



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

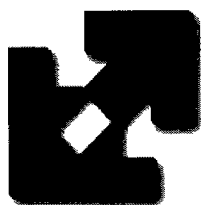
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

UNIVERSITE DE METZ



THESE DE DOCTORAT

PRESENTEE PAR

Philippe F. R. WECK

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

**IONISATION (e,2e) A HAUTE ENERGIE D'INCIDENCE DE SYSTEMES
DIATOMIQUES MONO- ET BIELECTRONIQUES EN REGIME ASYMETRIQUE
COPLANAIRE. APPLICATION DE DIFFERENTES DESCRIPTIONS DU
CONTINUUM ELECTRONIQUE A DEUX CENTRES.**

Soutenance le vendredi 2 mars 2001

devant la Commission d'Examen :

R. GAYET, Professeur à l'Université de Bordeaux I

C. LE SECH, Professeur à l'Université de Paris-Sud (Orsay)

R.D. RIVAROLA, Professeur à l'Université de Rosario, Argentine

P. DEFRANCE, Professeur à l'Université de Louvain, Belgique

F. DUJARDIN, Maître de Conférences à l'Université de Metz

B. JOULAKIAN, Professeur à l'Université de Metz

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de Thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20010065
Cote	S/M3 01/21
Loc	Magasin

**« S'il y avait une seule vérité, on ne pourrait
pas faire cent toiles sur le même thème. »**

Pablo Picasso

(cité par J.Leymarie dans *Picasso,
métamorphoses et unité*)

A ma famille.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions (LPMC) de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur B. JOULAKIAN. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour sa bienveillance et la confiance qu'il n'a cessée de m'accorder lors de l'élaboration de cette étude.

Monsieur R. GAYET, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, m'a fait le grand honneur d'être rapporteur au sein du jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur C. LE SECH, Professeur à l'Université de Paris XI, d'avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail, malgré ses multiples obligations scientifiques et administratives.

Je voudrais en particulier témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur R.D. RIVAROLA, Professeur à l'Université Nationale de Rosario, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe comme un membre à part entière et pour avoir su me faire partager sa passion pour la Physique.

J'exprime de plus ma gratitude à Monsieur P. DEFRANCE, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail et par là même d'apporter un regard critique tant sur le plan de la théorie que de l'expérience.

Que Monsieur F. DUJARDIN, Maître de Conférences à l'Université de Metz, soit de même assuré de ma reconnaissance pour avoir répondu présent sans hésiter pour examiner cette étude, malgré l'effort à fournir pour parcourir le chemin qui sépare la Physique des Collisions et la Physique du Solide.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur O.A. FOJÓN, Professeur assistant à l'Université de Rosario, qui avec une humeur toujours égale était constamment prêt à réaliser l'impossible et dont le concours s'est avéré souvent décisif pour mener à bien cette étude. Par la même occasion, je voudrais témoigner mon amitié à toute l'équipe du Pr. R.D. RIVAROLA et notamment à Mariel, Paola et Carlos.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur J. HANSSEN, Professeur à l'Université de Metz, pour m'avoir donné l'opportunité d'aborder la Physique sous un nouveau point de vue et pour m'avoir prodigué ses conseils, qui se sont toujours révélés très utiles pour l'élaboration de ce travail.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance aux Drs. M. MADJET et B. NAJJARI pour leur amitié et leur aide précieuse pour améliorer cette étude ainsi qu'aux autres étudiants de doctorat de l'Institut de Physique de Metz.

Enfin, à tous mes collègues du LPMC, au personnel administratif et technique, j'exprime ma gratitude pour l'atmosphère de sympathie et de soutien cordial dont ils m'ont entouré.

Table des matières

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre 1 : Eléments de théorie des collisions

1.1 Introduction.....	7
1.2 Sections efficaces d'ionisation.....	8
1.2.1 Section efficace totale.....	8
1.2.2 Système du laboratoire et système de la molécule.....	10
1.2.3 Sections efficaces multiplement différentielles.....	11
1.3 Approximation de Born pour l'ionisation d'une cible diatomique.....	12
1.3.1 Formulation.....	12
1.3.2 Conditions de validité de la première approximation de Born.....	13
1.4 Conclusion.....	14

Chapitre 2 : Structure des molécules diatomiques et approximations associées

2.1 Introduction.....	15
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	16
2.3 Mouvements de rotation et de vibration des molécules diatomiques.....	18
2.3.1 Mouvement de rotation.....	19
2.3.2 Mouvement de vibration.....	19
2.4 Structure moléculaire et résolution expérimentale.....	21
2.4.1 Sommation et moyenne sur les états de rotation et de vibration.....	22
2.4.2 Analogie avec le principe de Franck-Condon.....	24
2.5 Application à l'ionisation simple de H_2 , D_2 et T_2	25
2.5.1 Densité de probabilité des états de vibration.....	25
2.5.2 Variation de la TDCS en fonction de la résolution expérimentale.....	27
2.5.3 Structure vibratoire de H_2 , D_2 et T_2 : vérification expérimentale.....	30
2.6 Conclusion.....	33

Chapitre 3 : Etude du continuum électronique pour un système à deux centres coulombiens

3.1 Introduction.....	35
3.2 Cas général de trois corps coulombiens quelconques en interaction.....	36
3.2.1 Présentation du problème.....	36
3.2.2 Equation de Schrödinger en coordonnées paraboliques.....	39
3.3 Cas de l'interaction d'un électron et de deux noyaux.....	40

3.3.1	Solution analytique générale approchée.....	40
3.3.2	Comportement asymptotique.....	43
3.4	Application aux réactions (e,2e) pour des cibles diatomiques.....	44
3.4.1	Approximation relative à l'ordre du développement en série.....	45
3.4.2	Approximation sur les mouvements nucléaires de la cible diatomique.....	46
3.4.3	Forme finale de la fonction d'onde du continuum à deux centres.....	47
3.4.4	Normation de la fonction Ψ	49
3.5	Conclusion.....	51

Chapitre 4 : Ionisation simple de molécules diatomiques par impact d'électrons rapides : description des modèles théoriques

4.1	Introduction.....	53
4.2	Choix de la fonction d'onde initiale.....	56
4.2.1	Cibles monoélectroniques.....	56
4.2.2	Cibles biélectroniques.....	57
4.3	Choix de la fonction d'onde finale.....	58
4.4	Description des modèles théoriques.....	60
4.4.1	Introduction.....	60
4.4.2	Modèles approchés basés sur la représentation TCC.....	61
4.4.2.1	Modèle Peaking-TCC (PTCC).....	61
4.4.2.2	Modèle à deux centres effectifs (TEC).....	63
4.4.3	Modèle du continuum à deux centres (TCC).....	64
4.5	Calcul de l'amplitude de transition des différents modèles.....	66
4.5.1	Introduction.....	66
4.5.2	Cas des cibles monoélectroniques.....	67
4.5.3	Cas des cibles biélectroniques.....	69
4.6	Conclusion.....	72

Chapitre 5 : Application à l'ionisation (e,2e) des molécules H_2^+ et H_2 à haute énergie d'impact

5.1	Introduction.....	73
5.2	Etude de la collision (e,2e) dissociative pour la molécule H_2^+	74
5.2.1	Variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion.....	74
5.2.2	Variation de la TDCS en fonction de l'angle de diffusion.....	80
5.3	Etude de l'ionisation (e,2e) de la molécule H_2	81
5.3.1	Introduction.....	81
5.3.2	Variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion.....	82
5.3.3	Etude de la TDCS : résultats théoriques et expérimentaux.....	85
5.3.3.1	Etude des modèles TEC et PTCC.....	85
5.3.3.2	Etude du modèle TCC.....	91
5.4	Améliorations possibles de la modélisation théorique.....	97
5.5	Conclusion.....	98

Conclusion générale	99
Annexes	101
Annexe A : Expression de la section efficace totale d'ionisation en fonction des éléments de matrice de transition.....	101
Annexe B : Expression analytique de l'intégrale $I(\mathbf{q}; \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha')$	103
Annexe C : Calcul de la norme des fonctions d'onde de l'état fondamental d'un système diatomique biélectronique.....	105
Annexe D : Expression analytique de l'intégrale $J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}'_e, \beta_1, \beta_2, \alpha_a, \alpha_b)$	109
Annexe E : Détermination analytique de l'intégrale $J_2(\beta_j, \beta_k, \alpha)$	111
Annexe F : Expression analytique de l'intégrale $K(\mathbf{k}, a, b)$	113
Références	117
Publications	123

Introduction

Élément le plus abondant de l'Univers, l'hydrogène occupe une place prépondérante dans de nombreuses disciplines de la Physique et de la Chimie contemporaines. Il intervient ainsi dans des domaines aussi divers que la physique des plasmas, l'astrophysique ou encore la chimie organique et minérale, à l'état de combinaison. C'est par exemple à partir de l'hydrogène que se forment les autres éléments dans les étoiles, lors des réactions thermonucléaires. L'hydrogène est également à la base de nombreuses réactions à chaud ou au contact de catalyseurs. Avec les métaux de transition, l'hydrogène donne des composés interstitiels, les atomes d'hydrogène se plaçant dans les vides du réseau cristallin. Certains métaux peuvent absorber ainsi des quantités importantes d'hydrogène : des hydrures métalliques font, pour cette raison, l'objet d'études pour le stockage de celui-ci à bord de véhicules où il servirait de carburant (pile combustible).

Aussi, apparaît-il judicieux d'étudier l'hydrogène naturel, sous forme de molécules H_2 , tant pour son caractère théorique fondamental que pour l'intérêt des applications industrielles qu'il est susceptible d'engendrer. Pour y parvenir, nous allons adopter le point de vue de la physique des collisions et nous intéresser en particulier à l'ionisation simple de cibles diatomiques par impact d'électrons. En effet, l'étude de ce phénomène nous fournit des informations importantes sur la structure et l'énergie électroniques des cibles et sa compréhension reste capitale pour de nombreux domaines tels que les sciences atmosphériques [1] ou la biophysique [2].

Suite aux travaux de Bohr [3,4] au début du siècle dans le cadre de la théorie classique, le processus d'ionisation fut étudié expérimentalement pour la première fois par J.J. Thomson [5] en 1912, puis par Langmuir et Jones [6] en 1928. Ces observations originelles concernaient la dépendance des sections efficaces totales en fonction de l'énergie d'incidence et furent suivies, en 1932, par les mesures de distributions angulaires et énergétiques des électrons diffusés réalisées par Hughes et Mc. Millan [7]. Parallèlement, Bethe [8] traita dès 1930 le problème de l'ionisation par impact d'électrons et de photons dans le cadre de la théo-

rie quantique, travail qui fut complété quelques années plus tard par les études théoriques de Wetzel [9] et de Massey et Mohr [10].

Néanmoins, à compter de cette époque et jusque vers les années soixante, l'étude de l'ionisation par impact d'électrons n'a connu qu'une évolution lente en raison des limitations expérimentales liées à la détection et au traitement des données. Ce n'est qu'avec le développement de l'outil informatique que l'intérêt théorique et expérimental a repris pour ce sujet. Ainsi, Peterkop [11], en 1960, puis Rudge et Seaton [12,13] ont-ils développé une théorie générale de l'ionisation permettant d'obtenir une représentation intégrale de l'amplitude de diffusion, à partir des solutions asymptotiques de l'équation de Schrödinger décrivant les deux électrons émergents et l'ion résiduel en interactions mutuelles dans la voie finale. D'autres apports théoriques notoires sont effectués comme, par exemple, la correspondance établie par Tavard [14] en 1965 entre les sections efficaces différentielles totales (élastiques et inélastiques) et l'énergie électronique de la cible, ou encore l'étude de l'ionisation à faible énergie d'incidence réalisée en 1967 par Byron et Joachain [15].

Cependant, les différences entre les résultats théoriques et expérimentaux sont importantes à cette époque pour les sections efficaces totales d'ionisation de systèmes simples comme l'hydrogène ou l'hélium [16,17]. Les incertitudes numériques liées à l'arrondi lors des intégrations intervenant dans le calcul de ces grandeurs sont mises en cause et il devient alors nécessaire de mettre en place un test expérimental plus restrictif permettant d'évaluer la validité des approches théoriques. Dans cette logique, Glassgold et Ialongo [18] montrent en 1968 la possibilité d'appréhender directement la densité d'impulsion de la cible en observant les deux électrons issus de la collision ionisante simple, comme l'avait suggérée Baker *et al.* [19] dès 1960. Cette suggestion fut proposée par analogie avec les réactions (p,2p) étudiées en physique nucléaire et dont les premières mesures concluantes de la densité d'impulsion furent réalisées la même année par Gooding et Pugh [20]. Les premières expériences dites (e,2e), où l'on détecte en coïncidence les électrons diffusés et éjectés résultant de l'ionisation simple par impact électronique, sont réalisées simultanément en 1969 par Ehrhardt *et al.* [21] et Amaldi *et al.* [22]. Elles visaient à étudier la distribution angulaire des électrons éjectés à faibles énergies pour l'ionisation de l'atome d'hélium et de carbone, respectivement, dans le cadre d'une géométrie coplanaire et sous des conditions cinématiques asymétriques pour Ehrhardt et symétriques pour Amaldi. A partir de cette date, les expériences et les travaux théoriques sur les réactions (e,2e) se sont multipliés pour les atomes et les molécules, pour diverses conditions cinématiques (cf., par exemple, les compilations [23] à [30]).

Les bases du traitement des réactions (e,2e) pour des cibles diatomiques furent données par Neudachin *et al.* [31], qui présentèrent en 1969 un formalisme adapté aux molécules diatomiques, en négligeant leurs mouvements de rotation et de vibration. Ce traitement théorique fut complété quelques années plus tard par Mc. Carthy [32,33] qui parvint à y introduire les mouvements nucléaires, conformément aux travaux antérieurs portant sur l'étude des collisions élastiques de molécules diatomiques par impact d'électrons [34-38]. Ainsi, en 1975, Dey *et al.* [39] publièrent les premiers calculs de section triplement différentielle pour les molécules H_2 et D_2 , dans le but de mettre en évidence les effets vibratoires et de tester la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer. Quant aux expériences (e,2e) pour des cibles diatomiques, elles débutèrent dans les mêmes années avec les mesures réalisées par Weigold *et al.* [40] sur la molécule H_2 , puis par Jung *et al.* [41], qui mirent en évidence la corrélation angulaire entre les électrons émergents pour l'ionisation de H_2 et N_2 sous des conditions cinématiques asymétriques.

L'étude de la réaction (e,2e) pour la molécule H_2 ne connut alors qu'un intérêt modéré jusqu'à ce que Liu et Smith [42] ne fassent état en 1985 de différences inattendues dans les études de profil Compton et de la distribution d'impulsion de l'état fondamental obtenue par la réaction (e,2e) à haute énergie d'impact électronique. Afin de cerner l'origine de cette différence, plusieurs auteurs proposèrent des descriptions basées sur la première approximation de Born pour décrire cette réaction dans des conditions coplanaires asymétriques pour des énergies d'incidence élevées [43-46]. La détermination expérimentale des sections efficaces triples absolues pour H_2 par Chérid *et al.* [47] permit de faire apparaître l'importance de la description de l'électron éjecté, pour ces mêmes conditions, par comparaison avec les résultats théoriques existants. La meilleure correspondance avec l'expérience fut obtenue par la modélisation de Zurales et Lucchese [44,45], décrivant l'électron éjecté par une onde de Coulomb et représentant son interaction avec l'ion résiduel par un potentiel effectif. Néanmoins, ce modèle se révéla inadapté pour décrire la région de Bethe [48], où il surestime les points expérimentaux au-delà des erreurs statistiques liées à la mesure.

