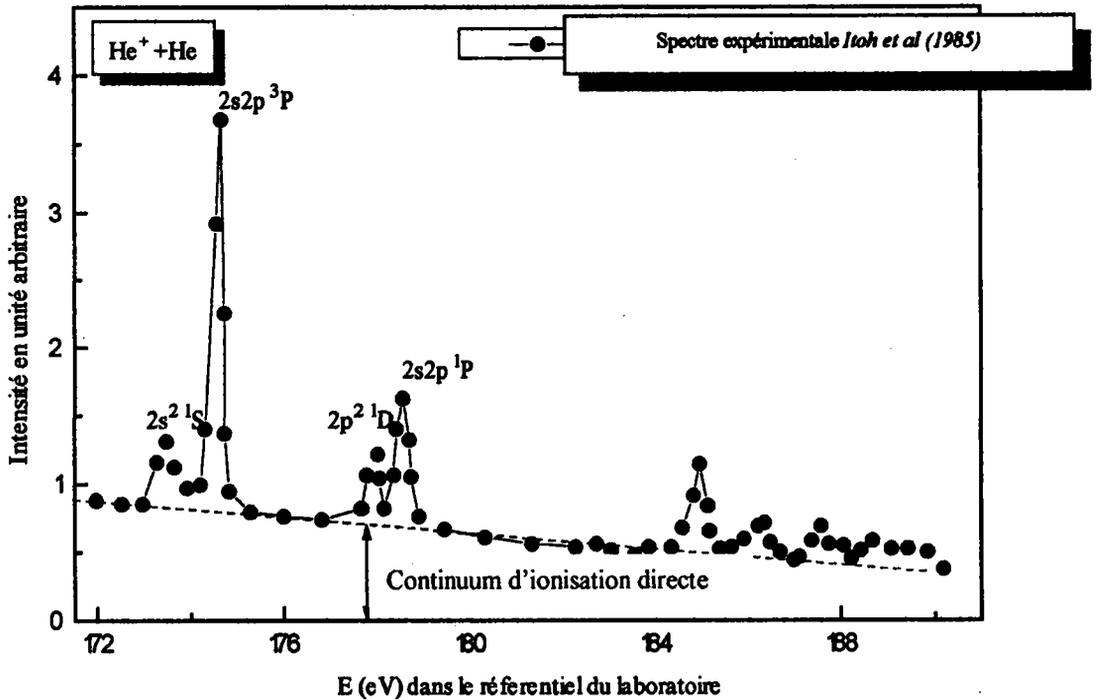


□ FIGURE V.3.1

En plus des états excités de la forme $(1s, n'l')$, il existe des configurations dites "doublement excitées" du type $(n, l, n', l' \ n > 2 \ n' > 2)$. Certains de ces états ont une énergie supérieure à celle de l'hélium 1 fois ionisé correspondant à la configuration $(1s, n' \rightarrow \infty)$ de sorte qu'ils ont un caractère très instable : Ils tendent en effet à se dissocier rapidement en un ion et un électron. Il s'agit d'un processus Auger (libération d'un électron). Tous ces états peuvent soit s'autoioniser, soit se désexciter par émission de photons. Quoi qu'il en soit, le taux définissant le pourcentage d'atomes doublement excités qui se relaxent par émission Auger est justement le taux Auger, complémentaire du taux de fluorescence. En écrivant notre fonction totale de l'état autoionisant comme la somme d'une partie discrète et d'une partie continue, sans prendre en compte l'interaction avec le rayonnement du vide qui induit l'émission spontanée, notre modèle ne retiendra que la possibilité d'une désexcitation Auger.

V.4 Du spectre brut au spectre sans "continuum d'ionisation directe"

Nous prendrons comme exemple les résultats expérimentaux de *Itoh et al (1985)*. Les spectres bruts obtenus lors d'une expérience de spectroscopie électronique se présentent sous cette forme :



□ FIGURE V.4.1

Pour obtenir les spectres expérimentaux finaux, les auteurs retirent le continuum d'ionisation directe signalé en rouge et font une transformation dans le repère du projectile. Les effets de couplage avec le continuum se traduisent par des formes caractéristiques des profils de raies. En enlevant le « continuum d'ionisation directe », nous pouvons nous retrouver avec des parties négatives de spectre.

V.4 Conclusion et annonce de l'étude théorique du couplage

Comme nous pouvons le constater, rien de fondamental n'a été développé dans ce chapitre. Son but premier, que nous espérons atteint, fut de présenter les expériences de spectroscopie électronique avec un peu la vue d'un théoricien. Cela nous a permis de souligner les notions de "continuum d'ionisation directe" et d'état autoionisant donc de couplage entre le spectre discret et le continuum adjacent de manière "concrète", belle entrée en matière vers un formalisme abstrait mais nécessaire, que nous allons développer dans le chapitre qui suit.

Chapitre VI

Etude du couplage d'un état discret avec un continuum adjacent

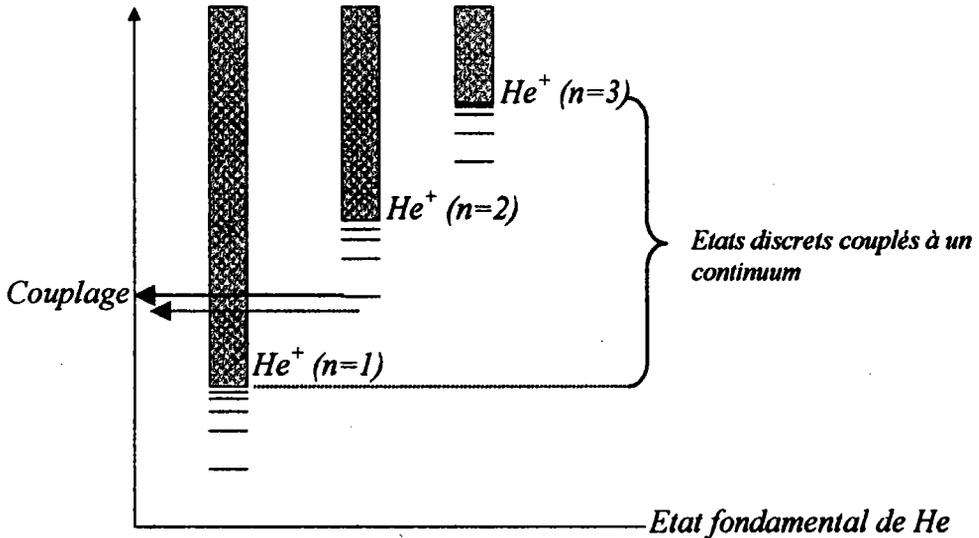
VI.1 Introduction :

Notre étude montrera qu'il y a trois façons d'aborder ce problème délicat, deux formelles et une mettant plus en évidence les aspects probabilistes en fonction du temps, nous permettant de mieux cerner les notions de couplage discret – continuum et de durée de vie.

Dans la pratique, nous savons qu'une perturbation extérieure appliquée à un système initialement dans un état lié d'énergie E_i peut conduire ce dernier vers un état final plongé dans un continuum d'énergie. C'est ce que nous appelons couplage induit entre des états discrets et un continuum d'états finaux. D'ailleurs, la nature ne manque guère d'exemples relatifs à ce type de processus. Par exemple dans l'effet photoélectrique, une perturbation sinusoïdale couple un état discret d'un atome avec un état continu défini pour le même atome ionisé. Comparé à cela, les états autoionisants se situent dans un cadre plus particulier. En effet, il n'y a pas de perturbation extérieure mais c'est un couplage interne qui scinde le système. L'émission spontanée possède ce caractère intrinsèque. En effet, l'état excité d'un atome est couplé avec un état inférieur de ce même atome plus un photon (ici le couplage interne faible est dû au champ électromagnétique du vide). Nous pourrions signaler également la désintégration nucléaire α ou un noyau dans un état excité se transforme par effet tunnel en un noyau plus stable avec éjection d'une particule α .

Nous pouvons nous poser le problème du comportement du couplage en fonction du temps. Pour des temps croissants, nous nous attendons à ce que le système quitte son état initial lié sans avoir la possibilité de revenir à ce dernier, c'est un mécanisme irréversible. Le caractère continu des états finaux détruit toute notion de réversibilité.

En ce qui nous concerne, le phénomène d'autoionisation de l'hélium est dû au couplage interne biélectronique. En effet l'interaction entre les deux électrons dans l'état doublement excité fait passer au bout d'un certain temps (*caractérisé par la durée de vie de l'état lié*) et de manière irréversible de He^{**} en He^+ dans son état fondamental avec un électron dans le continuum (électron *Auger*). La seule restriction est que l'état doublement excité soit au-dessus du seuil de première ionisation comme nous l'avons représenté (*figure VI.1.1*) ci-dessous.



□ FIGURE VI.1.1

VI.2 Point de vue de Feshbach

Considérons un hamiltonien décrivant un système multiélectronique comme l'hélium. Son état à un instant t est régi par l'équation de Schrödinger :

$$H\Phi(E,t) = i\partial_t\Phi(E,t)$$

VI.2.1

$$\Phi(E,t) = e^{iEt}\Psi_E$$

Il est possible de décomposer l'espace propre de H en deux sous-espaces (*Feshbach 1962*) à l'aide de deux opérateurs de projection \hat{P} et \hat{Q} (*cf. annexe A*). L'état du système peut se concevoir comme la somme de ses deux composantes associées à chacun des sous-espaces. Le premier sous-espace \hat{P} contient les composantes décrivant le système une fois qu'il est ionisé (*donc des configurations avec un électron dans le continu*). \hat{Q} , sous-espace complémentaire de \hat{P} , inclue en particulier les états doublement excités. La fonction d'onde peut se représenter comme la somme de ses deux projections sur chacun des sous-espaces.

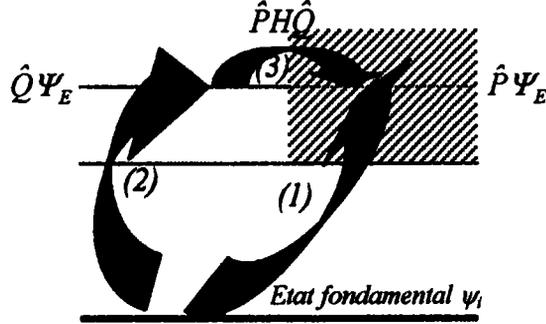
$$\Psi_E = \hat{P}\Psi_E + \hat{Q}\Psi_E$$

VI.2.2

Pour mieux saisir cette décomposition considérons le cas d'un système qui se trouve initialement dans un état fondamental ψ_i et qui par un processus quelconque libère un électron.

Deux possibilités physiques (Cf. figure VI.2.2) se présentent pour lui :

- soit une ionisation directe vers l'état $\hat{P}\Psi_E$ représenté par le chemin 1
- soit par formation d'un état métastable $\hat{Q}\Psi_E$ (chemin 2) qui se désexcite vers $\hat{P}\Psi_E$ à travers le couplage interne $\hat{P}\hat{H}\hat{Q}$ (chemin 3) entre les deux composantes



□ FIGURE VI.2.2

Après quelques manipulations développées dans l'annexe A, l'équation formelle associée à la composante $\hat{P}\Psi_E$ du système peut se mettre sous la forme :

$$(\hat{\Lambda} + \hat{u})\hat{P}\Psi_E = E\hat{P}\Psi_E$$

$$\hat{\Lambda} = \hat{P}\hat{H}\hat{P}$$

VI.2.3

$$\hat{u} = \hat{P}\hat{H}\hat{Q} (E - \hat{Q}\hat{H}\hat{Q})^{-1} \hat{Q}\hat{H}\hat{P}$$

Nous considérons la base constituée des vecteurs propres de $\hat{Q}\hat{H}\hat{Q}$ contenant à la fois des états liés et continus, de sorte que :

$$\hat{Q}\hat{H}\hat{Q}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

$$\hat{Q} = \sum_n |n\rangle\langle n|$$

VI.2.4

Nous pouvons alors obtenir une forme générale à partir de (VI.2.3) et (VI.2.4) :

$$(\hat{\Lambda} + \hat{u})\hat{P}\Psi_E = \left(\hat{\Lambda} + \sum_n \hat{P}\hat{H}\hat{Q}|n\rangle (E - E_n)^{-1} \langle n| \hat{Q}\hat{H}\hat{P} \right) \hat{P}\Psi_E$$

VI.2.5

\hat{u} est le potentiel optique généralisé.

Si nous désirons résoudre le problème pour une énergie E voisine de E_s , énergie de l'état discret autoionisant $|a\rangle$ (énergie de résonance), dans le potentiel optique, il apparaît une divergence que nous sortons de \hat{u} . L'équation VI.2.5 peut se réécrire de la manière suivante :

$$(H_0 + \hat{W})\hat{P}\Psi_E = E\hat{P}\Psi_E$$

$$H_0 = \hat{\Lambda} + \sum_{n \neq s} \hat{P}\hat{H}\hat{Q}|n\rangle (E - E_n)^{-1} \langle n| \hat{Q}\hat{H}\hat{P}$$

VI.2.6

$$\hat{W} = \hat{P}\hat{H}\hat{Q}|a\rangle (E - E_s)^{-1} \langle a| \hat{Q}\hat{H}\hat{P}$$

Nous appelons $\hat{P}\Psi_0$ la fonction d'onde ayant un caractère lentement variable avec l'énergie totale E autour de E_s . Elle est la solution non résonnante de l'hamiltonien H_0 (la divergence n'y figure pas) qui ne contient pas l'effet résonnant de l'état discret :

$$H_0\hat{P}\Psi_0 = E\hat{P}\Psi_0$$

VI.2.7

Le développement de Lippman - Schwinger nous permet d'écrire formellement la composante dans l'espace \hat{P} à l'aide de l'opérateur de propagation G :

$$\hat{P}\Psi_E = \hat{P}\Psi_0 + G\hat{W}\hat{P}\Psi_E$$

$$G = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 - i\varepsilon} \quad \text{VI.2.8}$$

A partir de l'équation (VI.2.8) et par multiplication à gauche par l'opérateur $\langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P}$:

$$\langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | \hat{P} \Psi_E \rangle = \langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | \hat{P} \Psi_0 \rangle + \langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} G \hat{W} | \hat{P} \Psi_E \rangle \quad \text{VI.2.9}$$

ce qui donne :

$$\langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | \hat{P} \Psi_E \rangle = \frac{V_{E_s}}{1 - (E - E_s)^{-1} \langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} G \hat{P} \hat{H} \hat{Q} | a \rangle} \quad \text{VI.2.10}$$

$$V_{E_s} = \langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | \hat{P} \Psi_0 \rangle$$

Nous obtenons alors de manière formelle en substituant VI.2.10 dans VI.2.9 :

$$\hat{P}\Psi_E = \hat{P}\Psi_0 + G\hat{P}\hat{H}\hat{Q}|a\rangle \frac{\langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | \hat{P} \Psi_E \rangle}{E - E_s - \langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} G \hat{P} \hat{H} \hat{Q} | a \rangle} \quad \text{VI.2.11}$$

Si nous utilisons l'écriture, en terme de théorie des distributions, de l'opérateur de Green (Cf. Annexe E), de sorte que :

$$G = \wp \frac{1}{E - H_0} + i\pi \delta(E - H_0) \quad \text{VI.2.12}$$

nous obtenons :

$$\langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} G \hat{P} \hat{H} \hat{Q} | a \rangle = F(E) + i \frac{\Gamma_s}{2} \quad \text{VI.2.13}$$

avec $F(E)$ le déplacement de l'état autoionisant $|a\rangle$ défini par :

$$F(E) = \wp \langle a | \hat{P} \hat{H} \hat{Q} (E - H_0)^{-1} \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | a \rangle = \wp \sum \int \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} dE' \quad \text{VI.2.14}$$

$$V_{E'} = \langle a | \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | \hat{P} \Psi_0(E') \rangle$$

Γ_s est la largeur de l'état autoionisant

$$\Gamma_s = 2\pi \langle a | \hat{P} \hat{H} \hat{Q} \delta(E - H_0) \hat{Q} \hat{H} \hat{P} | a \rangle = 2\pi |V_{E_s}|^2 \quad \text{VI.2.15}$$

De manière générale, nous pouvons dire que le terme de couplage interne provoquant l'autoionisation est représenté par l'opérateur $\hat{P} \hat{H} \hat{Q}$ qui fait le lien entre les deux sous espaces définis plus haut par interaction de configuration. La relation de fermeture définie à partir des projecteurs de la base de H_0 s'écrit :

$$\sum \left| \hat{P} \Psi_0 \right\rangle \left\langle \hat{P} \Psi_0 \right| = Id \quad \text{VI.2.16}$$

En posant $E'_s = E_s + F(E)$ (déplacement énergétique de E_s), nous obtenons finalement la composante dans le sous espace P :

$$\hat{P}\Psi_E = \hat{P}\Psi_0(E) + G\hat{P}\hat{H}\hat{Q}|a\rangle \frac{V_E}{E - E'_s - i \frac{\Gamma_s}{2}} \quad \text{VI.2.17}$$

Il nous reste à évaluer la composante dans l'espace Q .

Pour cela nous procéderons de la même manière et définissons dans l'espace Q les opérateurs de Green suivant :

$$G_Q = \frac{1}{E - QHQ} \tag{VI.2.18}$$

$$G_Q^s = \sum_{n \neq s} |n\rangle (E - E_s)^{-1} \langle n|$$

Dans la pratique, la dimension des bases utilisée est finie. Cela peut introduire des erreurs dans l'évaluation de l'opérateur G_Q^s .

En revenant au système A.2.5 (Cf. annexe A), nous obtenons l'équation :

$$\hat{Q}\Psi_E = G_Q \hat{Q}H\hat{P}\hat{P}\Psi_E \tag{VI.2.19}$$

Compte tenu de cela, nous avons une forme générale pour la fonction d'onde Ψ_E , vecteur propre de H , à partir de VI.2.2 :

$$|\Psi_E\rangle = \gamma_E |a\rangle + (1 + G_Q^s \hat{Q}H\hat{P}) |\hat{P}\Psi_0(E)\rangle + \gamma_E [(1 + G_Q^s \hat{Q}H\hat{P}) G \hat{P}H\hat{Q}] |a\rangle \tag{VI.2.20}$$

avec :

$$\gamma_E = \frac{V_{E_s}}{E - E_s - F(E) - i\frac{\Gamma_s}{2}} \tag{VI.2.21}$$

En utilisant la relation de fermeture VI.2.15, l'équation VI.2.12 peut s'écrire pour E proche de E_s :

$$G = \wp \sum \int |\hat{P}\Psi_0(E')\rangle (E - E')^{-1} \langle \hat{P}\Psi_0(E')| dE' + i\pi |\hat{P}\Psi_0(E)\rangle \langle \hat{P}\Psi_0(E)| \tag{VI.2.22}$$

Ainsi, en injectant cette relation dans l'équation VI.2.19, nous obtenons au premier ordre en $\hat{P}H\hat{Q}$:

$$|\Psi_E\rangle = \gamma_E |a\rangle + |\hat{P}\Psi_0(E)\rangle + \gamma_E \left\{ \wp \sum \int \frac{V_{E'}}{E - E'} |P\Psi_0(E')\rangle dE' + i\pi V_{E_s} |P\Psi_0(E)\rangle \right\} \tag{VI.2.23}$$

Le premier ordre correspond à la modification causée par les transitions virtuelles entre l'état discret et le continuum d'énergies différentes de celle de la résonance. Le second ordre que nous avons négligé représente les perturbations créées par la présence des autres états discrets de $\hat{Q}H\hat{Q}$. Néanmoins, ces contributions décroissent rapidement en fonction l'écart énergétique avec la résonance.

En notant :

$$|\Phi\rangle = |a\rangle + \wp \sum \int \frac{V_{E'}}{E - E'} |P\Psi_0(E')\rangle dE' \tag{VI.2.24}$$

nous avons :

$$|\Psi_E\rangle = \gamma_E |\Phi\rangle + (1 + i\pi\gamma_E V_{E_s}) |P\Psi_0(E)\rangle \tag{VI.2.25}$$

Après quelques manipulations, cette équation peut être écrite pour E proche de E_s :

$$|\Psi_E\rangle = \alpha_E |\Phi\rangle + \beta_E |P\Psi_0(E)\rangle \tag{VI.2.26}$$

avec les coefficients :

$$\alpha_E = \frac{1}{\pi V_{E_s} \sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \tag{VI.2.27}$$

$$\beta_E = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \quad \text{VI.2.28}$$

$$\varepsilon = 2 \frac{E - E_s'}{\Gamma_s} \quad \text{VI.2.29}$$

Cette solution est correcte mais quelque peu trop formelle pour se rendre compte véritablement de la physique qui se cache derrière. Etudions dans ce but le couplage avec son aspect temporel.

VI.3 Etude avec l'aspect temporelle

VI.3.1 Introduction

La fonction d'onde de l'état autoionisant a, comme nous l'avons déjà vu, une composante discrète et une composante continue. Une étude temporelle (*Cohen-Tannoudji et al Mécanique quantique*) a l'avantage de jeter un pont prudent avec la théorie des perturbations et surtout de pouvoir mieux cerner l'évolution temporelle d'un état autoionisant. Cela permettra de voir concrètement cette notion de durée de vie.

VI.3.2 Position du problème

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 + W$$

$$W = \frac{1}{r_{12}} \quad \text{VI.3.2.1}$$

et

$$H|\Psi_E\rangle = i\partial_t|\Psi_E\rangle \quad \text{VI.3.2.2}$$

W ne dépend pas explicitement du temps. Les éléments diagonaux $\langle i|W|i\rangle$ et $\langle c|W|c\rangle$ sont ajoutés à ceux de H_0 ce qui revient à changer les énergies non perturbées. Le fait que W ne contienne pas d'éléments diagonaux ne restreint pas le caractère général de notre étude. Nous supposons également que W ne peut coupler deux états du continuum entre eux et n'a d'éléments de matrice non nuls que ceux représentant le couplage discret - continu à savoir :

$$\langle c|W|a\rangle = V_{ca} \quad \text{VI.3.2.3}$$

Nous avons vu que l'hamiltonien H_0 comprend un ensemble d'état discret et d'état continu. Nous pouvons écrire que :

$$H_0|a\rangle = E_s|a\rangle \quad \text{VI.3.2.4}$$

$$H_0|c\rangle = E_c|c\rangle$$

E_c est une énergie qui prend ses valeurs dans un domaine continu contenant l'énergie E_i . c peut être définie par son énergie E_c et un ensemble d'autres paramètres que nous ne considérerons pas pour des raisons de simplification des expressions mais ceci n'est pas restrictif.

Les fonctions d'ondes discrètes et continues forment une base orthonormée de Hilbert. Nous avons donc les relations :

$$\begin{cases} \langle a|a \rangle = 1 \\ \langle a|c \rangle = 0 \\ \langle c|c' \rangle = \delta(E_c - E_{c'}) \end{cases} \quad \text{VI.3.2.5}$$

La relation de fermeture s'écrit :

$$|a\rangle\langle a| + \int |c\rangle\langle c| dc = \hat{1} \quad \text{VI.3.2.6}$$

VI.3.3 Développement sur la base

L'état du système peut se développer sur la base de H_0 c'est à dire $\{|a\rangle, |c\rangle\}$. Nous posons à l'instant t :

$$|\Psi_E(t)\rangle = \alpha_E(t)e^{-iEt}|a\rangle + \int \beta_{E_c}(E, t)e^{-iE_c t}|c\rangle dE_c \quad \text{VI.3.3.1}$$

Les paramètres $\alpha_E(t)$ et $\beta_E(t)$ vont traduire le comportement dans le temps de $\Psi_E(t)$. En introduisant ce vecteur d'état dans l'équation (VI.3.2.2), nous obtenons le système suivant :

$$\begin{cases} i\dot{\alpha}_E(t) = \int dE_c e^{i(E_c - E)t} V_{ca}(E_c) \beta_{E_c}(E, t) \\ i\dot{\beta}_{E_c}(E, t) = e^{i(E_c - E)t} V_{ca}(E_c) \alpha_E(t) \end{cases} \quad \text{VI.3.3.2}$$

Nous supposons que le système part d'un état initial lié. A $t=0$, il est décrit par sa composante discrète uniquement, donc :

$$\begin{cases} \alpha_E(0) = 1 \\ \beta_{E_c}(E, 0) = 0 \end{cases} \quad \text{VI.3.3.3}$$

Compte tenu de ces conditions initiales, nous pouvons écrire :

$$\dot{\alpha}_E(t) = - \int dE_c \int_0^t dt' e^{i(E_c - E)(t-t')} |V_{ca}(E_c)|^2 \alpha_E(t') \quad \text{VI.3.3.4}$$

$$|V_{ca}(E_c)|^2 = |\langle c|W|a \rangle|^2$$

Cette équation est une équation intégrodifférentielle. La solution doit contenir intrinsèquement l'histoire de $\alpha_E(t')$ entre 0 et t . Cette équation n'a pas de solution simple et analytique dans le cas général. Mais, nous pouvons étudier le comportement du système pour les cas des temps courts et longs, cas de figure qui nous intéressent tout particulièrement.

VI.3.4 Comportement autour de $t=0$

Si nous considérons que $t \cong 0$, c'est à dire que le système reste dans un état proche de son état initial. Nous supposons par-là, que $\alpha_E(t)$ varie très peu avec t , donc et reste cantonné près de sa valeur initiale. Nous approximons alors $\alpha_E(t)$ dans le second membre de VI.3.3.4 par 1.

Nous obtenons alors :

$$\dot{\alpha}_E(t) = - \int_0^\infty dE_c \int_0^t dt' |V_{ca}(E_c)|^2 e^{i(E_c - E)(t-t')} \quad \text{VI.3.4.1}$$

D'après la théorie des distributions (Cf. Annexe E), nous pouvons écrire avec \wp la partie principale que :

$$\lim_{(t-t') \rightarrow \infty} \int_0^t e^{i(E_s - E_c)(t-t')} dt' = \pi \delta(E_s - E_c) + i \wp \int_0^\infty \frac{1}{E_s - E_c} dE_c \quad \text{VI.3.4.2}$$

Avec les équations (VI.3.4.1, VI.2.13, VI.2.14), nous obtenons :

$$\alpha_E(t) = -\pi |V_{ca}(E_s)|^2 - iF(E_s) \quad \text{VI.3.4.5}$$

$$F(E_s) = \wp \int_0^\infty \frac{|V_{ca}(E_c)|^2}{E_s - E_c} dE_c$$

$|V_{E_s}|^2 = \left\{ |V_{ca}(E_c)|^2 \right\}_{E_c = E_s}$ correspond à la demi-largeur Γ_s de l'état autoionisant :

$$\Gamma_s = 2\pi |V_{E_s}|^2 \quad \text{VI.3.4.6}$$

$$|V_{E_s}| = \left| \langle c | W | a \rangle_{E_c = E_s} \right|$$

L'évolution de la coordonnée $\alpha_E(t)$ devient :

$$\alpha_E(t) = - \left(\frac{\Gamma_s}{2} + iF(E_s) \right) t + 1 \quad \text{VI.3.4.7}$$

L'hypothèse de temps très court signifie que $\alpha_E(t)$ varie peu de sa valeur initiale, c'est à dire que nous devons avoir la relation : $t \Gamma_s \ll 1$

La probabilité d'avoir à l'instant t le système dans son état discret est égal au carré de $\alpha_E(t)$:

$$P(t) = |\alpha_E(t)|^2 \approx 1 - \Gamma_s t \quad \text{au premier ordre} \quad \text{VI.3.4.8}$$

Donc, si nous avons n atomes dans leur état discret à $t=0$, dt plus tard il n'en restera plus que $P(dt)n$ les autres c'est à dire les $n[1-P(dt)]$ se seront autoionisés.

VI.3.5 Autre calcul de la probabilité $P(t)$

Discutons du comportement temporel de la fonction suivante (Cf. VI.3.3.4) :

$$J(E_s, t-t') = - \int_0^\infty dE_c |V_{ca}(E_c)|^2 e^{i(E_s - E_c)(t-t')} \quad \text{VI.3.5.1}$$

Cette fonction correspond en terme de distribution à une transformation de Fourier sur l'espace des énergies. $|V_{ca}|^2$ varie lentement avec l'énergie alors que l'exponentielle oscille rapidement. Donc, pour des temps $(t-t')$ tels que $(t-t')\Gamma_s \ll 1$, seules les valeurs de t' proche de t contribuent significativement à l'intégrale VI.3.5.1. Il est alors raisonnable de faire l'hypothèse :

$$\alpha_E(t') \approx \alpha_E(t) \quad \text{VI.3.5.2}$$

Ceci revient à effacer l'histoire du système dans l'équation qui régit $\alpha_E(t)$. Dit autrement, $\dot{\alpha}_E(t)$ n'a qu'une mémoire immédiate des valeurs antérieures de sa fonction primitive $\alpha_E(t)$.

En utilisant la formule (VI.3.4.1), il est alors aisé de montrer que :

$$\alpha_E(t) \int_0^t J(E_s, t-t') dt' = -\alpha_E(t) \left(\frac{\Gamma_s}{2} + i \frac{F(E_s)}{2} \right) \quad \text{VI.3.5.3}$$

Ainsi, l'équation (Cf. VI.3.3.4) régissant le comportement temporel de $\alpha_E(t)$ devient :

$$\dot{\alpha}_E(t) = -\left(\frac{\Gamma_s}{2} + F(E_s)\right)\alpha_E(t) \quad \text{VI.3.5.4}$$

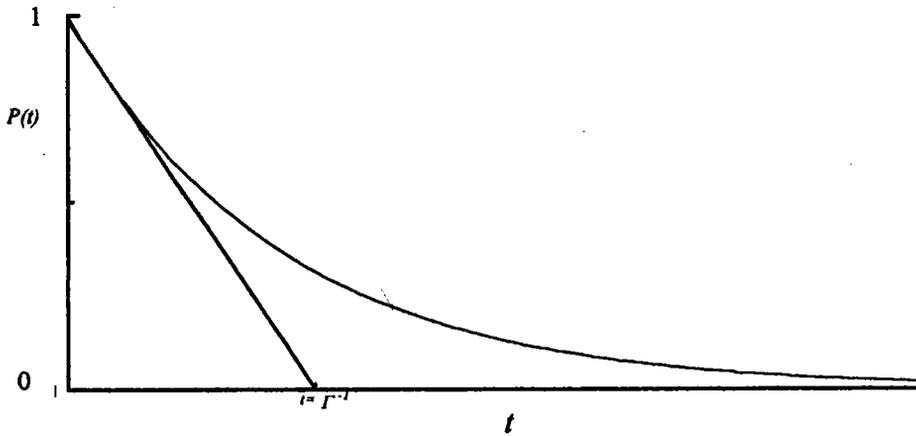
Compte tenu des conditions initiales, nous avons :

$$\alpha_E(t) = e^{-\frac{\Gamma_s t}{2}} e^{-iF(E_s)t} \quad \text{VI.3.5.5}$$

La probabilité $P(t)$ (Cf. VI.3.4.8) se met alors sous la forme :

$$P(t) = 1 - e^{-\Gamma_s t} \quad \text{VI.3.5.6}$$

Nous constatons aisément que si nous faisons un développement autour de $t=0$, nous retrouvons la probabilité calculer dans le cadre de l'approximation des temps plus courts. Nous représentons cette probabilité en fonction du temps dans la figure VI.3.5.1 :



□ FIGURE VI.3.5.1

Nous constatons que la probabilité décroît de façon irréversible à partir de sa valeur initiale 1. La durée de vie de l'état discret est caractérisée par la pente à l'origine c'est à dire Γ_s^{-1} .

➤ détermination de $\beta_{E_c}(E, t)$

En reprenant l'équation $i\dot{\beta}_{E_c}(E, t) = e^{i(E_c - E_s)t} V_{ca} \alpha_E(t)$, nous pouvons écrire que :

$$\beta_{E_c}(E, t) = -iV_{ca} \int_0^t dt' e^{\frac{\Gamma_s t'}{2}} e^{i[E_c - E_s - F(E_s)]t'} \quad \text{VI.3.5.7}$$

ce qui devient en sachant que $\beta(E, 0) = 0$:

$$\beta_{E_c}(E, t) = V_{E_c} \frac{1 - e^{\frac{\Gamma_s t}{2}} e^{i[E_c - E_s - F(E_s)]t}}{E_c - E_s - F(E) + i\frac{\Gamma_s}{2}} \quad \text{VI.3.5.9}$$

Le module carré de cette fonction correspondrait à la probabilité de trouver le système à l'instant t dans un état ionisé d'énergie E_c proche de E_s .

En conclusion, ce traitement temporel s'appuie sur des hypothèses concernant le comportement du système dans un domaine de temps particulier. Cela nous a permis de mieux comprendre la notion de durée de vie et de probabilité de transition discret - continuum due au couplage. Cette approche présente le processus de déclin à partir d'un état discret. Cela conduit à des profils symétriques lorentzien ne permettant pas de reproduire les profils asymétriques des spectres électroniques consécutifs à une interaction produisant à la fois la composante discrète et la composante continue. Il nous paraît alors judicieux de présenter le traitement stationnaire de *Fano (1961)*. D'ailleurs, c'est sur cette approche dynamique de la formation d'état autoionisant que nous baserons notre étude.

VI.4 Point de vue de Fano

Les phénomènes d'autoionisation se traduisent au niveau des distributions en énergie des électrons éjectés par des profils asymétriques caractéristiques du couplage entre un état discret $|a\rangle$ et son continuum adjacent $|c\rangle$.

Considérons toujours H , l'hamiltonien du système dont la fonction d'onde $\Psi_{\tilde{E}}$ contient une partie discrète et une partie continue. De la même manière que précédemment et en ne considérant pas de dégénérescences, nous définissons :

$$H = H_0 + W$$

$$H_0|a\rangle = E_s|a\rangle$$

$$H_0|c\rangle = E_c|c\rangle$$

VI.4.1

$$\hat{\Omega} = |a\rangle\langle a| + \int dE_c |c\rangle\langle c|$$

$$\tilde{H} = \hat{\Omega}H\hat{Q}$$

A l'aide du projecteur $\hat{\Omega}$, l'état $|\Psi_{\tilde{E}}\rangle$ se développe ainsi :

$$|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \alpha_{\tilde{E}}|a\rangle + \int \beta_{E_c}(\tilde{E})|c\rangle dE_c$$

VI.4.2

$$\tilde{H}|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \tilde{E}|\Psi_{\tilde{E}}\rangle$$

Il est clair que les paramètres $\alpha_{\tilde{E}}$ et $\beta_{\tilde{E}}$ dépendent de l'énergie. Ils seront explicités ultérieurement.

La normalisation de $|\Psi_{\tilde{E}}\rangle$ et de sa composante continue $|c\rangle$ sur l'échelle des énergies s'écrit :

$$\langle\Psi_{\tilde{E}'}|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \delta(\tilde{E}' - \tilde{E})$$

VI.4.3

$$\langle c'|c\rangle = \delta(E_{c'} - E_c)$$

Nous considérerons toujours que :

$$\langle a|W|a\rangle = \langle c|W|c\rangle = 0$$

VI.4.4

Après quelques manipulations, nous aboutissons aux deux équations couplées suivantes :

$$\langle a|\tilde{H}|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \tilde{E}\alpha_{\tilde{E}} = E_s\alpha_{\tilde{E}} + \int \langle a|W|c\rangle\beta_{E_c} dE_c$$

VI.4.5

$$\langle c|\tilde{H}|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \tilde{E}\beta_{E_c} = \langle c|W|a\rangle\alpha_{\tilde{E}} + E_c\beta_{E_c}$$

Les coefficients définis sont donc solution du système :

$$\begin{cases} (\tilde{E} - E_s)\alpha_{\tilde{E}} = \int dE_c V_{ac}(E_c)\beta_{E_c} \\ (\tilde{E} - E_c)\beta_{E_c} = V_{ac}^*(E_c)\alpha_{\tilde{E}} \end{cases} \quad \text{VI.4.6}$$

avec

$$V_{ac}(E_c) = \langle a|W|c \rangle \quad \text{VI.4.7}$$

Il s'agit d'un système équivalent aux équations (VI.3.3.2) où n'apparaît pas explicitement la variable temporelle. La résolution formelle de ce système pour β_{E_c} exhibe un pôle pour $\tilde{E} = E_c$. Une quantification dans une boîte permettrait de contourner ce problème. Néanmoins en utilisant la procédure de Dirac déjà définie dans les méthodes précédentes, nous obtenons l'équation formelle :

$$\beta_{E_c} = \left[\wp \frac{1}{\tilde{E} - E_c} + Z(\tilde{E})\delta(\tilde{E} - E_c) \right] V_{ac}^*(E_c)\alpha_{\tilde{E}} \quad \text{VI.4.8}$$

$Z(\tilde{E})$ est une fonction réelle de l'énergie qui sera déterminé plus tard. Toutefois, dans de nombreux problèmes de diffusion, cette fonction est égale à $i\pi$.

Le comportement asymptotique de la fonction du continu pour des grandes valeurs de r est $\langle r|c \rangle \propto \sin(k_{E_c}r + \varphi)$.

Nous obtenons asymptotiquement :

$$\begin{cases} \wp \int dE_c \frac{1}{\tilde{E} - E_c} \sin(k_{E_c}r + \varphi) = -\pi \cos(k_{\tilde{E}}r + \varphi) \\ \int dE_c \delta(\tilde{E} - E_c) \sin(k_{E_c}r + \varphi) = \sin(k_{\tilde{E}}r + \varphi) \end{cases} \quad \text{VI.4.9}$$

A partir de VI.4.8, nous obtenons la relation :

$$\int dE_c \beta_{E_c} \langle r|c \rangle \propto Z(\tilde{E}) \sin(k_{\tilde{E}}r + \varphi) - \pi \cos(k_{\tilde{E}}r + \varphi) \propto \sin(k_{\tilde{E}}r + \varphi + \Delta) \quad \text{VI.4.10}$$

Δ représente un déphasage introduit par l'interaction de configuration entre l'état discret et le continuum adjacent. Il est déterminé par :

$$\Delta = -\tan^{-1} \left(\frac{\pi}{Z(\tilde{E})} \right) \Leftrightarrow Z(\tilde{E}) = -\frac{\pi}{\tan(\Delta)} \quad \text{VI.4.11}$$

Nous en déduisons avec (VI.4.6) et (VI.4.8) la solution :

$$(\tilde{E} - E_s)\alpha_{\tilde{E}} = \int dE_c \beta_{E_c} V_{ac}(E_c) = \alpha_{\tilde{E}} \left[\wp \int dE_c \frac{|V_{ac}(E_c)|^2}{E - E_c} + Z(\tilde{E}) |V_{ac}(\tilde{E})|^2 \right] \quad \text{VI.4.12}$$

Posons :

$$F(\tilde{E}) = \wp \int dE_c \frac{|V_{ac}(E_c)|^2}{\tilde{E} - E_c} \quad \text{VI.4.13}$$

La fonction $F(E)$ va induire un déplacement de l'énergie de résonance. En divisant par $\alpha_{\tilde{E}}$ la relation (VI.4.11), nous obtenons une forme pour $Z(\tilde{E})$:

$$Z(\tilde{E}) = \frac{\tilde{E} - E_s'}{|V_{ac}(\tilde{E})|^2} = \frac{2\pi(\tilde{E} - E_s')}{2\pi|V_{ac}(\tilde{E})|^2} = \frac{2\pi(\tilde{E} - E_s')}{\Gamma_s} = -\frac{\pi}{\tan(\Delta)} \quad \text{VI.4.14}$$

avec $E_s' = E_s + F(\tilde{E})$ variant peu avec l'énergie et pouvant être considéré comme constant.

Avec la normalisation sur l'énergie (Cf. VI.4.3), nous pouvons déterminer $\alpha_{\tilde{E}}$ par :

$$\alpha_{\tilde{E}} \alpha_{\tilde{E}'}^* + \int dE_c \beta_{E_c}(\tilde{E}')^* \beta_{E_c}(\tilde{E}) = \delta(\tilde{E} - \tilde{E}') \quad \text{VI.4.15}$$

Nous en déduisons après quelques manipulations des expressions (cf. Annexe F) :

$$|\alpha_{\tilde{E}}|^2 = \frac{1}{|V_{ac}(\tilde{E})|^2 (\pi^2 + Z(\tilde{E})^2)} \quad \text{VI.4.16}$$

En fait, l'interaction avec le continu adjacent "dilue" en quelque sorte la contribution discrète dans une bande énergétique du continuum dont le profil est souligné par une largeur Γ_s .

L'équation (VI.4.16) peut s'écrire à l'aide de (VI.4.11) :

$$|\alpha_{\tilde{E}}|^2 = \frac{1}{|\pi V_{ac}(\tilde{E})|^2 \left(1 + \frac{Z(\tilde{E})^2}{\pi^2}\right)} = \frac{\sin(\Delta)^2}{|\pi V_{ac}(\tilde{E})|^2} \quad \text{VI.4.17}$$

$$\Rightarrow \alpha_{\tilde{E}} = \left| \frac{\sin(\Delta)}{\pi V_{ac}(\tilde{E})} \right|$$

En revenant à l'équation (VI.4.8), nous avons, en notant que V_{ac} est réel :

$$\beta_{E_c}(\tilde{E}) = \wp \frac{V_{ca}(E_c) \sin(\Delta)}{\pi V_{ca}(\tilde{E}) \tilde{E} - E_c} - \cos(\Delta) \delta(\tilde{E} - E_c) \quad \text{VI.4.18}$$

Si $T_{\alpha\beta}^-$ représente l'élément de matrice de transition entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $\Psi_{\tilde{E}}$ à travers un potentiel d'interaction V , il s'écrit :

$$T_{\alpha\beta}^- = \langle \Psi_{\tilde{E}} | V | i \rangle = \frac{1}{\pi V_{ca}(\tilde{E})^*} \sin(\Delta) \left[\langle a | V | i \rangle + \wp \int dE_c \frac{V_{ca}(E_c)^* \langle c | V | i \rangle}{\tilde{E} - E_c} \right] - \langle c_{\tilde{E}} | V | i \rangle \cos(\Delta) \quad \text{VI.4.19}$$

On définit Φ comme une superposition de l'état discret (correspondant à des transitions virtuelles) et des états du continuum adjacent d'énergies différentes de l'énergie de résonance E_s .

$$|\Phi\rangle = |a\rangle + \wp \int dE_c \frac{V_{ca}(E_c)}{\tilde{E} - E_c} |c\rangle \quad \text{VI.4.20}$$

d'où :

$$T_{\alpha\beta}^- = \frac{1}{\pi V_{ca}(\tilde{E})^*} \sin(\Delta) \langle \Phi | V | i \rangle - \langle c_{\tilde{E}} | V | i \rangle \cos(\Delta) \quad \text{VI.4.21}$$

Les contributions d'interfèrent avec une phase opposée des deux cotés de la résonance.

En posant $\Gamma_s = 2\pi |V_{ac}(\tilde{E})|^2$, les relations (VI.4.11) et (VI.4.14) nous permettent d'écrire :

$$\Delta = -\tan^{-1} \left(\frac{\Gamma_s}{2(\tilde{E} - E_s - F(\tilde{E}))} \right) \Rightarrow -\cotan(\Delta) = \frac{2(\tilde{E} - E_s - F(\tilde{E}))}{\Gamma_s} = 2 \frac{\tilde{E} - E_s'}{\Gamma_s} = \varepsilon \quad \text{VI.4.22}$$

Nous obtenons finalement une expression plus condensée pour l'amplitude de transition pour une énergie E proche de E_s :

$$T_{\alpha\beta}^- = \frac{1}{\pi V_{ac} \sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \langle \Phi | V | i \rangle + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \langle c_{\tilde{E}} | V | i \rangle \quad \text{VI.4.23}$$

L'élément de matrice ci-dessus va exprimer la transition résonnante autour de l'énergie déplacée $E_s' = E_s + F(E)$. Ainsi, une expérience sur un processus d'autoionisation ne pourra donner qu'une information sur l'état discret modifié.

VI.5 Conclusion

De manière générale, le couplage avec le continu introduit deux choses importantes :

- Une décroissance exponentielle irréversible de la probabilité, à l'instant t de trouver le système dans son état discret.
- Un déplacement énergétique $F(E)$

Ce déplacement s'écrit (Cf. VI.4.12) :

$$F(\tilde{E}) = \wp \int dE_c \frac{|V_{ac}(E_c)|^2}{\tilde{E} - E_c} \quad \text{VI.5.1}$$

Ceci montre que physiquement la contribution d'un état particulier du continu d'énergie E_c particulière est :

$$|V_{ac}(E_c)|^2 (E_c - E_s)^{-1} \quad \text{VI.5.2}$$

Cette expression s'apparente au déplacement énergétique de l'état $|a\rangle$ au second ordre de la théorie des perturbations. Ainsi, le déplacement total n'est autre que la somme des différents déplacements engendrés par un couplage avec un continuum d'énergie E_c . La partie divergente n'étant pas incluse dans la partie principale, il n'y a pas de problème lorsque E_c est très proche de E_s . Comme généralement, $|V_{ac}(E_c)|^2$ varie lentement avec E_c , nous pouvons aussi affirmer que les contributions les plus importantes seront celle des états du continu d'énergie proche de l'énergie de résonance car elles décroissent très vite avec l'écart énergétique entre E_c et E_s .

Donc :

- ☞ Le couplage de l'état discret avec le continu de même énergie est responsable de sa durée de vie finie
- ☞ Le couplage de l'état discret avec les continus d'énergie proche de E_s est responsable du déplacement énergétique.

Nous avons présenté des traitements différents pour trouver la fonction d'onde de l'état autoionisant en terme d'une partie discrète et d'une partie continue définie précédemment. Il nous reste à exprimer la partie continue. Les états de l'hélium doublement excité sont couplés au continuum de $He^+(1s)$. Pour représenter cela, nous utiliserons des techniques de discrétisation du continu que nous allons développer dans le chapitre qui suit.

Chapitre VII

La discrétisation du continuum

VII.1 Introduction :

Nous avons vu que la fonction d'onde représentant l'état doublement excité autoionisant pouvait se développer comme une combinaison linéaire d'une fonction d'onde discrète et d'une fonction d'onde du continuum. Le calcul de la section efficace représentant le transfert excitation - ionisation va faire apparaître des éléments de matrice de la forme $Y = \langle a|W|\chi_E \rangle$. $|a\rangle$ est un état lié d'énergie E , et $|\chi_E\rangle$ un état du continuum d'énergie E , W est un terme d'interaction. Ce type d'élément se retrouve souvent dans la littérature comme lors de l'étude de phénomène comme la photoionisation (*thèse Lefevre 1983*), la capture (*Bachau et al 1988*) ou l'interaction laser - atome dans le cas de transitions multiphotoniques (*thèse Cormier 1994*).

De manière générale, la fonction d'état lié étant de carré sommable, les valeurs non négligeables de l'élément de matrice Y se trouvent dans un domaine d'espace D fini. L'ordre de grandeur de celui-ci est souvent de quelques unités atomiques. Ainsi, pour l'évaluation de Y , la connaissance de la fonction du continu uniquement dans D suffit même si la particularité de cette fonction est d'osciller indéfiniment lorsque r tend vers l'infini.

L'idée principale est de développer ces fonctions du continu sur une base de L^2 , procédure dite de discrétisation du continuum. Ainsi, nous pouvons obtenir une approximation de $\langle \bar{r}|\chi_E \rangle$ valable dans le domaine D . Cette approximation notée $\langle \bar{r}|\tilde{\chi}_i \rangle$ correspond à l'emploi d'une fonction de carré sommable $|\tilde{\chi}_i\rangle$ d'énergie E_i proche de E obtenue en diagonalisant l'hamiltonien du système dans un sous espace de l'espace de Hilbert de base constitué de fonctions de carré sommable $\{\xi_i\}$. Mais, s'il existe un lien entre la fonction réelle et sa représentation discrète, il ne pourra être que local. En effet une fonction de carré sommable ne peut pas décrire le comportement asymptotique des fonctions du continu.

Nous pouvons apercevoir quelques difficultés inhérentes à ce type de traitement. En effet, nous savons que les fonctions discrètes sont normalisées à l'aide du symbole de Kronecker

$\langle \tilde{\chi}_n | \tilde{\chi}_{n'} \rangle = \delta_{nn'}$. Ceci contraste avec les fonctions du continuum qui, dans le sens des distributions, ont une normalisation sur la distribution de Dirac à savoir $\langle \chi_E | \chi_{E'} \rangle = \delta(E - E')$. Il doit néanmoins exister un lien de proportionnalité entre $\langle \tilde{r} | \tilde{\chi}_n \rangle$ et $\langle \tilde{r} | \chi_E \rangle$, bien sûr valable uniquement dans une région finie de l'espace. La non-connaissance de ce facteur ne permet pas une évaluation correcte de Y .

Comment alors forcer les fonctions de la discrétisation à avoir une normalisation cohérente ? Ce facteur peut être évalué en utilisant la forme asymptotique des fonctions d'onde du continu lorsque des bases suffisamment larges sont employées. Mais dans le cas général, le problème de la normalisation inconnue existe et est loin d'être trivial. Des techniques contournent celui-ci (*Stieltjes imaging techniques*) mais avec un lourd tribut calculatoire. Une solution simple peut être également apportée avec un choix particulier de base de discrétisation.

Une autre difficulté est liée au choix des dimensions de la base pour une bonne représentation des fonctions du continu dans le domaine considéré. Des erreurs peuvent apparaître dans l'évaluation de certains termes qui requièrent une bonne connaissance de la phase asymptotique de la fonction du continuum.

Dans ce chapitre, nous présenterons de manière générale cette notion de discrétisation en utilisant une base d'orbitale de Slater (*STO*) mais cela peut s'étendre au cas de bases de gaussiennes (*GTO*) souvent utilisées en chimie.

VII.2 Discrétisation sur des STO

VII.2.1 Remarques générale

Pour commencer, nous allons considérer une discrétisation énergétique formelle en enfermant le système considéré dans une boîte Ω d'espace. En procédant de la sorte, le spectre énergétique continu s'apparente à un spectre discret dont la densité croît lorsque la taille de la boîte tend vers l'infini. Ainsi, dans le cas où $\Omega \rightarrow \mathcal{R}^3$, le spectre discret convergerait vers le spectre continu.

De plus, ayant représenté la partie discrète de notre état autoionisant dans une base de configurations biélectroniques représentées par des produits d'orbitales de Slater (*STO*), il nous a paru plus cohérent et judicieux de continuer dans cette même voie. Nous représenterons alors la discrétisation avec des *STO* mais nous partirons d'un cadre théorique le plus général possible (*Macias et al 1988*).

VII.2.3 Discrétisation

Nous pouvons écrire avec le formalisme de *Feshbach* (Cf. Chapitre VI équation VI.2.2) que :

$$(H_0 - E)\hat{P}|\chi_E\rangle = 0 \quad \text{VII.2.3.1}$$

H_0 est l'hamiltonien projeté (Cf. chapitre VI eq. VI.2.6) dans le sous espace engendré par \hat{P} , qui ne contient pas la divergence lorsque E est égale à l'énergie de l'état discret. $\hat{P}|\chi_E\rangle$ représente la composante continue de l'état autoionisant (un ion dans un état discret + 1 électron dans le continuum) (Cf. chapitre VI). Cette fonction n'a besoin d'être connue que

dans le domaine D d'une taille de l'ordre des dimensions atomiques ou moléculaires. Les techniques variationnelles souvent utilisées en chimie quantique permettent d'engendrer les bases de discrétisation *STO* ou *GTO*.

Mettre le système dans une boîte revient à remplacer le spectre continu par un peigne énergétique discret peu espacé $\{E_i\}$ (résolution spectrale de H_0). En posant ε un paramètre énergétique très petit représentant l'espacement des énergies de ce peigne,

$$|E_i - E_{i+1}| \geq \varepsilon \quad \text{VII.2.3.2}$$

il est clair que si $\varepsilon \rightarrow 0$ alors $\Omega \rightarrow \mathcal{R}^3$.

Nous supposons dans un désir de clarté que le spectre ainsi défini n'a pas de dégénérescences. Appelons $|\chi_{E_i}\rangle$ la fonction d'onde du continu associée à l'énergie discrète E_i . Nous sommes amenés à définir une analogie entre l'opérateur de projection sur l'espace Ω et l'opérateur de projection sur \mathcal{R}^3 (correspondant à une boîte infinie) :

$$\hat{P}_{\mathcal{R}^3} = \int |\chi_E\rangle\langle\chi_E| dE \Rightarrow \hat{P}_\Omega = \sum |\chi_{E_i}\rangle\langle\chi_{E_i}| \delta E_i \quad \text{VII.2.3.3}$$

$$\delta E_i = E_{i+1} - E_i \xrightarrow{\Omega \rightarrow \mathcal{R}^3} 0$$

La résolution spectrale de H_0 est donnée par la somme :

$$H_0 = \sum_i |\chi_{E_i}\rangle E_i \langle\chi_{E_i}| \quad \text{VII.2.3.4}$$

L'intérêt de considéré un peigne discret très dense se présente ainsi : Si nous prenons une fonction continue de l'énergie de la forme $f(E) = \langle f | \chi_E \rangle$, l'expression correspondante est la fonction $F(E_i) = \langle f | \chi_{E_i} \rangle$ pour E_i proche de E . Cette dernière fonction ne prend que des valeurs discrètes et représente une sorte d'histogramme. Cependant, l'écart énergétique est suffisamment petit, pour que cet histogramme apparaisse comme une fonction continue. La fonction continue $\langle f | \chi_E \rangle$ est donc la fonction interpolatrice de cet histogramme.

☞ Condition de normalisation

Les fonctions du continu sont normalisées de la manière :

$$\langle \chi_E | \chi_{E'} \rangle = \delta(E - E') \quad \text{VII.2.3.5}$$

Pour $|\chi_{E_i}\rangle$, cette normalisation est :

$$\langle \chi_{E_i} | \chi_{E_j} \rangle = \delta^{(\varepsilon)}(E_i, E_j) \quad \text{VII.2.3.6}$$

La fonction $\delta^{(\varepsilon)}$ ainsi définie est une représentation de la fonction delta de Dirac δ (Cf. *Annexe E*) avec comme relation :

$$\delta(x - y) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \delta^{(\varepsilon)}(x, y) \quad \text{VII.2.3.7}$$

Néanmoins il est nécessaire d'avoir la condition de normalisation unitaire de cette fonction.

Cela s'écrit :

$$\int dE' \delta^{(\varepsilon)}(E, E') = 1 \quad \text{VII.2.3.8}$$

Si nous imposons la condition :

$$\delta^{(\varepsilon)}(E, E') = 0 \quad \text{si} \quad |E - E'| > \varepsilon \quad \text{VII.2.3.9}$$

nous avons alors d'après VII.2.3.6 et VII.2.3.8 :

$$\langle \chi_{E_i} | \chi_{E_j} \rangle = \delta^{(\varepsilon)}(E_i, E_j) = \mathcal{O}(\varepsilon^{-1}) \quad \text{VII.2.3.10}$$

Il est clair que :

$$\delta^{(s)}(E, E') \xrightarrow{s \rightarrow 0} \delta(E - E') \quad \text{VII.2.3.11}$$

Nous constatons déjà que le problème de la normalisation inconnu est relié de manière intrinsèque à la détermination de $\delta^{(s)}(E_i, E_j)$. Considérons maintenant une base de configurations STO que nous notons $\{|\xi^J\rangle\}_N$. L'indice nous indique la dimension de la base. N est suffisamment grand pour permettre une bonne représentation dans le domaine D considéré. La diagonalisation de l'hamiltonien H_0 donne N vecteurs propres $|\tilde{\chi}_i^{(N)}\rangle$ associés aux valeurs propres énergétiques \tilde{E}_i . Nous avons :

$$\begin{aligned} H_0 |\tilde{\chi}_i^{(N)}\rangle &= \tilde{E}_i |\tilde{\chi}_i^{(N)}\rangle \\ |\tilde{\chi}_i^{(N)}\rangle &= \sum_{j=1, N} a_{ij} |\xi^j\rangle \end{aligned} \quad \text{VII.2.3.12}$$

$\{a_{ij}\}$ représente les coefficients du développement.

En faisant tendre la dimension de la base jusqu'à l'infini (base complète), nous avons :

$$\begin{aligned} \langle \bar{r} | \tilde{\chi}_i^{(N)} \rangle &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} [\delta^{(s)}(\tilde{E}_i, E_i)]^{\frac{1}{2}} \langle \bar{r} | \chi_{E_i} \rangle \\ \tilde{E}_i &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} E_i \end{aligned} \quad \text{VII.2.3.13}$$

La seule différence entre la fonction $|\chi_{E_i}\rangle$ et sa correspondante discrète $|\tilde{\chi}_i^{(N)}\rangle$, dans la limite $N \rightarrow \infty$, réside dans le facteur de normalisation f :

$$f = [\delta^{(s)}(\tilde{E}_i, E_i)]^{\frac{1}{2}} \quad \text{VII.2.3.14}$$

En élargissant la taille de la base, nous faisons coïncider le spectre $\{\tilde{E}_i\}$ de la diagonalisation et le spectre formel $\{E_i\}$ de H_0 .

Le facteur de normalisation f est tel que pour $|\tilde{E}_i - \tilde{E}_j| > 0$, nous avons :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\chi}_i^{(N)} | \tilde{\chi}_j^{(N)} \rangle_{N \rightarrow \infty} &= [\delta^{(s)}(\tilde{E}_i, E_i)]^{\frac{1}{2}} [\delta^{(s)}(\tilde{E}_j, E_j)]^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{E_i} | \chi_{E_j} \rangle \\ &= [\delta^{(s)}(\tilde{E}_i, E_i)]^{\frac{1}{2}} [\delta^{(s)}(\tilde{E}_j, E_j)]^{\frac{1}{2}} \delta^{(s)}(\tilde{E}_i, \tilde{E}_j) \\ &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad \text{VII.2.3.15}$$

Dans le domaine D , nous pouvons établir, pour E proche de E_i , la relation :

$$\langle \bar{r} | \chi_E \rangle \approx \langle \bar{r} | \chi_{E_i} \rangle \approx f \langle \bar{r} | \tilde{\chi}_i^{(N)} \rangle \quad \text{VII.2.3.16}$$

VII.2.4 Choix de la base et détermination du facteur de normalisation

Définissons une base généralisée de STO dépendant d'un paramètre non linéaire η , de la manière suivante :

$$\langle \bar{r} | \xi_i \rangle^{(\eta)} = r^{k-l} e^{-a_i(\eta)} Y_M^L(\theta, \varphi) \quad \text{VII.2.4.1}$$

Les nombres (L, M) représenteront dans notre étude du transfert ionisation les paramètres angulaires du moment total de l'état résonnant (discret). Par exemple si nous considérons l'état 1P_0 de l'hélium alors $(L, M) = (1, 0)$.

Le projecteur P défini en (VII.2.3.3), dans le cas d'une base de dimension infinie, devient :

$$P_{\Omega} = \left\{ \sum_n |\tilde{\chi}_n^{(N)}\rangle \langle \tilde{\chi}_n^{(N)}| \right\}_{N \rightarrow \infty} \quad \text{VII.2.4.2}$$

Avec la relation (VII.2.3.14), nous obtenons :

$$P_{\Omega} = \sum_n [\delta^{(s)}(\tilde{E}_n, E_n)]^I |\chi_{E_n}\rangle \langle \chi_{E_n}| \quad \text{VII.2.4.3}$$

Nous constatons bien que $\delta^{(s)}(\tilde{E}_n, E_n)$ se comporte comme une densité d'état.