Nous nous proposons, à présent, d'étudier l'ionisation de systèmes diatomiques mono- et biélectroniques par impact d'électrons rapides, pour les mêmes conditions cinématiques, en utilisant différentes modélisations du continuum bicentrique, écranté ou non. Nous évaluerons également pour la première fois l'influence de la vibration des deux centres nucléaires pour cette situation, en réponse aux expériences récentes de double photoionisation de

H_2 et D_2 donnant des résultats contradictoires quant à l'importance des vibrations moléculaires [125,126].

Nous commencerons, dans la première partie de notre étude, par définir les principaux éléments de la théorie des collisions nécessaires à l'étude de l'ionisation ($e,2e$) de cibles diatomiques mono- et biélectroniques pour la géométrie considérée. Ce sera l'occasion d'établir dans le référentiel du laboratoire les expressions des sections efficaces quintuples et triples, correspondant aux collisions à orientations moléculaires fixes et moyennées sur les directions de l'espace, respectivement. La validité de la première approximation de Born pour des énergies d'impact élevées sera discutée ensuite.

Le second chapitre sera dédié à l'étude de la structure des molécules diatomiques et des approximations qui en découlent. Nous montrerons notamment la séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires des cibles diatomiques et nous décrirons les caractéristiques des mouvements nucléaires. Nous discuterons également de l'influence de l'énergie de résolution expérimentale sur l'évaluation des sections efficaces d'ionisation et nous illustrerons nos propos par des calculs de section efficace triple par impact d'électrons rapides pour la molécules H_2 et ses deux isotopes, D_2 et T_2 , en tenant compte des effets vibratoires de ces structures diatomiques.

Nous consacrerons la troisième partie de notre exposé à décrire la voie finale de la réaction ($e,2e$) pour des systèmes diatomiques en nous basant sur le traitement général du problème à trois corps coulombiens en interactions mutuelles proposé par Gasaneo *et al.* [50]. A l'aide de simplifications supplémentaires, relatives au mouvement de vibration moléculaire et aux interactions entre paires électron-noyau, nous établirons une expression analytique simplifiée de la solution de l'équation de Schrödinger décrivant le continuum électronique d'un système à deux centres coulombiens. Le comportement asymptotique et la normation de cette solution seront discutés.

Cette solution simplifiée sera ensuite utilisée, au quatrième chapitre, pour représenter les états du continuum de l'électron éjecté dans le cadre du modèle à deux centres coulombiens (TCC), introduit pour la réaction ($e,2e$) d'ionisation de systèmes diatomiques monoélectroniques par Joulakian *et al.* [51]. Puis, par simplification, nous développerons deux modèles approchés en nous basant sur l'approximation « peaking » [52-54] et sur le traitement de Messiah des systèmes à deux centres [55]. Nous introduirons également dans le modèle TCC la notion de charges effectives dynamiques pour traiter l'ionisation de cibles biélectroniques, de manière à modéliser l'écrantage des noyaux par l'électron lié résiduel dans la voie finale.

Enfin, nous présenterons les expressions analytiques des éléments de matrice de transition pour chacun de ces modèles.

Le dernier chapitre de notre étude sera consacré à l'évaluation des sections efficaces différentielles quintuples et triples pour l'ionisation (e,2e) des molécules H_2^+ et H_2 par impact d'électrons rapides. Nous chercherons notamment à tester la validité de nos modélisations théoriques en comparant nos résultats de section efficace triple aux mesures expérimentales absolues réalisées par Chérid *et al.* [47]. Après une discussion des résultats obtenus, nous terminerons enfin par une réflexion sur les améliorations possibles à apporter à nos descriptions théoriques.

Dans l'*Annexe A*, nous établirons l'expression de la section efficace totale d'ionisation en fonction des éléments de matrice de transition. L'intégrale de Nordsieck [94], utilisée à l'occasion du calcul analytique de l'amplitude de transition, est décrite dans l'*Annexe B*. Nous donnerons les principales étapes du calcul de la norme des fonctions d'onde représentant les cibles diatomiques biélectroniques dans leur état fondamental dans l'*Annexe C*. Enfin, dans les *Annexes D à F*, nous présenterons le calcul analytique des intégrales de base intervenant dans l'évaluation des éléments de matrice de transition de la réaction (e,2e) pour des cibles diatomiques.

Chapitre 1

Éléments de théorie des collisions

Dans ce chapitre, on se propose de présenter succinctement les notions de théorie des collisions qui seront utilisées au cours de notre étude du problème de collision électron rapide-molécule diatomique. Nous établirons notamment les expressions des sections efficaces relatives à ces collisions et nous discuterons également de l'utilisation de la première approximation de Born, de sa validité et des limitations qui en résultent dans notre traitement collisionnel.

1.1 Introduction

La construction d'un formalisme permettant de traiter les problèmes de collisions entre particules complexes, d'une part, ainsi que l'extension des méthodes variationnelles et de perturbation au calcul des sections efficaces de collision, d'autre part, peuvent en général être abordées de deux façons différentes. La première consiste à présenter les sections efficaces comme des probabilités par unité de temps et par unité de flux incident, puis à les relier aux éléments de matrice de l'opérateur d'évolution $U(t, t')$ à la limite où $t \rightarrow +\infty$ et $t' \rightarrow -\infty$ [56,57]. La seconde approche revient à relier les sections efficaces au comportement asymptotique des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger [55]. Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons le formalisme obtenu par la première approche.

Notre système d'étude sera constitué d'un électron comme projectile et d'une cible moléculaire diatomique mono- ou biélectronique, selon le cas étudié. Conformément aux conditions usuelles d'expérimentation [47], nous considérerons les molécules cibles au repos et orientées de façon quelconque, bombardées par un faisceau monocinétique d'électrons.

Nous traiterons plus particulièrement le problème des collisions inélastiques donnant lieu à la réaction (e,2e) d'ionisation simple, dissociative ou non :

$$\bar{e}_i + X \rightarrow X^+ + \bar{e}_s + \bar{e}_e, \quad (1.1)$$

où X et X^+ représentent la cible à l'état fondamental initial et final, respectivement, et où $\bar{e}_i$, $\bar{e}_s$ et $\bar{e}_e$ désignent les électrons incidents, diffusés et éjectés.

Il nous reste à présent à définir les sections efficaces, grandeurs caractéristiques de toute réaction de collision de particules, relatives à l'ionisation simple de cibles diatomiques par impact d'électrons.

1.2 Sections efficaces d'ionisation

1.2.1 Section efficace totale

Très généralement, on définit la section efficace d'un certain type d'événements pour une collision donnée comme le rapport du nombre d'événements de ce type par unité de temps et par cible, au flux de particules incidentes relativement à la cible.

En introduisant les notions de flux incident F de projectiles et de probabilité P_f pour qu'une particule ayant interagi avec la cible soit diffusée, la section efficace totale de diffusion peut s'écrire comme [58]

$$\sigma = \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) \frac{P_f}{F}, \quad (1.2)$$

où $(\sum_{\text{moy}} \int)$ se réfère à la sommation (discrète ou continue) sur tous les états finaux et à la moyenne sur tous les états initiaux possibles du système. En exprimant alors la probabilité P_f en fonction de l'amplitude de transition T_f [55] de l'état initial à l'état final du système, il vient (cf. *Annexe A*)

$$\sigma = \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) \frac{(2\pi)^4}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_c|} \delta(E_f - E_i) \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) |T_f|^2, \quad (1.3)$$

où seules sont permises les transitions qui vérifient la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système dans les voies d'entrée et de sortie, i.e., $E_i = E_f$ et $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_f$. L'impulsion de l'électron incident et de la cible dans la voie d'entrée sont notées $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_c$,

respectivement, avec $\mathbf{k}_c = \mathbf{0}$ si l'on suppose la cible immobile dans le référentiel du centre de masse [55].

Pour obtenir la section efficace totale d'ionisation relative à la réaction (1.1), il suffit d'introduire dans (1.3) les quantités de mouvement $\mathbf{k}_s$, $\mathbf{k}_e$ et $\mathbf{k}_r$ des particules diffusées, éjectées et de la cible dans la voie de sortie (cf. *Figure 1.1*), i.e.,

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{\text{moy}} \int) d\mathbf{k}_s d\mathbf{k}_e d\mathbf{k}_r \delta(E_f - E_i) \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) |T_{fi}|^2$$

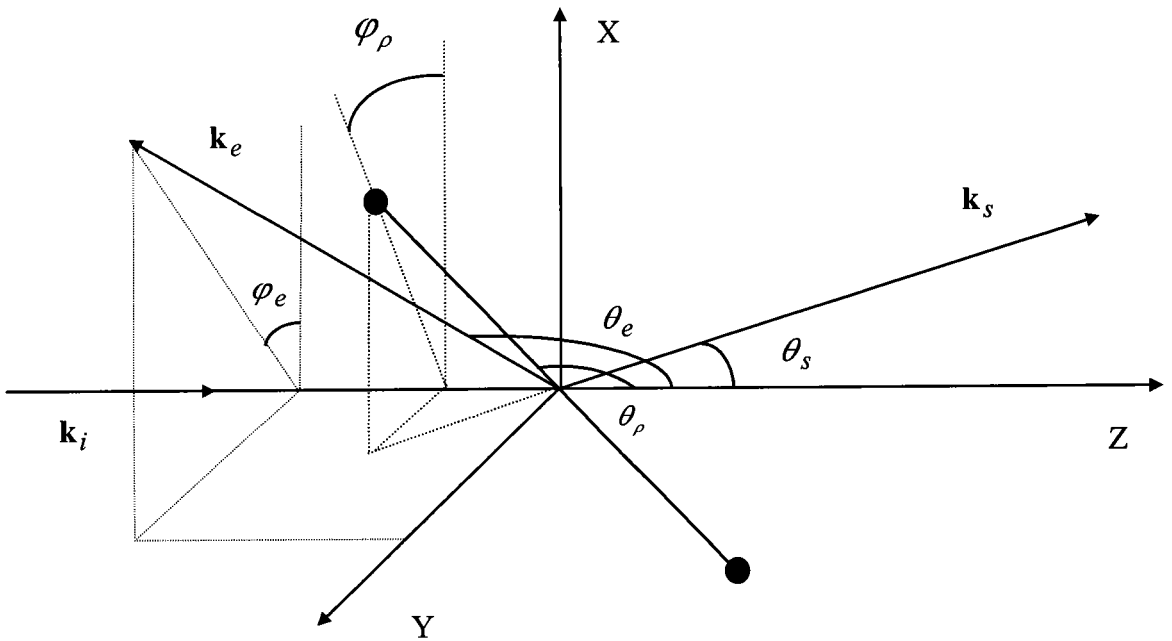


Fig.1.1: référentiel du laboratoire avec les différents vecteurs d'onde $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s$ et $\mathbf{k}_e$ représentant les électrons incidents, diffusés et éjectés, respectivement.

La conservation de la quantité de mouvement $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_r$ nous permet alors de supprimer l'intégration sur $\mathbf{k}_r$, comme $\delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) \equiv \delta(\mathbf{k}_s + \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i)$ en unités atomiques et, en posant $d\Omega_j = \sin(\theta_j)d\theta_j d\varphi_j$ avec $j = (s, e)$, il vient

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{mov} \int) k_s^2 k_e^2 d\Omega_s d\Omega_e dk_s dk_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2,$$

soit encore, en sachant que $dE_j = k_j dk_j$,

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{mov} \int) dE_s dE_e d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2.$$

De plus, on a la conservation de l'énergie

$$E_i + E_{cible} = E_s + E_e + E_{ion} + E_{recul},$$

où le potentiel d'ionisation ($E_{cible} - E_{ion}$) est une constante pour une transition donnée et où E_{recul} est négligeable. D'où, en fixant E_i et l'une des énergies E_s ou E_e , il ne reste plus que l'intégration sur E_e ou E_s , respectivement. La section totale d'ionisation s'écrit alors

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{moy} \int) dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e |T_{fi}|^2. \quad (1.4)$$

1.2.2 Système du laboratoire et système de la molécule

Jusqu'à présent, nous avons supposé notre système de collision complètement décrit dans le référentiel (OXYZ) du laboratoire. Or, en pratique, les fonctions d'onde de la cible, qui interviennent dans l'amplitude de transition, sont définies dans un référentiel (Oxyz) lié à la molécule. Les angles d'Euler α, β, γ , reliant le repère du laboratoire à celui de la molécule par la rotation composée $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{R}_z(\gamma)\mathcal{R}_u(\beta)\mathcal{R}_z(\alpha)$, permettent de ramener ces fonctions d'onde dans (OXYZ) (cf. *Figure 1.2*).

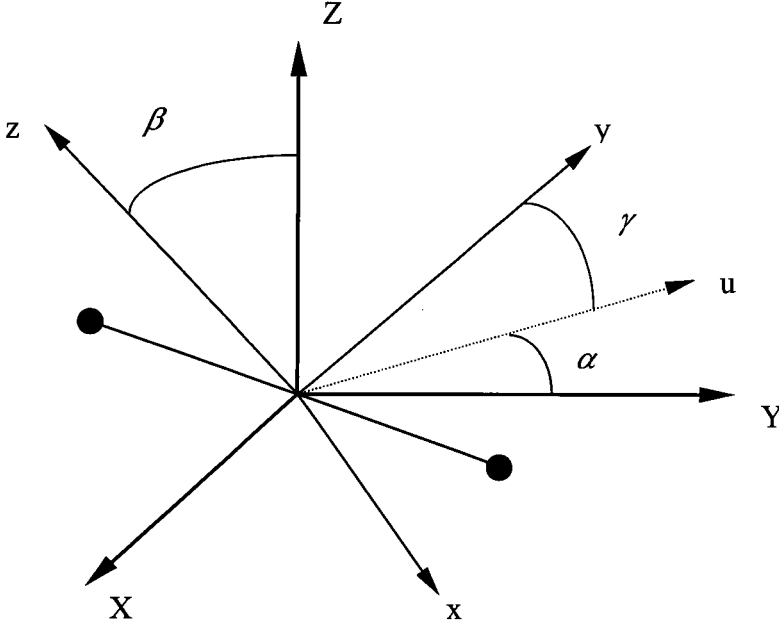


Fig.1.2: représentation des angles d'Euler α, β et γ liant le référentiel (OXYZ) du laboratoire à celui de la molécule, noté (Oxyz).

En supposant que les orientations des molécules cibles soient quelconques, nous pouvons introduire une moyenne sur ces orientations dans l'expression (1.4) de la section totale d'ionisation, qui peut alors s'écrire comme

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{\text{moy}} \int) \frac{1}{8\pi^2} \int d\gamma \sin(\beta) d\beta d\alpha dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e |T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma; \rho, \theta_\rho', \varphi_\rho')|^2, \quad (1.5)$$

où les angles θ_ρ' et φ_ρ' définissent l'orientation moléculaire dans le repère (Oxyz) lié à la molécule.