Nous posons alors :

$$\rho(\tilde{E}_n) = \delta^{(s)}(\tilde{E}_n, E_n) = \frac{\Delta n}{\Delta \tilde{E}_n} \quad \text{VII.2.4.4}$$

La fonction interpolatrice continue de la densité VII.2.4.4 s'écrit :

$$\rho(E) = \partial_E \mu = \partial_E n = \delta^{(s)}(E, E) \quad \text{VII.2.4.5}$$

Cette fonction doit être monotone dans le voisinage de \tilde{E}_n .

Dans la pratique, même si la base de calcul n'est pas complète, elle doit être assez grande (c'est à dire que ses éléments couvrent suffisamment le domaine D) pour permettre les approximations suivantes :

$$\rho_N(\tilde{E}_n) = \rho(E_n) \quad \text{VII.2.4.6}$$

et

$$\langle \tilde{f} | \chi_{E_n} \rangle = \sqrt{\rho_N(\tilde{E}_n)} \langle \tilde{f} | \tilde{\chi}_n^{(N)} \rangle \quad \text{VII.2.4.7}$$

Un choix simple de la série des coefficients de la base (Cf. VI.2.4.2), permet de déterminer une densité d'états très simple.

Les coefficients $\{\alpha_i\}$ sont choisis de telle sorte que :

$$\alpha_i = \alpha_0 \beta^{i+\eta} \quad \text{VII.2.4.8}$$

β est un paramètre caractérisant la densité de la base choisie. Avec cette progression géométrique du paramètre α , il est montré que les valeurs propres de la diagonalisation de H_0 suivent une progression exponentielle à savoir :

$$\tilde{E}_n = E_0 + K e^{\gamma n} \quad \text{VII.2.4.9}$$

La fonction continue interpolatrice s'écrit :

$$E(x) = E_0 + K e^{\gamma x} \quad \text{VII.2.4.10}$$

aussi, il est clair que :

$$\rho_N(E) = \partial_x E(x) = \frac{1}{\gamma} \frac{1}{E - E_0} \quad \text{VII.2.4.11}$$

comme γ est un facteur souvent inférieur à 2 dans beaucoup d'application, en prenant sa valeur supérieure, nous avons :

$$\rho_N(\tilde{E}_n) \approx \frac{2}{\tilde{E}_{n+1} - \tilde{E}_{n-1}} \quad \text{VII.2.4.12}$$

La variation du paramètre non linéaire η va nous permettre, par une méthode d'interpolation inverse, de caler l'énergie d'une fonction continue discrétisée d'indice s sur l'énergie de l'état discret adjacent.

VII.3 Conclusion

Nous venons d'essayer de présenter cette notion essentielle dans notre travail qu'est la discrétisation. Plusieurs techniques furent présentées ayant chacune avantages et inconvénients. Nous concernant, nous avons plus présenté la discrétisation par une base de *STO*. Ce choix simple d'un jeu de base de *STO* nous a permis d'évaluer le facteur de normalisation inconnu. Des difficultés néanmoins peuvent d'ores et déjà être soulignées concernant cette technique. En effet, la dimension du domaine D peut être telle qu'une bonne représentation induirait des bases très grandes. Cela arrive souvent lorsque ce domaine couvre une partie de la région de comportement asymptotique de la fonction du continu (*Martin and Salin 1988*). L'augmentation de la dimension de la base donne d'ailleurs une convergence lente de la représentation. Il nous faut donc être prudent car certains éléments de matrice risquent d'être mal évalués.

Chapitre VIII

Le transfert ionisation

VIII.1 Introduction :

Lorsque nous avons parlé au *chapitre II* des différents modes du processus de transfert excitation, à savoir *NTE*, *RTE*, *UTE*, nous avons délibérément occulté deux mécanismes que nous analyserons dans ce chapitre. Il s'agit du processus élastique d'ionisation direct, nommé parfois *BE* (*Binary Encounter*) et de celui de transfert et ionisation simultanée. Ces deux mécanismes sont regroupés dans la suite sous le terme *TI* (*Transfert Ionisation*). L'étude se porte alors sur les interférences *TE-TI*.

Préalablement, une présentation des ces deux modes de *TI* sera faite. Ensuite, nous nous attaquerons au fond du problème qui est le calcul de la section efficace *CDW-4B* en considérant la fonction d'onde incluant le couplage avec le continuum. Les techniques de discrétisation seront largement utilisées. Nous expliciterons la représentation théorique du "continuum d'ionisation directe résonnant expérimental".

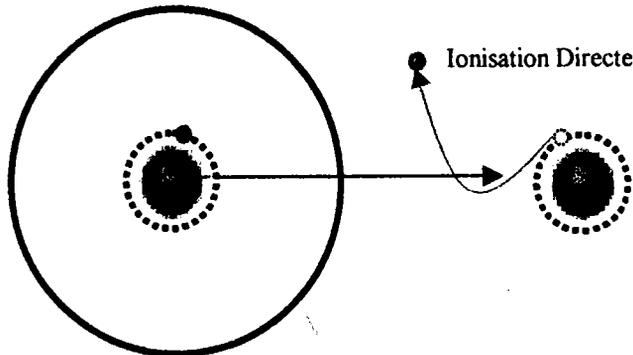
Finalement, nous simulerons les expériences de *Itoh et al* (1985) et ferons une comparaison théorie - expérience en tachant de souligner autant que possible les difficultés inhérentes à notre modèle, en particulier sur la convergence en fonction de la dimension des bases *STO* et le calcul délicat de certains éléments de matrice pour lesquels la connaissance du comportement asymptotique des fonctions du continu s'avère très importante.

VIII.2 Transfert-Ionisation définition

VIII.2.1 Ionisation directe de la cible (Binary Encounter)

Pour bien comprendre, analysons la représentation de ce processus schématisé ci-dessous (Cf. figure VIII.2.1). Nous établirons à quoi cela correspond dans notre modèle théorique.

BE



□ Figure VIII.2.1

L'électron de la cible est directement ionisé par le projectile. L'électron dans le continuum du projectile a une énergie proche de l'énergie de résonance (*correspondant à celle de l'état doublement excité c'est en quelque sorte une capture dans le continuum ECC*). La détection expérimentale se faisant en énergie, les électrons issus de ce processus sont indiscernables de ceux issus du *TE*, c'est à dire de la désexcitation *Auger* post-collisionnelle de l'état autoionisant.

VIII.2.2 Etude théorique du BE

La section différentielle d'ionisation directe peut être évaluée à l'aide d'un formalisme basé sur l'approximation impulsionnelle. Ce traitement s'apparente à celui fait dans le cas de la diffusion électronique. L'électron considéré dans notre cas est lié, et ce fait sera pris en compte à travers sa distribution de moment (profil Compton). Nous voyons ainsi que ce traitement s'apparente à celui sur la *RTE* donné par *Brandt (1983)*.

La collision étant très rapide, l'électron de la cible n'a pas le temps d'être affecté par la présence du projectile. Sa fonction d'onde autour de la cible peut être considérée comme fixe donc non distordue. Si nous appelons p_z et v_z le moment et la vitesse de ce dernier par rapport au noyau cible, sa vitesse \vec{V} en unité atomique dans le référentiel du projectile et dans la direction d'incidence (axe Z) est donnée par :

$$\vec{V} = -\vec{V}_p - \vec{v}_z$$

VIII.2.2.1

Avec \vec{V}_p la vitesse du projectile.

L'énergie de l'électron devient, en notant I l'énergie d'ionisation (dans le cas de He elle est de $24.6 eV$ et pour H_2 de $15.5 eV$):

$$\varepsilon = \frac{V_p^2}{2} + v_z \cdot V_p + \frac{p_z^2}{2} - I \quad \text{VIII.2.2.2}$$

Dans le référentiel du projectile, la section efficace différentielle d'ionisation directe dans une direction θ s'exprime ainsi :

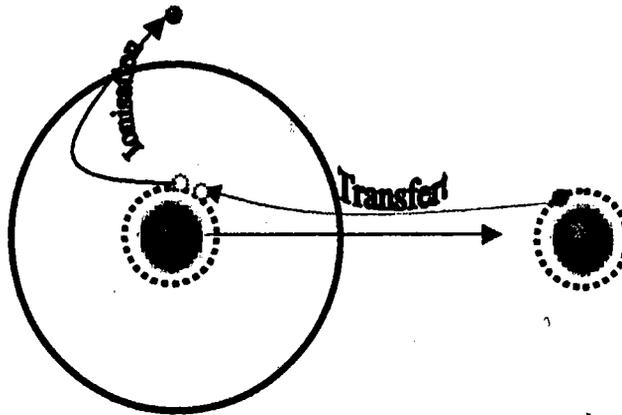
$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \left[\frac{Z^*}{4\varepsilon \sin(\theta/2)^2} \right]^2 \frac{C(p_z) a_0^2}{p_z + V_p} \frac{1}{2} \quad \text{VIII.2.2.3}$$

Nous reconnaissons entre crochet le facteur de diffusion de Rutherford multiplié par le profil Compton $C(p_z)$. La charge effective introduite Z^* tient compte d'éventuels effets d'écrantage dus aux électrons de l'ion projectile.

VIII.2.3 Transfert et ionisation du projectile

Un autre mécanisme doit être pris en compte en raison des effets d'échange et donc de l'indiscernabilité des électrons. Le processus suivant (Cf. figure VII.3.1), correspondant à un transfert vers le projectile et une ionisation simultanée de cet ion, contribue aux sections efficaces TI .

Transfert et Ionisation simultanée



□ Figure VIII.3.1

Nous verrons dans la suite que ce mode est la conséquence de l'antisymétrisation de la fonction d'onde du continu caractérisant un électron dans la couche $1s$ du projectile et l'autre dans le continuum de cet ion.

VIII.3 Facteur de Fano et paramétrisation de Shore

VIII.3.1 Paramétrisation de Fano

Si nous revenons à notre fonction d'onde totale contenant le couplage entre l'état discret et l'état continu adjacent, nous avons écrit l'élément de matrice de transition de la manière suivante :

$$T_{\alpha\beta}^- = \langle \Psi(E) | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle = \frac{1}{\pi V_{E_s} \sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \langle \Phi | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \langle c_E | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle \quad \text{VIII.3.1.1}$$

avec :

$$\varepsilon = \frac{\hat{E} - E_s}{2\Gamma_s} \quad \text{VIII.3.1.2}$$

où nous rappelons que $\Gamma_s = 2\pi |V_{E_s}|^2$ est la largeur de raie de l'état autoionisant. \hat{E} est une énergie proche de l'énergie de résonance E_s .

En appelant q le rapport :

$$q = \frac{\langle \Phi | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle}{\pi V_{E_s} \langle c_E | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle} \quad \text{VIII.3.1.3}$$

le carré de l'élément de matrice (VIII.3.1.1) peut se mettre sous la forme :

$$\left| \langle \Psi(E) | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle \right|^2 = \left| \langle c_E | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle \right|^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{VIII.3.1.4}$$

Le coefficient q est appelé facteur de *Fano*. De manière générale, il est peu dépendant de l'énergie E et peut être considéré comme constant et réel dans un domaine suffisant d'énergie autour de la résonance. Néanmoins, comme pour le processus ATI (*Cormier thèse 1994*) (*Ionisation au-dessus du seuil*), l'interférence entre la photo-ionisation directe et l'autoionisation à partir d'un état doublement excité formé à partir de l'absorption de plusieurs photons peut faire prendre des valeurs complexes au facteur de *Fano*. Cela donne au profil un minimum négatif caractérisant les profils de résonance dans les spectres électroniques.

En fait, cette paramétrisation est utilisée dans de nombreux domaines comme l'étude des transitions libres entre deux états autoionisants (*Komninou et al 1997*). Il faut néanmoins préciser que notre cas s'inscrit dans un modèle de résonances séparées ce qui implique qu'un facteur de *Fano* est associé à chacune d'elles. Un pont peut être ainsi établi avec une autre paramétrisation, très souvent utilisée : celle de *Shore (1967)*.

VIII.3.2 Paramétrisation de Shore

VIII.3.2.1 Introduction

Lorsque nous étudions l'interaction rayonnement matière, le paramètre physique important est l'indice de réfraction complexe \tilde{n} . La partie réelle de $\tilde{n} - 1$ représente ce que nous appelons communément réfractivité et la partie imaginaire rend compte de l'évanescence du flux lumineux due aux multiples processus de diffusion et d'absorption de l'onde dans le milieu considéré.

Pour une onde de fréquence ω , cet indice s'écrit :

$$\tilde{n} = n(\omega) + i\alpha\sigma(\omega)$$

VIII.3.2.1.1

Le coefficient α dépend des caractéristiques du système (densité d'atome, longueur d'onde). σ représente la section efficace d'absorption et dépend bien entendu de la fréquence de l'onde incidente. Lorsque cette fréquence balaye un domaine assez large de valeurs, il se produit des phénomènes de résonances. Autrement dit, pour certaines valeurs précises de ω , le spectre d'absorption présentera des profils asymétriques caractéristiques de *Fano*.

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{a\varepsilon + b}{\varepsilon^2 + 1} + C(\varepsilon)$$

VIII.3.2.1.2

Cette relation s'apparente clairement à la relation de dispersion de *Kronig-Kramers*. La variable ε traduit toujours le décalage énergétique par rapport à la résonance.

$$\varepsilon = 2 \frac{E - E_s}{\Gamma_s}$$

VIII.3.2.1.3

➤ Relation entre paramétrisation de *Fano* et de *Shore* :

Avec la paramétrisation de *Fano* (Cf. VIII.3.1.4), nous avons :

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_{nr} + \left| \langle \Psi(E) | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle \right|^2 = \sigma_{nr} + \left| \langle c_E | U_{\alpha\beta}^- | i \rangle \right|^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} = \sigma_{nr} + \sigma_c^{(L)} \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{VIII.3.2.1.4}$$

$\sigma_c^{(L)}$ représente le continuum d'ionisation direct de l'onde partielle L considérée (nous le trouvons dans la littérature sous le terme continuum d'ionisation direct résonnant $\sigma_{res}^{(L)}$ *Balashov et al (1973)*). σ_{nr} est pour sa part, le continuum d'ionisation direct non résonant. Le background expérimental est représenté par la somme : $C(\varepsilon) = \sigma_c^{(L)} + \sigma_{nr}$ qui varie lentement avec l'énergie. La relation VIII.3.1.4 peut se développer ainsi :

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{2q\sigma_c\varepsilon + \sigma_c(q^2 - 1)}{\varepsilon^2 + 1} + \sigma_c^{(L)} + \sigma_{nr} \quad \text{VIII.3.2.1.5}$$

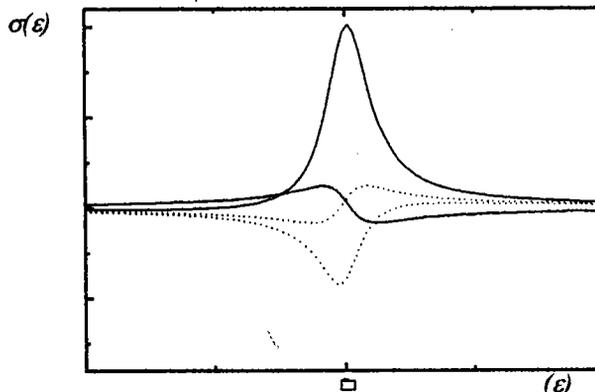
En posant :

$$\begin{cases} a = 2q\sigma_c \\ b = \sigma_c(q^2 - 1) \\ C(\varepsilon) = \sigma_c^{(L)} + \sigma_{nr} \end{cases} \quad \text{VIII.3.2.1.6}$$

nous obtenons la paramétrisation de *Shore* :

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{a\varepsilon + b}{\varepsilon^2 + 1} + C(\varepsilon) \quad \text{VIII.3.2.1.7}$$

Nous constatons alors qu'il y a une stricte équivalence entre les deux études. Maintenant, nous allons voir comment nous pouvons utiliser toutes ces remarques dans l'étude du transfert ionisation. Suivant les valeurs des paramètres définis que nous ne précisons pas ici, nous pouvons avoir différents types de profils de résonance comme nous le constatons dans la figure suivante :



□ Figure VIII.3.2.1.1

- Nb : Nous retrouvons la formule (VIII.3.2.1.4) dans les travaux de Balashov et al (1973) sur la description unifiée des profils de résonance. Il est clair que cette formulation n'est valable que dans l'hypothèse où l'interaction entre les électrons ne couple que l'onde partielle L du continuum adjacent. Ainsi, il est à noter que les relations entre les paramètres de Shore et de Fano n'est que purement formelle. En effet, les paramètres de Shore incluent de manière cohérente une combinaison compliquée d'amplitudes interférentes associées aux résonances avec un L différents (Martin et al 1995). Il convient donc d'être prudent dans notre analogie.

VIII.3.2.2 Utilisation du paramétrage de Shore

Nous allons montrer la signification des différents paramètres à travers l'exemple de l'étude de l'interférence entre le RTE et le BE.

- Interférences RTE-BE Bhalla (1989)

Nous nous plaçons ici dans le cadre d'une distribution angulaire quelconque et nous laisserons pour plus tard la discussion relative aux problèmes de la non-isotropie d'éjection des électrons Auger ainsi que les effets PCI (Post-Collisionnel Interaction). L'étude unifiée des processus interférents RTE et BE s'inscrit dans le cadre théorique de l'approximation impulsionnelle Brandt (1983). Bhalla (1990) obtient ainsi une formulation de la section différentielle dans le référentiel du projectile en angles (θ, φ) et pour une énergie (E) de collision:

$$\partial_{\Omega, E}^2 \sigma = \partial_{\Omega, E}^2 \sigma_{BE} + \frac{2 [C_R(E, \theta) + C_I(E, \theta)] / \pi + A(E, \theta) \varepsilon}{\Gamma_s \varepsilon^2 + 1} \quad \text{VIII.3.2.2.1}$$

Nous retrouvons la formulation de Shore. Ce qui constitue le fond continu n'est autre que la section efficace de BE. Les autres paramètres C_R et C_I représentent les contributions respectives proportionnelles au profil Compton du processus résonnant (RTE) et d'un mélange entre processus résonnant et BE. La forme asymétrique des profils de Fano est principalement due à la présence de la fonction d'interférence A . L'intégration de la section sur un domaine d'énergie autour de l'énergie de résonance fait disparaître la contribution asymétrique. Nous ne donnerons pas l'expression de ces différents termes explicités par Bhalla (1990). De manière générale, cet auteur tient compte des effets d'écrantage de la cible à travers l'introduction d'une charge effective Z^* . Il souligne également l'importance de la phase entre les différents processus.

Il a aussi étudié la dépendance de la forme des profils en fonction de l'angle de détection. Expérimentalement, les travaux de Benhenni et al (1990) ont souligné cette caractéristique pour la collision $O^{5+} + He$.

En fait les fonctions C_I et A peuvent être aussi bien positives que négatives. Cette constatation montre que l'interférence RTE et BE peut être aussi bien constructive que destructive. Ainsi, les sections totales théoriques qui ne tiennent pas compte de ces effets d'interférences peuvent, suivant l'état considéré, sur ou sous-estimer les sections expérimentales.

➤ La double excitation

Les études faites sur la double excitation et les conclusions relatives à ce mécanisme vont constituer un apport non négligeable pour le processus qui nous intéresse. Par exemple, l'excitation des deux électrons d'un atome d'hélium par impact de proton, va produire un état autoionisant qui se désexcitera par émission *Auger*. Ce type de processus a été longuement étudié dans le passé mais reste néanmoins délicat à mettre en œuvre tant expérimentalement que théoriquement et beaucoup de choses restent inexplicables. La complexité de son étude réside principalement dans le couplage entre état autoionisant et continuum adjacent. *Moretto-Capelle et al (1996)* montrent qu'il faut aussi tenir compte de l'effet *PCI (Post Collisional Interaction)* entre le proton et l'électron éjecté pour pouvoir expliquer les distorsions des spectres électroniques. Ils ont aussi mis en évidence la nécessité d'avoir une description cohérente des différentes résonances dans le sens où deux raies proches l'une de l'autre peuvent interférer.

Ainsi, nous constatons qu'une étude théorique rigoureuse est loin d'être une tâche évidente. Une tentative intéressante, reproduisant assez bien les spectres expérimentaux, a été apportée par *Godunov et al (1997)* pour tenir compte à l'aide d'une paramétrisation de *Shore* du couplage, de l'effet *PCI* avec une interaction coulombienne à trois corps dans l'état final (*CIFS*). Une paramétrisation plus générale en incluant l'interférence entre résonances proches a été également développée.

VIII.4 Calcul de l'amplitude de transition TE-TI

L'approche de *Fano (1961)*, nous permet d'écrire l'état final ψ_β pour une résonance isolée comme une superposition d'un état discret θ_s (*Cf. Publication I*) d'énergie E_s , de largeur Γ_s , et d'un continuum électronique.

Dans le système de coordonnées de la figure III.1.1, nous pouvons écrire que:

$$\psi_\beta(E, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \alpha(E) \left[\Theta_s(E_s, \vec{s}_1, \vec{s}_2) + \wp \int dE' \Omega_c(E', \vec{s}_1, \vec{s}_2) \frac{1}{E_s - E'} V(E') \right] + \beta(E) \Omega_c(E_s, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad \text{VIII.4.1}$$

\wp représente la partie principale et $\Omega_c(E)$ les fonctions d'onde du continuum adjacent d'énergie E , proche de l'énergie de résonance (c'est donc un traitement local de résonances séparées).

Nous rappelons que :

$$V(E) = \left\langle \Theta_s(E_s, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Omega_c(E, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \right\rangle \quad \text{VIII.4.2}$$

$$\alpha(E) = \frac{1}{\pi V(E_s) \sqrt{\varepsilon_s^2 + 1}} \quad , \quad \beta(E) = \frac{\varepsilon_s}{\sqrt{\varepsilon_s^2 + 1}} \quad , \quad \varepsilon_s = 2 \frac{E - E_s}{\Gamma_s} \quad \text{VIII.4.3}$$

Le couplage se fait entre un état doublement excité de l'hélium et le continuum défini par un électron gelé dans la couche $1s$ de He^+ avec un électron d'énergie ε dans le continuum. En procédant de la même manière que *Macias et al (1988)*, nous pouvons écrire la fonction $\Omega_c(E)$ dans l'approximation "static exchange":

$$\Omega_c(E, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \mathcal{A} [\varphi_{1s}(\vec{s}_1) \varphi_{LM}^A(\vec{s}_2)] \quad \text{VIII.4.4}$$

A est un opérateur d'antisymétrisation dans le cas d'un état triplet (3P) et de symétrisation dans le cas singulet ($^1S, ^1D, ^1P$). (L, M) représentent les moments totaux (cinétique et magnétique) du système ($He^+ + e^-$) (donc de l'électron dans le continu, celui de la couche $1s$ ayant pour moments $(L=0, M=0)$). Ces moments correspondent à ceux de l'état θ_s .

La fonction peut être exprimée en découplant la partie angulaire comme suit :

$$\varphi_{LM}^A(\vec{s}_1) = \chi_{LM}^A(s_1) Y_L^M(\hat{s}_1) \quad \text{VIII.4.5}$$

$$\vec{s}_1 = \{s_1, \vec{s}_1\}$$

\hat{s}_1 représente l'orientation angulaire du vecteur \vec{s}_1 et $\chi_{LM}^A(s_1)$ la partie radiale (spatiale) de la fonction du continuum.

Nous allons maintenant appliquer les techniques de discrétisation développées précédemment d'après les travaux de *Macias et al (1988)* pour la partie radiale de $\varphi_{LM}^A(\vec{s}_1)$. Nous avons utilisé une base L^2 d'orbitales de Slater (STO) $\{S_i^j\}_{j=0..N_c}$ de dimension $(N_c + 1)$.

Le développement se traduit par la relation :

$$\chi_{LM}^A(s_1) \underset{\substack{\text{dans un domaine } D \\ \text{assez large}}}{\approx} \tilde{\chi}^j(s_1) = N_j \sum_{i=0}^{N_c} b_i^j S_i^j(s_1) ; j = (L, M) \quad \text{VIII.4.6}$$

avec S_i^j une orbitale de Slater :

$$S_i^j(s_1) = s_1^{k_i} \exp(-\alpha_i^{[k_j]} s_1) \quad \text{VIII.4.7}$$

Les coefficients $\{b_i^j\}$ sont déterminés par une méthode variationnelle. Nous rappelons que la diagonalisation de l'hamiltonien H dans la base $L^2 \{S_i^j\}_{j=0..N_c}$ donne un spectre énergétique discret $\{E_n\}_{n=0..N_c}$. $(N_c + 1)$ fonctions d'ondes $\{\tilde{\chi}_n^j\}$ d'énergies $\{E_n\}$ sont alors engendrées. La simplicité de cette procédure permet d'obtenir aussi bien des énergies correspondant à des états liés que des énergies correspondant à un électron dans le continuum. En prenant comme origine énergétique le seuil de double ionisation de He , le sous-ensemble d'états d'énergies $\{E_n'\}$ tel que $E_n' > -2 \text{ u.a.}$ va couvrir une zone du premier continuum. Les fonctions d'ondes obtenues sont arbitrairement normalisées à l'unité. Néanmoins, il faut être prudent. Nous avons signalé que la différence de normalisation pouvait engendrer des difficultés et nous prendrons une normalisation sur l'énergie pour la fonction d'onde discrétisée du continuum d'énergie E_n . Pour cela, la suite $\{\alpha_i^{[k_j]}\}_n$ est choisie comme une progression géométrique :

$$\alpha_i^{[k_j]} = \alpha_0^{[k_j]} \beta^{i+n} ; i = 0, \dots, N_c ; j \equiv (L, M) \quad \text{VIII.4.8}$$

Les paramètres α_0 et β dépendent du système. En fait *VIII.4.8* représente une suite généralisée dans le sens où les coefficients α_i dépendent de $[k_j]$. Pour comprendre ce choix, il faut savoir que, d'après les travaux de *Martin and Salin (1989)*, les fonctions discrétisée couvrent d'autant mieux le domaine d'espace D et s'approchent d'autant mieux de l'exacte solution que :

1. Nous augmentons le nombre de coefficients c'est à dire si N_c croît (Cf. *convergence*)
2. A un coefficient α_i donné correspond une puissance k_i de s_i donnée (*Martin and Salin 1989*). Plus ces puissances seront élevées plus la représentation sera bonne.

La condition (1) uniquement, nous oblige à prendre des bases énormes car la convergence est très lente.

C'est donc dans la trame de (2) que nous allons travailler et c'est en ce sens que nous prenons une série ("even - tempered") alternée :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = 1.6 \\ \alpha_i = 2\beta^{\frac{i}{2}+\eta} \quad \text{et } k_i = L+1 \text{ pour } i \text{ pair} \\ \alpha_i = \beta^{\frac{-i+1}{2}+\eta} \quad \text{et } k_i = L+2 \text{ pour } i \text{ impair} \end{array} \right. \quad \text{VIII.4.9}$$

Le paramètre non linéaire η va nous permettre de déterminer une séquence $\{\alpha_i^{(k_i)}\}_\eta$ particulière telle qu'une fonction du continu $\tilde{\chi}_E$, ait l'énergie E_s (indice s choisi arbitrairement).