Comme nous le montrerons au prochain chapitre, l'intégration sur les angles d'Euler peut être supprimée en utilisant les propriétés des harmoniques sphériques, dans le cas où les mouvements de vibration et de rotation des noyaux et les mouvements électroniques sont séparables. Il résulte que l'on peut identifier les angles indiquant l'orientation moléculaire dans le repère moléculaire et dans le repère du laboratoire, i. e., $\theta_\rho' \equiv \theta_\rho$ et $\varphi_\rho' \equiv \varphi_\rho$, et l'équation (1.5) devient alors

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{\text{moy}} \int) \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e |T_{fi}(\rho, \theta_\rho, \varphi_\rho)|^2, \quad (1.6)$$

où

$$d\Omega_\rho = \sin(\theta_\rho) d\theta_\rho d\varphi_\rho.$$

1.2.3 Sections efficaces multiplement différentielles

A partir de l'expression (1.6) de la section totale d'ionisation, on peut définir la section triplement différentielle $\sigma^{(3)}$ par l'égalité

$$\sigma = \int \sigma^{(3)} dE_s d\Omega_s d\Omega_e = \int \frac{d^3 \sigma}{dE_s d\Omega_s d\Omega_e} dE_s d\Omega_s d\Omega_e,$$

d'où

$$\sigma^{(3)} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{k_s k_e}{4\pi} \int d\Omega_\rho (\sum_{\text{moy}} \int) |T_{fi}(\rho, \theta_\rho, \varphi_\rho)|^2. \quad (1.7)$$

La section efficace triplement différentielle (TDCS) mesure la probabilité, pour la réaction (1.1), qu'un électron incident d'énergie E_i et d'impulsion k_i produise par collision avec la cible deux électrons d'énergies E_s et E_e , de quantités de mouvement k_s et k_e , émis dans les angles solides $d\Omega_s$ et $d\Omega_e$ centrés autour des directions respectives (θ_s, φ_s) et

(θ_e, φ_e) (cf. *Figure 1.1*). Dans la situation de géométrie asymétrique coplanaire de notre étude, on prendra $\varphi_s = 0^\circ$ et $\varphi_e = 0^\circ$ ou π ; ceci justifie l'appellation de section efficace « triplement » différentielle dès lors que cette dernière ne soit plus définie que par rapport aux variables E_s , θ_s et θ_e .

En supprimant la moyenne sur les orientations de la cible dans l'équation (1.7), nous obtenons la section quintuplement différentielle (5DCS) pour une orientation moléculaire fixée

$$\sigma^{(5)} = \frac{d^5 \sigma}{dE_s d\Omega_s d\Omega_e d\Omega_\rho} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_s k_e \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) |T_{fi}(\rho, \theta_\rho, \varphi_\rho)|^2. \quad (1.8)$$

Or, en admettant que le spin électronique total est conservé et en considérant tous les états de spin possibles du système, l'amplitude de transition T_{fi} pour une cible biélectronique est donnée par [59]

$$|T_{fi}|^2 = \frac{1}{2} |2f - g - h|^2 + \frac{3}{2} |g - h|^2,$$

où f , g et h sont les termes directs, d'échange et de capture, respectivement. Pour la géométrie hautement asymétrique que nous allons étudier, nous pouvons négliger les phénomènes d'échange et de capture ($f \gg g \gg h$).

D'où, les sections efficaces totales, triplement et quintuplement différentielles, respectivement, peuvent se mettre sous la forme, dans le cas de cibles biélectroniques,

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e |f(\rho, \theta_\rho, \varphi_\rho)|^2, \quad (1.6b)$$

$$\sigma^{(3)} = 2 \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{k_s k_e}{4\pi} \int d\Omega_\rho \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) |f(\rho, \theta_\rho, \varphi_\rho)|^2, \quad (1.7b)$$

$$\sigma^{(5)} = 2 \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_s k_e \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) |f(\rho, \theta_\rho, \varphi_\rho)|^2, \quad (1.8b)$$

avec
$$f = \langle \Psi_f^- | T | \Psi_i \rangle, \quad (1.9)$$

où Ψ_i et Ψ_f^- désignent respectivement les fonctions d'onde initiales et finales décrivant le système pour la réaction (1.1). Dans les équations (1.6b), (1.7b) et (1.8b), le facteur 2, lié au nombre d'électrons de la cible à l'état initial, disparaît dans le cas de cibles mono-électroniques.

A ce stade, une simplification supplémentaire peut être effectuée en exprimant l'opérateur de transition T de l'équation (1.9) sous forme de développement de Born.

1.3 Approximation de Born pour l'ionisation d'une cible diatomique

1.3.1 Formulation

Pour notre problème de collision schématisé par la relation (1.1), le Hamiltonien du système peut s'écrire dans la voie initiale et finale comme

$$H = H_{0i} + V_i = H_{0f} + V_f,$$

où l'opérateur H_0 décrit le mouvement non perturbé des particules intervenant dans la collision et le potentiel V représente l'interaction mutuelle du projectile et de la cible.

Or, l'opérateur de transition T peut être définie à l'aide de la fonction de Green G_0^+ , telle que $G_0^+ = (E_i - H + i\varepsilon)^{-1}$, et des potentiels V_i et V_f dans la voie d'entrée et de sortie, respectivement, comme [55]

$$T = V_i + V_f G_0^+ V_i. \quad (1.10.a)$$

En utilisant alors l'identité suivante [55]

$$\frac{1}{(E_i - H + i\varepsilon)} = \frac{1}{(E_i - H_{0f} + i\varepsilon)} \left(1 + V_f \frac{1}{(E_i - H + i\varepsilon)} \right), \quad (1.10.b)$$

où H_{0f} est le Hamiltonien non perturbé du système dans la voie finale et en supposant que les potentiels d'interaction soient identiques avant et après la réaction d'ionisation, la matrice de transition peut être représentée par le développement de Born

$$T = V + \left(\sum_{n=1} (V G_0^+)^n \right) V. \quad (1.11)$$

La première approximation de Born consiste alors à négliger tous les termes du développement (1.11) d'ordres supérieurs au premier ordre, i.e.,

$$T \cong V. \quad (1.12)$$

1.3.2 Conditions de validité de la première approximation de Born

La validité et les limitations de l'approximation (1.12) pour la réaction (1.1) peuvent être déterminées en interprétant les différents termes du développement (1.11). Le terme du premier ordre représente l'interaction simple de l'électron incident avec chacune des particules composant la cible. Les termes du $n^{\text{ième}}$ ordre, n interactions successives du projectile

avec ces mêmes particules, avec entre chaque interaction une phase de propagation du projectile (opérateur G_0).

Ainsi, la première approximation de Born (FBA) n'est valable que dans la mesure où l'on ne considère qu'une seule interaction du projectile et de la cible. C'est en général le cas pour des collisions ionisantes de cibles atomiques par des électrons quand les vitesses de ces derniers sont très grandes par rapport à celles des électrons liés à la cible [48,60-66]. Dans le cas de l'ionisation simple de l'hélium par des électrons, par exemple, les effets d'ordres supérieurs du développement de Born ont été évalués à moins de 10% dans le calcul de la TDCS avec une énergie d'incidence $E_i = 4keV$ et un moment de transfert $k=0.5 u.a.$ [65,66].

Pour le cas de cibles diatomiques, la validité de la FBA a également été mise en évidence pour l'ionisation de H_2 par impact d'électrons d'énergies voisines de $4keV$ pour un large domaine de variation du moment de transfert [47]. Aussi, nous utiliserons dans notre étude des énergies d'impact comparables ou supérieures à cette valeur.

1.4 Conclusion

Nous avons établi les expressions des sections efficaces triplement et quintuplement différentielles utilisées dans la suite de notre étude et vérifié la validité de la première approximation de Born pour des énergies d'impact élevées. Il nous reste à présent à discuter plus en détails du terme direct f de l'équation (1.9) et, par conséquent, de la structure et des propriétés des molécules diatomiques.

Chapitre 2

Structure des molécules diatomiques et approximations associées

Nous débuterons ce chapitre par une discussion sur la structure des molécules diatomiques en montrant comment les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être traités indépendamment. Puis, il sera question de l'importance de la résolution expérimentale et de ses conséquences sur les mesures. Enfin, nous illustrerons ces propos par une étude de la structure vibratoire des molécules d'hydrogène, de deutérium et de tritium.

2.1 Introduction

La description de la structure moléculaire de la cible, bien que plus complexe que celle d'atomes isolés, peut être simplifiée de manière appréciable du fait que la masse des électrons soit beaucoup plus faible que celle des noyaux, alors que les forces auxquelles sont soumis électrons et noyaux sont d'intensités comparables. Il en résulte que le mouvement des noyaux, quasi fixes dans la molécule, et le mouvement rapide des électrons peuvent être traités séparément.

Comme la période d'un mouvement est de l'ordre de h divisé par son énergie, on se propose d'évaluer par une analyse semi-classique les ordres de grandeur des quanta correspondant aux mouvements des électrons ainsi qu'aux mouvements de vibration et de rotation des noyaux pour préciser ce qui vient d'être dit.

En partant de la relation d'incertitude, l'impulsion des électrons de valence est de l'ordre de $\hbar/\bar{\rho}$, où $\bar{\rho}$ est la distance internucléaire moyenne de la molécule diatomique, ce

qui correspond à une énergie cinétique ou une énergie de séparation des niveaux électroniques approximative de

$$E_e \cong \frac{\hbar^2}{m\bar{\rho}^2}, \quad (2.1)$$

où m est la masse de l'électron.

En considérant que les électrons sont liés à la molécule par une force simplement harmonique d'amplitude F et de constante de force k , les noyaux sont alors liés par une force égale et opposée. Les fréquences angulaires des mouvements électroniques et de vibration nucléaire, notées $\omega_e = (k/m)^{1/2}$ et $\omega_N = (k/M)^{1/2}$, respectivement, permettent alors de relier les quanta d'énergie électronique et de vibration par la relation

$$E_v \cong \left(\frac{\hbar\omega_N}{\hbar\omega_e} \right)^{1/2} E_e = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} E_e, \quad (2.2)$$

où M est la masse d'un des noyaux de la molécule.

Pour estimer l'énergie de rotation, il suffit d'utiliser le moment d'inertie de la molécule $I = M\bar{\rho}^2/2$ et comme le carré du moment cinétique varie par quanta de l'ordre de $\hbar^2$, l'énergie de rotation varie par quanta

$$E_r \cong \frac{\hbar^2}{M\bar{\rho}^2} \cong \frac{m}{M} E_e. \quad (2.3)$$

Du faible rapport des masses électroniques et nucléaires ($m/M \cong 10^{-3} - 10^{-5}$), il vient de (2.1) à (2.3),

$$E_e \gg E_v \gg E_r, \quad (2.4)$$

i.e., les périodes des mouvements nucléaires sont plus longues que celle du mouvement électronique.

On se propose dans le paragraphe suivant de développer ces idées qualitatives sous forme de formalisme mathématique pour les molécules diatomiques.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Considérons une molécule diatomique composée des noyaux A et B , de masses M_A et M_B , ainsi que de N électrons repérés par les vecteurs $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ ayant pour origine le centre de masse de la molécule; on notera $\mathbf{r}$ l'ensemble de ces vecteurs. Les positions des noyaux sont désignées par $\mathbf{R}_A$ et $\mathbf{R}_B$, telles que le vecteur internucléaire soit défini par

$\rho = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$. En négligeant les interactions de spins et en supposant faite la séparation du centre de masse, l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le système s'écrit

$$H\Psi(\rho, \mathbf{r}) = [T_N + T_e + V]\Psi(\rho, \mathbf{r}) = E\Psi(\rho, \mathbf{r}), \quad (2.5)$$

où T_N et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement, et V est l'énergie potentielle totale du système, i.e., la somme de toutes les interactions coulombiennes entre toutes les paires de particules constituant la molécule. Explicitement, ces termes ont pour expressions

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 \quad \text{et} \quad T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.7)$$

où μ est la masse réduite des noyaux et, en notant Z_A et Z_B leurs charges, l'énergie potentielle totale peut s'écrire comme

$$V = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{Z_B}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i>j)}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{\rho}. \quad (2.8)$$

A la limite où l'on considère que les électrons évoluent dans le champ des noyaux *fixés* aux positions R_A et R_B , on obtient à partir de (2.5) l'équation d'onde électronique

$$[T_e + V]\Phi_n(\rho', \mathbf{r}) = E_n(\rho')\Phi_n(\rho', \mathbf{r}), \quad (2.9)$$

où, pour chaque état électronique n , les valeurs propres E_n et les fonctions d'onde Φ_n dépendent paramétriquement du vecteur internucléaire ρ' fixé. De plus, on supposera par la suite que les électrons sont dans des états de moment orbital angulaire total nul, ce qui réduit la dépendance des valeurs propres E_n à la variable radiale ρ' .

Puisque la base des fonctions d'onde Φ_n est complète, les solutions exactes Ψ pour la molécule peuvent être développées sous la forme

$$\Psi = \sum_n F_n(\rho')\Phi_n(\rho', \mathbf{r}) \quad (2.10)$$

où les coefficients F_n sont les fonctions d'onde représentant le mouvement nucléaire pour un état électronique n donné. L'équation d'onde relative à ces coefficients s'obtient alors par substitution de l'expression (2.10) dans l'équation de Schrödinger (2.5), puis par projection avec les fonctions Φ_s ($s=1,2,\dots$), ce qui aboutit à

$$\sum_n \int d\mathbf{r} \Phi_s^*(\rho', \mathbf{r}) [T_N + T_e + V - E] F_n(\rho') \Phi_n(\rho', \mathbf{r}) = 0. \quad (2.11)$$

En utilisant l'équation (2.9) et la propriété d'orthonormalisation des Φ_n ,

$$\int d\mathbf{r} \Phi_s^*(\rho', \mathbf{r}) \Phi_n(\rho', \mathbf{r}) = \delta_{sn}, \quad (2.12)$$

l'équation (2.11) se réduit alors à la forme

$$\sum_n \left(\int d\mathbf{r} \Phi_s^* T_N \Phi_n F_n(\rho') \right) + (E_s(\rho') - E) F_s(\rho') = 0. \quad (2.13)$$

En faisant agir l'opérateur T_N sur Φ_n et F_n , tous deux fonctions de ρ' , il vient

$$T_N(\Phi_n F_n) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(F_n (\nabla_{\rho'}^2 \Phi_n) + 2(\nabla_{\rho'} \cdot F_n \nabla_{\rho'} \Phi_n) + \Phi_n (\nabla_{\rho'}^2 F_n) \right). \quad (2.14)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à négliger l'action de l'opérateur $\nabla_{\rho'}$ relatif au déplacement des noyaux sur les fonctions d'onde Φ_n dans (2.14), nous permet alors de découpler l'équation (2.13) et d'obtenir l'équation d'onde nucléaire

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\rho'}^2 + E_s(\rho') - E \right) F_s(\rho') = 0. \quad (2.15)$$

2.3 Mouvements de rotation et de vibration des molécules diatomiques

En supposant que les mouvements de rotation et de vibration des noyaux soient séparables, les fonctions d'onde nucléaires F_s se décomposent en un produit d'une fonction radiale dépendant de la valeur de la variable radiale ρ' et d'une fonction angulaire régie par les valeurs des angles polaires $\theta'_{\rho'}$ et $\varphi'_{\rho'}$ définis dans un repère lié à la molécule. Dans ce qui suit, on supprimera le signe « prime » sur le vecteur internucléaire, tout en continuant à sous-entendre la dépendance paramétrique introduite par l'approximation de Born-Oppenheimer. Par conséquent, les fonctions d'onde représentant les mouvements nucléaires peuvent s'écrire

$$F_s(\rho) = R(\theta_{\rho}, \varphi_{\rho}) \chi(\rho). \quad (2.16)$$

En remplaçant l'opérateur Laplacien de l'équation (2.15) par son expression en coordonnées sphériques, on obtient alors l'équation d'onde nucléaire sous la forme découplée

$$\frac{1}{\chi} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d\chi}{d\rho} \right) + \frac{2\mu\rho^2}{\hbar^2} [E - E_s(\rho)] = -\frac{1}{R} \left[\frac{1}{\sin(\theta_{\rho})} \frac{\partial}{\partial \theta_{\rho}} \left(\sin(\theta_{\rho}) \frac{\partial R}{\partial \theta_{\rho}} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta_{\rho})} \frac{\partial^2 R}{\partial \varphi_{\rho}^2} \right], \quad (2.17)$$

où le membre de gauche correspond au mouvement de vibration et celui de droite, à la rotation de la molécule diatomique.

2.3.1 Mouvement de rotation

On convient de désigner par λ la constante de séparation introduite lorsqu'on scinde l'égalité (2.17) en deux équations indépendantes relatives aux deux types de mouvements de la molécule diatomique. En multipliant l'égalité obtenue pour le mouvement de rotation par la fonction d'onde $R(\hat{\rho}')$, où $\hat{\rho}' = (\theta'_{\rho}, \varphi'_{\rho})$ sont les angles définis dans le repère de la molécule (cf. discussion du paragraphe 1.2.2), on obtient alors l'équation angulaire

$$\left[\frac{1}{\sin(\theta'_{\rho})} \frac{\partial}{\partial \theta'_{\rho}} \left(\sin(\theta'_{\rho}) \frac{\partial R}{\partial \theta'_{\rho}} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta'_{\rho})} \frac{\partial^2 R}{\partial \varphi'^2_{\rho}} \right] R = \lambda R. \quad (2.18)$$

Les fonctions d'onde de rotation solutions de cette équation peuvent alors être simplement identifiées aux harmoniques sphériques définies par

$$Y_J^M(\hat{\rho}') = (-1)^M \left[\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J-M)!}{(J+M)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_J^M(\cos \theta'_{\rho}) e^{iM\varphi'}, \quad (2.19)$$

où P_J^M est le polynôme de Legendre associé au moment cinétique total J du système et aux valeurs propres M du moment angulaire de rotation J_z , défini par rapport au repère moléculaire.

Les valeurs propres λ de l'équation (2.18) sont alors données par

$$\lambda = J(J+1), \quad (J = 0, 1, \dots) \quad (2.20)$$

et, par conséquent, l'énergie de rotation a pour expression

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} J(J+1). \quad (2.21)$$

2.3.2 Mouvement de vibration

En partant du premier membre de l'équation (2.17), nous procédons de façon analogue et, moyennant l'utilisation de (2.20) et le changement $\chi(\rho) = \chi'(\rho)/\rho$, nous trouvons que les fonctions χ satisfont l'équation radiale

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{J(J+1)}{\rho^2} \right) + E_s(\rho) - E \right] \chi'(\rho) = 0. \quad (2.22)$$

L'allure de $E_s(\rho)$ est présentée sur la *Figure 2.1* pour les états fondamentaux $^1\Sigma_g$ et $^2\Sigma_g$ de la molécule d'hydrogène et de l'ion H_2^+ , respectivement. A la limite où $\rho \rightarrow 0$, la répulsion coulombienne entre les deux noyaux de la molécule domine, alors que pour $\rho \rightarrow \infty$, E_s tend vers une valeur constante qui est la somme des énergies des deux atomes isolés. On observe également un minimum qui correspond à la valeur d'équilibre stable $\bar{\rho}$. Au voisinage de ce minimum, nous pouvons développer E_s de manière à obtenir une expression analytique pour $\chi'(\rho)$ et, en négligeant les termes d'ordres supérieurs au second degré, nous aboutissons à l'approximation parabolique

$$E_s(\rho) \cong E_s(\bar{\rho}) + \frac{1}{2}k(\rho - \bar{\rho})^2, \quad (2.23)$$

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

Comme l'énergie totale E est la somme des énergies électroniques, de vibration et de rotation des noyaux, $E = E_s(\bar{\rho}) + E_v + E_r$, et en substituant $E_s(\rho)$ dans l'équation (2.22), l'énergie de vibration est alors valeur propre de l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2}k(\rho - \bar{\rho})^2 - E_v \right] \Psi_v(\rho) = 0. \quad (2.24)$$

Dans ce cas, les fonctions d'onde Ψ_v sont les solutions bien connues du problème de l'oscillateur harmonique et de valeurs propres correspondantes

$$E_v = \hbar\sqrt{k/\mu} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, \dots \quad (2.25)$$

Cependant, pour les grandes valeurs du nombre quantique de vibration v , l'approximation (2.23) n'est plus valable et le caractère anharmonique de E_s doit être décrit par un potentiel empirique $V(\rho)$ comme celui de Morse, tel que

$$E_s(\rho) = E_s(\infty) + (E_s(\infty) - E_s(\bar{\rho})) \left(e^{-2\alpha(\rho - \bar{\rho})} - 2e^{-\alpha(\rho - \bar{\rho})} \right),$$

avec

$$\alpha = \sqrt{k/2(E_s(\infty) - E_s(\bar{\rho}))}.$$

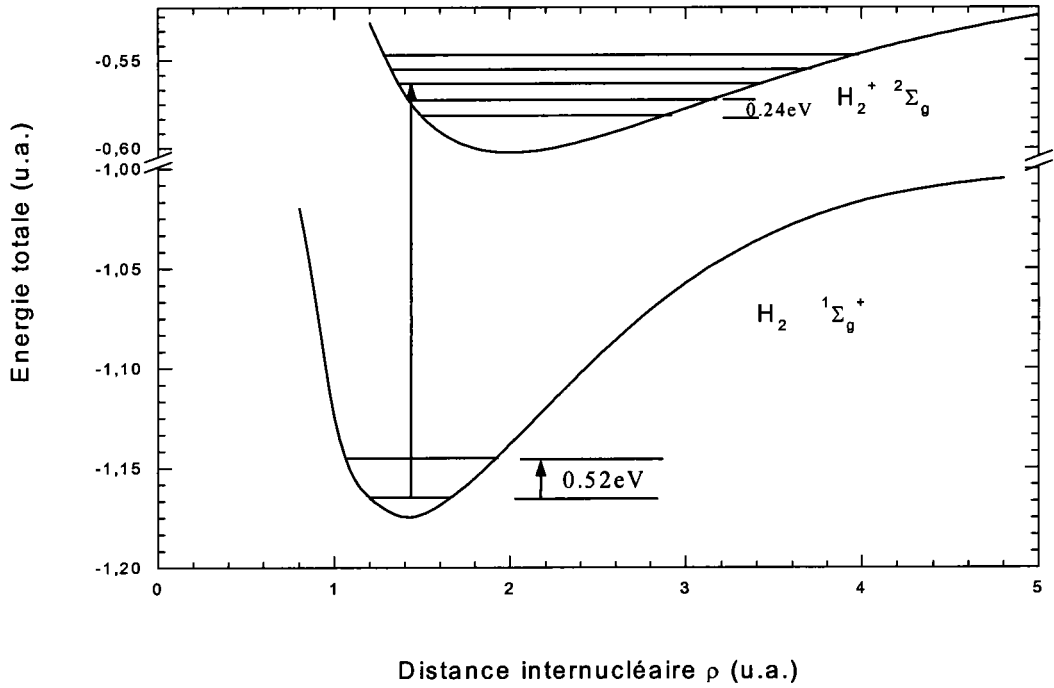


Fig.2.1: Allure de l'énergie E_s en fonction de la distance internucléaire pour les états fondamentaux $^1\Sigma_g$ et $^2\Sigma_g$ de la molécule d'hydrogène et de l'ion H_2^+ , respectivement. Les premiers états de vibration sont également représentés.

2.4 Structure moléculaire et résolution expérimentale

A présent, nous sommes en mesure d'étudier notre problème de collision en tenant compte de la structure moléculaire. Ainsi, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et en supposant que les mouvements de rotation et de vibration soient découplés, les fonctions d'onde de l'état initial et final relatives à la réaction d'ionisation simple non dissociative (1.1) peuvent s'écrire

$$\Psi_i = \Phi_{e_i}(\rho, \mathbf{r}) \chi_v(\rho) Y_J^M(\hat{\rho}') \quad \text{et} \quad \Psi_f = \Phi_{e_f}(\rho, \mathbf{r}) \chi_{v'}(\rho) Y_{J'}^{M'}(\hat{\rho}'), \quad (2.26)$$

c'est-à-dire, comme le produit de fonctions d'onde électroniques antisymétrisées, vibratoires et rotatoires, respectivement.

En substituant Ψ_i et Ψ_f par leurs expressions (2.26) dans l'équation (1.4), la section efficace totale pour l'ionisation simple de molécules diatomiques biélectroniques est alors donnée par

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e \left(\sum_{\substack{v' J' M' \\ \text{moy}}} \int \right) |T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma; \rho, \hat{\rho}')|^2, \quad (2.27)$$

avec

$$T_{fi} = \langle \chi_{v'}(\rho) Y_{J'}^{M'}(\hat{\rho}') | T_{fi}^e(\rho) | \chi_v(\rho) Y_J^M(\hat{\rho}') \rangle, \quad (2.28)$$

où $T_{fi}^e(\rho) = \langle \Phi_{e_f} | V | \Phi_{e_i} \rangle$ est l'élément de matrice de transition électronique et où la sommation porte sur tous les états finaux de rotation $J' M'$ et de vibration v' de chaque état électronique non dissociatif. De même, la moyenne se réfère aux rotations JM et aux vibrations v de l'état électronique initial. Le vecteur internucléaire ρ est défini ici dans un repère fixe lié à la molécule.

Néanmoins, la résolution actuelle des appareils de mesure employés pour les expériences (e,2e) [41,47] n'est pas suffisamment élevée pour distinguer les niveaux de rotation ou même de vibration des noyaux et, par suite, il s'avère nécessaire d'effectuer une sommation et une moyenne sur ces états finaux et initiaux, respectivement, de façon à pouvoir confronter les résultats théoriques de sections efficaces à l'expérience.

2.4.1 Sommation et moyenne sur les états de rotation et de vibration

Pour un état de vibration v' donné, la sommation sur tous les états finaux de rotation des densités de transitions directes de l'équation (2.27) peut être mise sous la forme,

$$\begin{aligned} \sum_{J' M'} |f_{fi}|^2 &= \sum_{J' M'} \left| \langle Y_{J'}^{M'}(\hat{\rho}') | \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_{v'}^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) | Y_J^M(\hat{\rho}') \rangle \right|^2 \\ &= \sum_{J'=0}^\infty \sum_{M'=-J'}^{+J'} \langle Y_J^M(\hat{\rho}') |^+ T_{fi}^{ve}(\rho; \hat{\rho}') | Y_{J'}^{M'}(\hat{\rho}') \rangle \langle Y_{J'}^{M'}(\hat{\rho}') | T_{fi}^{ve}(\rho; \hat{\rho}') | Y_J^M(\hat{\rho}') \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

Or, comme les harmoniques sphériques forment une base complète orthonormée, elles vérifient l'égalité

$$\sum_{J'=0}^\infty \sum_{M'=-J'}^{+J'} Y_{J'}^{M'}(\hat{\rho}') Y_{J'}^{*M'}(\hat{\rho}) = \delta(\hat{\rho}' - \hat{\rho}), \quad (2.30)$$

ce qui nous permet de supprimer la dépendance par rapport aux angles d'Euler et d'identifier les repères liés au laboratoire et à la molécule (cf. chapitre précédent). En utilisant cette relation de fermeture sur les états finaux de rotation dans l'équation (2.29), il vient

$$\sum_{J' M'} |f_{fi}|^2 = \langle Y_J^M(\hat{\rho}) | \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_{v'}^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) | Y_J^M(\hat{\rho}) \rangle. \quad (2.31)$$

De plus, les sections efficaces moyennées par rapport aux rotations sont indépendantes de la distribution initiale de rotation, i.e., pour un nombre quantique J donné, tous les états M correspondant sont considérés équiprobables [67,68]. Pour cette raison, nous pouvons écrire la moyenne de (2.31) par rapport au nombre quantique initial M , pour un J donnée, comme

$$\left(\sum_{\substack{J'M' \\ \text{moy } M}} \int \right) |f_{fi}|^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{M=-J}^{+J} \sum_{J'M'} |f_{fi}|^2. \quad (2.32)$$

En nous rappelant que les harmoniques sphériques vérifient la relation

$$\sum_{M=-J}^{+J} Y_J^M(\hat{\rho}) Y_J^{*M}(\hat{\rho}) = \frac{2J+1}{4\pi}, \quad (2.33)$$

l'équation (2.32) devient simplement

$$\left(\sum_{\substack{J'M' \\ \text{moy } M}} \int \right) |f_{fi}|^2 = \frac{1}{4\pi} \left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_v^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2. \quad (2.34)$$

Pour les conditions habituelles de température et de pression dans lesquelles sont réalisées les expériences (e,2e) [47], toutes les cibles moléculaires diatomiques de notre étude sont dans leur état fondamental de vibration $v=0$ et la moyenne sur les niveaux vibratoires initiaux introduite dans l'équation (1.2) peut être supprimée. Aussi, la section totale donnée par l'équation (2.27) se réduit à

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi)^4}{k_i} \frac{1}{4\pi} \int dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e \sum_v \left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_v^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2, \quad (2.35)$$

où seule subsiste la sommation discrète sur les états finaux de vibration.

Il est intéressant de remarquer que la procédure développée ci-dessus, qui utilise la relation de fermeture (2.30) sur tous les états angulaires finaux et la moyenne (2.32) sur les valeurs initiales M , est équivalente à intégrer sur toutes les orientations moléculaires considérées équiprobables puis à diviser par 4π , comme cela a été fait au premier chapitre.

Finalement, en repartant des relations de définition (1.7) et (1.8), nous pouvons exprimer les sections efficaces triples et quintuples relatives à l'ionisation simple non dissociative de molécules diatomiques biélectroniques par

$$\sigma^{(3)} = 2 \frac{(2\pi)^4}{4\pi} \frac{k_s k_e}{k_i} \int d\Omega_\rho \sum_v \left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_v^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2, \quad (2.36)$$

$$\sigma^{(5)} = 2(2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \sum_{v'} \left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_{v'}^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2. \quad (2.37)$$

A ce stade, nous pouvons faire une approximation supplémentaire sur la nature de la transition électronique par analogie avec le principe de Franck-Condon.

2.4.2 Analogie avec le principe de Franck-Condon

Comme il a été précédemment mentionné pour établir l'équation (2.9), les fonctions d'onde électroniques ne dépendent que très faiblement de la distance internucléaire, qui peut alors être considérée comme un paramètre.

La formulation quantique du principe de Franck-Condon, utilisé pour l'excitation entre états vibratoires dans différentes configurations électroniques, repose sur la conjecture que la variation du terme de transition électronique $T_{fi}^e(\rho)$ en fonction de ρ est suffisamment lente pour pouvoir le remplacer par une valeur moyenne $\bar{T}_{fi}^e(\hat{\rho})$ [69]. En supposant que cela soit vérifié pour l'ionisation, il résulte que les densités de transition apparaissant dans les sections efficaces (2.35) à (2.37) peuvent être mises sous la forme

$$\left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_{v'}^*(\rho) T_{fi}^e(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2 \cong |\bar{T}_{fi}^e(\hat{\rho})|^2 \left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_{v'}^*(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2, \quad (2.38)$$

où le carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde initiales et finales de vibration, pour des états quantiques v et v' , respectivement, est connu sous le nom de facteur de Franck-Condon relatif à cette transition entre états de vibration. Ces facteurs donnent l'information nécessaire sur la structure moléculaire lors de l'évaluation de l'intensité des transitions [70].