La normalisation de cette fonction sera faite sur l'échelle des énergies (grâce aux choix particulier de la série des coefficients α) avec le facteur :

$$N_s = (2|E_{s-1} - E_{s+1}|)^{1/2} \quad \text{VIII.4.10}$$

Ainsi, le passage entre fonctions d'ondes réelles Ω_C et leurs correspondantes discrétisées $\tilde{\Omega}_C$ se traduit, pour E proche de E_k , par l'analogie :

$$\Omega_C(E, \bar{s}_1, \bar{s}_2) = \mathcal{A} [\varphi_{1s}(\bar{s}_1) \varphi_{LM}^A(\bar{s}_2)] \longrightarrow \tilde{\Omega}_C(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2) = \mathcal{A} [\varphi_{1s}(\bar{s}_1) \tilde{\chi}_{E_k}^j(\bar{s}_2)] \quad \text{VIII.4.11a}$$

Nous noterons les fonctions du continu d'énergies $E_k \neq E_s$, normalisées à l'unité :

$$\tilde{\Omega}_C(E_k \neq E_s, \bar{s}_1, \bar{s}_2) = \mathcal{A} [\varphi_{1s}(\bar{s}_1) \tilde{\chi}_{E_k}^j(\bar{s}_2)] \quad \text{VIII.4.11b}$$

La partie principale s'écrit donc :

$$\wp \int dE' \Omega_C(E', \bar{s}_1, \bar{s}_2) \frac{1}{E_s - E'} V(E') = \sum_{k \neq s} \tilde{\Omega}_C(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2) \frac{1}{E_s - E_k} \overline{V(E_k)} \quad \text{VIII.4.12}$$

avec :

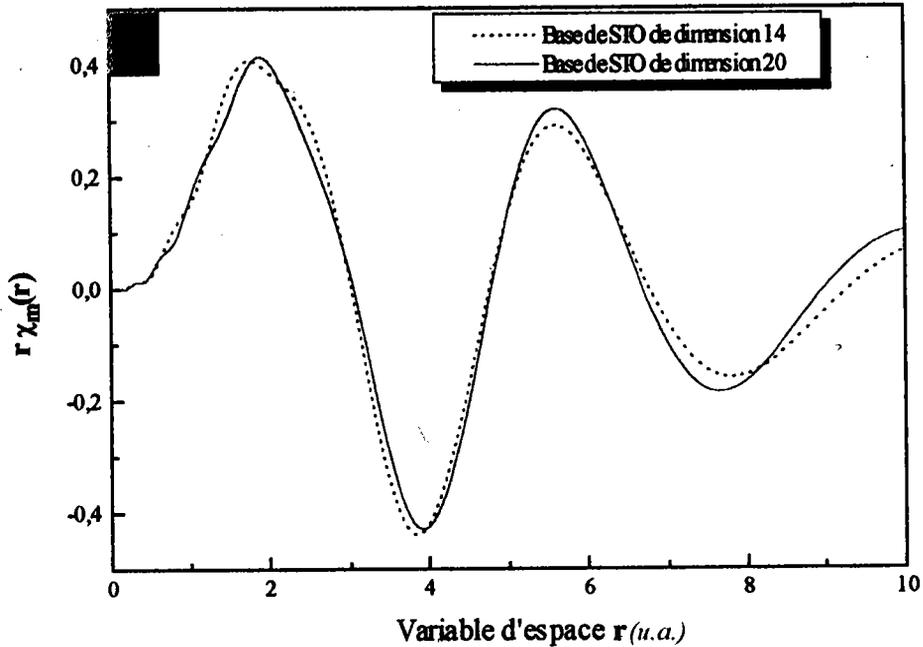
$$\overline{V(E_k)} = \left\langle \Theta_s(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\Omega}_C(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2) \right\rangle \quad \text{VIII.4.13}$$

Nous obtenons ainsi une représentation discrétisée et locale de la fonction d'onde finale. Pour E proche de E_s , nous avons :

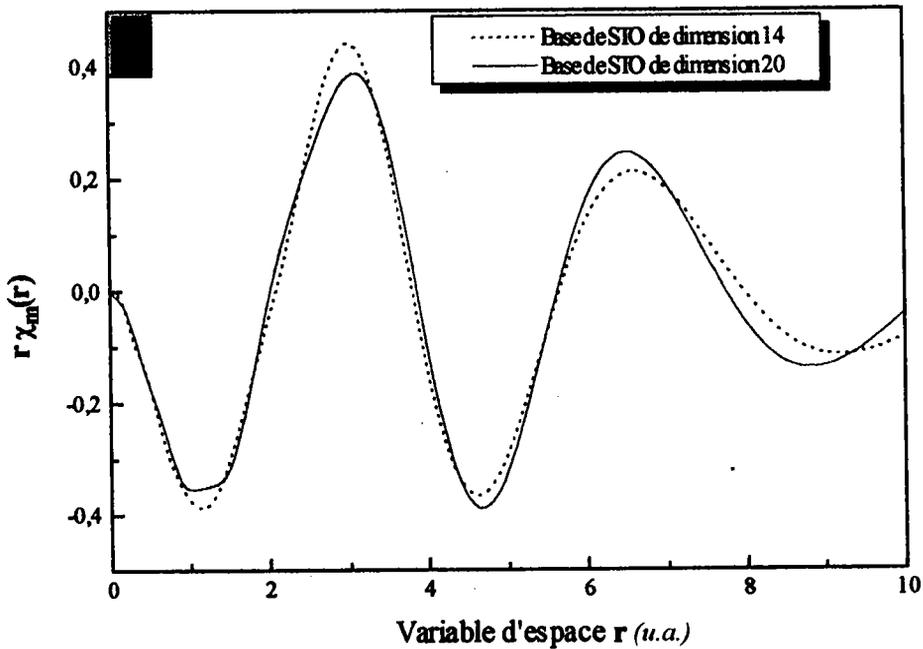
$$\begin{aligned} \psi_\beta(E, \bar{s}_1, \bar{s}_2) = \alpha(E) & \left[\Theta_s(E_s, \bar{s}_1, \bar{s}_2) + \sum_{i \neq s} \tilde{\Omega}_C(E_i, \bar{s}_1, \bar{s}_2) \frac{1}{E_s - E_i} \overline{V(E_i)} \right] \\ & + \beta(E) \tilde{\Omega}_C(E_s, \bar{s}_1, \bar{s}_2) \end{aligned} \quad \text{VIII.4.14}$$

□ convergence en fonction de la dimension de la base

Pour illustrer cette approximation, nous allons tracer la fonction $r\chi_s(r)$ correspondant à la fonction radiale discrétisée de la fonction du continuum d'énergie $\varepsilon_s = E_s$, dans le cas de deux bases de dimensions respectives $N=12$ et $N=20$. Nous considérerons les fonctions radiales relatives à 2 états 1D (Cf. figure VIII.4.1) et 3P (Cf. figure VIII.4.2).



□ Figure VIII.4.1



□ Figure VIII.4.2

Nous constatons que dans ce domaine d'espace, les deux représentations discrétisées relatives aux deux dimensions de base sont tout à fait comparables. Les résultats montrent qu'au delà de 7 *u.a.* la description par cette technique de discrétisation diverge de la description exacte. En effet, une représentation dans un domaine suffisamment "petit" de l'espace est suffisante à condition que l'élément de matrice que nous désirons évaluer prenne ses valeurs principales dans ce domaine. Dans le cas contraire les méthodes classiques de discrétisation sont

inadéquates. Ainsi, nous pouvons nous attendre à des difficultés si cette évaluation requiert une bonne connaissance des phases asymptotiques réelles. Dans ce dernier cas, une solution est proposée par *Martin and Salin (1989)* en minimisant l'écart dans un domaine fini entre la fonction discrétisée et la forme asymptotique de la fonction réelle du continuum.

□ Evaluation de l'amplitude de transition

L'amplitude de transition *CDW-4B* dans l'approximation iconale s'écrit de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(E) = N_p^+ N_T^+ \int d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta)] \psi_{\alpha\beta}^* F_1(i\nu_T, l; i\nu x_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \\ \left\{ \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) F_1(i\nu_P, l; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right. \\ \left. - \varphi_P(\vec{s}_1) \vec{\nabla}_{x_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{s_2} F_1(i\nu_P, l; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right\} \end{aligned} \quad \text{VIII.4.15}$$

où $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(E)$ est l'amplitude iconale $T_{\alpha\beta}^-(E)$ de laquelle l'influence du potentiel internucléaire, représentée par le facteur $(\mu\nu\rho)^{2i\nu}$, a été retirée (*Gayet 1972*). Nous discuterons à la fin de ce chapitre de la dépendance des sections efficaces T^+T^- par rapport à l'angle d'éjection de l'électron Auger. Néanmoins, nous nous intéressons pour l'instant à la seule contribution $M=0$ (*nous admettrons pour l'instant sans justification, que cela représente les électrons émis vers l'avant donc à $\theta_e=0^\circ$*). Nous n'avons pas de dépendance en φ_e (symétrie cylindrique de la collision).

Nous décomposons en deux parties l'élément $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-$ en séparant les parties discrète et continue de l'état autoionisant. Ainsi, nous écrirons pour E proche de E_s :

$$\begin{aligned} \psi_\beta(E, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \alpha(E) \left[\Theta_s(E_s, \vec{s}_1, \vec{s}_2) + \sum_{i \neq s} \overline{\Omega}_C(E_i, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \frac{1}{E_s - E_i} \overline{V}(E_i) \right] \\ + \beta(E) \Omega_C(E_s, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \end{aligned} \quad \text{VIII.4.16}$$

Avec $t_{\alpha\beta}^-(\bullet)$ une fonctionnelle définie par :

$$\begin{aligned} t_{\alpha\beta}^-(\bullet) = N_p^+ N_T^+ \int d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \exp[i(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta)] \bullet^* F_1(i\nu_T, l; i\nu x_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \\ \left\{ \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_{NTE}}{R} - \frac{Z_{NTE}}{x_1} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) F_1(i\nu_P, l; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right. \\ \left. - \varphi_P(\vec{s}_1) \vec{\nabla}_{x_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{s_2} F_1(i\nu_P, l; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right\} \end{aligned} \quad \text{VIII.4.17}$$

Le terme en accolade indicé l est celui que nous avons évalué au *chapitre IV* lorsque nous avons considéré que la partie résonnante de l'état autoionisant. Ce qu'il nous reste à évaluer est la contribution de la partie principale et du continuum adjacent normalisé sur l'échelle des énergies. Ces deux contributions donnent lieu à un même formalisme de calcul. Avec S le pin total, nous appellerons de manière générale :

$$\mathcal{G}^k(E_k, \vec{s}_1, \vec{s}_2) = \mathcal{A} [\varphi_{1s}(\vec{s}_1) \tilde{\chi}_{E_k}^l(\vec{s}_2)] \quad \text{VIII.4.18}$$

Pour plus de simplicité, nous décomposerons l'équation (VIII.4.17) en deux parties, l'une incluant les termes de potentiel (niveau d'approximation équivalent à celui de *Born I* avec conditions asymptotiques correctes) et l'autre incluant des termes typiquement *CDW* (opérateurs $\vec{\nabla}$).

Posons :

$$t_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)) = N_p^+ N_T^+ \int d\bar{R} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \exp[i(\bar{k}_\alpha \cdot \bar{r}_\alpha + \bar{k}_\beta \cdot \bar{r}_\beta)]$$

$$1. \quad \mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)^* {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2)$$

$$\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_P(\bar{s}_1) \varphi_T(\bar{x}_2) {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v} \cdot \bar{s}_2)$$

VIII.4.19

$$t_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)) = -N_p^+ N_T^+ \int d\bar{R} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \exp[i(\bar{k}_\alpha \cdot \bar{r}_\alpha + \bar{k}_\beta \cdot \bar{r}_\beta)]$$

$$2. \quad \mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)^* {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2)$$

$$\varphi_P(\bar{s}_1) \bar{\nabla}_{x_2} \varphi_T(\bar{x}_2) \cdot \bar{\nabla}_{s_2} {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v} \cdot \bar{s}_2) \}$$

VIII.4.20

□ Traitement du premier terme (Cf. annexe G)

D'abord, nous pouvons, comme dans le *chapitre IV* changer d'éléments d'intégration à savoir :

$$\exp[i(\bar{k}_\alpha \cdot \bar{r}_\alpha + \bar{k}_\beta \cdot \bar{r}_\beta)] \Rightarrow \exp[i\bar{q} \cdot \bar{R} - i\bar{v} \cdot \bar{s}_2]$$

VIII.4.21

$$\bar{q} = -\bar{\eta} - \left(\frac{v}{2} + \frac{\Delta\varepsilon}{v} \right) \hat{v}$$

(nb : la définition de \bar{q} peut être trouvée dans l'annexe C)

Nous utiliserons la transformée :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\bar{k}}{k^2} e^{-i\bar{k} \cdot \bar{v}}$$

VIII.4.22

Nous choisirons le jeu de 4 séries de 3 paramètres $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)_{i=1..4}$ pour écrire les différents potentiels dans la base $\{\bar{x}_2, \bar{s}_1, \bar{s}_2\}$:

	α_i	β_i	γ_i
\bar{r}_{12}	0	-1	1
\bar{s}_2	0	0	1
\bar{R}	1	0	-1
\bar{x}_1	1	1	1

Tableau VIII.4.3

Avec les notations de l'annexe C, en utilisant la formule VIII.4.22, nous pouvons écrire pour une combinaison $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$:

$$\left\{ t_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathcal{G}(E_l, \bar{s}_1, \bar{s}_2)) \right\}_{\alpha_i, \beta_i, \gamma_i} = A_l \int \frac{d\bar{k}}{k^2} I(\bar{r}, Z_T, v_T)$$

$$\sum_{i=0}^{N_c} b_i^j \left\{ I(-\bar{w}, 2Z_p, 0) \hat{\mathcal{S}}_{LM}^{k_i} I(-\bar{u}, \alpha_i^{[k_i]}, v_p) + (-1)^s I(-\bar{u}, Z_p, v_p) \hat{\mathcal{S}}_{LM}^{k_i} I(-\bar{w}, Z_p + \alpha_i^{[k_i]}, 0) \right\}$$

VIII.4.23

$j = (L, M)$

$$A_i = \frac{N_p^+ N_T^+ (Z_p Z_T)^{3/2}}{2\pi^3} N_i$$

N_i représente la normalisation des fonctions discrétisées (égale à l'unité sauf pour le continuum d'énergie E_s). Ce premier terme ne pose aucun problème dans son évaluation dans le sens où les potentiels intervenant décroissent plus vite qu'un potentiel purement coulombien. Ainsi, la connaissance de la fonction d'onde du continuum dans un domaine d'espace fini est suffisante.

□ Traitement du second terme (Cf. annexe G)

Pour cela, nous poserons la nouvelle fonction J (Cf. Annexe G) :

$$J(\vec{w}, \mu, \nu) = \int d\vec{r} \frac{e^{i\vec{w}\cdot\vec{r} - \mu r}}{r} {}_1F_1(i\nu, 1; i\nu r + i\vec{v}\cdot\vec{r}) = -\partial_\mu I(\vec{w}, \mu, \nu) \quad \text{VIII.4.24}$$

Nous rappelons la définitions de l'opérateur $\hat{\lambda}_{lm}^n$, les opérateurs $\hat{\mathcal{S}}_{lm}^n$ étant définis dans l'annexe C :

$$\hat{\lambda}_{LM}^k = \vec{\nabla}_v \hat{\mathcal{S}}_{LM}^k \quad \text{VIII.4.25}$$

Nous obtenons une combinaison d'intégrales de type *Nordsieck* (1954) :

$$\left\{ t_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathcal{G}(E_i, \vec{s}_1, \vec{s}_2)) \right\}_{\alpha, \beta, \gamma_i} = \frac{Z_T^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \nu (i\vec{q} I(\vec{q}, Z_T, \nu_T) + \nu \vec{\nabla}_v J(\vec{q}, Z_T, \nu_T))$$

$$\cdot \sum_{i=0}^{N_C} b_i^j \left\{ \hat{\lambda}_{LM}^{[k]} J(-\vec{q} - \vec{v}, \alpha_i, \nu_P) + (-1)^s \frac{Z_P^3}{\pi} [\hat{\mathcal{S}}_{LM}^{[k]} I(\vec{0}, \alpha_i + Z_P, 0) \hat{\lambda}_{LM}^{[k]} J(-\vec{q} - \vec{v}, Z_P, \nu_P)] \right\} \quad \text{VIII.4.26}$$

$j = (L, M) ; l \in [0, N_C]$

Comme le vecteur vitesse n'a de composante ν que sur l'axe Z (axe du faisceau d'ions incidents), l'opérateur gradient s'écrit :

$$\vec{\nabla}_v = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial_v \end{pmatrix} \quad \text{VIII.4.27}$$

Posons ** :

$$\left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_k) \right\}_{\alpha, \beta, \gamma_i} = \left\{ t_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathcal{G}(E_k, \vec{s}_1, \vec{s}_2)) + t_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathcal{G}(E_k, \vec{s}_1, \vec{s}_2)) \right\}_{\alpha, \beta, \gamma_i} \quad \text{VIII.4.28}$$

¹Nous noterons pour la partie discrète, en reprenant les notations définies en IV.3.4 :

$$t_{\alpha\beta}^{(d)}(E_s) = N_{\alpha\beta} \frac{(Z_p Z_T)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{\lambda < \lambda'} a_{\lambda\lambda'} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle LM | l_\lambda m, l_{\lambda'} m' \rangle$$

$$\times \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_{\lambda'}+1}^{n_\lambda'} c_\lambda^n c_{\lambda'}^{n'} [1 + (-1)^{l_\lambda+l_{\lambda'}+L+S} \hat{P}_{12}] F_{\lambda m, \lambda' m'}^{m'}$$

$$+ \frac{1 + (-1)^{L+S}}{2} \sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda} \sum_{\substack{m, m' \\ m+m'=M}} \langle LM | l_\lambda m, l_\lambda m' \rangle \sum_{n=l_\lambda+1}^{n_\lambda} \sum_{n'=l_\lambda+1}^{n_\lambda} c_\lambda^n c_\lambda^{n'} F_{\lambda m, \lambda m'}^{m'}$$

VIII.4.29

➤ **Nb :** Pour le terme VIII.4.26 évalué pour le continuum d'énergie E_s , est problématique. En effet, c'est un terme purement CDW qui représente en quelque sorte une capture dans le

¹ ** Dans la suite les indices c et d représentent respectivement *continu* et *discret*.

continuum. Il inclue des intégrales instables numériquement mettant en jeu un continuum discrétisé et une fonction réelle du continuum. L'évaluation requiert une bonne connaissance de la partie asymptotique de ces fonctions, ce que notre discrétisation ne reproduit pas. Néanmoins, l'expérience acquise dans l'étude d'autres processus physiques où interviennent ces termes montre qu'ils doivent être négligeables. C'est pour cette raison que nous les avons négligés dans nos calculs.

L'amplitude de transition totale $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(E)$ (E proche de E_s) pour le $TE - TI$ s'écrit :

$$\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(E) = \alpha(E)\mathfrak{T}^d + \beta(E)\mathfrak{T}^c \quad \text{VIII.4.30}$$

avec

$$\mathfrak{T}^d = t_{\alpha\beta}^{(d)}(\Theta_s(E_s)) + \sum_{l \neq s} \left[\left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_l) \right\}_{\alpha_1\beta_1\gamma_1} - \left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_l) \right\}_{\alpha_2\beta_2\gamma_2} - Z_T \left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_l) \right\}_{\alpha_3\beta_3\gamma_3} - Z_P \left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_l) \right\}_{\alpha_4\beta_4\gamma_4} \right] \frac{1}{E_s - E_l} \overline{V(E_l)} \quad \text{VIII.4.31}$$

$$\mathfrak{T}^d = \left[\left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_m) \right\}_{\alpha_1\beta_1\gamma_1} - \left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_m) \right\}_{\alpha_2\beta_2\gamma_2} - Z_T \left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_m) \right\}_{\alpha_3\beta_3\gamma_3} - Z_P \left\{ t_{\alpha\beta}^c(E_m) \right\}_{\alpha_4\beta_4\gamma_4} \right]_{E_m=E_s}$$

Ainsi, dans l'approximation iconale (Gayet 1972, thèse 1973) la distribution en énergie des électrons éjectés pour un couple de moments (L, M), pour une vitesse v de collision, est donnée par l'expression déjà obtenue dans le cas du TE .

$$\sigma_{\alpha\beta}(E)_{LM} = \int d\vec{\eta} \left| \frac{\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(E)}{2\pi v} \right|^2 \quad \text{VIII.4.32}$$

que nous pouvons réécrire avec (VIII.4.31) comme :

$$\sigma_{\alpha\beta}(E)_{LM} = \{\alpha(E)\}^2 \sigma_d + \{\beta(E)\}^2 \sigma_c + 2\alpha(E)\beta(E)\sigma_1 \quad \text{VIII.4.33}$$

en posant :

1. $\sigma_d(E)_{LM} = \int d\vec{\eta} \left| \frac{\mathfrak{T}^d(E)}{2\pi v} \right|^2$
2. $\sigma_c(E)_{LM} = \int d\vec{\eta} \left| \frac{\mathfrak{T}^c(E)}{2\pi v} \right|^2 = \sigma_c^{(L)} \quad \text{VIII.4.34}$
3. $\sigma_1(E)_{LM} = \int d\vec{\eta} \left| \frac{\Re\{\mathfrak{T}^d(E)\mathfrak{T}^c(E)\}}{2\pi v} \right|^2$

Le terme (2) correspond au continuum d'ionisation directe de l'onde l (dit dans la suite continuum d'ionisation directe résonnant). En effet si nous nous trouvons « loin de la résonance L », nous pouvons écrire (Cf. annexe F):

$$\lim_{|E-E_s| \gg \Gamma_s} \sigma_{\alpha\beta}(E)_{LM} = \sigma_c^{(L)} \quad \text{VIII.4.35}$$

□ Distributions angulaires

Nous voulons comparer nos résultats théoriques pour $M=0$ avec les données expérimentales en angle de détection à zéro degrés de Itoh et al (1985). C'est cette notion que nous tacherons de mieux expliquer maintenant.

Dans le cas général la distribution angulaire des électrons dans le référentiel du projectile présente un caractère anisotrope mis en évidence dans le cas du processus de double

excitation par (Moretto-Capelle et al 1996). Cela vient du fait que les états doublements excités ne sont en général pas peuplés statistiquement, c'est également une manifestation de l'effet PCI. Considérons la production d'un état doublement excité $|L_d, M_d\rangle$ formé à partir d'un état initial $|L_i, M_i\rangle$ qui se désexcite vers l'état $|M_f, L_f; \varepsilon, l, m\rangle$ (ε et m représentent respectivement l'énergie et le moment de l'électron Auger). Le chemin $|L_i, M_i\rangle \rightarrow |L_d, M_d\rangle$ puis $|L_d, M_d\rangle \rightarrow |M_f, L_f; \varepsilon, l, m\rangle$ représente le processus TE (Gayet et al 1996). Il est équivalent au chemin direct $|L_i, M_i\rangle \rightarrow |M_f, L_f; \varepsilon, m\rangle$ représentant le TI.

Dans notre étude, l'état initial est représenté par le couple de moments ($L_i=0, M_i=0$), l'état autoionisant par (L_d, M_d) et l'état final du projectile par ($L_f=0, M_f=0, \varepsilon, l=L_d, m=M_d$). La section efficace en fonction de l'angle d'éjection θ_e , s'écrit (Cf. VIII.4.33) :

$$\sigma_{\alpha\beta}(E, \theta_e) = \sum_{M=-L_d}^{L_d} \sigma_{\alpha\beta}(E) \Big|_{L_d, M} \Big| Y_{L_d}^M(\theta_e) \Big|^2 \quad \text{VIII.4.36}$$

Ors dans les expériences de Itoh et al (1985), la détection se fait à $\theta_e=0^\circ$, alors seules les contributions $M=M_d=0$ ne sont pas nulles. Nous obtenons alors :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\theta_e = 0^\circ) = \sigma_{\alpha\beta}(E) \Big|_{L_d, M=0} \Big| Y_{L_d}^{M=0}(\theta_e = 0^\circ) \Big|^2 = \frac{2L+1}{4\pi} \sigma_{\alpha\beta}(E) \quad \text{VIII.4.37}$$

□ Convolution

La résolution du spectromètre est majorée par la valeur 0.2 eV. Nous avons tenu compte de cette résolution par une convolution gaussienne.

Soient pour une énergie E , $S_t(E)$ le spectre théorique et $\Phi_a(E)$ la fonction d'appareil. Le spectre mesuré S_e est caractérisé par le produit de convolution :

$$S_e(E_0) = S_t * \Phi_a = \int_{-\infty}^{\infty} S_t(E) \Phi_a(E - E_0) dE \quad \text{VIII.4.38}$$

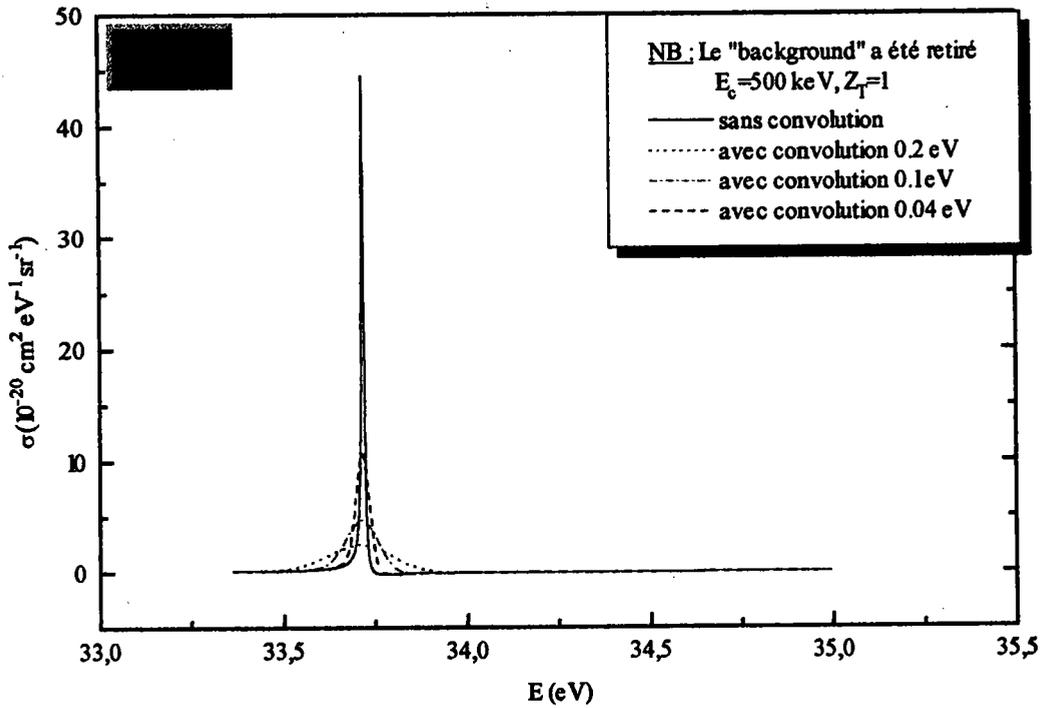
La condition de normalisation de la fonction d'appareil s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_a(E) dE = 1 \quad \text{VIII.4.39}$$

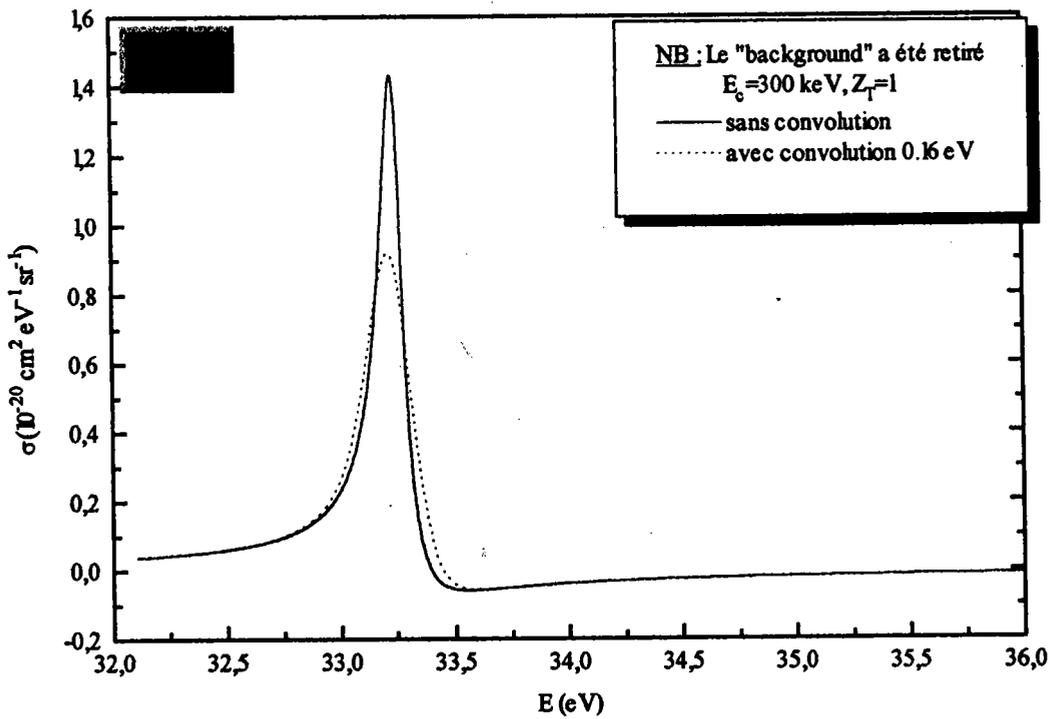
Dans nos spectres nous avons utilisé une gaussienne de largeur à mi-hauteur ΔE correspondant à une valeur maximale correspondant à la résolution spectrométrique. Cette fonction s'écrit :

$$\Phi_a(E) = C \exp\left\{-\left(\frac{E}{\delta}\right)^2\right\} ; \quad \delta = \frac{\Delta E}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad \text{VIII.4.40}$$

C est la constante de normalisation ($C = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta}$). En fait, plus la raie est fine, se rapprochant ainsi d'une fonction delta de Dirac, plus le spectre expérimental se rapprochera de la fonction de convolution. Celle-ci est assez piquée. En effet, $\Phi_a(E) \rightarrow 0$ pour $|E| > 4\delta$. Enfin, le pas de l'intégration numérique sera fixé par la raie la plus fine (c'est à dire le 3P). Nous donnons ci dessous le résultat de la convolution pour les deux cas limites du 1S (Cf. figure VIII.5 dont la largeur naturelle 0.16 eV est proche de la résolution spectrométrique) et du 3P (Cf. figure VIII.4 dont la largeur est très petite par rapport à 0.2 eV). Il est à noter que la convolution ne concerne que les paramètres de Fano $\alpha(E)$ et $\beta(E)$.



□ Figure VIII.4.4



□ Figure VIII.4.5

Nous constatons que dans les deux cas l'amplitude des raies est fonction de la largeur de la fonction de convolution. Mais c'est plus particulièrement le cas pour le 3P , dont la raie est grandement modifiée en fonction de la convolution considérée.

□ Discussions des résultats

✓ Spectre électronique

Nous devons rappeler que le domaine supposé de validité *CDW* (établie dans le cas de la simple capture par Belkic et al 1979) correspond au domaine énergétique supérieur à 110 keV/amu. Nous devons d'ores et déjà nous attendre à une mauvaise description possible des spectres en dessous de ce seuil.