Dans le cas où la résolution des niveaux de vibration n'est pas atteinte ou n'est pas nécessaire dans les expériences, nous pouvons simplifier les sections efficaces obtenues par application de l'approximation de Franck-Condon en utilisant la règle de somme suivante sur les fonctions d'ondes vibratoires orthonormées

$$\sum_{v'} \left| \int_0^\infty \rho^2 d\rho \chi_{v'}^*(\rho) \chi_v(\rho) \right|^2 = 1. \quad (2.39)$$

Sous ces conditions, les sections efficaces totales, triples et quintuples données par les équations (2.35) à (2.37) peuvent finalement se mettre sous la forme

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi)^4}{4\pi} \frac{k_s k_e}{k_i} \int dE_s d\Omega_s d\Omega_e \left| \bar{T}_{fi}^e(\hat{\rho}) \right|^2, \quad (2.40)$$

$$\sigma^{(3)} = 2 \frac{(2\pi)^4}{4\pi} \frac{k_s k_e}{k_i} \int d\Omega_\rho \left| \bar{T}_{fi}^e(\hat{\rho}) \right|^2, \quad (2.41)$$

$$\sigma^{(5)} = 2(2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \left| \bar{T}_{fi}^e(\hat{\rho}) \right|^2. \quad (2.42)$$

2.5 Application à l'ionisation simple de H_2 , D_2 et T_2

Energies d'ionisation $I_{\nu\nu'}$ (u.a.)			
$\nu = 0 \rightarrow \nu'$	H_2	D_2	T_2
0	0.567149	0.568513	0.569116
1	0.577137	0.575701	0.575034
2	0.586544	0.582593	0.580753
3	0.595391	0.589198	0.586279
4	0.603692	0.595522	0.591614
5	0.611463	0.601571	0.596762
6	0.618712	0.607351	0.601727
7	0.625449	0.612865	0.606511
8	0.631676	0.618118	0.611117
9	0.637396	0.623113	0.615547
10	0.642607	0.627851	0.619804
11	0.647304	0.632335	0.623888
12	0.651477	0.636565	0.6278
13	0.655113	0.640542	0.631543
14	0.658195	0.644263	0.635116
15	0.660697	0.647826	0.638519
16	0.662592	0.650935	0.641753
17	0.663845	0.653878	0.644817
18	0.664438	0.656554	0.64771
19		0.658956	0.65043
20		0.661077	0.652977
21		0.66291	0.655348
22		0.664442	0.657539
23		0.665664	0.659609
24		0.666562	0.661373
25		0.667128	0.663006
26		0.667377	0.664444
27			0.665681
28			0.66671
29			0.667525
30			0.66812
31			0.668493
32			0.668661

Tableau 1: valeurs des énergies d'ionisation pour les transitions verticales à partir du niveau fondamental vibratoire $\nu = 0$ de l'état initial $^1\Sigma_g^+$ de H_2 , D_2 et T_2 vers les états vibrationnels finaux ν' de l'état $^2\Sigma_g$ de H_2^+ , D_2^+ et T_2^+ .

Nous disposons à présent de toutes les notions théoriques nécessaires pour déterminer l'importance qualitative des effets de structure et leur contribution aux sections efficaces pour l'ionisation simple non dissociative de molécules diatomiques.

Dans cette optique, nous étudierons dans un premier temps les densités de probabilité relatives aux états de vibration. Puis, nous considérerons l'ionisation de H_2 , D_2 et T_2 par impact d'électrons rapides [71,72] comme des transitions verticales entre le plus bas niveau vibratoire de l'état fondamental électronique $^1\Sigma_g$ et les niveaux vibratoires finaux de l'état électronique $^2\Sigma_g$ de H_2^+ , D_2^+ et T_2^+ (cf. *Figure 2.1* et *Tableau 1*). Nous présenterons en particulier les résultats théoriques obtenus pour la variation de la TDCS en fonction de l'angle d'éjection θ_e et de la distance internucléaire ρ , pour diverses valeurs de résolution expérimentale. Enfin, nous conclurons par le comportement de la TDCS en fonction de l'énergie d'ionisation.

2.5.1 Densité de probabilité des états de vibration

Concernant les vibrations de la cible, nous obtenons les densités de probabilité $|\chi_v(\rho)|^2$ et $|\chi_{v'}(\rho)|^2$ des états initiaux et finaux de vibration, respectivement, en résolvant numériquement l'équation radiale (2.22) pour chaque isotope, avec la masse réduite μ appropriée. Pour l'évaluation des fonctions d'onde initiales de vibration, nous utilisons le potentiel $E_s(\rho) = U_{^1\Sigma_g}$ obtenu en résolvant l'équation électronique de H_2 , conformément à [73]. A l'état final, nous employons le potentiel $U_{^2\Sigma_g}(\rho)$ correspondant à la solution adiabatique de l'équation électronique de H_2^+ , donné par [74]. Nous avons vérifié nos résultats par comparaison de nos valeurs d'énergies de vibration à celles données dans [73] et [74].

Nous représentons sur les *Figures 2.2(a)-2.2(c)*, la variation des densités de probabilité en fonction de la distance internucléaire ρ pour H_2 et H_2^+ , D_2 et D_2^+ , T_2 et T_2^+ , respectivement. Sur chaque figure, la courbe en trait plein large, centrée sur la distance internucléaire $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$, correspond à l'état vibratoire fondamental initial, $v = 0$; les autres courbes représentent les densités des états vibratoires finaux indicés par v' . Il est intéressant de constater que les densités initiales des trois isotopes n'ont de valeurs non nulles que dans l'intervalle $1 \leq \rho \leq 2 \text{ a.u.}$ Par conséquent, nous pourrions restreindre à ce domaine

l'intégration relative aux vibrations, allant de $\rho = 0$ à ∞ , qui intervient dans (2.36) ou (2.37), par exemple.

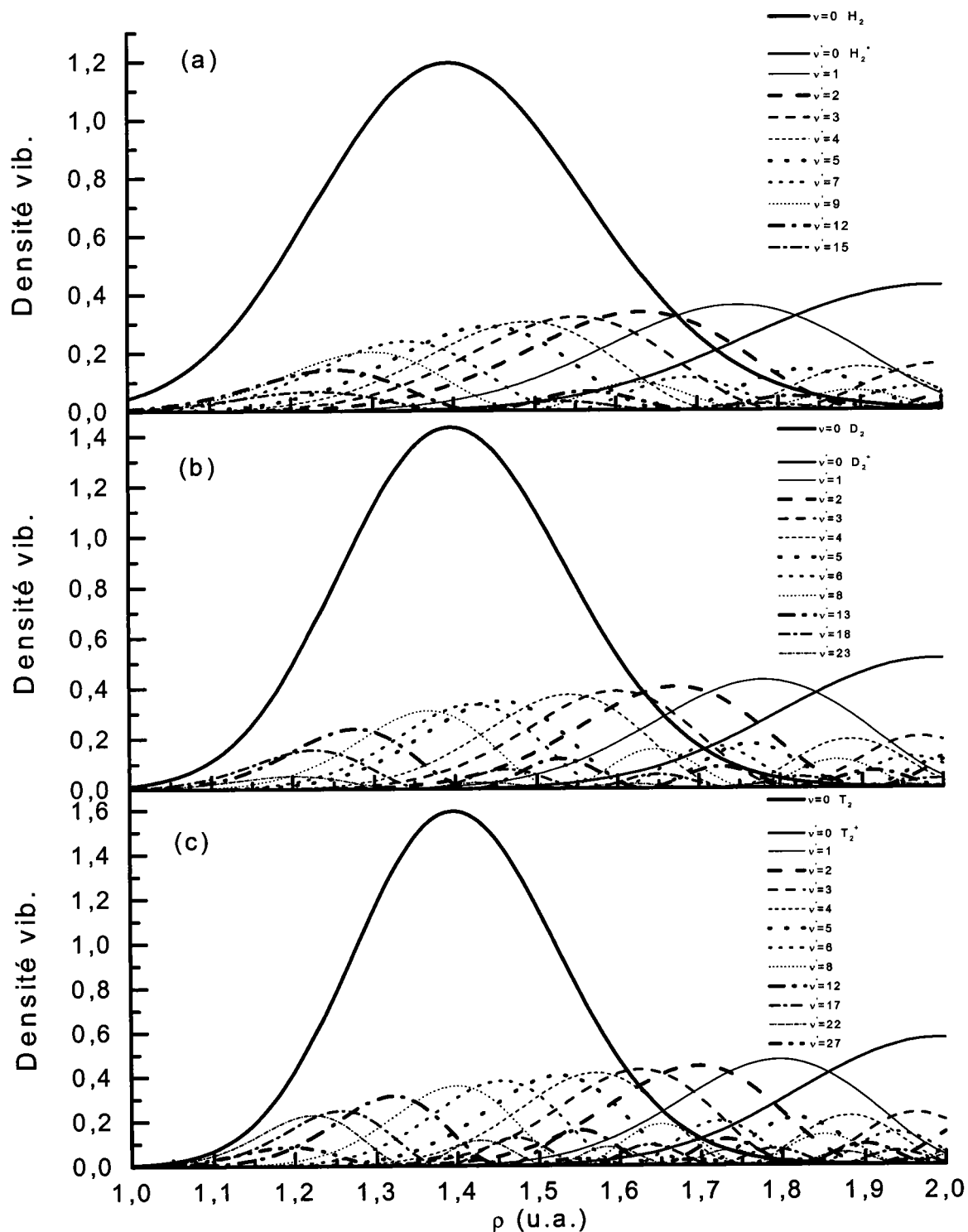


Fig.2.2: la variation de la densité de probabilité de l'état vibratoire fondamental initial en fonction de ρ est représentée en trait plein large; les autres courbes correspondent aux densités des états vibratoires de l'ion résiduel. Les résultats pour les trois isotopes sont présentés: (a) hydrogène, (b) deutérium, (c) tritium.

2.5.2 Variation de la TDCS en fonction de la résolution expérimentale

Pour des énergies d'incidence élevées, les électrons incidents et diffusés de la réaction (1.1) peuvent être décrits de façon satisfaisante par des ondes planes et l'électron éjecté, dans le cas des énergies intermédiaires, par une fonction d'onde coulombienne. Nous convenons de décrire l'état électronique initial de la cible par la fonction d'onde d'Heitler-London et l'état électronique $^2\Sigma_g$ de l'ion résiduel par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Une description plus détaillée des états électroniques initiaux et finaux sera développée dans les chapitres ultérieurs.

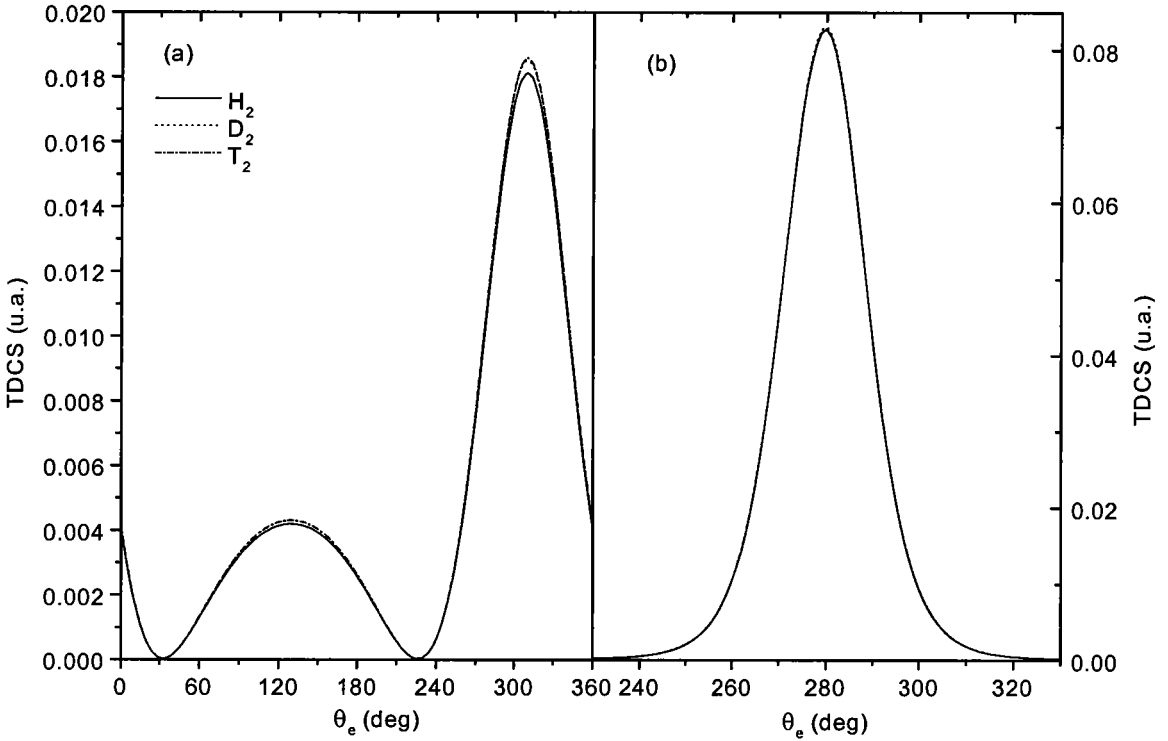


Fig.2.3: sections efficaces triplement différentielles en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour l'ionisation simple de molécules d'hydrogène, de deutérium et de tritium avec une énergie de résolution de 3 eV et des énergies d'incidence et d'éjection de 4168 eV et 100 eV, respectivement. (a) $\theta_s = 1^\circ$, (b) $\theta_s = 8.9^\circ$.

Dans ces conditions, nous obtenons à partir de (2.36) la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour chacun des trois isotopes, pour une énergie de résolution de 3 eV (cf. Figure 2.3), ce qui correspond à sommer sur tous les états finaux de vibration. Deux situations physiques différentes sont envisagées: la première, à

$\theta_s = 1^\circ$, correspond aux petits angles de diffusion (régime dipolaire), et la seconde, à $\theta_s = 8.9^\circ$, réalise la condition de Bethe de collision binaire avec un électron initialement lié et au repos (régime Compton) [48]. Les énergies des électrons incidents et éjectés sont de 4168 eV et 100 eV , respectivement. Les courbes obtenues pour H_2 , D_2 et T_2 dans ces deux situations sont quasiment superposées, conformément à ce que l'on pouvait prévoir en faisant l'approximation supplémentaire de Franck-Condon et en utilisant la relation (2.39).

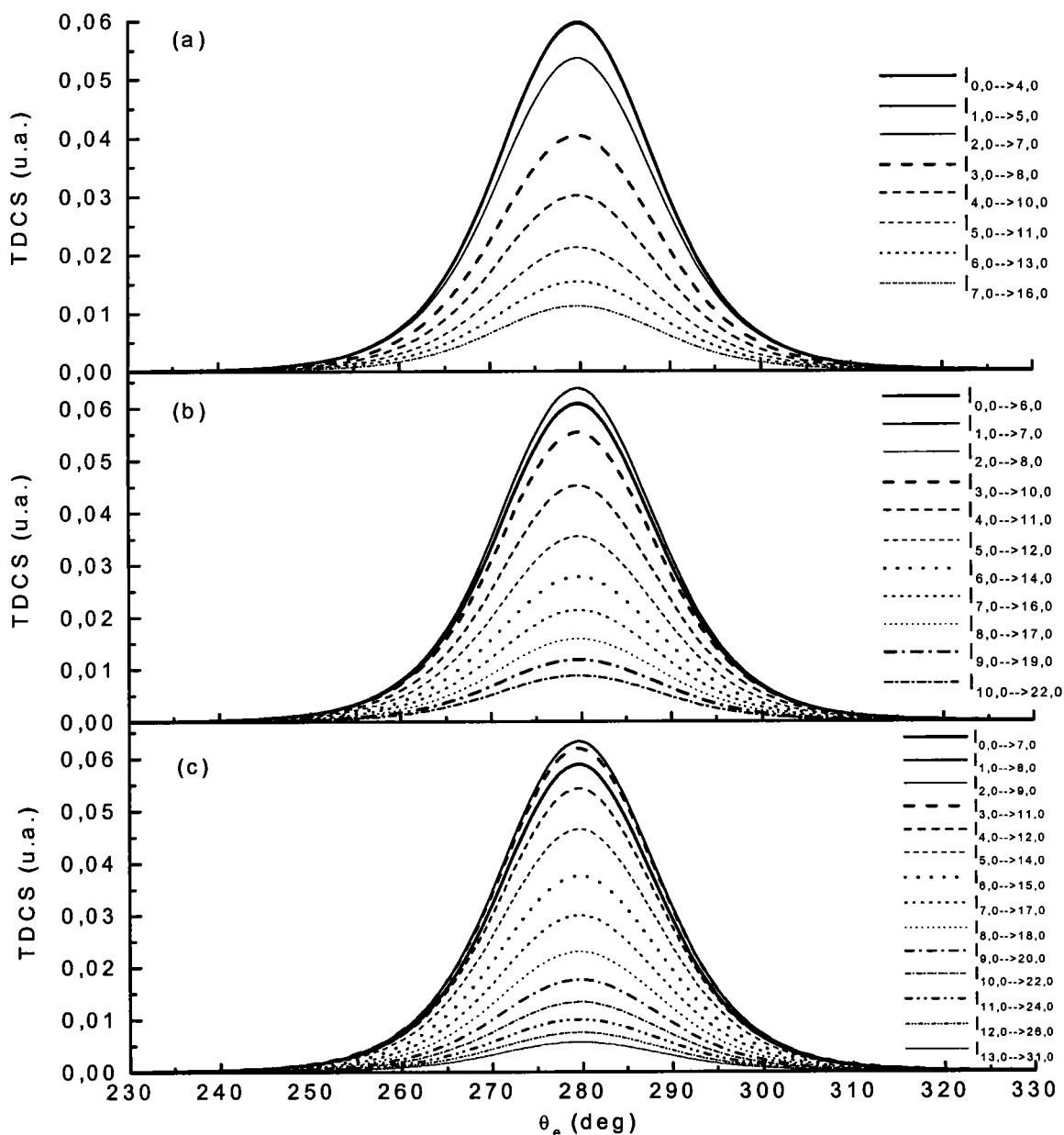


Fig.2.4: variation des TDCS en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour l'ionisation simple de molécules d'hydrogène (a), de deutérium (b) et de tritium (c) avec une énergie de résolution de 1 eV , des énergies d'incidence et d'éjection de 4168 eV et 100 eV , respectivement, et $\theta_s = 8.9^\circ$.

Pour des énergies de résolution inférieures à 3 eV , nous devons considérer pour chaque type de molécules cibles étudiées différentes bandes d'états vibrationnels finaux, comprises entre le plus bas niveau de vibration et la limite de dissociation. Dans ce cas, l'expression de la TDCS de l'équation (2.36) devient, pour une bande donnée,

$$\sigma_{(v'_0, v'_0 + \Delta v'_0), v}^{(3)} = \sum_{v'=v'_0}^{v'_0 + \Delta v'_0} \sigma_{v', v}^{(3)}, \quad (2.43)$$

où v'_0 est le plus bas état vibrationnel final de la bande envisagée et $\Delta v'_0$, le nombre de niveaux de vibration supplémentaires dans cette bande pour atteindre l'énergie de résolution. En ne considérant que les contributions du niveau vibrationnel fondamental initial ($v = 0$), nous convenons de désigner par $I_{v'_0, 0 \rightarrow v'_0 + \Delta v'_0, 0}$ les transitions de cet état vers les niveaux vibrationnels finaux.

Sur les *Figures 2.4(a)-2.4(c)*, les TDCS des trois isotopes sont représentées en fonction de θ_e pour une énergie de résolution de 1 eV , un angle de diffusion $\theta_s = 8.9^\circ$ et pour les mêmes conditions cinématiques que précédemment (dispositif de Chérid *et al.*[47]).

Nous constatons que les bandes comprenant les plus bas états finaux de vibration ont les TDCS dominantes dans les trois cas. En effet, c'est le cas des bandes (0,4) et (1,5) pour l'ionisation de H_2 , (1,7) pour D_2 et de (1,8) et (2,9) pour T_2 .

De plus, les valeurs de TDCS décroissent de façon quasi monotone au fur et à mesure que la bande d'énergie de résolution se rapproche du seuil de dissociation de l'ion moléculaire. Ainsi, pour cette résolution de 1 eV , les TDCS obtenues pour les bandes (7,16), (10,22) et (13,31) dans le cas de l'ionisation de H_2 , D_2 et T_2 , respectivement, ne représentent plus que 19, 14 et 9% de la valeur maximale de la TDCS relative à chacune de ces trois molécules. Aussi, l'importance du rapport entre la TDCS et la résolution expérimentale devient d'autant plus significative que l'énergie de résolution diminue et que la masse nucléaire de la cible diatomique augmente.

2.5.3 Structure vibrationnelle de H_2 , D_2 et T_2 : vérification expérimentale

Un des moyens d'investigation de la structure vibrationnelle des molécules est l'étude de leurs spectres de vibration. En effet, une mise en évidence directe de la quantification des niveaux de vibration pour les molécules diatomiques peut être faite au moyen d'expériences du

type de celle de Franck et Hertz [75,76]. Brièvement, le principe de ces expériences consiste à bombarder un faisceau de cibles moléculaires à l'aide d'électrons monocinétiques de faibles énergies (typiquement de 1 à 4 eV) puis, à déterminer la perte d'énergie subie par les électrons émergeant de la collision. Comme la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des molécules, la perte d'énergie mesurée par les détecteurs est égale à l'énergie d'excitation transférée aux molécules. En négligeant l'énergie de rotation (cf. (2.4)), nous pouvons alors identifier ces pertes d'énergie aux quanta de vibration donnés par (2.25): on s'attend alors à une série de pics également espacés dont l'espacement nous renseigne sur la fréquence de vibration de la cible diatomique.

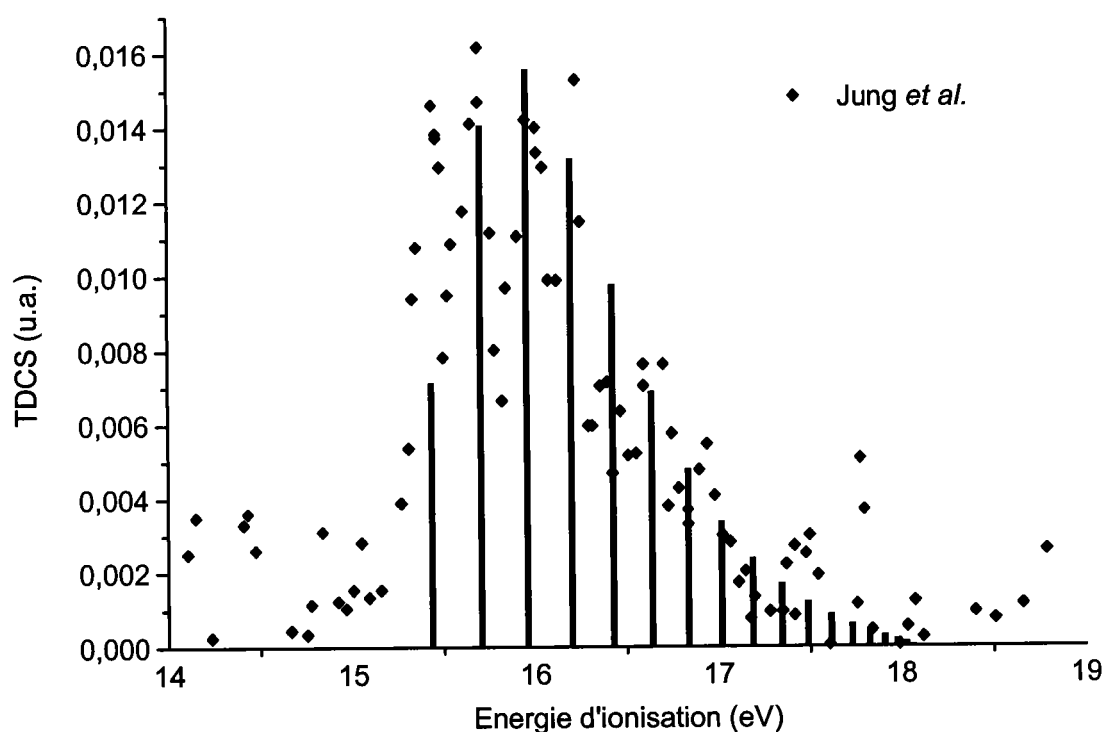


Fig.2.5: TDCS en fonction de l'énergie d'ionisation pour l'ionisation simple de l'hydrogène moléculaire avec des énergies d'incidence et d'éjection de 4168 eV et 100 eV, respectivement, et $\theta_s = 8.9^\circ$, $\theta_e = 280^\circ$. A titre de comparaison, la TDCS obtenue par Jung *et al.* [41] avec une énergie de résolution de 0.25 eV est représentée, normalisée par rapport à notre calcul de TDCS.

Pour des énergies d'incidence plus élevées, nous pouvons également mettre en évidence la structure vibratoire des ions résiduels produits par la collision. En effet, en procédant de la même manière que Jung *et al.* [41] pour l'ionisation simple de H_2 par impact électroni-

que, nous pouvons mesurer la section efficace différentielle triple en fonction de l'énergie de diffusion, tout en fixant les énergies d'incidence et d'éjection des électrons.

Ainsi, nous avons reproduit sur la *Figure 2.5* les résultats expérimentaux de TDCS obtenus par Jung *et al.*, à $\theta_s = 6^\circ$, pour une énergie d'incidence de 100 eV et pour une résolution de 0.25 eV , de l'ordre de grandeur des quanta de vibration de la molécule d'hydrogène. A titre de comparaison qualitative, nous avons normalisé ces résultats sur les valeurs de TDCS en fonction de l'énergie d'ionisation (cf. *Tableau 1*) obtenues par (2.36) dans les mêmes conditions cinématiques que pour la *Figure 2.4* et où $\theta_s = 8.9^\circ$ et $\theta_e = 280^\circ$.

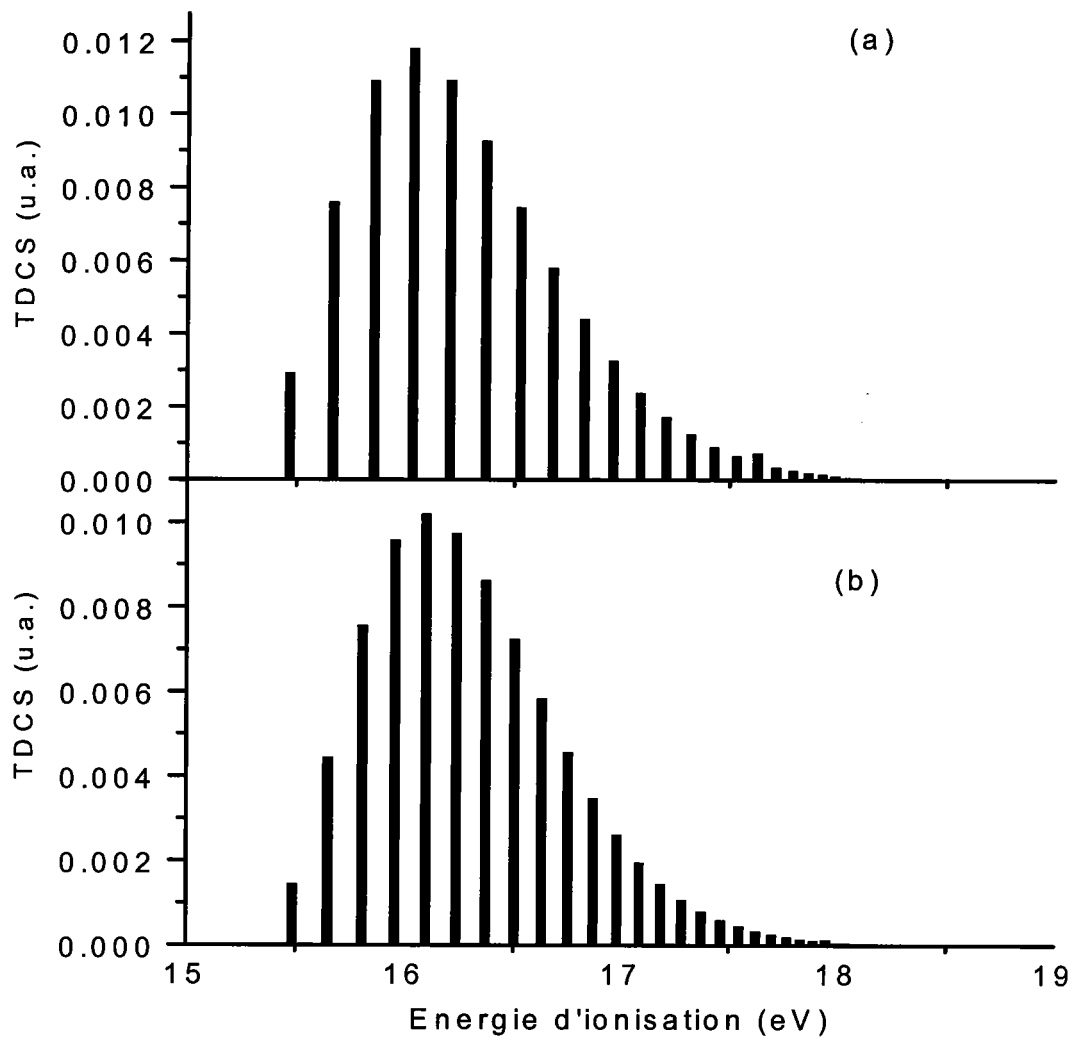


Fig.2.6: TDCS en fonction de l'énergie d'ionisation pour l'ionisation simple du deutérium et du tritium avec les mêmes conditions que *Fig. 2.5*.

Il est intéressant de remarquer sur la *Figure 2.5* que la TDCS subit une augmentation rapide à mesure que l'on fait croître l'énergie d'ionisation pour atteindre sa valeur maximale

vers 16 eV , ce qui correspond à la transition vers l'état final de vibration $\nu'=2$. Les valeurs prises par la TDCS décroissent ensuite de façon parabolique jusqu'à la limite de dissociation de l'ion résiduel. Cette même tendance apparaît sur les *Figures 2.6(a)* et *2.6(b)* relatives à l'ionisation simple de D_2 et T_2 , où les valeurs maximales de la TDCS viennent des transitions vers les états $\nu'=3$ et $\nu'=4$, respectivement.

2.6 Conclusion

Après avoir montré la séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires des cibles diatomiques de notre étude, nous avons mis en évidence les propriétés liées aux mouvements de rotation et de vibration des noyaux, ainsi que les approximations qui en découlent. Enfin, nous avons présenté à titre d'application les résultats obtenus pour la section efficace triplement différentielle relative à l'ionisation simple non dissociative de H_2 , D_2 et T_2 , en faisant apparaître les effets de la structure vibratoire.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons montré l'influence de la résolution énergétique expérimentale sur l'évaluation des sections efficaces. Or, dans la suite de notre étude, nous serons amenés à comparer quantitativement nos résultats théoriques de TDCS à des données expérimentales absolues obtenues pour une résolution de 3.5 eV [47]. En ce plaçant dans les conditions de ces expériences, la contribution de la structure nucléaire aux TDCS peut être évaluée à moins de 3%. Aussi, nous négligerons désormais ces effets et nous mettrons l'accent sur la description de la structure électronique de la cible lors des prochains chapitres.

Chapitre 3

Etude du continuum électronique pour un système à deux centres coulombiens

Afin de décrire la voie finale de réactions d'ionisation simple de cibles diatomiques par impact d'électrons, nous allons nous intéresser à présent au problème à trois corps soumis à des interactions coulombiennes mutuelles. Dans cette optique, nous présenterons une solution générale approchée de ce problème que nous appliquerons ensuite au cas particulier des états du continuum d'un électron dans le champ de deux noyaux. Il sera également question du comportement asymptotique et de la normation de ce type de solutions.