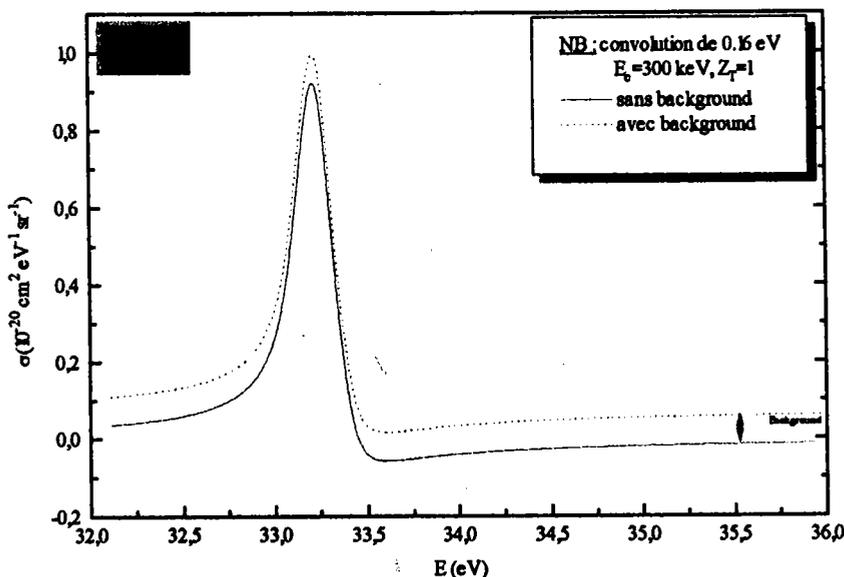
Comme pour les premières études *CDW-4B* sur le *TE* pour la collision $He^+ + He$ (Gayet et al 1995), il s'agit réellement d'un système à 5 corps. L'état initial de la cible est décrit par une fonction d'onde de type *Hylleraas* avec une charge effective $Z_T^* = 1.6875$ qui se veut tenir compte « statiquement » de la corrélation (qui est pourtant dynamique) avec l'électron non capturé. Cet électron passif de la cible est supposé gelé dans l'état $1s$ au cours de la collision et le système réel devient en quelque sorte un système « effectif » à 4 corps. L'électron capturé voit ainsi une charge de cible comprise entre 1 et Z_T^* . Afin d'évaluer son influence, nous envisagerons les deux cas limites $Z_T = 1$ et $Z_T = Z_T^*$ dans les potentiels d'interaction.

Nous avons tracé le spectre théorique pour un domaine d'énergie de l'électron éjecté 32-42 eV pour différentes énergies de collision, respectivement figures 2 a-f situées après la publication II à laquelle ils appartiennent, pour les énergies 75-100-200-300-400-500 keV. Les spectres ont été obtenus en simulant l'expérience c'est à dire en retirant le continuum d'ionisation directe résonnant (Cf. Figure VIII.4.6) de la manière suivante :

$$\sigma_{théorique} = \sigma_{\alpha\beta}(E) \Big|_{L,0} - \sigma_c^{(L)}$$

VIII.4.41

Ci dessous la simulation pour l'état 1S :



□ Figure VIII.4.6

De manière générale, en dessous du seuil de validité, c'est à dire pour des énergies de collision 75,100,200 keV, nous notons un accord raisonnable entre théorie et expérience. Mais, l'influence de la charge effective Z_{NTE} (Cf. Publication I) devient primordiale. Ce n'est guère étonnant dans le sens où plus la vitesse de collision est basse et plus il est nécessaire de considérer l'influence de l'électron dit passif. A ces énergies le problème s'écarte du problème idéal à 4 corps ce qui impose la nécessité de décrire correctement et de manière dynamique l'interaction avec l'électron d'écrantage. Au contraire, pour des plus hautes énergies (Cf. figures 2d-2f de la publication II) cette influence devient négligeable et les spectres pour $Z_T=1$ et $Z_T=1.6875$ tendent à être confondus. Un accord très prometteur est trouvé avec les données expérimentales surtout pour 1S , 1P et 1D . Néanmoins, la prudence s'impose pour le 3P qui dépend fortement de la convolution et qui présente un léger décalage par rapport à l'expérience. La dissymétrie du profil est mal reproduite. Cela pour être une conséquence d'effets qui ne sont pas correctement pris en compte.

Pour mieux comprendre, nous ferons l'analogie avec la double excitation de l'hélium (Moretto-Capelle et al 1996, Godunov et al 1997). Il existe trois effets qui peuvent contribuer aux spectres électroniques. Le premier, et c'est l'objet principal de notre étude, est la prise en compte de l'interférence entre les deux voies de production de l'électron Auger. Ceci, malgré les approximations liées aux termes difficiles à évaluer, a été bien décrit. Le deuxième effet est causé par l'interférence entre résonances proches. D'autres effets peuvent être considérés comme l'effet Stark et l'effet Doppler. Notre étude étant valable pour des collisions de haute énergie. Considérant l'état initial et final asymptotiquement, l'effet Stark n'est pas considéré et la détection se faisant à zéro degrés, l'effet Doppler non plus n'est pas pris en compte.

L'autre effet et certainement le plus responsable des écarts entre notre modèle et les expériences est du à l'interaction post-collisionnelle. Evidemment, dans notre cas l'électron Auger provient du projectile alors que la double excitation se fait sur la cible. Ainsi, ce que nous appelons « vers l'avant » est équivalent à « vers l'arrière » pour la double excitation. L'effet PCI peut se décrire comme l'interaction résultante entre l'électron éjecté et la cible comme si la collision n'était en quelque sorte pas entièrement « terminée ». Cet effet a été longtemps ignoré car il était largement inconnu. Aussi, les distorsions des profils de raies ont été longtemps considérées comme ne provenant pas d'effets physiques. Néanmoins, récemment, Godunov et al (1997) pour tenir compte de cet effet ont introduit l'interaction à trois corps dans l'état final (CIFS) dans un formalisme de Shore. Ils montrent que même vers l'arrière, le paramètre de Shore qui signe l'asymétrie peut avoir un signe inverse de celui de l'expérience si l'effet PCI est mal pris en compte. Moretto-Capelle et al (1996) montrent que l'effet PCI a une très grande influence pour des énergies de proton égale à celles des électrons éjectés. Mais vers l'arrière, l'effet PCI semble moins important, le projectile écrantant en quelque sorte la cible. Dans leurs cas, ils trouvent une forte distorsion pour des angles petits et une influence moins spectaculaire pour des angles proches de 180° qui correspondent pour nous à une détection vers l'avant à 0° .

Par contre, Van der Straten et al (1997) ont montré avec un modèle classique que même pour des vitesses de collision grandes, l'interaction post-collisionnelle pouvait avoir une influence sur les raies se manifestant par un élargissement et un déplacement. Toutefois cet effet doit être petit pour une détection à 0° . Cela peut expliquer néanmoins les légères différences entre spectres théoriques et spectres expérimentaux. Dans le modèle CDW-4B, nous tenons compte de l'interaction entre l'électron Auger et la cible. Donc, quelque part, nous pouvons dire que nous tenons compte de l'effet PCI. Néanmoins, les termes que nous avons négligés contiennent une partie de cet effet. Ainsi, il convient de dire que cet effet n'est pas correctement décrit surtout lorsque l'on connaît la sensibilité des spectres au PCI.

De même, deux pics proches peuvent interférer entre eux. C'est le cas particulièrement de 1D et 1P . La connaissance de la phase relative entre ces deux états est très importante. A ce titre, le traitement de *Van der Straten et al (1997)* est classique mais à l'intérêt de mettre en relief cette interférence. Dans notre cas, il est difficile de tenir compte de cet effet. En effet, nous avons sommé les parties de spectres situées au-dessus du continuum d'ionisation directe associé à chaque raie pour obtenir le spectre théorique final. C'est un traitement avec l'hypothèse de *résonances séparées*. Nos fonctions d'onde ne sont d'ailleurs définies que *localement*. Tenir compte de l'interférence entre états nécessite un bon raccordement des différents continus soit une fonction d'onde valable dans un domaine suffisant d'énergie.

✓ Simulation des sections TE

Pour comparer nos résultats avec les courbes présentées par *Itoh et al (1985)*, il nous faut intégrer chaque raie séparément autour de chaque résonance. Les expérimentateurs ont en fait réalisé un lissage gaussien ou lorentzien de leur spectre.

Le continuum d'ionisation direct ayant été retiré théoriquement, nous pouvons écrire pour $M=0$ (Cf. Annexe F) :

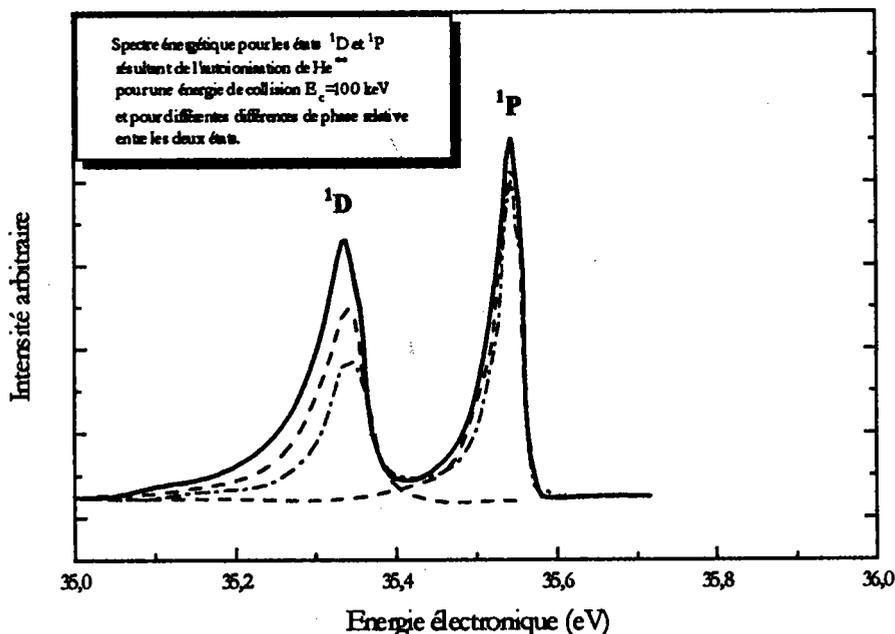
$$Q_{\alpha\beta}|_{L,M=0} = \frac{4\pi}{2L+1} \left(\sigma_d(E_s) - \frac{\Gamma_s\pi}{2} \sigma_c^{(L)}(E_s) \right) \quad \text{VIII.4.42}$$

Les sections σ_d et σ_c sont définies en VIII.4.34 et représentent respectivement la contribution de la partie discrète incluant la partie principale (continuum non résonnant) et celle du continuum local. Il ne faut pas confondre avec la section totale obtenue par *Gayet et al (1995)* où σ_d ne représentait que la contribution de la composante discrète de l'état autoionisant. Aussi, nous pouvons affirmer que la présence de la partie principale montre qu'il est impossible d'isoler la partie discrète uniquement et que le continuum non résonnant contribue de manière indiscernable. De plus, l'intégration sur l'énergie (VIII.4.42) contient une contribution du continuum d'énergie E_s par l'intermédiaire du terme $\frac{\Gamma_s\pi}{2} \sigma_c(E_s)$. En

conclusion, le concept de section de « pur transfert excitation » doit être écarté. C'est pourquoi, une comparaison directe avec les données expérimentales est en réalité très délicate, le couplage avec le continuum est intrinsèquement et inséparablement lié aux différentes sections théoriques que nous pouvons obtenir.

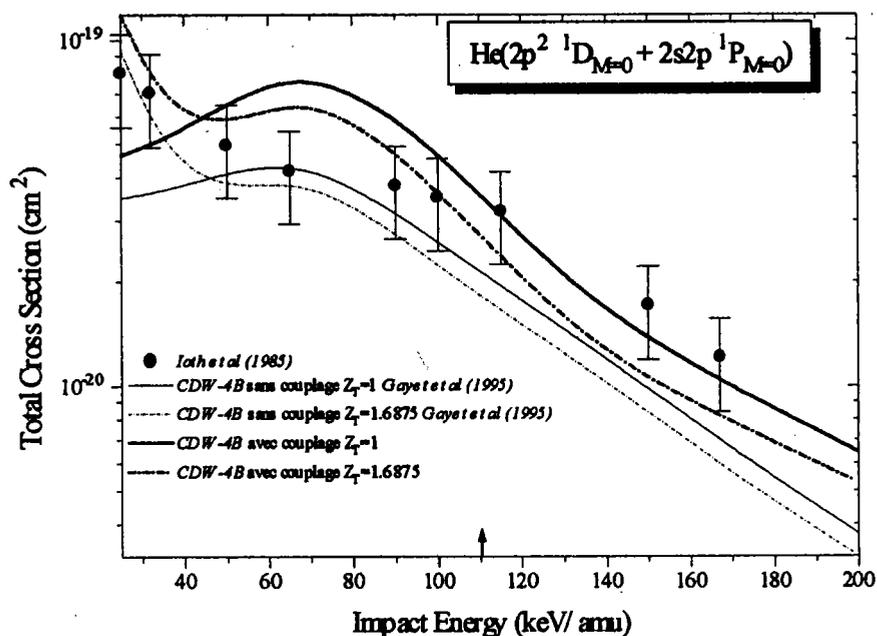
Dans le cas du 1P (Cf. Figure 3 Publication II), les sections théoriques *Gayet et al (1996)* qui ne tiennent pas compte du couplage sont inférieures aux données expérimentales. Nos nouvelles sections donnent un bon accord et ceci même dans le domaine des basses énergies. Dans cette région, nous pouvons souligner une meilleure concordance des spectres $Z_T=1.6875$, ce qui montre une éventuelle influence importante de l'électron non capturé même si ici nous ne pouvons pas tirer de conclusion car nous ne sommes pas dans le domaine de validité de notre modèle théorique. Contrairement à cela, cette influence est moins marquée dans le domaine d'énergies supérieures à $110 \text{ keV}/amu$ où l'accord est meilleur avec $Z_T=1$. Nous notons également une oscillation qui est le résultat de l'interférence entre les différents mécanismes de TE et TI.

Pour l'état 1D (Cf. Figure 4 Publication II), nos nouveaux résultats ne semblent pas reproduire l'oscillation mis en relief par Itoh et al (1985). D'ailleurs, nos calculs surestiment nettement l'expérience en dessous de 110 keV avec néanmoins la présence d'un minimum à 70 keV/amu pour $Z_{NTE}=1$ et 50 keV pour $Z_{NTE}=1.6875$. Cependant, un bon accord est trouvé aux delà du seuil de validité. L'influence du couplage semble moins importante pour cet état. Mais ces minimums expérimentaux pourraient être aussi, et de manière plus significative, la conséquence de l'interférence avec l'état proche 1P (Van der Straten et al 1986) (Figure VIII.4.7). Cette interférence a été également soulignée dans le cas de la double excitation de l'hélium par Moretto-Capelle et al (1996).



□ Figure VIII.4.7

La figure ci-dessus (VIII.4.7) représente les raies 1D et 1P tracées pour différentes phases relatives entre ses deux états. Nous ne donnerons pas leurs valeurs car notre seul but est de simplement montrer que les interférences entre deux états se recouvrant ne permettent pas de traiter ces résonances avec nos modèles de résonances séparés. Ainsi, il apparaît clairement que le procédé de fit gaussien et d'intégration sur l'énergie établie par Itoh et al (1985) ne peut pas reproduire les sections totales de manière indépendante pour chacun de ces deux états.



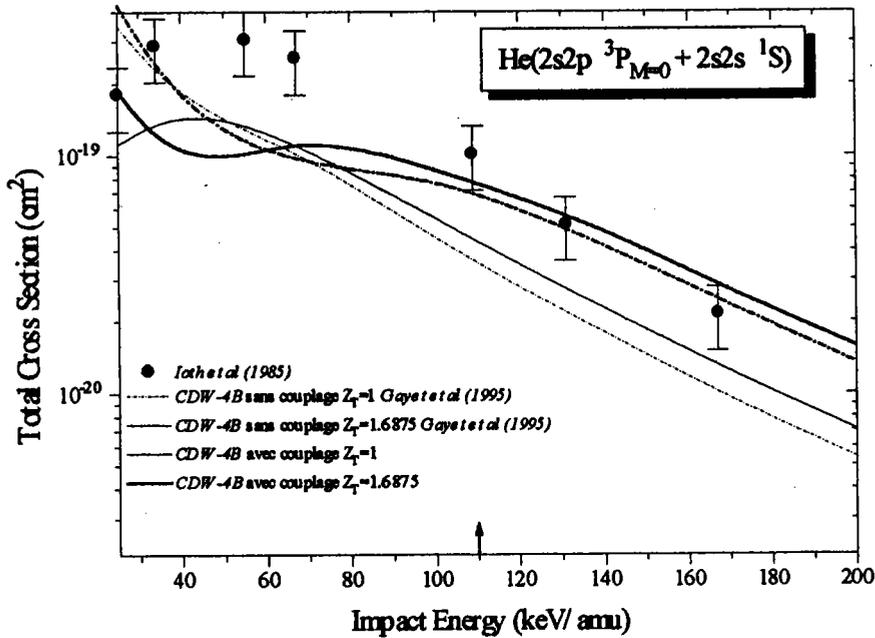
□ Figure VIII.4.8

Dans la figure VIII.4.8, nous avons fait la somme des sections 1P et 1D . Un bon accord est trouvé même si cette manipulation est quelque peu discutable dans le sens où nous ne reproduisons absolument pas la phase relative entre les deux états. C'est pourquoi l'oscillation entre 25-100 keV/amu est difficilement reproduite.

Pour l'état 1S (Cf. Figure 5 Publication II), nos résultats sous-estiment les sections expérimentales en dessous du seuil et ont une structure oscillante non reproduite par l'expérience. L'état proche de 1S est le 3P . Nous pouvons noter que la séparation en énergie est plus importante pour ces deux états qu'entre 1D et 1P , ce qui nous amène à penser que l'interférence mutuelle peut être négligée (*cette influence doit exister malgré tout*). Donc, l'oscillation semble n'être qu'une pure traduction du couplage entre l'état discret et le continuum adjacent. Le pic à 50 keV/amu pour $Z_T=1$ est reproduit mais est sous-estimé en amplitude par l'expérience. Dans la zone 110-200 keV/amu, nos résultats améliorent nettement ceux de Gayet et al (1995).

Pour l'état 3P (Cf. Figure 6 Publication II), nous pouvons faire les mêmes constatations que pour le 1S . C'est à dire un bon accord dans le domaine de validité et quelques désaccords manifestes dans l'autre domaine.

La somme entre les sections 1S et 3P (Cf. figure VIII.4.9), représente assez bien la somme expérimentale correspondante.



□ Figure VIII.4.9

VIII.5 Conclusion

Nous constatons que nos nouveaux calculs incluant le couplage entre l'état discret autoionisant et le continuum adjacent avec un formalisme de *Fano*, améliorent très nettement les calculs antérieurs qui ne tiennent pas compte de cela. L'intégration sur l'énergie, pour chaque résonance prise séparément, souligne clairement qu'il est illusoire de parler de pures sections de transfert excitation. En effet, nous ne pouvons pas découpler l'influence du continuum, de la partie purement discrète. Néanmoins, une simulation de l'expérience et la représentation de pseudo sections *TE* sont en excellent accord avec les données expérimentales.

En ce qui concerne les spectres électroniques, nous avons reproduit les résultats de *Itoh et al* (1985) en retirant le continuum d'ionisation direct résonnant théorique et en sommant le spectre de chaque résonance. Pourtant, nous devons signaler quelques difficultés :

1. L'influence de la convolution sur la hauteur des raies, surtout pour celles ayant une largeur beaucoup plus petite que la résolution du spectromètre, est réelle.
2. Le fait d'avoir considéré des résonances séparées, donc un traitement local, ne nous permet pas d'évaluer les interférences entre deux résonances proches et donc ne nous permet pas de reproduire l'oscillation du 1D (qui semble due à la fois à l'interférence avec le 1P et au couplage avec le continuum).
3. Il semble que nous n'avons pas tenu en compte complètement de l'effet *PCI*, qui toutefois dans une détection à 0° doit avoir une influence limitée.
4. Plus théoriquement, certains éléments de matrice purement *CDW*, ont besoin pour être évalués, du comportement asymptotique correct de la fonction du continuum adjacent. Nous trouvons ici, la limite de nos techniques de discrétisation par des *STO*. Toutefois, ces termes peuvent être négligés. Ce type d'élément se retrouve dans de nombreux domaines de la physique comme les processus *ECC* (*Electron Capture in the Continuum*)

et l'ionisation multi-photonique. Dans ce dernier cas, des techniques de discrétisation puissantes avec des bases de *B-Splines* ont été utilisées.

Un fait essentiel demeure malgré les réserves faites ci-dessus et malgré le fait que la détection n'est évidemment pas faite rigoureusement à $\theta=0^\circ$ (Itoh et al 1985 donne un angle de 4°) : il y a un très bon accord entre notre modèle théorique et les données expérimentale dans le domaine où la théorie *CDW* est réputée fiable. Ceci démontre sans ambiguïté que l'interférence entre les deux voies de production des électrons (ionisation directe et passage par la composante discrète) joue, pour les collisions quasi-symétrique, un rôle essentiel. Elle efface la notion même de « pure » section efficace associée à l'une quelconque des voies prise isolément.

Publication II

*« N'importe quel théoricien compétent peut expliquer
n'importe quelle donnée expérimentale à l'aide de
n'importe quelle théorie »*

Théorème de Redman

Figure Captions

Figure 1:

Scheme of vectors used in section 2. \mathbf{R} and \mathbf{r}_{12} are the internuclear and interelectronic vectors respectively. \mathbf{x}_i and \mathbf{s}_i join the target nucleus and the projectile nucleus to the electron i ($i=1, 2$) respectively.

Figure 2:

2a) Electron spectrum for the collision :



at an impact energy of 75 keV where the final states $(2l, 2'l', 2S+1L)$ are : $(2s^2 \ ^1S)$, $(2s, 2p \ ^3P)$, $(2p^2 \ ^1D)$ and $(2s, 2p \ ^1P)$

full curve: CDW-4B calculation for $Z_{NTE} = 1$.

dashed curve: CDW-4B calculation for $Z_{NTE} = 1.6875$

full circles: Experimental data of Itoh *et al* (1985)

2b) same as 2a) but at 100 keV impact energy

2c) same as 2a) but at 200 keV impact energy

2d) same as 2a) but at 300 keV impact energy

2e) same as 2a) but at 400 keV impact energy

2f) same as 2a) but at 500 keV impact energy

Figure 3:

Total cross section for the collision: ${}^3\text{He}^+(1s) + {}^4\text{He}(1s^2) \rightarrow {}^3\text{He}(2s2p \ ^1P_{M=0}) + {}^4\text{He}^+(1s).$

Present CDW-4B calculations : *full curve*: $Z_{NTE} = 1$. *dashed curve*: $Z_{NTE} = 1.6875$

First results of Gayet *et al* (1995): *chain curve*: $Z_{NTE} = 1$., *double chain curve*: $Z_{NTE} = 1.6875$,

full circles: Experimental data of Itoh *et al* (1985)

Figure 4:

Same as figure 3 but for the final autoionising state ${}^3\text{He}(2p^2 \ ^1D_{M=0})$

Figure 5:

Same as figure 3 but for the final autoionising state ${}^3\text{He}(2s^2 \ ^1S)$

Figure 6:

Same as figure 3 but for the final autoionising state ${}^3\text{He}(2s, 2p \ ^3P_{M=0})$

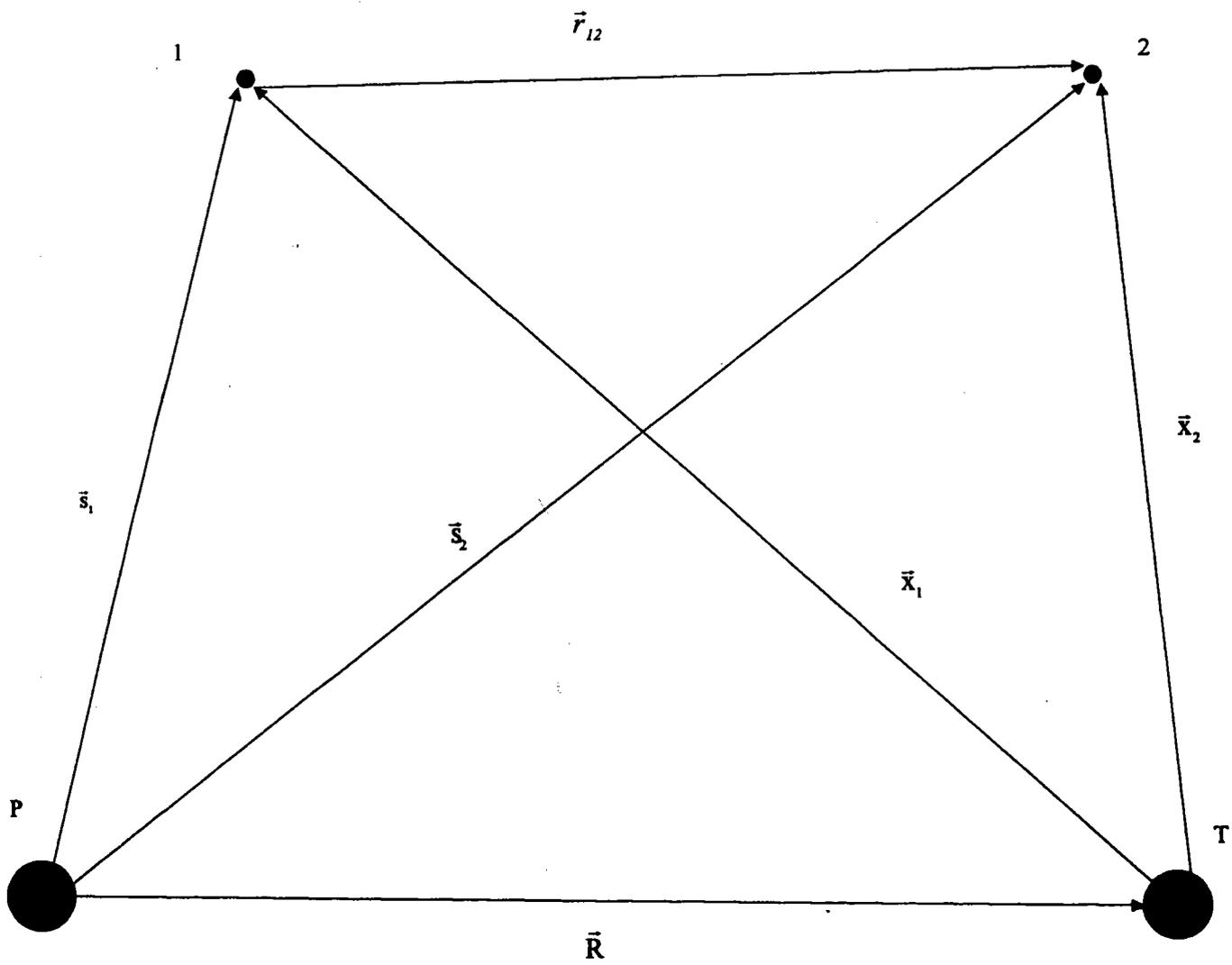
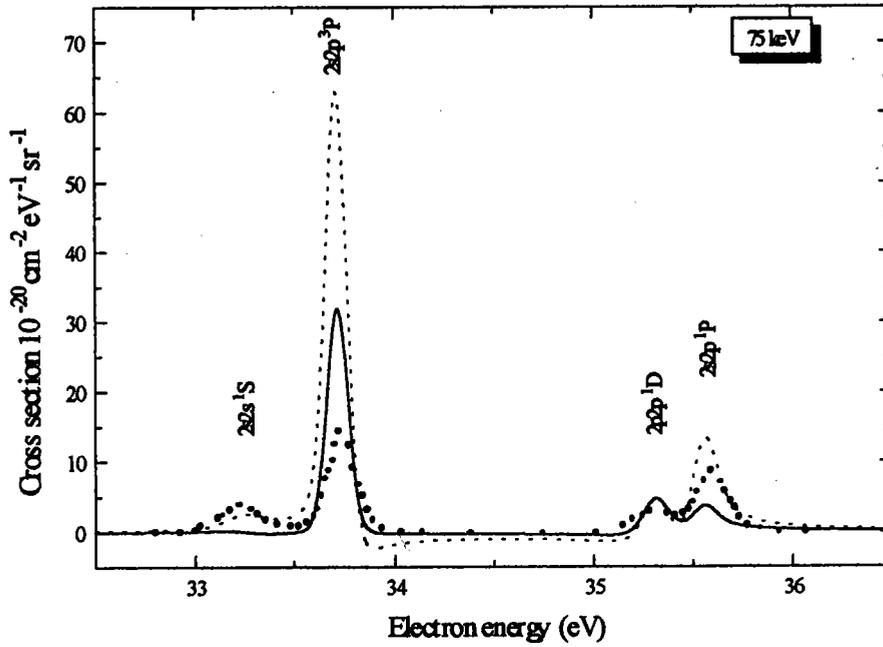
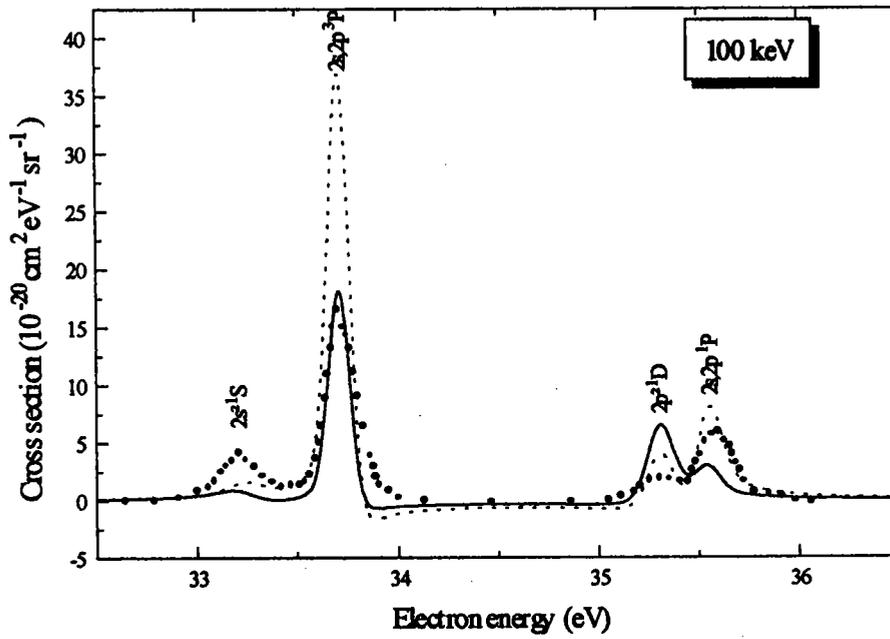


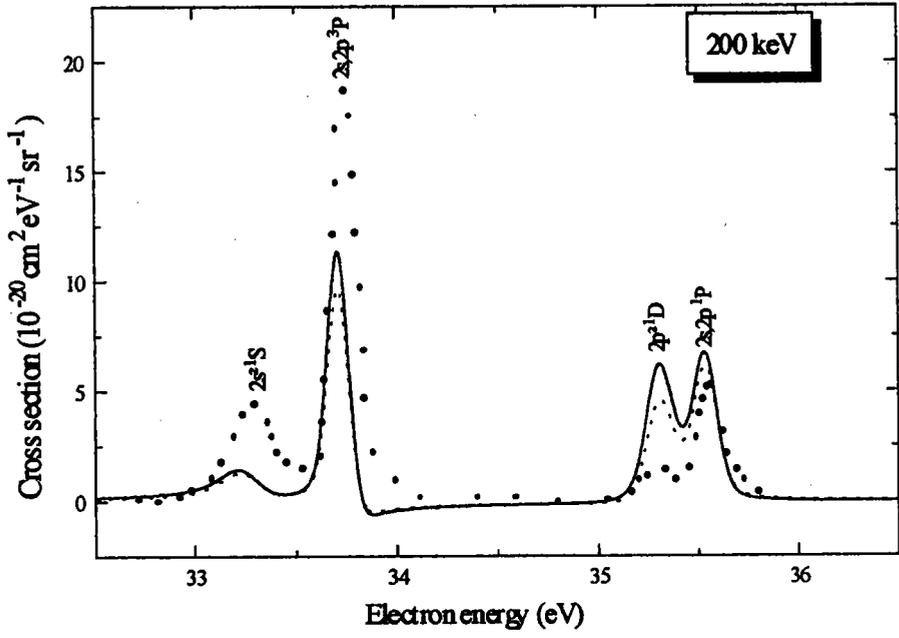
Figure 1



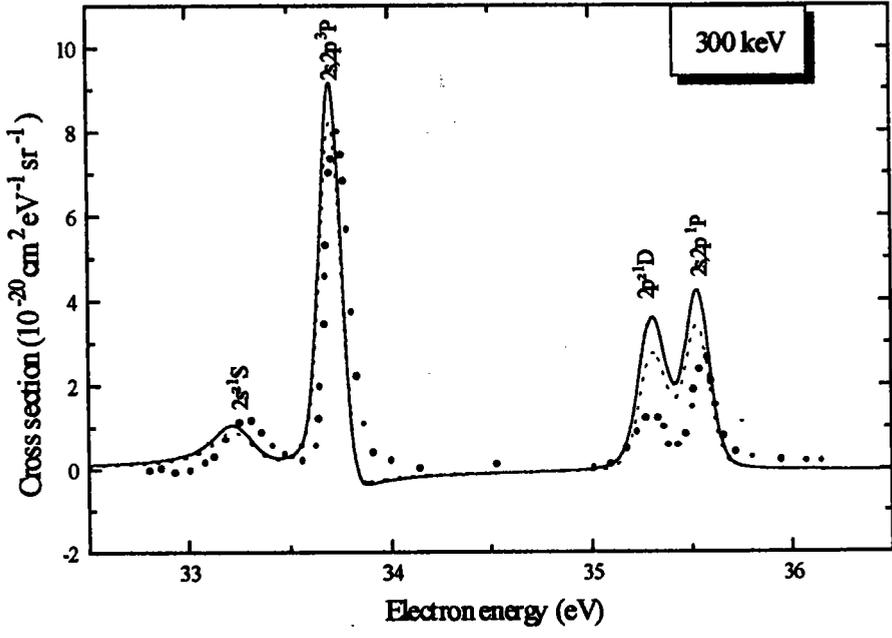
□ Figure 2a



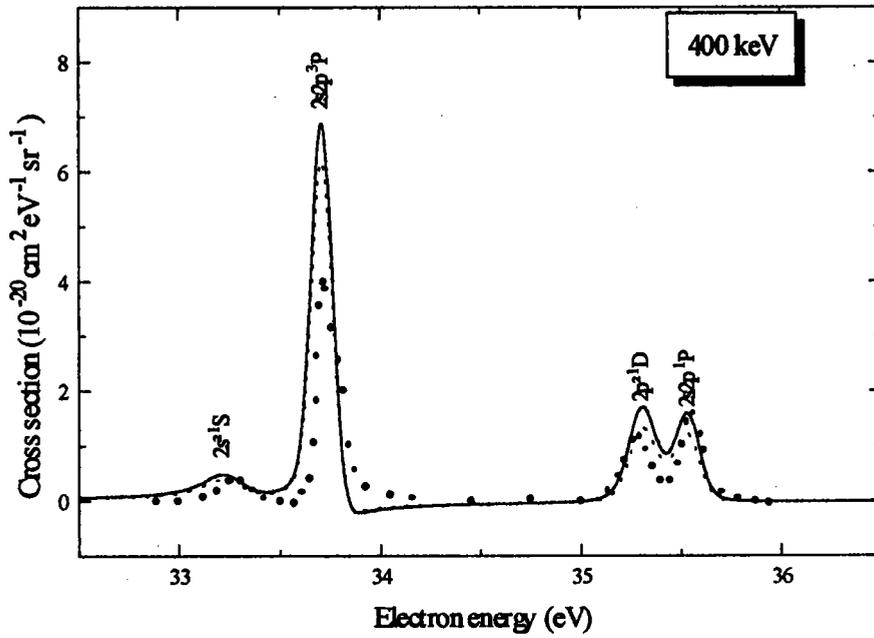
□ Figure 2b



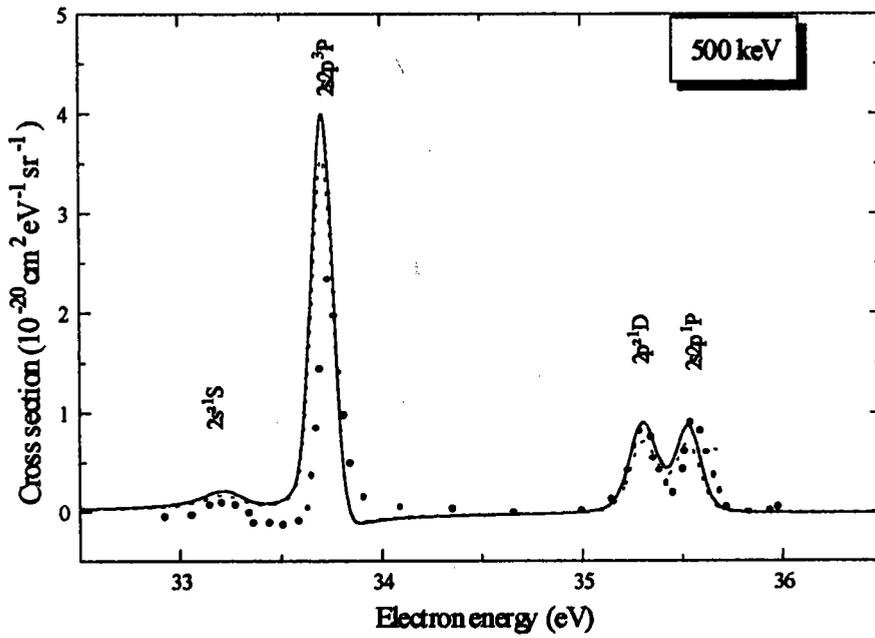
□ Figure 2c



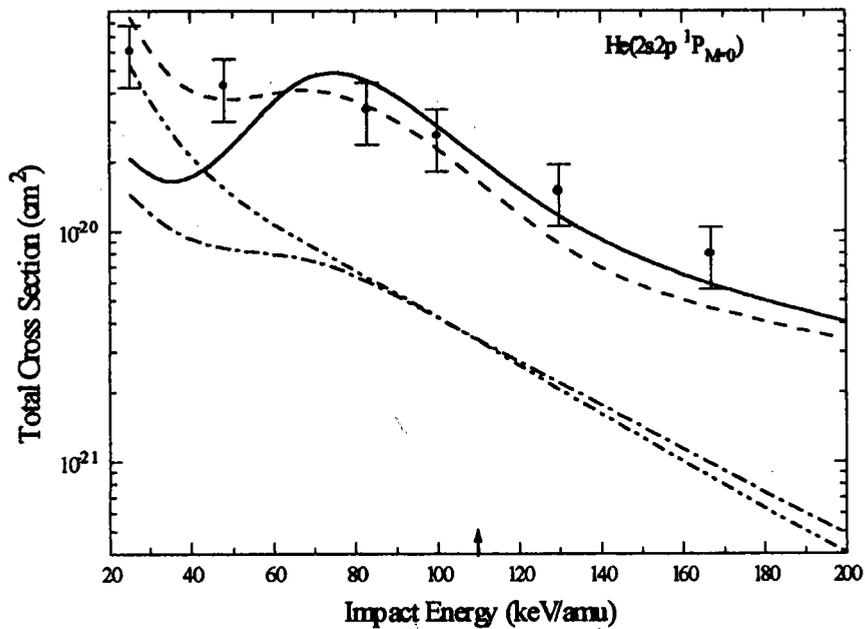
□ Figure 2d



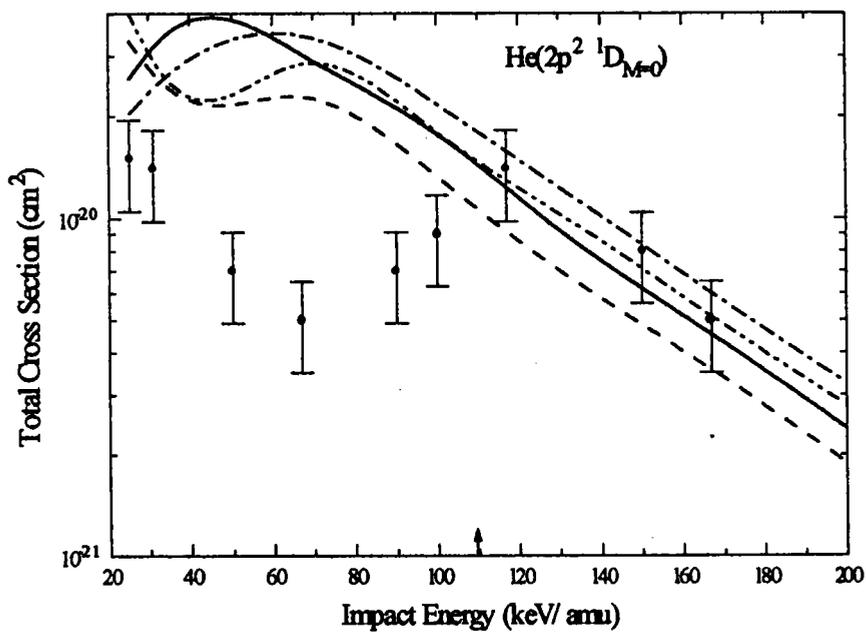
□ Figure 2e



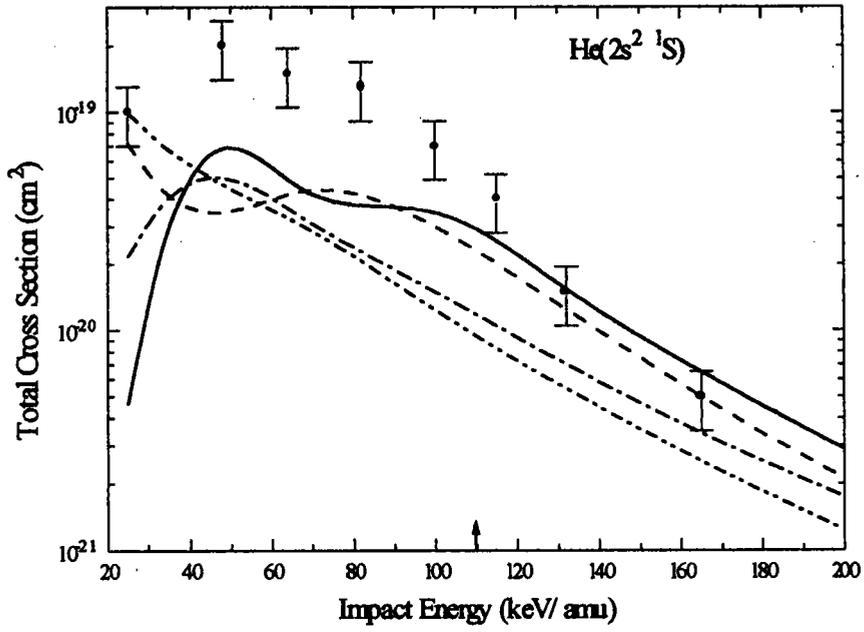
□ Figure 2f



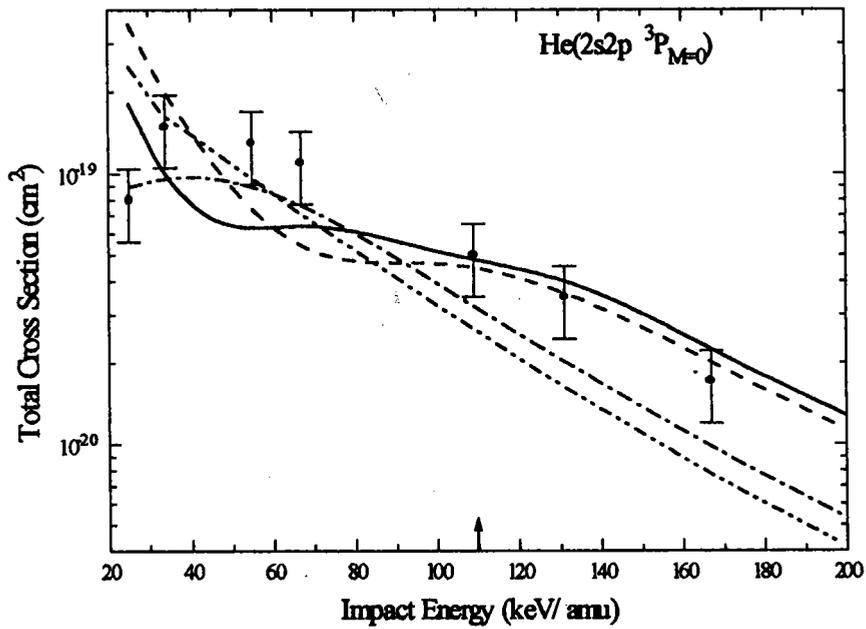
□ Figure 3



□ Figure 4



□ Figure 5



□ Figure 6

Conclusion générale

Il est toujours très émouvant de conclure un travail dont l'étalement dans le temps n'a d'égale que la passion éprouvée au cours de son établissement. Ainsi, dans la continuité de l'étude du processus *TEA* pour la collision $He^+ + He$ (Gayet et al 1995), nous avons pu confirmer l'interférence entre modes *RTE* et *NTE* dans le cas réel « quatre corps » de $He^+ + H$. La comparaison de nos résultats *CDW-4B* s'est faite avec l'expérience de spectroscopie électronique à zéro degré de Zouros et al (1988) avec des cibles moléculaires H_2 et un meilleur accord que le modèle AO^+ de Fritsch et Lin (1988) a été obtenu, du moins dans le domaine supposé de validité théorique de notre modèle *CDW-4B*. Simplement, l'euphorie doit être tempérée dans la mesure où nos sections sous-estiment, pour certains états, les données expérimentales. Cette constatation déjà soulignée dans les travaux antérieurs de Gayet et al (1995) a suggéré que d'autres processus indiscernables (regroupés sous le terme *TI*) doivent être inclus dans notre modèle. D'ailleurs, le profil asymétrique du 3P pour une énergie de collision de 500 keV dans les spectres de Itoh et al (1985) a mené ces derniers à écrire que : « *this Fano profile is caused by an interference between the electrons ejected through the TE process and the electron capture to the continuum* ». Autrement dit, il s'avère nécessaire de considérer :

- Le processus *BE*
- Le processus de capture et ionisation simultanée

Ainsi, une reformulation théorique de notre fonction d'onde a été faite en partant des travaux de Fano (1961) et Feshbach (1962). L'évaluation du continuum adjacent s'est faite en utilisant des techniques de discrétisation avec une base particulière d'orbitales de Slater (*STO*), construite de telle sorte qu'elle permette l'évaluation des facteurs de normalisation. Nous avons alors appliqué notre modèle à la collision $He^+ + He$ et comparé nos résultats avec à la fois les données expérimentales de Itoh et al (1985) et les anciens résultats *CDW-4B* (Gayet et al 1985) qui ne tiennent pas compte de ce couplage. Pour reproduire les effets dus à la résolution du spectromètre, une procédure de convolution a été appliquée à nos spectres théoriques.

Nos résultats peuvent se résumer comme suit :

- Nous reproduisons bien les spectres électroniques expérimentaux, surtout dans le domaine de validité *CDW*.
- La simulation des sections totales obtenues par soustraction du continuum d'ionisation directe et intégration sur l'énergie pour chaque résonance, améliorent très nettement les anciens résultats *CDW-4B*.

Néanmoins, la prudence est de rigueur car des écarts existent pour certains états surtout en dessous de 110 keV/amu . En effet, nous devons signaler :

- Une dépendance importante de la convolution et d'une représentation correcte des effets *PCI* pour l'état 3P
- Des éléments purement *CDW*, représentant des termes continuum - continuum, ne peuvent être évalués correctement avec notre technique de discrétisation. Ils peuvent cependant, d'après des travaux récents *Bachau et al (1996)*, être négligés.
- Notre approche s'inscrit dans un modèle de résonances séparées, car nos fonctions d'onde pour chaque état ne sont valables que localement. Cela ne nous permet pas de tenir compte des interférences entre résonances proches. Mais, nous montrons que l'oscillation du 1D est aussi bien due à cette interférence qu'à l'interférence avec le continuum.
- Nous n'avons pas correctement représenté les effets *PCI*, qui dans la détection à zéro degré, doivent avoir une influence moins importante.

Malgré toutes ces contraintes, force est de constater que notre modèle donne de bons résultats et permet de souligner que le concept de pur transfert excitation est illusoire, la contribution du continuum étant inséparable. Avec le fait qu'en général la distribution angulaire des électrons n'est pas isotrope, il apparaît que la comparaison avec l'expérience s'avère délicate. Le prolongement de nos travaux en découle naturellement. Une nouvelle formulation plus complète avec des Bases de *B-Splines* permettra de contourner certaines difficultés évoquées. De plus, il serait souhaitable d'inclure à la fois l'interférence entre états d'énergie proche et les effets *PCI*. Toutefois, cela nécessitera un investissement important surtout en temps de calcul. Il faut avoir à l'esprit que dans notre cas nous avons dû utiliser des techniques *MPI* (*Message Passing*) de calcul parallèle pour obtenir des résultats dans des temps acceptables.

REFERENCES

- Bachau H.J. *Phys. B : At. Mol. Phys.*, **17**, 1771-84, (1984)
- Bachau H, Deco G and Salin A, *J. phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, 1403-09, (1988)
- Bachau H, Lambropoulos P and Tang X, *Phys. Rev. A*, **42**, 5801, (1990)
- Bachau H, Gayet R, Hanssen J and Zerarka A.J. *Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **25**, 839-52, (1992)
- Bachau, *J. phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 4365-4379, (1996)
- Balashov V V, Lipovetski S S and Senashenko V S, *Soviet Physics JETP*, **36**, n°5, 858-60, (1973)
- Bates D R and Griffing G, *Proc. Phys. Soc. A*, **66**, 961-71, (1953)
- Belkić DŽ, Gayet R and Salin A, *Phys. Rep.* **56**, 279-369, 1979
- Belkić Dz, Mancev I and Mergel V, *J. phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, (1997)
- Belkić Dz and Mancev I, *Physica Scripta*, **45**, 35, (1992)
- Belkić Dz and Mancev I, *Physica Scripta*, **46**, 18, (1993)
- Belkić Dz, Mancev I and Mudrinić M, *Phys. Rev. A*, **49**, 3646, (1994)
- Bendlé B., Gayet R., Rozet J P and Wohrer K., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2007, (1985)
- Benhenni M, dissertation of Ph D, *University of North Carolina at Chapel Hill*, (1990)
- Benhenni M, Shafroth S M, Swenson J K, Schulz M, Giese J P, Schöne H, Vane C R, Dittner P F and Datz S, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, n°15, 1849-52, (1990)
- Bhatia A K and Temkin A, *Phys. Rev A*, **11**, 2018, (1975)
- Bhalla C P, *Phys. Rev. Lett.*, **10**, n°64, 1103-6, (1990)
- Bordenave-Montesquieu A, Gleizes A. and Benoit-Cattin P, *Phys. Rev. A*, **25**, 245-67, (1982)

Références

- Bordenave-Montesquieu A, Moretto-Capelle P, Gleizes A, Andriamonje S Martin F and Salin A, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, 653-70, (1995)
- Brandt D, *Phys. Rev. A*, **27**, 1314-18, (1983)
- Brandt D, *Nucl. Instr. Meth.*, **214**, 93, (1983)
- Chabot et al, *J. phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, 111, (1994)
- Ciric D, Dijkkamp D, Vlieg E and de Heer F J, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **18**, L17-22, (1985)
- Clark M, Brandt D, Swenson J K, Sharfroth S, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, n°6, 544-46, (1985)
- Cohen-Tannoudji, Diu B et Laloë F, *Mécanique quantique vol. II*, p 1337-61
- Cormier E, thèse de doctorat, *université de Bordeaux I*, (1994)
- Dodd L D, Greider K R, *Phys. Rev.*, **146**, 675-86, (1966)
- Dollard J D, dissertation of PhD, *University of Princeton*, (1963)
- Dollard J D, *J. Math Phys.*, **5**, 729, (1964)
- Ehrardt H, Schultz M, Tekaas T, Willmann K, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89 - 92, (1969)
- Fainstein P D and Rivarola R D, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **20**, 1285-93, (1987)
- Fano U, *Phys. Rev.*, **124**, n°6, 1866-78, (1961)
- Feagin J M, Briggs J S, Reeves T M, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **17**, 1057-68, (1984)
- Feshbach H, *Ann. Phys.*, **19**, 287, (1952)
- Fritsch W and Lin C D, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **15**, 1255-68, (1982)
- Fritsch W and Lin CD, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, n°6, 3039-41, (1984)
- Fritsch W and Lin C D, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **19**, 2683-94, (1986)

Références

- Fritsch W and Lin C D, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, n°6, 690-93, (1988)
- Fojon O A, Gayet R, Hanssen J and Rivalora R D, *physica Scripta*, **51**, 204-208, (1995)
- Fojon O A, Rivalora R D, Hanssen J, Ourdane M A, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.B*, **124**, 438-442, (1997)
- Gayet R, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, **5**, 483-91, (1972)
- Gayet R, thèse de doctorat, *université de Bordeaux*, (1973)
- Gayet R, Hanssen J, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **25**, 825-37, (1992)
- Gayet R, *Comments At. Mol. Phys.*, **30**, n°4, 231-248, (1994)
- Gayet R, Hanssen J and Jacqui L, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, 2193-208, (1995)
- Gayet R, Hanssen J, Jacqui L, Martinez A and Rivalora R D, *Physica Scripta*, **53**, 549-556, (1996)
- Gayet R, Hanssen J, Jacqui L and Ourdane M A, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 2209-19, (1997)
- Geltman S, *Phys. Rev.*, **102**, 171-9, (1956)
- Gilbody H B and Ireland J V, *Proc. R. Soc.*, **277**, 137-41, (1963)
- Godunov A L, Schipakov V A, Moretto-Capelle P, Bordenave-Montesquieu D, Benhenni M, Bordenave-Montesquieu A, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 5451-77, (1997)
- Hahn Y, *Phys. Rev. A*, **40**, n°6, 2950-2957, (1989)
- Han Y, Ramadan H, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **43**, 285-89, (1989)
- Hazi A U, Taylor H S, *Phys. Rev. A*, **1**, n°4, 1109-20, (1970)
- Hervé Du Penhoat, Thèse de doctorat, *université Pierre et Marie Curie Paris*, (1997)
- Hippler R, Datz S, Meller P, Pepmiller P and Dittner P, *Phys. Rev. A*, **35**, 585, (1987)
- Itoh A, Zouros T J M, Schneider D, Stettner U, Zeitz W and Stolterfoht N, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **18**, 4581-87, (1985)

Jacqui L, Thèse de doctorat, *université de Bordeaux I*, (1996)

Joulakian B, Hanssen J, Rivarola R and Motassim A, *Phys. Rev. A*, **54**, n°2, (1996)

Justiniano E, Schuch R, Schultz M, Reusch S, Mokler P H, Mc Laughlin D J and Hahn Y, *Book of invited papers of XV ICPEAC*, eds H B Gilbody et al (North Holland, Amsterdam), p477, (1987)

Kravis et al, *Phys. Rev. A*, **54**, 1394, (1996)

Komninos Y and Nicolaides C A, , *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, L237-L243, (1997)

Lahman-Bennani A, Erhardt H, Dupre C and Duguet A, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3645, (1991)

Lee D H, Richard P, Sanders J M, Zouros T J M, Shinpaugh J L and Varghese S L, *Phys. Rev. A*, **44**, 1636, (1991)

Lefevre F, thèse de doctorat, *université de Bordeaux I*, (1983)

Mac Laughin D J and Hahn Y, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 394, (1982)

Macias A, Martin F, Riera A and Yanez M, *Intern. J. Quantum Chem.*, **23**, 279-300, (1988)

Macek J and Steven A, *Phys. Rev. A*, **26**, n°1, 250-69, (1982)

Martin F and Salin A, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, n°1-2, 146-50, (1989)

Martin F and Salin A, *J. phys. B : At. Opt. Mol. Phys.*, **28**, 639-52, (1995)

Martin F and Salin A, *J. phys. B*, **28**, 671, (1995)

Martin F and Salin A, *Phys. Rev. A*, **54**, n°5, 3990-4003, (1996)

Martin F and Salin A, *Phys. Rev. A*, **55**, n°3, 2004-8, (1997)

Moretto-Capelle P, Benhenni M, Bordenave-Montesquieu D and Bordenave-Montesquieu A, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 2007-20, (1996)

Morgan H D and Ederer D L, *Phys. Rev. A*, **29**, n°4, 1901-29, (1984)

Najjari B, Thèse de doctorat, *université de Metz*, (1997)

Références

- Nordsieck A, *Phys. Rev.*, **93**, 785-7, (1989)
- Pepmiller P L, Richard P, Newcomb J, Hall J, Dillingham T R, *Phys. Rev. A*, **31**, 734, (1985)
- Pont M, Shakeshaft R, Maulbetsch F and Briggs J S, *Phys. Rev. A*, **53**, 3671-4, (1996)
- Rudd M E and Jorgensen T Jr, *Phys. Rev.*, **131**, 666-75, (1963)
- Salin A, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **2**, 1255-6, (1969)
- Salin A, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **5**, 979-86, (1972)
- Shore B W, *J. Opt. Soc. Am.*, **7**, 881-4, (1967)
- Shulz M, Justiano E, Schuch R, Mokler P H and Reusch S, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, n°17, 1734-37, (1987)
- Shulz M, Shuch R, Datz S, Justiniano E L B, Miller P D, Schone H, *Phys. Rev. A*, **38**, 5454 (1988)
- Socket E, Willis A A, Comer J and Hammond P, *J. Phys. B : At. Opt. Mol. Phys.*, **29**, (1996)
- Tanis J A, Shafroth, Willis J E, Clark M, Swenson J, Strait E N, Mowat J R, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, n°12, 828-831, (1981)
- Tanis J A, Bernstein E M, Graham W G, Clark M, Shafroth S M, Johnson B M, Jones K W, Meron M, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, n°18, 1325-28, (1982)
- Tanis J A, Bernstein E M, Clark M W, Graham W G, Mc Farland R H, Morgan T J, Johnson B M, Jones K W, Meron M, *Phys. Rev. A*, **31**, n°6, 4040-42, (1985)
- Tanis J A, *Nucl. Instr. Meth.*, **A262**, 52, (1987)
- Thomas L H, *Proc. R. Soc.*, **114**, (1927)
- Thumm U, Briggs J S and Scholler O, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, 833, (1988)
- Tuan T F and Gerjouy E, *Phys. Rev.*, **117**, 756, (1960)
- Van der Straten P and Morgenstern R, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **19**, 1361-70, (1986)
- Zouros TJM, Schneider S and Stolterfoht N, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, L671-6, (1988)

Références

Zouros T J M, Lee D H, Richard P, Sanders J M, Shinpaugh J L, Varghese S L, Karim K R and Bhalla C P, *Phys. Rev. A*, **40**, n°11, 6246-50, (1989)

Zouros T J M, *NATO Research workshop on the Recombinaison of Atomic Ions*, Noth Ireland, (1991)

ANNEXE A

A.1 Brève introduction

Le formalisme de *Feshbach* a été initialement établi en physique nucléaire pour être ensuite adapté dans le cadre des études d'états multiexcités. Nous savons que l'ensemble des vecteurs propres d'un hamiltonien donné forme un système complet de l'espace de *Hilbert*. L'idée principale est de subdiviser cette espace en deux sous espaces à l'aide de projecteurs.