3.1 Introduction

Dans le cas des collisions asymétriques de notre étude, nous pouvons appliquer la première approximation de Born comme nous l'avons vu précédemment. Par suite, nous supposons implicitement que l'électron éjecté, qui interagit avec la cible selon un potentiel coulombien, écrante totalement cette dernière et que l'électron diffusé quittant la région de collision puisse être décrit par une onde plane. En d'autres termes, la fonction d'onde décrivant l'état final du système et définie dans l'équation (2.26) peut être écrite sous la forme du produit

$$\Psi_f = \Phi_s^{OP} \Psi, \quad (3.1)$$

pour les réactions d'ionisation dissociative de cibles diatomiques monoélectroniques schématisées par la relation (1.1). La fonction Φ_s^{OP} représente l'onde plane décrivant l'électron diffusé et la fonction d'onde Ψ de l'électron éjecté peut être obtenue en résolvant de façon appro-

chée l'équation de Schrödinger du problème à trois corps coulombiens, qui ne possède pas de solutions exactes connues.

3.2 Cas général de trois corps coulombiens quelconques en interaction

Pour résoudre ce problème, diverses solutions ont été proposées utilisant des combinaisons simples d'ondes planes, de fonctions décrivant des états liés ou encore de fonctions hypergéométriques confluentes, solutions exactes du problème à deux corps coulombiens.

A l'occasion de nombreuses comparaisons avec des résultats expérimentaux, le choix des fonctions d'onde approchées solutions du problème à trois corps est apparu déterminant selon leur aptitude, en particulier, à prendre en compte les interactions à longue portée du potentiel coulombien s'exerçant entre les particules. En effet, la portée infinie de ce potentiel impose que tout état du continuum coulombien de trois corps ne puisse être décrit correctement que comme un état corrélé. Ainsi, Redmond (travaux cités par Rosenberg [77]) a-t-il proposé une fonction d'onde constituée d'un produit de trois ondes planes modifiées par des facteurs de phases logarithmiques ou encore des fonctions hypergéométriques appropriées représentant la distorsion coulombienne due à l'interaction entre chaque paire de particules.

D'autres travaux sur ce sujet ont également été réalisés, notamment par Geltman et Hidalgo [78], Merkuriev [79], Garibotti et Miraglia [80], pour les collisions ion-atome, ou encore Brauner et al [81,82] en ce qui concerne les réactions (e,2e). Par ailleurs, Alt et Mukhamedzhanov [83], ainsi que Berakdar [84-86], ont contribué à étendre la description de Redmond à diverses situations asymptotiques du problème à trois corps coulombiens.

3.2.1 Présentation du problème

Considérons un ensemble de trois particules coulombiennes quelconques de masses m_i , de charges Z_i et repérées dans un référentiel lié au laboratoire par les vecteurs ρ_i avec $i = 1, 2, 3$, respectivement. Nous pouvons alors exprimer l'équation de Schrödinger de ce système comme

$$H\Psi = [T + V]\Psi = \left[-\sum_{i=1}^3 \frac{\nabla_{\rho_i}^2}{2m_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^3 \frac{Z_i Z_j}{|\rho_i - \rho_j|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (3.2)$$

Dans le but de séparer le mouvement du centre de masse du système, nous introduisons les coordonnées relatives $\mathbf{r}_{ij}$ définies par les relations (cf. Figure 3.1) :

$$\mathbf{r}_{12} = \rho_1 - \rho_2, \quad \mathbf{r}_{13} = \rho_3 - \rho_1, \quad \mathbf{r}_{23} = \rho_3 - \rho_2. \quad (3.3)$$

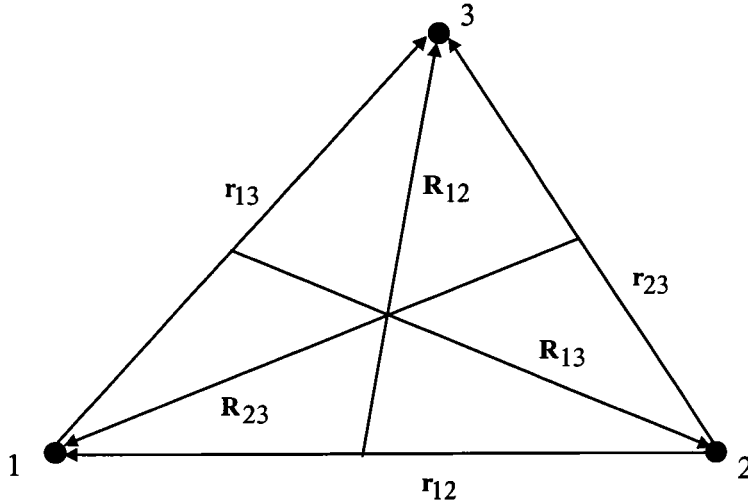


Fig.3.1: schéma représentant les coordonnées de Jacobi pour un système à trois particules.

En désignant par $\mathbf{R}_{j,k}$ le vecteur-position du barycentre de la paire de particules (j,k) par rapport au repère du laboratoire, i.e.,

$$\mathbf{R}_{j,k} = \frac{\sum_{l=j,k} m_l \rho_l}{\sum_{l=j,k} m_l}, \quad (3.4)$$

et moyennant l'utilisation de l'expression de $\mathbf{r}_{ij}$ donnée par (3.3), l'énergie cinétique T de l'équation (3.2) peut se mettre sous la forme

$$T = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}_{ij}}^2}{2\mu_{ij}} - \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{j,k}}^2}{2(m_i + m_j)} - \frac{\nabla_{\rho_k}^2}{2m_k}, \quad (i, j, k \in \{1,2,3\}, i \neq j \neq k) \quad (3.5)$$

où, $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ est la masse réduite de la paire (i, j) .

Pour réaliser la séparation totale du mouvement du centre de masse des trois particules, nous pratiquons alors les changements de variables suivants dans l'équation (3.5),

$$\mathbf{R}_{jk} = \rho_i - \mathbf{R}_{j,k} \quad \text{et} \quad \mathbf{R}_{i,jk} = \frac{m_i \rho_i + (m_j + m_k) \mathbf{R}_{j,k}}{m_i + m_j + m_k}, \quad (3.6)$$

où les vecteurs $\mathbf{R}_{jk}$ décrivent la position de la particule i , telle que $i \neq j \neq k$, par rapport au centre de masse de la paire de particules (j, k) .

L'énergie cinétique du système peut finalement s'écrire comme

$$T = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}_{ij}}^2}{2\mu_{ij}} - \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{ij}}^2}{2\nu_{ij}} - \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{i,jk}}^2}{2(m_i + m_j + m_k)}, \quad (i, j, k \in \{1,2,3\}, i \neq j \neq k) \quad (3.7)$$

avec $\nu_{ij} = (m_i + m_j)m_k / (m_i + m_j + m_k)$, la masse réduite des trois particules i, j, k .

Le dernier terme de l'équation (3.7) décrit le mouvement du centre de masse du système et, par conséquent, le Hamiltonien des mouvements relatifs s'écrit dans le système du centre de masse

$$H' = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}_{ij}}^2}{2\mu_{ij}} - \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{ij}}^2}{2\nu_{ij}} + \sum_{\substack{l,m=1 \\ l < m}}^3 \frac{Z_l Z_m}{r_{lm}}, \quad (3.8)$$

où $\{\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{R}_{ij}\}$ désigne le groupe de coordonnées de Jacobi relatif aux particules i et j telles que $i, j \in \{1,2,3\}, i \neq j$.

En convenant de noter $\{\mathbf{k}_{ij}, \mathbf{K}_{ij}\}$ le couple de moments conjugués associé à la paire de coordonnées $\{\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{R}_{ij}\}$, nous pouvons complètement décrire le mouvement relatif de trois particules libres, solution de (3.8) en l'absence du dernier terme, par une fonction d'onde Ψ_0 formée par le produit de deux ondes planes dans les coordonnées de Jacobi, i.e.,

$$\Psi_0 = \frac{e^{i(\mathbf{k}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{K}_{ij} \cdot \mathbf{R}_{ij})}}{(2\pi)^3}. \quad (3.9.a)$$

Cependant, du fait de la portée infinie du potentiel coulombien, la fonction asymptotique (3.9.a) ne peut être considérée comme une solution satisfaisante de l'équation de Schrödinger (3.2). Aussi, est-il nécessaire de corriger cette solution par une fonction d'onde Φ qui prend en compte tous les effets asymptotiques des interactions coulombiennes à deux corps. Nous pouvons alors exprimer la fonction d'onde solution de (3.2) sous la forme du produit [50,87]

$$\Psi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{R}_{ij}) = \Psi_0 \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{R}_{ij}), \quad (3.9.b)$$

qui présente l'avantage de permettre l'analyse immédiate du passage à la limite classique de la solution.

Etant donné que $E = k_{ij}^2 / 2\mu_{ij} + K_{ij}^2 / 2\nu_{ij}$, nous aboutissons par substitution de (3.9.b) dans l'équation (3.8) à l'équation

$$\left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_{ij}}^2}{2\mu_{ij}} - \frac{\nabla_{\mathbf{R}_{ij}}^2}{2\nu_{ij}} - i \left(\frac{\mathbf{k}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{ij}}}{\mu_{ij}} + \frac{\mathbf{K}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{R}_{ij}}}{\nu_{ij}} \right) + \sum_{\substack{l,m=1 \\ l < m}}^3 \frac{Z_l Z_m}{r_{lm}} \right] \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{R}_{ij}) = 0. \quad (3.10)$$

3.2.2 Equation de Schrödinger en coordonnées paraboliques

En partant de l'expression précédente (3.10), nous allons à présent exprimer l'équation de Schrödinger en fonction des coordonnées paraboliques introduites par H. Klar [88] et qui permettent d'aboutir à une forme symétrique de ladite équation lorsque les trois particules sont éloignées les unes des autres .

Ainsi, les coordonnées paraboliques peuvent s'écrire à partir des vecteurs $\mathbf{r}_{ij}$ donnés par les relations (3.3) et des leurs moments conjugués $\mathbf{k}_{ij}$ de la façon suivante

$$\begin{aligned}\xi_1 &= r_{23} + \mathbf{r}_{23} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{23}, & \xi_2 &= r_{13} + \mathbf{r}_{13} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{13}, & \xi_3 &= r_{12} + \mathbf{r}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{12} \\ \eta_1 &= r_{23} - \mathbf{r}_{23} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{23}, & \eta_2 &= r_{13} - \mathbf{r}_{13} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{13}, & \eta_3 &= r_{12} - \mathbf{r}_{12} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{12}\end{aligned}\quad (3.11)$$

où $\hat{\mathbf{k}}_{ij}$ sont les vecteurs unitaires correspondant à $\mathbf{k}_{ij}$.

Dans ce système de coordonnées, l'équation de Schrödinger (3.10) devient

$$H\Phi = [H_{sep} + H_{mix}]\Phi = 0, \quad (3.12)$$

où l'on a dissocié le Hamiltonien du système en deux parties notées H_{sep} et H_{mix} selon qu'elles contiennent des termes avec des dérivées par rapport à ξ_i ou η_i et des termes avec des dérivées mixtes, respectivement. Les deux opérateurs composant le Hamiltonien sont alors donnés par [88]

$$H_{sep} = \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j \neq k)}}^3 [A_i^+ + A_i^- + \frac{Z_j Z_k}{r_{jk}}], \quad (3.13.a)$$

$$H_{mix} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i < j)}}^3 \frac{(-1)^j}{m_k} \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{B}_j, \quad (3.13.b)$$

où l'on a introduit les opérateurs A_i^+ et A_i^- , correspondant aux ondes sortantes et entrantes et comportant les dérivées par rapport à ξ_i et η_i , respectivement, ainsi que les opérateurs $\mathbf{B}_i$ relatifs aux dérivées mixtes par rapport à ces variables, définis de la façon suivante,

$$A_i^+ = \frac{2}{\mu_{jk}(\xi_i + \eta_i)} \left[\xi_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + (1 + i.k_{jk}\xi_i) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right], \quad (3.14.a)$$

$$A_i^- = \frac{2}{\mu_{jk}(\xi_i + \eta_i)} \left[\eta_i \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + (1 - i.k_{jk}\eta_i) \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right], \quad (3.14.b)$$

$$\mathbf{B}_i = (\nabla_{\mathbf{r}_{jk}} \xi_i) \frac{\partial}{\partial \xi_i} + (\nabla_{\mathbf{r}_{jk}} \eta_i) \frac{\partial}{\partial \eta_i}. \quad (3.14.c)$$

Les trois termes composant l'opérateur H_{sep} défini par (3.13.a) sont équivalents au problème à deux corps coulombiens. Par conséquent, H_{sep} décrit la dynamique du problème à trois corps où chaque paire de particules interagit selon un potentiel coulombien et où l'autre particule est considérée libre. Quant à la corrélation entre ces trois paires indépendantes de particules, elle est assurée par l'opérateur H_{mix} .

L'équation de Schrödinger (3.12) est une équation aux dérivées partielles qui admet une infinité de racines. Aussi, en vue d'en simplifier sa résolution, nous supposons que cette équation soit séparable en un système d'équations différentielles couplées. Néanmoins, il existe également une infinité de décompositions possibles du Hamiltonien H intervenant dans l'équation (3.12). Chacune de ces décompositions donne lieu à un système différent d'équations couplées et permet d'aboutir, après approximations, à des solutions valables dans diverses situations asymptotiques.

Parmi l'infinité de racines de (3.12), seules nous intéressent les solutions qui possèdent un sens physique correspondant au problème d'un électron dans le champ de deux noyaux. Aussi, plutôt que de choisir une décomposition arbitraire de l'opérateur H puis de chercher les solutions de (3.12), nous allons proposer une forme définie pour les fonctions d'ondes Φ et nous en déduirons la décomposition appropriée pour le Hamiltonien.

3.3 Cas de l'interaction d'un électron et de deux noyaux

3.3.1 Solution analytique générale approchée

Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer le cas particulier d'un électron, repéré par le label 3, évoluant dans le champ de deux noyaux 1 et 2. En considérant que la masse de l'électron 3 est faible par rapport aux masses des noyaux 1 et 2, i.e., $m_1, m_2 \gg m_3$, nous pouvons alors négliger les termes contenant m_1 et m_2 au dénominateur dans l'expression (3.13.b) et H_{mix} se réduit, par suite, à l'expression suivante

$$H_{mix} = \frac{1}{m_3} \left[a^{--} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} + a^{--} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \eta_2} + a^{++} \frac{\partial^2}{\partial \eta_1 \partial \xi_2} + a^{+-} \frac{\partial^2}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \right], \quad (3.15)$$

avec
$$a^{\pm\pm} = a^{\pm\pm}(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2, \xi_3, \eta_3) = (\mathbf{r}_{23} \pm \hat{\mathbf{k}}_{23})(\mathbf{r}_{13} \pm \hat{\mathbf{k}}_{13}). \quad (3.16)$$

De plus, en considérant la situation où les distances entre les particules sont finies, comme c'est le cas lors de collisions du type de la réaction (1.1), nous pouvons exprimer la fonction d'onde Φ solution de l'équation de Schrödinger (3.12) sous la forme du produit

$$\Phi = N \varphi(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) \chi(\xi_3, \eta_3), \quad (3.17)$$

qui traduit le couplage du mouvement de la particule légère, l'électron 3, relativement à la paire de noyaux 1 et 2. En outre, comme il a été démontré par Klar [88], les différentes solutions dépendent des conditions asymptotiques imposées aux fonctions d'onde et dans le cas de conditions asymptotiques sortantes, la fonction d'onde (3.17) est uniquement fonction des variables ξ_i , avec $i=1,2,3$.