A.2 Principe appliqué au cas d'un seul canal d'ionisation

Considérons la fonction d'onde ψ vecteur propre d'un hamiltonien H :

$$(H - E)\psi = 0 \quad A.2.1$$

Définissons alors les projecteurs (donc des opérateurs unitaires) P et Q tel que :

$$\hat{P}\psi = \lim_{r \rightarrow \infty} \psi \quad A.2.2$$

$$\hat{Q} = 1 - \hat{P}$$

Ils sont bien évidemment orthogonaux entre eux car :

$$\hat{Q}\hat{P} = \hat{P}\hat{Q} = \hat{P}(1 - \hat{P}) = 0 \quad A.2.3$$

La fonction propre peut donc s'écrire :

$$\psi = \hat{P}\psi + \hat{Q}\psi \quad A.2.4$$

Nous pouvons alors écrire le système d'équations couplées suivant

$$\begin{cases} (E - \hat{P}H\hat{P})\hat{P}\psi = \hat{P}H\hat{Q}\hat{Q}\psi \\ (E - \hat{Q}H\hat{Q})\hat{Q}\psi = \hat{Q}H\hat{P}\hat{P}\psi \end{cases} \quad A.2.5$$

De manière formelle, nous obtenons

$$\left(\hat{P}H\hat{P} + \hat{P}H\hat{Q} \frac{1}{E - \hat{Q}H\hat{Q}} \hat{Q}H\hat{P} \right) \hat{P}\psi = E\hat{P}\psi \quad A.2.6$$

Dans notre cas, nous nous intéressons à l'état autoionisant du projectile hélium. Nous ne considérerons ici que les états sont situés à des n inférieurs à 2. La condition (A.2.2) contraint le sous espace défini par l'opérateur P à contenir la forme asymptotique de $\psi(1,2)$. Ladite forme correspond à un électron dans le continuum et l'autre dans l'état fondamental. Un choix judicieux de P peut être fait :

$$P = |1s(1)\rangle\langle 1s(1)| + |1s(2)\rangle\langle 1s(2)| + |1s(1)\rangle\langle 1s(1)|1s(2)\rangle\langle 1s(2)| \quad A.2.7$$

Nous voyons qu'avec ce choix les états $1s$ pour les deux électrons n'interviendront pas dans l'espace Q qui contient les états doublement excités qui nous intéresse à savoir $(2s2s^1S)$, $(2p2p^1S)$, $(2s2p^1P)$, $(2s2p^3P)$, $(2p2p^1D)$.

ANNEXE B

B.1 Intégrale de Nordsieck

L'étude générale des intégrales qui vont suivre a été faite dans le cadre du phénomène de Bremsstrahlung par Nordsieck (1954). Nous ne présenterons pas la démonstration mais uniquement le résultat à savoir :

$$J'(\vec{q}, \mu, ia_1, ia_2) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{\mu}\vec{r}} \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{r} {}_1F_1(-ia_1, 1; ip_1 r - i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}) {}_1F_1(ia_2, 1; ip_2 r + i\vec{p}_2 \cdot \vec{r}) \quad B.1.1$$

avec :

$$\begin{cases} \vec{q} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2 - \vec{k} \\ a_1 = \frac{Z}{p_1}; a_2 = \frac{Z}{p_2} \end{cases} \quad B.1.2$$

alors J' peut se calculer et :

$$J' = \frac{2\pi}{\alpha} \left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^{ia_1} \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right)^{ia_2} {}_2F_1\left(-ia_1, ia_2, 1, \frac{\beta\gamma - \alpha\delta}{\gamma(\alpha + \beta)}\right)$$

$$\begin{cases} \alpha = w^2 + \mu^2 \\ \beta = \\ \gamma = \vec{p}_1 \cdot \vec{q} - i\mu p_1 + \alpha \\ \delta = \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - p_1 p_2 + \beta \end{cases} \quad B.1.3$$

avec ${}_2F_1$ une hypergéométrique de seconde espèce.

Nous pouvons écrire la fonction définie en (IV.2.5.5) avec l'analogie :

$$\begin{cases} \vec{p}_1 = \vec{v} \\ \vec{p}_2 = \vec{0} \\ \vec{w} = \vec{q} \\ a_1 = -\nu \\ a_2 = 0 \end{cases} \quad B.1.4$$

$$I(\vec{w}, \mu, \nu) = -\partial_{\mu} J'(\vec{w}, \mu, i\nu, 0) \quad B.1.5$$

Définissons

$$J(\vec{w}, \mu, \nu) = I'(\vec{w}, \mu, i\nu, 0) = \frac{4\pi}{\alpha} \left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^{-i\nu} = \frac{4\pi}{w^2 + \mu^2} \left\{ 1 + \frac{2(\vec{w} \cdot \vec{v} - i\nu\mu)}{w^2 + \mu^2} \right\}^{-i\nu} \quad B.1.6$$

et

$$I(\vec{w}, \mu, \nu) = \frac{8\pi}{w^2 + \mu^2} \left\{ \frac{w^2 + \mu^2 + 2(\vec{w} \cdot \vec{v} - i\nu\mu)}{w^2 + \mu^2} \right\}^{-i\nu} \left\{ \frac{\mu(1 - i\nu)}{w^2 + \mu^2} + \frac{i\nu(\mu - i\nu)}{w^2 + \mu^2 + 2(\vec{w} \cdot \vec{v} - i\nu\mu)} \right\} \quad B.1.7$$

B.2 Opérateurs engendrant les harmoniques sphériques

Nous avons défini des opérateurs en (IV.2.5.6) dépendant des nombres quantiques (n, l, m) , nous montrons que :

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{00}^1 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & \hat{S}_{10}^3 &= i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\partial_{v_x}\partial_{v_\mu} \\
 \hat{S}_{00}^2 &= -\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\partial_{v_\mu} & \hat{S}_{1\pm}^3 &= \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\partial_{v_\mu}(\partial_{v_x} \mp i\partial_{v_y}) \\
 \hat{S}_{10}^2 &= -i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\partial_{v_x} & \hat{S}_{20}^3 &= -\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\partial_{v_x}^2 + \partial_{v_\mu}^2) \\
 \hat{S}_{1\pm}^2 &= \pm i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(\partial_{v_x} \mp i\partial_{v_y}) & \hat{S}_{2\pm}^3 &= \pm\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\partial_{v_x}(\partial_{v_x} \mp i\partial_{v_y}) \\
 \hat{S}_{00}^3 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\partial_{v_\mu}^2 & \hat{S}_{2\pm 2}^3 &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}}(\partial_{v_x} \mp i\partial_{v_y})^2
 \end{aligned}
 \tag{B.2.1}$$

De manière générale :

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{lm}^n &= (-1)^{n-l} i^l N_{lm} (\partial_{v_x} \mp i\partial_{v_y})^m \sum_{k=0}^{E\left(\frac{l-m}{2}\right)} \frac{(2l-2k)!}{k!(l-k)!(l-m-2k)!} \partial_{v_x}^{l-m-2k} \partial_{v_\mu}^{n-l+2k} \\
 N_{lm} &= \frac{(-1)^m}{2^l} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}
 \end{aligned}
 \tag{B.2.2}$$

Nous définissons les opérateurs suivant aussi :

$$\hat{A}_{lm}^n = \partial_{v_\nu} \hat{S}_{lm}^n \tag{B.2.3}$$

B.3 Calculs des intégrales principales pour le TE

Les opérateurs définis en B.2.1 engendrent les intégrales contenant des harmoniques sphériques :

$$\hat{S}_{lm}^n I(\vec{w}, \mu, \nu) = \int d\vec{r} e^{i\vec{w}\cdot\vec{r} - i\mu r} r^{n-l} {}_1F_1(iv, l; ivr + i\vec{v}\cdot\vec{r}) Y_l^m \tag{B.3.1}$$

La transformée de Fourier des potentiels permet d'écrire pour un vecteur V donnée dans la base $\{\vec{x}_2, \vec{s}_1, \vec{s}_2\}$:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot(\alpha\vec{s}_2 + \beta\vec{s}_1 + \gamma\vec{s}_2)} \tag{B.3.2}$$

Avec le développement de l'état discret autoionisant, le calcul fait apparaître les variables suivantes :

$$\begin{cases} \vec{t} = \vec{q} - \alpha \vec{k} \\ \vec{u} = \vec{q} + \vec{v} + \gamma \vec{k} \\ \vec{w} = \beta \vec{k} \\ \mu_\lambda = Z_P \left(\frac{l}{n_\lambda} + 1 \right), \mu_{\lambda'} = \frac{Z_P}{n_{\lambda'}} \end{cases} \quad B.3.3$$

nous pouvons introduire :

$$\begin{aligned} F_{\lambda m, \lambda' m'}^{m'} &= \frac{l}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}}{k^2} I(\vec{t}, Z_T, \nu_T) \\ &\quad \hat{\mathfrak{S}}_{l, m'}^{n'} I(-\vec{u}, \mu_{\lambda'}, \nu_P) \\ &\quad \hat{\mathfrak{S}}_{l, m}^n I(-\vec{w}, \mu_\lambda, 0) \end{aligned} \quad B.3.4$$

Il y a trois types d'intégrales définies :

1. $\int d\vec{x}_2 e^{i\vec{t} \cdot \vec{x}_2 - \mu_{\lambda'} s_2} {}_1F_1(i\nu_T, l; i\nu x_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) = I(\vec{t}, Z_T, \nu_T)$
2. $\int d\vec{r} e^{-i\vec{u} \cdot \vec{s}_2 - \mu_{\lambda'} s_2} s_2^{n'-1} {}_1F_1(i\nu_P, l; i\nu s_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) Y_l^{m'*}(\hat{s}_2) = \hat{\mathfrak{S}}_{l, m'}^{n'} I(-\vec{u}, \mu_{\lambda'}, \nu_P) \quad B.3.5$
3. $\int d\vec{r} e^{-i\vec{w} \cdot \vec{s}_1 - \mu_\lambda s_1} s_1^{n-1} Y_l^{m*}(\hat{s}_1) = \hat{\mathfrak{S}}_{l, m}^n I(-\vec{w}, \mu_\lambda, 0)$

L'antisymétrisation de la fonction d'onde fait obtenir deux autres intégrales. Il suffit seulement de permuter \vec{s}_1 en \vec{s}_2 dans les formules B.3.5₂ et B.3.5₃.

ANNEXE C

C.1 Introduction du paramètre d'impact

La conservation énergétique s'écrit :

$$\frac{k_\alpha^2}{2\mu_\alpha} - \frac{k_\beta^2}{2\mu_\beta} = \varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = \delta\varepsilon \quad C.1.1$$

les masses réduites sont :

$$\mu = \frac{M_P M_T}{M_P + M_T} \quad C.1.2$$

$$\mu_\alpha = \frac{(M_P + 1)(M_T + 1)}{M_P + M_T + 2}; \mu_\beta = \frac{M_T(M_P + 2)}{M_P + M_T + 2}$$

Comme les masses des noyaux projectiles et cibles sont plus importantes que celle des électrons, nous pouvons écrire que :

$$\bar{k}_\alpha \approx \bar{k}_\beta \approx \mu\vec{v}$$

dès lors, il est possible de calculer :

$$k_\alpha^2 - k_\beta^2 \approx 2\bar{k}_\alpha \cdot (\bar{k}_\alpha - \bar{k}_\beta) \approx \frac{k_\alpha^2}{\mu_\alpha} \frac{M_P - M_T + 1}{M_P + M_T + 2} - 2\mu_\beta \delta\varepsilon \quad C.1.3$$

dans la direction de la vitesse nous avons :

$$(\bar{k}_\alpha - \bar{k}_\beta) \cdot \vec{v} = \frac{v^2}{2} \frac{M_P - M_T + 1}{M_P + M_T + 2} + \delta\varepsilon \quad C.1.4$$

En appelant $\vec{\eta}$ le vecteur transfert d'impulsion et $\vec{\rho}$ le vecteur paramètre d'impact (perpendiculaire à \vec{v}), nous posons :

$$\vec{R} = z\vec{v} + \vec{\rho}$$

Nous avons (cf. figure III.1) :

$$\vec{r}_\alpha = \frac{M_T}{M_T + 1} \vec{R} - \frac{1}{M_T + 1} \vec{s}_2 + \frac{1}{M_P + 1} \vec{s}_1; \vec{r}_\beta = -\vec{R} - \frac{1}{M_P + 2} (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) \quad C.1.5$$

Nous pouvons écrire que :

$$\bar{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \bar{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta = -\vec{\eta} \cdot \vec{\rho} - \left[\left(\frac{M_T - M_P - 1}{2(M_T + M_P + 2)} - \frac{\mu_\alpha}{M_T + 1} \right) v + \frac{\delta\varepsilon}{v} \right] z \quad (1)$$

$$+ \left(\frac{\mu_\alpha}{M_T + 1} - \frac{\mu_\beta}{M_P + 2} \right) \vec{s}_1 \cdot \vec{v} \quad (2) \quad C.1.6$$

$$- \left(\frac{\mu_\alpha}{M_T + 1} + \frac{\mu_\beta}{M_P + 2} \right) \vec{s}_2 \cdot \vec{v} \quad (3)$$

En considérant les différentes masses "grandes", l'égalité (C.1.6) s'écrit :

$$\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta = -\vec{\eta} \cdot \vec{\rho} - \left(\frac{v}{2} + \frac{\delta\epsilon}{v} \right) z - \vec{v} \cdot \vec{s}_2 = \vec{q} \cdot \vec{R} - \vec{v} \cdot \vec{s}_2 \quad C.1.7$$

C.2 Limite iconale

Nous avons introduit un facteur de phase dans l'élément de matrice de transition dû au mouvement relatif des deux ions.

Nous avons en utilisant la forme asymptotique des fonctions coulombiennes solutions de l'équation de Schrödinger pour des énergies positives :

$$\zeta^\pm = e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} N^\pm {}_1F_1(\mp i\nu, l; \pm ikr - i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad C.2.1$$

$$\lim_{kr \rightarrow \infty} \zeta^\pm = e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \exp(\mp i\nu \ln(|kr \mp \vec{k} \cdot \vec{r}|))$$

Ainsi, en appliquant cette limite au produit :

$$\Pi = (N_N^+)^2 {}_1F_1(-i\nu_N, l; ik_\alpha r'_\alpha - i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}'_\alpha) {}_1F_1(-i\nu_N, l; ik_\beta r'_\beta + i\vec{k}_\beta \cdot \vec{r}'_\beta) \quad C.2.2$$

$$N_N^+ = \Gamma(1 + i\nu_N) \exp\left(\frac{\pi\nu_N}{2}\right)$$

$$\nu_N = Z_p Z_T / v$$

Nous obtenons la limite asymptotique suivante :

$$\Pi \rightarrow \exp(i\nu_N \ln(k_\alpha r'_\alpha - \vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}'_\alpha) + i\nu_N \ln(-k_\beta r'_\beta + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}'_\beta))$$

or, avec les approximations déjà mentionnées

$$\begin{cases} \vec{r}'_\alpha \approx \vec{R} \\ \vec{r}'_\beta \approx -\vec{R} \\ \vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}_\alpha + \vec{k}_\beta \cdot \vec{r}_\beta \approx \mu \vec{R} (\vec{v} - \vec{v}_\beta) \end{cases} \quad C.2.2$$

nous obtenons :

$$\zeta \approx \exp\left[i \frac{Z_p Z_T}{v} \ln(\mu^2 v^2 R^2 - \mu^2 (\vec{v} \cdot \vec{R})^2) \right] \quad C.2.3$$

ce terme de phase peut s'écrire avec $\vec{R} = \vec{\rho} + \vec{z}$

$$\zeta \approx (\mu\nu\rho)^{\frac{2iZ_p Z_T}{v}} = (\mu\nu\rho)^{2i\nu} \quad C.2.4$$

C.3 Transformation de Hankel et section efficace

Nous avons vu d'où venait le terme de phase. Il n'interviendra pas dans le calcul de la section efficace totale.

De manière générale, l'élément de transition CDW-4B s'écrit :

$$T_{\alpha\beta}^- \propto \int d\vec{R} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho^{2i\nu} e^{-\vec{\eta} \cdot \vec{\rho} - \left(\frac{v}{2} + \frac{\delta\epsilon}{v} \right) z - \vec{v} \cdot \vec{s}_2} F(\vec{R}, \vec{s}_1, \vec{s}_2) \quad C.3.1$$

La relation entre le vecteur \vec{R} et le paramètre d'impact s'écrit :

$$\vec{R} = z\hat{v} + \vec{\rho}$$

L'équation (C.3.1) en ne considérant que l'intégration sur le paramètre d'impact se met sous la forme :

$$T_{\alpha\beta}^- \propto \int d\bar{\rho} \rho^{2iv} e^{-i\bar{\eta} \cdot \bar{\rho}} g(\bar{\rho}) \quad C.3.2$$

$g(\bar{\rho})$ est le résultat de l'intégration sur les autres variables.

Ainsi, la section efficace totale s'écrit dans l'approximation iconale :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \int d\bar{\eta} \left| \frac{T_{\alpha\beta}^-}{2\pi v} \right|^2 \quad C.3.3$$

où,

$$\left| T_{\alpha\beta}^- \right|^2 \propto \int d\bar{\rho} \rho^{2iv} e^{-i\bar{\eta} \cdot \bar{\rho}} g(\bar{\rho}) \left[\int d\bar{\rho}' \rho'^{2iv} e^{-i\bar{\eta} \cdot \bar{\rho}'} g(\bar{\rho}') \right] \quad C.3.4$$

ainsi, la section efficace devient en appelant A le facteur de proportionnalité :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left| \frac{A}{v} \right|^2 \int d\bar{\rho} \rho^{2iv} g(\bar{\rho}) \int d\bar{\rho}' \rho'^{2iv} g^*(\bar{\rho}') \underbrace{\frac{1}{2\pi^2} \int d\bar{\eta} e^{i\bar{\eta} \cdot (\bar{\rho}' - \bar{\rho})}}_{\delta(\bar{\rho}' - \bar{\rho})} \quad C.3.5$$

Nous obtenons :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left| \frac{A}{v} \right|^2 \int d\bar{\rho} |g(\bar{\rho})|^2 \quad C.3.6$$

Cette section est équivalente à celle que nous aurions obtenue en retirant la phase de l'élément de transition. En posant :

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(\vec{v}) = & N_p^+ N_T^+ \int d\vec{x}_2 d\vec{s}_1 d\vec{s}_2 \exp[i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\vec{v} \cdot \vec{s}_2] \psi_{\beta 1} F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\vec{v} \cdot \vec{x}_2) \\ & \left\{ \left(\frac{1}{\|\vec{v}\|} \right) \varphi_P(\vec{s}_1) \varphi_T(\vec{x}_2) F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right. \\ & \left. - \varphi_P(\vec{s}_1) \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} \varphi_T(\vec{x}_2) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s}_2} F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\vec{v} \cdot \vec{s}_2) \right\} \end{aligned} \quad C.3.7$$

$$\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^- = \mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(\vec{r}_{12}) - \mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(\vec{s}_2) + Z_T \mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(\vec{R}) - Z_T \mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-(\vec{x}_1) \quad C.3.8$$

Nous avons finalement :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \int d\bar{\eta} \left| \frac{\mathfrak{T}_{\alpha\beta}^-}{2\pi v} \right|^2 \quad C.3.9$$

C.4 Réduction de l'élément de matrice de transition

La fonction d'onde de l'état finale $\psi_{\beta}(\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ représente un état doublement excité développé sur une base ne contenant pas l'état fondamental de l'hélium (cf. Annexe A).

Les termes de produits scalaires de deux gradients contiennent la fonction d'onde $1s$ de l'électron l qui est $\varphi_P(\vec{s}_1)$. Dans l'exponentiel n'intervient pas le vecteur s_1 , donc l'ensemble des termes contenant le produit scalaire de gradient s'annulera à cause de l'intégration sur s_1 . De plus, les potentiels $1/s_2$ et $1/R$ ne dépendent pas de s_1 contrairement à $1/r_{12}$ et $1/x_1$.

En effet,

$$\begin{cases} \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\bar{s}_2 - \bar{s}_1|} ; \frac{1}{R} = \frac{1}{|\bar{x}_2 - \bar{s}_2|} \\ \frac{1}{x_1} = \frac{1}{|\bar{x}_2 + \bar{s}_1 - \bar{s}_2|} \end{cases} \quad C.4.1$$

Donc, la section efficace se réduit à :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \int d\vec{\eta} \left| \frac{\mathfrak{F}_{\alpha\beta}^-(\vec{r}_{12}) - Z_T \mathfrak{F}_{\alpha\beta}^-(\vec{x}_1)}{2\pi\nu} \right|^2 \quad C.4.2$$

ANNEXE D

D.1 Introduction d'une théorie d'ondes distordues

Le processus de transfert excitation aussi bien que celui de transfert ionisation met en jeu un système collisionnel dynamique incluant plusieurs électrons. En l'occurrence, pour le transfert excitation dans les cas $He^+ + He$ et $He^+ + H$, il s'agit typiquement d'un ensemble de quatre corps (deux noyaux et deux électrons actifs, si nous considérons dans le premier cas un électron passif inclus à travers une charge effective de *Hylleraas* de la cible) ce qui correspond à considérer que le potentiel de perturbation entre le projectile et l'électron non capturé est négligeable. Une théorie quatre corps ferait donc une bonne description de cet ensemble dynamique. Mais cette théorie doit respecter certaines conditions mathématiques et physiques. Les premières études ont été établies pour les collisions de réarrangement comme la simple capture. Les méthodes développées antérieurement se basent principalement sur le développement de *Lippman-Schwinger*. Beaucoup d'auteurs se sont penchés sur la validité de ces concepts qui butent sur la divergence des opérateurs de la série de Born même si elle n'implique pas celle des éléments de matrice. Il a été montré la nécessité d'un traitement trois corps. Se basant sur la théorie de *Dodd et Greider* ce développement, moyennant quelques conditions sur le rapport de masse des particules et l'introduction judicieuse d'un potentiel de distorsion, permet d'avoir un premier ordre de la série de perturbation. Dans cette perspective, les portes sont ouvertes vers l'établissement de ce dernier dans le cas d'une collision mettant en jeu quatre particules. Dans la suite, des rappels des conditions mathématiques et physiques évoquées seront faits.

D.2 CDW

D.2.1 Condition d'existence de la matrice S

Nous savons que la matrice S est caractéristique d'une collision donnée et donc étroitement liée à l'existence de l'amplitude de transition. Celle ci est assurée par la notion de complétude asymptotique. Or, cette complétude a été démontrée rigoureusement dans le cas de potentiels dit de carrés sommables c'est à dire que cela ne concerne en aucun cas les potentiels coulombiens que nous retrouvons dans les différents processus évoqués plus haut. La notion de convergence asymptotique est liée à l'existence d'un état longtemps avant et longtemps après la collision. Autrement dit, il faut que les états temporels du processus aient une limite lorsque t tend vers plus ou moins l'infini. *Dollard (1964)* a montré, en raison du caractère non de carré sommable des potentiels coulombiens, l'existence des divergences déjà évoquées. Un exemple probant peut être apporté afin de mieux comprendre ces notions délicates. Considérons le cas d'une simple diffusion :

Soit l'hamiltonien libre :

$$H_1 = -\frac{\Delta}{2} \text{ avec } H_1 |\Psi_1\rangle = \partial_1 |\Psi_1\rangle$$

D.2.1.1

Le vecteur propre s'écrit donc:

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = \exp(-iH_i t) \Psi_i(\vec{r}, 0) \tag{D.2.1.2}$$

Nous définissons de même l'hamiltonien d'interaction :

$$H_c = -\frac{\Delta}{2} + \frac{1}{r} \tag{D.2.1.3}$$

L'existence de la matrice S est soumise à la condition de convergence asymptotique de $\exp(iH_c t) \Psi_i(\vec{r}, t)$ lorsque t tend vers l'infini. Or, nous pouvons constater que dans ce cas précis il y a une divergence logarithmique qui ne permet pas l'existence d'état asymptotique. Il est nécessaire de définir des nouvelles fonctions d'état assurant le critère énoncé. Leurs propriétés sont développées dans la thèse de *R. Gayet (1973)* d'après les travaux de *Dollard (1963)* qui permet d'introduire un opérateur de «propagation libre distordue». Nous ne rappellerons pas la définition de la matrice de transition que nous trouvons dans de nombreux ouvrages, ni le passage au formalisme indépendant du temps qui est une transformée de Fourier sur l'espace des énergies.

D.2.2 Développement de Born : connexion de diagrammes

Nous travaillerons dans la suite avec un formalisme opérationnel à l'aide des opérateurs de Green associés aux différents hamiltoniens du système. Dans une collision, nous définissons les hamiltoniens suivant représentant le système dans un passé lointain, en interaction et dans un futur lointain noté H_α, H_I, H_β .

Les fonctions d'onde propre et les opérateurs de Green associés à chacun de ces opérateurs porteront le même indice.

L'élément de matrice de transition s'écrit :

$$T_{\alpha\beta}^+ = \langle \varphi_\beta | v_\beta | \psi_\alpha^+ \rangle \tag{D.2.2.1}$$

$$T_{\alpha\beta}^- = \langle \psi_\beta^- | v_\alpha | \varphi_\alpha \rangle$$

avec :

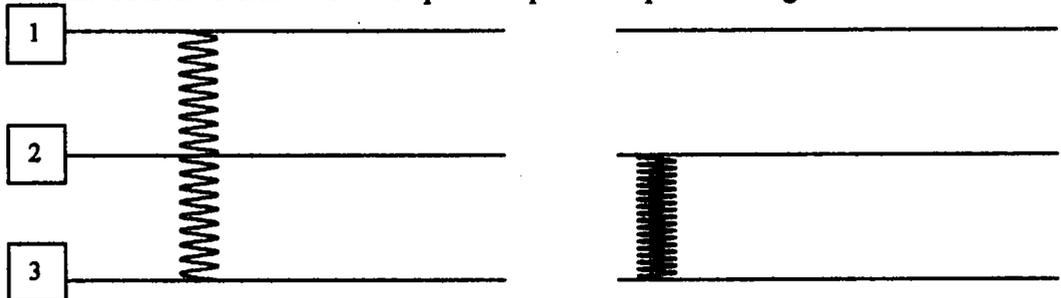
$$|\psi_\alpha^+\rangle = |\varphi_\alpha\rangle + G_\alpha^+ v_\alpha |\psi_\alpha^+\rangle \tag{D.2.2.2}$$

Nous pouvons alors développer formellement l'élément de matrice de transition en introduisant l'opérateur de transition U^+ .

$$U^+ = v_\beta + U^+ G_\alpha^+ v_\alpha = v_\beta + U^+ K \tag{D.2.2.3}$$

$$T_{\alpha\beta}^+ = \sum_n \langle \varphi_\beta | v_\beta K^n | \varphi_\alpha \rangle$$

Il est montré que le noyau K peut être écrit comme la somme d'un noyau K_0 associé à l'opérateur de Green libre et d'un noyau K' . Or le premier représente l'interaction de deux des trois particules la troisième étant libre ce qui se représente par les diagrammes disconnectés suivant :



L'existence de tels diagrammes entraîne (Aaron et al 1962) la divergence de la série d'opérateur même si cela n'entraîne pas toujours celle de la matrice de transition. Pour remédier à cela, la nécessité d'avoir un premier ordre de série n'incluant que des diagrammes connectés donc représentant une interaction entre tout les corps de la collision va être établie par l'introduction de potentiels de distorsion.

D.2.3 Introduction de potentiels de distorsion

L'élément de matrice de transition s'écrit :

$$T^-(E) = \langle \varphi_\beta | U^+ | \varphi_\alpha \rangle \quad D.2.3.1$$

➡ En toute rigueur les fonctions d'ondes définies dans l'élément de matrice de transition ci dessus doivent contenir la phase asymptotique de diffusion dans le cas d'agrégats chargés.

L'introduction de potentiels de distorsion, sous certaines conditions, $\{W_\mu\}$ avec $\mu = \{\alpha, \beta\}$ associés aux opérateurs de Green g_μ^\pm va permettre de ne plus avoir au premier ordre des diagrammes disconnectés. U^+ vérifie donc l'équation intégrale :

$$U^+ = \left\{ \omega_\beta^{-1} (v_\beta - W_\beta) + U^+ G_\alpha^+ (v_\alpha - W_\alpha) \right\} w_\alpha^+ \quad D.2.3.2$$

avec :

$$\begin{cases} w_\mu^\pm = 1 + g_\mu^\pm W_\mu \\ g_\mu^\pm = (E - H_\mu - W_\mu \pm i\varepsilon) \end{cases} \quad D.2.3.3$$

Ceci peut être écrit comme pour (D.2.2.3) sous forme de Kernel :

$$U^+ = I + U^+ K \quad D.2.3.4$$

Ce développement en ondes distordues satisfait aux conditions de convergence asymptotiques énoncées plus haut. Mais *Dodd et Greider (1966)* ont montré qu'en ce qui concerne la non présence de diagrammes disconnectés, cela n'était pas toujours le cas. En particulier, dans le processus de collision du type SEC (*Single Electron Capture*), ils ont montré leur existence. Une même procédure va permettre de résoudre ce problème. Ceci va être établi à travers l'ajout d'une voie supplémentaire virtuelle. Sans entrer dans les détails de calculs théoriques, *Dodd et Greider* en introduisant un potentiel vrai v_x , sous certaines conditions, vont permettre d'obtenir un premier ordre correct d'une théorie à trois corps. Ce potentiel va, en quelque sorte, coupler les particules de la collision ainsi le Kernel libre ne contient plus de diagrammes disconnectés. L'avantage accordé à ce procédé réside dans la souplesse du choix de v_x . Ainsi, *Gayet* ne va plus introduire cette voie virtuelle par un potentiel vrai mais à travers un opérateur. Sous certaines conditions, un choix judicieux va permettre une simplification des calculs mais aussi d'afficher un vrai premier ordre de perturbation d'une théorie trois corps. Nous allons illustrer de manière plus précise cette méthode dans l'étude du processus de transfert de charge.

ANNEXE E**E.1 Elément de théorie des distributions****E.1.1 Fonctions tendant vers δ**

Nous pouvons montrer facilement que les fonctions suivantes tendent vers la fonction $\delta(x)$ de Dirac lorsque le paramètre ε tend vers zéro par valeurs positives :

$$\checkmark \frac{1}{2\varepsilon} e^{-\frac{|x|}{\varepsilon}} \quad E.1.1.1$$

$$\checkmark \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} \quad E.1.1.2$$

E.1.2 Partie principale

L'identité suivante est très utile en théorie des collisions :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \wp \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad E.1.2.1$$

où \wp désigne la partie principale de Cauchy, définie par :

$$\wp \int_{-a}^{+\beta} \frac{dx}{x} f(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-a}^{-\eta} + \int_{+\eta}^{+\beta} \right] \frac{dx}{x} f(x) \quad E.1.2.2$$

$f(x)$ est une fonction régulière en $x=0$. Nous avons :

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{x \mp i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} \quad E.1.2.3$$

Les parties imaginaire et réelle de E.1.2.1 s'écrivent :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \mp i \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = \mp i\pi\delta(x) \quad E.1.2.4$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} f(x) dx = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[\int_{-\infty}^{-\eta} + \int_{+\eta}^{+\infty} \right] \frac{dx}{x} f(x) \quad E.1.2.5$$

ANNEXE F

F.1 Calcul de α

Dans le formalisme de *Fano*, nous avons développé la fonction d'onde de l'état doublement excité de la manière suivante :

$$|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \alpha_{\tilde{E}}|a\rangle + \int b_{E_c}|c\rangle dE_c \quad F.1.1$$

La normalisation en delta de Dirac des fonctions du continu, nous permet d'écrire :

$$\langle\Psi_{\tilde{E}'}|\Psi_{\tilde{E}}\rangle = \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) = \alpha_{\tilde{E}'}^* \alpha_{\tilde{E}} + \int dE_c dE_c' b_{E_c}^*(\tilde{E}') b_{E_c}(\tilde{E}) \langle c'|c\rangle \quad F.1.2$$

or,

$$\langle c'|c\rangle = \delta(E_c' - E_c) \quad F.1.3$$

donc,

$$\alpha_{\tilde{E}'}^* \alpha_{\tilde{E}} + \int dE_c b_{E_c}^*(\tilde{E}') b_{E_c}(\tilde{E}) = \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) \quad F.1.4$$

De manière formelle, nous avons :

$$b_{E_c} = \left[P \frac{1}{\tilde{E} - E_c} + Z(\tilde{E}) \delta(\tilde{E} - E_c) \right] V_{ca}(E_c) \alpha_{\tilde{E}} \quad F.1.5$$

donc l'équation F.1.4 s'écrit :

$$\alpha_{\tilde{E}'}^* \left\{ 1 + \int dE_c V_{ca}^*(E_c) \left[P \frac{1}{\tilde{E}' - E_c} + Z(\tilde{E}') \delta(\tilde{E}' - E_c) \right] \right. \quad F.1.6$$

$$\left. \times \left[P \frac{1}{\tilde{E} - E_c} + Z(\tilde{E}) \delta(\tilde{E} - E_c) \right] V_{ca}(E_c) \right\} \alpha_{\tilde{E}} = \delta(\tilde{E}'-\tilde{E})$$

comme,

$$P \frac{1}{\tilde{E} - E} = -i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q dq}{|q|} \exp[2\pi i q(\tilde{E} - E)] \quad F.1.7$$

donc,

$$\frac{1}{\tilde{E}' - E} \times \frac{1}{\tilde{E} - E} = -\pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dq' \frac{qq'}{|qq'|} \exp\{2i\pi [q(\tilde{E}' - E) + q'(\tilde{E} - E)]\} \quad F.1.8$$

En faisant le changement de variable suivant,

$$\begin{cases} x = q + q' \\ y = \frac{q - q'}{2} \end{cases} \quad F.1.9$$

alors, en notant H la fonction de *Heaviside* :

$$\frac{qq'}{|qq'|} = \frac{x^2 - 4y^2}{|x^2 - 4y^2|} = 1 - 2H(x^2 - 4y^2)$$

L'équation F.1.8 se met sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tilde{E}'-E} \times \frac{1}{\tilde{E}-E} &= \pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \\
 &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left\{ 2i\pi y (\tilde{E}'-\tilde{E}) \left[-1+2H(x^2+4y^2) \right] \right\} \\
 &= \pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \\
 &\times \left\{ \int_{-\infty}^{-\frac{|x|}{2}} dy - \int_{-\frac{|x|}{2}}^{\frac{|x|}{2}} dy + \int_{\frac{|x|}{2}}^{+\infty} dy \right\} \exp \left\{ 2i\pi y (\tilde{E}'-\tilde{E}) \right\}
 \end{aligned} \tag{F.1.10}$$

Les différentes intégrations nous donnent :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tilde{E}'-E} \times \frac{1}{\tilde{E}-E} &= \pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \\
 &\times \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dy - 2 \int_{-\frac{|x|}{2}}^{\frac{|x|}{2}} dy \right\} \exp \left\{ 2i\pi y (\tilde{E}'-\tilde{E}) \right\} \\
 &= \pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \left\{ \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) - 2 \frac{\sin[\pi|x|(\tilde{E}'-\tilde{E})]}{\pi(\tilde{E}'-\tilde{E})} \right\} \\
 &= \pi^2 \delta \left[-\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})+E \right] \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) - \frac{2\pi}{(\tilde{E}'-\tilde{E})} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \\
 &\times \left\{ \exp[i\pi|x|(\tilde{E}'-\tilde{E})] - \exp[-i\pi|x|(\tilde{E}'-\tilde{E})] \right\} \frac{1}{2i}
 \end{aligned} \tag{F.1.11}$$

Ainsi en séparant l'intégrale en deux parties,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tilde{E}'-E} \times \frac{1}{\tilde{E}-E} &= \pi^2 \delta \left[-\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})+E \right] \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) + \frac{i\pi}{(\tilde{E}'-\tilde{E})} \left[\int_{-\infty}^0 dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \right. \\
 &\times \left\{ \exp[-i\pi x(\tilde{E}'-\tilde{E})] - \exp[+i\pi x(\tilde{E}'-\tilde{E})] \right\} \\
 &+ \int_0^{+\infty} dx \exp \left\{ 2i\pi x \left[\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})-E \right] \right\} \\
 &\times \left\{ \exp[i\pi x(\tilde{E}'-\tilde{E})] - \exp[-i\pi x(\tilde{E}'-\tilde{E})] \right\} \left. \right]
 \end{aligned} \tag{F.1.12}$$

d'où,

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tilde{E}'-E} \times \frac{1}{\tilde{E}-E} &= \pi^2 \delta \left[-\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})+E \right] \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) + \frac{i\pi}{(\tilde{E}'-\tilde{E})} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{|x|} \\
 &\times \left\{ \exp[2i\pi x(\tilde{E}'-E)] - \exp[2i\pi x(\tilde{E}-E)] \right\} \\
 &= \pi^2 \delta \left[-\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})+E \right] \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) + \frac{1}{\tilde{E}'-\tilde{E}} \left[P \frac{1}{\tilde{E}-E} - P \frac{1}{\tilde{E}'-E} \right]
 \end{aligned} \tag{F.1.13}$$

Comme nous avons :

$$\begin{aligned}
 \delta \left[-\frac{1}{2}(\tilde{E}'+\tilde{E})+E \right] \delta(\tilde{E}'-\tilde{E}) &= \delta(\tilde{E}'-E) \delta(\tilde{E}'-E) \\
 \delta(\tilde{E}-E) f(E) &= \delta(\tilde{E}-E) f(\tilde{E})
 \end{aligned} \tag{F.1.14}$$

La relation de normalisation F.1.4 se met sous la forme :

$$\alpha_{\tilde{E}}^* \left\{ 1 + \int dE_c V_{ca}^*(E_c) \left[\pi^2 \delta(\tilde{E}' - E_c) \delta(\tilde{E} - E_c) + \frac{1}{\tilde{E}' - \tilde{E}} \left(P \frac{1}{\tilde{E} - E_c} - P \frac{1}{\tilde{E}' - E_c} \right) \right. \right. \\ \left. \left. P \frac{1}{\tilde{E}' - E_c} Z(\tilde{E}) \delta(\tilde{E} - E_c) + P \frac{1}{\tilde{E} - E_c} Z(\tilde{E}') \delta(\tilde{E}' - E_c) \right. \right. \\ \left. \left. + Z(\tilde{E}') Z(\tilde{E}) \delta(\tilde{E}' - E_c) \delta(\tilde{E} - E_c) \right] V_{ca}(E_c) \right\} \alpha_{\tilde{E}} = \delta(\tilde{E}' - \tilde{E}) \quad F.1.15$$

en notant :

$$F(\tilde{E}) = P \int dE_c \frac{|V_{ca}(E_c)|^2}{\tilde{E} - E_c} \quad F.1.16$$

$$Z(\tilde{E}) |V_{ca}(\tilde{E})|^2 = \tilde{E} - E_a - F(\tilde{E})$$

nous obtenons :

$$|\alpha_{\tilde{E}}|^2 |V_{ca}(E_c)|^2 \{ \pi^2 + Z(\tilde{E})^2 \} \delta(\tilde{E}' - \tilde{E}) \\ + \alpha_{\tilde{E}'}^* \left\{ 1 + \frac{1}{\tilde{E}' - \tilde{E}} \right. \\ \left. \times \left[F(\tilde{E}) - F(\tilde{E}') + Z(\tilde{E}) |V_{ca}(\tilde{E})|^2 - Z(\tilde{E}') |V_{ca}(\tilde{E}')|^2 \right] \right\} \alpha_{\tilde{E}} \\ = \delta(\tilde{E}' - \tilde{E}) \quad F.1.17$$

d'après F.1.16 le terme entre crochet est nul. Nous avons finalement :

$$|\alpha_{\tilde{E}}|^2 |V_{ca}(E_c)|^2 \{ \pi^2 + Z(\tilde{E})^2 \} \delta(\tilde{E}' - \tilde{E}) = \delta(\tilde{E}' - \tilde{E}) \quad F.1.18$$

d'où,

$$|\alpha_{\tilde{E}}|^2 = \frac{1}{|V_{ca}(E_c)|^2 \{ \pi^2 + Z(\tilde{E})^2 \}} \quad F.1.19$$

F.2 Intégration sur l'énergie

Nous avons écrit dans le *chapitre VIII*, la section efficace de *TE-TI* sous la forme :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \alpha(E)^2 \sigma_a + \beta(E)^2 \sigma_c + 2\alpha(E)\beta(E)\sigma_i \quad F.2.1$$

Le « background » peut être défini comme la section loin de la résonance. Comme :

$$\lim_{E \gg E_s} \alpha(E)^2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi^2 |V_{E_s}|^2 \varepsilon^2 + 1} = 0 \quad F.2.2$$

et

$$\lim_{E \gg E_s} \beta(E)^2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + 1} = 1 \quad F.2.3$$

alors

$$\lim_{E \gg E_s} \sigma_{\alpha\beta} = \sigma_c \quad F.2.4$$

Pour simuler l'expérience de Itoh et al, nous retirons le « background » et intégrons sur un domaine énergétique autour d'une énergie de résonance E_s considérée. Seuls les coefficients de *Fano* sont concernés par cette intégration.

Ainsi,

$$\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_c = \alpha(E)^2 \sigma_d + (\beta(E)^2 - 1) \sigma_c + 2\alpha(E)\beta(E)\sigma_i \quad F.2.5$$

Nous rappelons que :

$$\varepsilon = 2 \frac{E - E_s}{\Gamma_s} \quad F.2.6$$

alors,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE \alpha(E)^2 = \frac{1}{\pi^2 |V_{E_s}|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{\varepsilon^2 + 1} = \frac{\Gamma_s}{2\pi^2 |V_{E_s}|^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2 + 1}}_{\pi} = 1 \quad F.2.7$$

et,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE (\beta(E)^2 - 1) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{-1}{\varepsilon^2 + 1} = -\frac{\Gamma_s}{2} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2 + 1}}_{\pi} = -\frac{\pi\Gamma_s}{2} \quad F.2.8$$

La fonction $\alpha(E)\beta(E)$ étant impaire donne une contribution nulle. Donc, finalement nous obtenons :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{4\pi}{2L+1} \int dE \{ \sigma_{\alpha\beta}(E) - \sigma_c \} = \frac{4\pi}{2L+1} \left\{ \sigma_d - \frac{\pi\Gamma_s}{2} \sigma_c \right\} \quad F.2.9$$

ANNEXE G

G.1 Intégrales de l'élément contenant des potentiels

Ce que nous que nous appelons éléments contenant les potentiels c'est :

$$t_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)) = N_P^+ N_T^+ \int d\bar{x}_2 d\bar{s}_1 d\bar{s}_2 \exp[i(\bar{q} \cdot \bar{R} - \bar{v} \cdot \bar{s}_2)] \mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)^* {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2) \quad G.1.1$$

$$\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{s_2} + \frac{Z_T}{R} - \frac{Z_T}{x_1} \right) \varphi_P(\bar{s}_1) \varphi_T(\bar{x}_2) {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v} \cdot \bar{s}_2)$$

comme la fonction d'onde s'écrit pour une énergie E_k particulière :

$$\mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2) = \varphi_{1s}(\bar{s}_1) \tilde{\chi}_{E_k}^j(\bar{s}_2) + (-1)^s \varphi_{1s}(\bar{s}_2) \tilde{\chi}_{E_k}^j(\bar{s}_1) \quad j = (L, M) \quad G.1.2$$

avec :

$$\tilde{\chi}_{s_k}(\nu) = N_k \sum_{i=0}^N b_i^k \nu^{k-i} \exp(-\alpha_i \nu) Y_L^M(\hat{\nu}) \quad G.1.3$$

$N_k = 1$ dans le cas où il ne s'agirait pas du continuum d'énergie E_s .

Nous obtenons des intégrales de la forme (Cf. Annexe B) :

1. $\int d\bar{x}_2 e^{i\bar{u} \cdot \bar{x}_2 - i\mu_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2) = I(\bar{t}, Z_T, v_T)$
2. $\int d\bar{r} e^{-i\bar{u} \cdot \bar{s}_2 - \alpha_k s_2} s_2^{k-1} {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v} \cdot \bar{s}_2) Y_L^{M*}(\hat{s}_2) = \hat{\mathfrak{I}}_{LM}^k I(-\bar{u}, \alpha_1, v_P)$
3. $\int d\bar{r} e^{-i\bar{u} \cdot \bar{s}_1 - 2Z_P s_1} Y_0^{0*}(\hat{s}_1) = \hat{\mathfrak{I}}_{00}^l I(-\bar{w}, 2Z_P, 0) \quad G.1.4$
4. $\int d\bar{r} e^{-i\bar{u} \cdot \bar{s}_1 - (Z_P + \alpha_1) s_1} s_1^{k-1} Y_M^{L*}(\hat{s}_1) = \hat{\mathfrak{I}}_{LM}^k I(-\bar{w}, Z_P + \alpha_1, 0)$
5. $\int d\bar{r} e^{-i\bar{u} \cdot \bar{s}_2 - Z_P s_2} {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v} \cdot \bar{s}_2) Y_0^{0*}(\hat{s}_2) = \hat{\mathfrak{I}}_{00}^l I(-\bar{u}, Z_P, v_P)$

G.2 Intégrales de l'élément CDW

Il faut évaluer :

$$t_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)) = -N_P^+ N_T^+ \int d\bar{x}_2 d\bar{s}_1 d\bar{s}_2 \exp[i(\bar{q} \cdot \bar{x}_2 - \bar{q} \cdot \bar{s}_2 - \bar{v} \cdot \bar{s}_2)] \mathcal{G}(E_k, \bar{s}_1, \bar{s}_2)^* {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2) \varphi_P(\bar{s}_1) \bar{\nabla}_{\bar{x}_2} \varphi_T(\bar{x}_2) \cdot \bar{\nabla}_{\bar{s}_1} {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v} \cdot \bar{s}_2) \quad G.2.1$$

Trois types d'une série de cinq intégrales apparaissent dans nos calculs :

$$1. \int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q} \cdot \bar{x}_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2) \bar{\nabla}_{\bar{x}_2} \varphi_T(\bar{x}_2) \quad G.2.2$$

par intégration par partie, nous obtenons :

$$\int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q} \cdot \bar{x}_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v} \cdot \bar{x}_2) \bar{\nabla}_{\bar{x}_2} \varphi_T(\bar{x}_2) = -\frac{Z_T^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \left\{ \bar{q} I(\bar{q}, Z_T, v_T) + v \bar{\nabla}_{\bar{v}} J(\bar{q}, Z_T, v_T) \right\} \quad G.2.3$$

en sachant que :

$$\begin{aligned}
 & \int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q}\cdot\bar{x}_2} \bar{\nabla}_{\bar{x}_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v}\cdot\bar{x}_2) \varphi_T(\bar{x}_2) \\
 &= \int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q}\cdot\bar{x}_2} \frac{v}{x_2} \bar{\nabla}_{\bar{v}} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v}\cdot\bar{x}_2) \varphi_T(\bar{x}_2) \\
 &= \frac{Z_T^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v \bar{\nabla}_{\bar{v}} \underbrace{\int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q}\cdot\bar{x}_2} \frac{1}{x_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v}\cdot\bar{x}_2) \exp(-Z_T x_2)}_{J(\bar{q}, Z_T, v_T)} \quad G.2.4 \\
 &= \frac{Z_T^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v \bar{\nabla}_{\bar{v}} J(\bar{q}, Z_T, v_T)
 \end{aligned}$$

Cette intégrale peut être également évaluée de la manière suivante :

$$\bar{\nabla}_{\bar{x}_2} \exp(-Z_T x_2) = -Z_T \frac{\bar{x}_2}{x_2} \exp(-Z_T x_2) \quad G.2.5$$

ainsi,

$$\begin{aligned}
 & \int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q}\cdot\bar{x}_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v}\cdot\bar{x}_2) \bar{\nabla}_{\bar{x}_2} \exp(-Z_T x_2) \\
 &= -Z_T \int d\bar{x}_2 e^{i\bar{q}\cdot\bar{x}_2} \frac{\bar{x}_2}{x_2} {}_1F_1(iv_T, l; ivx_2 + i\bar{v}\cdot\bar{x}_2) \exp(-Z_T x_2) \quad G.2.6
 \end{aligned}$$

$$= i\bar{q} Z_T \bar{\nabla}_{\bar{q}} J(\bar{q}, Z_T, v_T)$$

$$2. \int d\bar{s}_1 \varphi_P(\bar{s}_1) \varphi_P(\bar{s}_1) = 1 \quad G.2.7$$

$$3. \bar{I}_3 = \int d\bar{s}_2 e^{i(-\bar{q}-\bar{v})\cdot\bar{s}_2} s_2^{k_1-1} \exp(-\alpha_1 s_2) \exp(-Z_P s_2) \bar{\nabla}_{\bar{s}_2} {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v}\cdot\bar{s}_2) Y_L^{M^*}(\hat{s}_2) \quad G.2.7$$

$$\begin{aligned}
 \bar{I}_3 &= v \bar{\nabla}_{\bar{v}} \int d\bar{s}_2 e^{i(-\bar{q}-\bar{v})\cdot\bar{s}_2} s_2^{k_1-2} \exp(-\alpha_1 s_2) \exp(-Z_P s_2) {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v}\cdot\bar{s}_2) Y_L^{M^*}(\hat{s}_2) \\
 &= v \bar{\nabla}_{\bar{v}} \hat{\mathcal{S}}_{LM}^k J(\bar{0}, \alpha_1 + Z_P, v_P) \\
 &= v \hat{\Lambda}_{LM}^k J(\bar{0}, \alpha_1 + Z_P, v_P)
 \end{aligned}$$

$$4. \bar{I}_4 = \int d\bar{s}_1 s_1^{k_1-1} \exp(-\alpha_1 s_2) \exp(-Z_P s_2) Y_L^{M^*}(\hat{s}_1) \quad G.2.8$$

$$\bar{I}_4 = \hat{\mathcal{S}}_{LM}^k l(\bar{0}, \alpha_1 + Z_P, 0) \quad G.2.9$$

$$5. \bar{I}_5 = \int d\bar{s}_2 e^{i(-\bar{q}-\bar{v})\cdot\bar{s}_2} s_2^{k_1-1} \exp(-Z_P s_2) \bar{\nabla}_{\bar{s}_2} {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v}\cdot\bar{s}_2) \quad G.2.10$$

$$\begin{aligned}
 \bar{I}_5 &= v \bar{\nabla}_{\bar{v}} \int d\bar{s}_2 e^{i(-\bar{q}-\bar{v})\cdot\bar{s}_2} s_2^{k_1-2} \exp(-Z_P s_2) {}_1F_1(iv_P, l; ivs_2 + i\bar{v}\cdot\bar{s}_2) \\
 &= v \bar{\nabla}_{\bar{v}} J(-\bar{q} - \bar{v}, Z_P, v_P)
 \end{aligned}$$

ANNEXE H

H.1 Autres méthodes de discrétisation

Ces techniques de discrétisation sont appliquées dans différents domaines de la physique. Comme nous l'avons souligné, il s'agit de représenter les fonctions d'ondes du continuum énergétique dans un domaine D d'espace de dimension finie. Ce domaine est délimité par la zone où les fonctions discrétisées composées par un développement sur des STO , prennent leurs valeurs principales. Donc, ses limites ne sont pas a priori bien déterminées. Au contraire, la technique des B -Splines impose une taille de boîte bien déterminé R représentée par une barrière de potentiel infini. Résoudre le problème avec des B -Spline c'est considéré le système dans un puits de potentiel en imposant aux fonctions d'onde de ne pas s'étendre au-delà de R .

➤ Que sont les B-Spline ?

Les B -Splines sont les dignes successeurs des méthodes d'interpolation polynomiale. Considérons dans un domaine Σ , n points supports $\{x_s, y_s\}_{s=1, n}$. Interpoler c'est alors trouver la fonction à une variable et n paramètres $I[\{a_i\}, x]$ telle que :

$$I[\{a_i\}, x_s] = y_s \quad H.1.1$$

La détermination de cette fonction peut se faire par différentes méthodes comme celles de *Lagrange* ou de *Newton* en introduisant la notion de différences divisées. La complexité de l'interpolation croît très vite avec le nombre et la qualité des points supports. Nous entendons par qualité le fait qu'un ensemble de points ayant de forte variation sera d'autant plus délicat à interpoler.

Si nous divisons le domaine Σ des points supports en des séquences ξ_i de telle sorte que $\Sigma = \bigcap \xi_i$. Sur chacun des sous domaines nous définissons un polynôme d'interpolation d'ordre k et des conditions de continuité aux bornes ν , nous avons alors un ensemble de polynômes $IP_{k\xi\nu}$ appelés B -Splines.

➤ Choix de la boîte

Le confinement dans un domaine de dimension fini est une des contraintes de la technique des B -Splines. Si le potentiel de l'hamiltonien possède une symétrie sphérique, il est judicieux de considérer comme boîte une sphère de rayon R . La valeur de R est déterminé comme la valeur de seuil à partir duquel la fonction d'état lié (résonante) est inférieure à une certaine valeur ε donnée.

➤ Choix des points supports

Un autre problème réside dans la distribution de la séquence des points d'arrêt. Il n'y a pas de théorie générale relative à ce problème et seule l'expérience et des considérations sur la forme des fonctions à discrétiser peuvent nous orienter dans le choix de la distribution. Par exemple, pour représenter des états liés qui en général sont confinés autour du noyau, une distribution exponentielle favorisant la concentration des points vers les distances petites serait préférable. La représentation des fonctions du continu, oscillant indéfiniment, nous conduit plutôt à choisir une séquence linéaire.

➤ Dépendance de l'énergie de la taille de la boîte

Le comportement asymptotique de la partie radiale des états du continu correspondant à un moment angulaire l et à une énergie $E = k^2 / 2$, en notant $\nu = \frac{Z}{k}$ et σ_l le déphasage coulombien, est du type :

$$R_k(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin\left(kr + \nu \ln(2kr) - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1-i\nu) + \sigma_l\right) \quad H.1.2$$

La contrainte d'annulation de R_k aux bornes de la boîte, nous permet d'écrire :

$$kr + \nu \ln(2kr) - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1-i\nu) + \sigma_l \equiv \pi(\pi) \quad H.1.3$$

L'équation (H.1.3) impose une quantification en m de k de l'énergie :

$$E_m \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{l}{2} \left(\frac{m\pi}{R}\right)^2 \quad H.1.4$$

Ainsi, le spectre en énergie est directement conditionné par la dimension de la boîte.

➤ Normalisation selon Landau

Le facteur de normalisation inconnu peut se déterminer en utilisant le rapport entre la forme asymptotique et la fonction numérique discrétisée. Cette normalisation toutefois est valable surtout dans un domaine où la fonction du continu a atteint son régime asymptotique. Cette technique est rigoureuse mais est souvent difficile à mettre en œuvre. Une autre façon de procéder est d'utiliser une notion développée par Landau qui fait la transition entre delta de Dirac et delta de Kronecker.

Comme nous l'avons vu à maintes reprises, les fonctions du continu sont normalisées ainsi :

$$\langle \Psi_E | \Psi_{E'} \rangle = \delta(E - E') \quad H.1.5$$

Nous recherchons une normalisation en $f(E)$ à partir de celle définie en (VII.2.5.5).

$$\langle \Psi_{f(E)} | \Psi_{f(E')} \rangle = \delta[f(E) - f(E')] \quad H.1.6$$

Dans le cas d'une bijectivité de $f(E)$, il est possible d'écrire :

$$|\Psi_{f(E)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{|\partial_E f|}} |\Psi_E\rangle \quad H.1.7$$

Pour les *B-Splines* la propriété de bijectivité est vérifiée. Dans le cas des *STO "even-tempered"*, il est montré que l'énergie (Cf. VII.2.4.12) possède également cette propriété.

En effet,

$$\tilde{E}_n = E_0 + Ke^n \tag{H.1.8}$$

Par interpolation, nous avons défini la fonction continue de l'indice :

$$\tilde{E}(x) = E_0 + Ke^x \tag{H.1.9}$$

Le développement de *Taylor* de (H.1.9) s'écrit :

$$\tilde{E}(x + \varepsilon) = \tilde{E}(x) + \partial_x \tilde{E} \Big|_x \varepsilon + \frac{1}{2} \partial_x^2 \tilde{E} \Big|_x \varepsilon^2 + \dots \tag{H.1.10}$$

Nous considérons que le spectre est assez dense autour de E_i . Par prolongement, en prenant $\tilde{E}(x \pm \varepsilon) \approx \tilde{E}_{i \pm 1}$ et $\tilde{E}(x) \approx \tilde{E}_i$, (*nb* : ε sépare E_{i-1} de E_i et E_{i+1} de E_i et donc correspond à la différence des indices c'est à dire respectivement -1 ou $+1$) nous obtenons, aussi bien dans le cas des *B-Splines* que des *STO* :

$$\tilde{E}_{i+1} = \tilde{E}_i + \partial_x \tilde{E}(x) \Big|_{x=i} \tag{H.1.11}$$

$$\tilde{E}_{i-1} = \tilde{E}_i - \partial_x \tilde{E}(x) \Big|_{x=i}$$

La relation (H.1.11) donne au premier ordre :

$$\partial_x \tilde{E} \Big|_{x=i} = \frac{\tilde{E}_{i+1} - \tilde{E}_i}{2} \tag{H.1.12}$$

Ainsi, nous retrouvons le facteur de normalisation que celui obtenu avec d'autres considérations :

$$\rho_N(\tilde{E}_n) \approx \frac{2}{\tilde{E}_{n+1} - \tilde{E}_{n-1}} \tag{H.1.13}$$

Dans le cas des *B-Splines* le calcul de la densité d'état en utilisant (H.1.4) redonne la même relation.

➤ Discretisation par des fonctions de Laguerre

D'autres méthodes de discretisation (*Thèse Lefevre 1983*) utilise une base constituée de fonctions de Laguerre généralisée. Il est montré que dans ce cas, le facteur de normalisation peut être évalué simplement. Il peut être même établi un lien entre discretisation et quadrature numérique de type Gauss-Gegenbauer.

➤ Avantages et inconvénients des différentes bases de discretisation

Dans le cas des *B-Splines*, l'avantage est une bonne représentation des fonctions du continu dans le domaine d'espace considéré. Le côté pratique concerne la manipulation aisée des polynômes en dérivation ou intégration. Néanmoins, pour avoir une bonne précision l'expérience montre des temps de calculs importants. En effet, la précision dépend à la fois du nombre de points d'arrêts, de leur distribution mais aussi de l'ordre des *B-Splines* utilisés. Plus cet ordre sera grand plus la précision sera bonne et plus le temps de calcul sera important.

Dans le cas des autres méthodes les limites sont dictées par la dimension des bases considérées et par la représentation du comportement asymptotique des états du continu. De plus, la taille du domaine de validité n'est pas aussi bien déterminée que dans le cas des techniques de *B-Splines*. Toutefois, nous devons reconnaître que ces techniques utilisées dans

de nombreux domaines de la physique et depuis un certain nombre d'années donnent a posteriori des résultats satisfaisants.

Résumé

Le *Transfert Excitation (TE)* est dans le cas le plus simple un processus à quatre corps corrélés. Aussi, nous avons comparé les résultats théoriques du modèle *CDW-4B (Continuum Distorted Wave-Four Body)* avec les spectres expérimentaux de *Zouros et al (1988)* en faisant l'hypothèse que les électrons *Auger* émis proviennent de la désexcitation post-collisionnelle de l'état autoionisant formé du projectile. Or, il s'avère que d'autres processus doivent être considérés :

- une ionisation directe de la cible appelée *BE (Binary Encounter)*
- le transfert d'un électron de la cible et une ionisation simultanée du projectile

Ces deux processus, sont regroupés sous le terme *TI (Transfert Ionisation simultanée)*. Fondamentalement, ils sont la conséquence du couplage entre état discret et continuum adjacent. A ce titre, les travaux de *Fano (1961)*, nous permettent d'écrire la fonction d'onde finale du projectile en tenant compte de ce couplage qui sera étudié à travers une procédure de discrétisation du continuum. Finalement, nos résultats seront confrontés avec l'expérience de *Itoh et al (1985)*.

Mots clefs

- Transfert Excitation
- Transfert Ionisation
- Couplage avec le continuum
- Discrétisation