Par substitution de l'expression (3.17) dans l'équation (3.12), nous aboutissons finalement à

$$\frac{1}{\chi} [A_3^+ + A_3^- + \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}}] \chi + \frac{1}{\varphi} \left[\sum_{j=1}^2 \left(A_j^+ + A_j^- + \frac{Z_j Z_3}{r_{j3}} \right) + H_{mix} \right] \varphi = 0, \quad (3.18)$$

qui peut être séparé en un système de deux équations:

$$[A_3^+ + A_3^- + \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}}] \chi = 0, \quad (3.19.a)$$

$$\left[\sum_{j=1}^2 \left(A_j^+ + A_j^- + \frac{Z_j Z_3}{r_{j3}} \right) + H_{mix} \right] \varphi = 0. \quad (3.19.b)$$

L'équation (3.19.a) est relative au mouvement des deux centres nucléaires 1 et 2, où nous supposons que l'on peut négliger l'influence de la particule légère sur la dynamique des deux particules lourdes. Par conséquent, une racine de cette équation est simplement la fonction d'onde hypergéométrique confluyente ${}_1F_1$, solution exacte du problème à deux corps coulombiens, i.e.,

$$\chi(\xi_3) = N_{12} {}_1F_1(i\alpha_{12}, 1, -ik_{12}\xi_3), \quad (3.20)$$

avec la constante de normation et le facteur de Sommerfeld donnés, respectivement, par

$$N_{12} = e^{-(\pi\alpha_{12}/2)} \Gamma(1 - i\alpha_{12}) \quad \text{et} \quad \alpha_{12} = Z_1 Z_2 / k_{12}, \quad (3.21)$$

où Γ est la fonction gamma d'Euler.

Quant à l'équation (3.19.b), elle décrit le mouvement de l'électron 3 dans le champ des deux noyaux 1 et 2 où une dépendance paramétrique en fonction des coordonnées ξ_3 et η_3 de la solution φ est assurée par l'opérateur H_{mix} . Notons également que le couplage entre les paires électron-noyau (3,1) et (3,2) est assuré par les dérivées mixtes intervenant dans ce

même opérateur. En se plaçant dans le cas de conditions asymptotiques sortantes comme précédemment, nous pouvons réduire l'équation (3.19.b) à

$$\left[\sum_{j=1}^2 \left(A_j^+ + \frac{Z_j Z_3}{r_{j3}} \right) + H_{mix} \right] \varphi(\xi_1, \xi_2) = 0, \quad (3.22)$$

dont les solutions exactes φ sont inconnues. Néanmoins, nous pouvons scinder l'équation (3.22) en un système de deux équations différentielles couplées de second ordre en vue de simplifier le problème. Cette séparation peut être effectuée en décomposant le terme a^{-+} , défini par (3.16) et intervenant dans l'expression de H_{mix} , de la manière suivante

$$a^{-+} = a_1^{-+} + a_2^{-+}, \quad (3.23)$$

avec

$$a_i^{-+} = \frac{1}{m_3} \left[\frac{\xi_i}{\xi_j + \eta_j} + \frac{\xi_j}{\xi_i + \eta_i} \right], \quad i, j \in \{1, 2\}, i \neq j. \quad (3.24)$$

Moyennant l'utilisation de cette décomposition, l'équation (3.22) engendre alors le système d'équations couplées

$$\left[\sum_{j=1}^2 \left(A_j^+ + \frac{Z_j Z_3}{r_{j3}} \right) + a_1^{-+} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right] \varphi = 0 \quad (3.25.a)$$

$$a_2^{-+} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} = 0. \quad (3.25.b)$$

En nous servant des expressions (3.24) et (3.14.a), l'équation (3.25.a) peut de nouveau être séparée en deux équation couplées

$$\left[\xi_1 \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\mu_{23}}{m_3} \xi_2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} + (1 + ik_{23} \xi_1) \frac{\partial}{\partial \xi_1} + \mu_{23} Z_2 Z_3 \right] \varphi = 0 \quad (3.26.a)$$

$$\left[\xi_2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\mu_{13}}{m_3} \xi_1 \frac{\partial^2}{\partial \xi_2 \partial \xi_1} + (1 + ik_{13} \xi_2) \frac{\partial}{\partial \xi_2} + \mu_{13} Z_1 Z_3 \right] \varphi = 0. \quad (3.26.b)$$

Une solution exacte de ce système est la fonction hypergéométrique généralisée à deux variables Φ_2 , telle que

$$\varphi = \Phi_2(i\alpha_{23}, i\alpha_{13}, 1, -ik_{23}\xi_1, -ik_{13}\xi_2), \quad (3.27)$$

et définie de façon générale sous forme de série

$$\Phi_2(a, b, c, x, y) = \sum_{m,n} \frac{(a)_m (b)_n}{(c)_{m+n}} \frac{x^m}{m!} \frac{y^n}{n!}, \quad (3.28)$$

où apparaissent les symboles de Pockhammer $(d)_k = \frac{(d+k-1)!}{(d-1)!}$.

Nous pouvons alors réécrire l'équation (3.28) en utilisant les fonctions hypergéométriques confluentes sous la forme suivante,

$$\Phi_2(a, b, c, x, y) = \sum_m \frac{(a)_m (b)_m}{m! (c+m-1)_m (c)_{2m}} x^m y^m {}_1F_1(a+m, c+2m, x) {}_1F_1(b+m, c+2m, y). \quad (3.29)$$

Finalement, en négligeant les effets décrits par l'équation (3.25.b) et en utilisant les expressions (3.20), (3.27) et (3.29) dans l'équation (3.17), nous obtenons une fonction d'onde analytique approchée de l'équation de Schrödinger (3.12) dans le cas des conditions asymptotiques sortantes [87], i.e.,

$$\begin{aligned} \Phi = N {}_1F_1(i\alpha_{12}, 1, -ik_{12}\xi_3) \sum_m (-1)^m \frac{(i\alpha_{13})_m (i\alpha_{23})_m}{m! (m)_m (1)_{2m}} [k_{23}\xi_1]^m [k_{13}\xi_2]^m {}_1F_1(i\alpha_{23}+m, 1+2m, -ik_{23}\xi_1) \\ \times {}_1F_1(i\alpha_{13}+m, 1+2m, -ik_{13}\xi_2) \end{aligned} \quad (3.30)$$

où N est la constante de normation qui fixe le flux sortant à l'unité et dont l'expression est donnée par

$$N = e^{(\pi(\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{23})/2)} \Gamma(1-i\alpha_{12}) \Gamma(1-i\alpha_{13}-i\alpha_{23}). \quad (3.31)$$

En résumé, la fonction d'onde donnée par (3.30) apparaît donc comme la meilleure représentation analytique possible du problème de trois corps soumis à des interactions coulombiennes mutuelles et dont deux d'entre eux ont des masses beaucoup plus élevées que le troisième. Cette solution se présente sous la forme du produit d'une fonction d'onde hypergéométrique confluyente (3.20), solution exacte décrivant la dynamique des deux noyaux 1 et 2, et d'un développement en série (3.29) décrivant le mouvement de l'électron 3 dans le champ de ces deux noyaux. Il nous reste, à présent, à préciser un point critique de toute solution du problème à trois corps: le comportement asymptotique.

3.3.2 Comportement asymptotique

Des études précédentes sur le comportement des fonctions d'onde solutions du problème à trois corps coulombiens [83,85,87,89,90] ont permis de ne retenir que deux situations asymptotiques particulières à considérer. La première région asymptotique, que nous convenons de noter Ω_0 , correspond à la situation asymptotique où toutes les distances entre particules tendent de manière arbitraire vers l'infini. La seconde, que nous désignerons par Ω_j , est relative au cas où une des particules indiquée j s'éloigne infiniment du centre de masse de

la paire (i, k) de particules restantes et séparées par une distance finie. En d'autres termes, ces deux régions peuvent être définies en utilisant les coordonnées de Jacobi (cf. Fig. 3.1) comme

$$\Omega_0 = \begin{cases} r_{ij} \rightarrow \infty \\ r_{ij}/R_{ij} \neq 0 \end{cases} \quad (i, j \in \{1, 2, 3\}, i \neq j)$$

$$\Omega_j = \begin{cases} R_{ik} \rightarrow \infty \\ r_{ik}/R_{ik} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (i, j, k \in \{1, 2, 3\}, i \neq j \neq k). \quad (3.32)$$

Concernant la région Ω_0 , la forme asymptotique de l'expression (3.30) a le même comportement, à un facteur de normation près, que la solution asymptotique correspondant au premier terme du développement en série de la fonction d'onde (3.30) établie par Alt et Mukhamezdanov [83], i.e.,

$$\Phi \xrightarrow{\Omega_0} N \frac{e^{(\alpha_{13} + \alpha_{12} + \alpha_{23})\pi/2}}{\Gamma(1 - i\alpha_{12})\Gamma(1 - i\alpha_{13} - i\alpha_{23})} e^{-i\alpha_{23} \ln k_{23}\xi_1 - i\alpha_{13} \ln k_{13}\xi_2 - i\alpha_{12} \ln k_{12}\xi_3}. \quad (3.33)$$

Quant à la limite asymptotique de la fonction Φ pour la région Ω_j , nous avons recours à la méthode générale élaborée par Colavecchia et al [91] pour obtenir les modifications nécessaires à un comportement asymptotique correct. En l'appliquant indifféremment à une des trois régions Ω_j possibles, nous aboutissons une solution asymptotique générale, également valable pour la région Ω_0 , qui s'écrit

$$\Phi \xrightarrow{\Omega_{j,0}} N' {}_1F_1(i\alpha'_{12}, 1, -ik'_{12}\xi_3) \Phi_2(i\alpha'_{23}, i\alpha'_{13}, 1 + \gamma, -ik'_{23}\xi_1, -ik'_{13}\xi_2), \quad (3.34)$$

avec les moments primés définis comme

$$\mathbf{k}'_{13} = \mathbf{k}_{13} - \frac{\alpha_{23}}{r_{23}} \frac{\mathbf{r}_{23} + \hat{\mathbf{k}}_{23}}{1 + \mathbf{r}_{23} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{23}}, \quad \mathbf{k}'_{23} = \mathbf{k}_{23} - \frac{\alpha_{13}}{r_{13}} \frac{\mathbf{r}_{13} - \hat{\mathbf{k}}_{13}}{1 - \mathbf{r}_{13} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{13}}$$

$$\mathbf{k}'_{12} = \mathbf{k}_{12} - \frac{\alpha_{23}\mu_{12}}{m_2 r_{23}} \frac{\mathbf{r}_{23} + \hat{\mathbf{k}}_{23}}{1 + \mathbf{r}_{23} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{23}} + \frac{\alpha_{13}\mu_{12}}{m_1 r_{13}} \frac{\mathbf{r}_{13} - \hat{\mathbf{k}}_{13}}{1 - \mathbf{r}_{13} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{13}}, \quad (3.35)$$

et où, pour $i, j, k \in \{1, 2, 3\}, i \neq j \neq k$,

$$\alpha'_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{k'_{ij}} \quad \text{et} \quad \gamma = \lim_{\Omega_j} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{jk}^2} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{jk} r_{ik}} + \frac{\hat{\mathbf{k}}_{jk}}{r_{ik}} + \frac{\hat{\mathbf{k}}_{ik}}{r_{jk}} \right).$$

3.4 Application aux réactions (e,2e) pour des cibles diatomiques

Comme nous venons de le voir, la forme analytique approchée la plus apte à représenter le problème de trois corps coulombiens en interactions mutuelles est donnée par la

fonction d'onde (3.30), pour la situation où deux de ces corps ont des masses plus élevées que le troisième.

Cependant, l'utilisation de cette fonction analytique pour traiter les problèmes à trois corps intervenant dans la voie finale de réactions d'ionisation simple du type (1.1), pour des cibles diatomiques monoélectroniques, s'avère particulièrement ardue. En effet, aux difficultés habituellement rencontrées pour le cas des réactions (e,2e) sur des cibles atomiques, s'ajoutent des complications dues essentiellement à la nécessité d'employer une géométrie elliptique prenant en compte les deux centres nucléaires des cibles diatomiques pour décrire le problème de collision. Il en résulte une complexité accrue du calcul des éléments de matrice de transition T_{fi} et, notamment, l'apparition de termes supplémentaires ne pouvant être évalués qu'au prix d'un effort numérique atteignant les limites des calculateurs actuels.

En vue de simplifier le calcul de ces termes de matrice de transition, relatifs à l'ionisation simple de cibles diatomiques monoélectroniques par impact d'électrons, nous allons procéder à diverses approximations successives sur la fonction d'onde (3.30) puis, nous discuterons de la normation de la fonction d'onde obtenue.

3.4.1 Approximation relative à l'ordre du développement en série

Dans le cas où nous ne considérons que le premier ordre du développement en série de la solution (3.30), c'est-à-dire, en ne tenant compte que du terme obtenu pour $m = 0$, la fonction d'onde solution du problème à trois corps coulombiens se réduit simplement à un produit de trois fonctions coulombiennes, chacune décrivant l'interaction d'une paire de particules dans le cas de conditions asymptotiques sortantes.

Sous ses conditions, nous aboutissons alors, à la constante de normation près, à la fonction d'onde simplifiée similaire à celle proposée à l'origine par Garibotti et Miraglia [80] pour l'étude des processus d'ionisation ion-atome puis, largement étudiée par Brauner, Briggs et Klar [81], i.e.,

$$\Phi \xrightarrow{m=0} \Phi = N {}_1F_1(i\alpha_{12}, 1, -ik_{12}\xi_3) {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -ik_{23}\xi_1) {}_1F_1(i\alpha_{13}, 1, -ik_{13}\xi_2). \quad (3.36)$$

Comme l'a montré Klar [88], cette solution peut être obtenue en nous basant sur la méthode de Pluvillage [92,93] et en pratiquant la séparation arbitraire de l'équation (3.12) de manière à arriver au système d'équations différentielles couplées suivant:

$$H_{sep} \Phi = 0 \quad (3.37.a)$$

$$H_{mix} \Phi = 0. \quad (3.37.b)$$

En négligeant les effets représentés par l'opérateur H_{mix} , l'équation (3.37.a) admet alors une solution générale, pour des conditions asymptotiques sortantes, sous forme du produit

$$\Phi = \prod_{k=1}^3 N_k {}_1F_1(i\alpha_{ij}, 1, -ik_{ij}\xi_k), \quad (i, j \in \{1, 2, 3\}, i \neq j \neq k) \quad (3.38)$$

où N_k sont les constantes qui norment le flux sortant à l'unité et telles que

$$N_k = e^{-\pi\alpha_{ij}/2} \Gamma(1 - i\alpha_{ij}). \quad (3.39)$$

La fonction d'onde (3.38) représente donc la représentation la plus adaptée pour décrire le problème à trois corps lorsque les interactions entre les paires (1,3) et (2,3) de particules sont négligées, c'est-à-dire, si nous ne prenons pas en compte les interactions entre chacune des paires électron-noyau possibles.

Outre le fait de négliger ces interactions, la limitation de la série de la fonction (3.30) au premier ordre a pour conséquence de modifier le domaine de validité asymptotique de la fonction résultant de cette approximation. En effet, comme l'a montré Berakdar [85], cette fonction d'onde ainsi simplifiée n'est solution asymptotique exacte de l'équation de Schrödinger à trois corps (3.10) que pour la région asymptotique de Redmond, i.e., dans la situation où toutes les distances entre particules tendent simultanément vers l'infini. Par conséquent, contrairement à la fonction d'onde (3.30), l'expression (3.38) ne peut être considérée comme une solution valable pour les régions de condensation où les particules sont séparées par des distances finies.

3.4.2 Approximation sur les mouvements nucléaires de la cible diatomique

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la contribution des mouvements nucléaires aux sections efficaces d'ionisation (e,2e) est négligeable par rapport à celle des mouvements des électrons liés de la cible dans les conditions cinématiques de notre étude (i.e., pour des énergies d'incidence et d'éjection $E_i \approx 4 \text{ keV}$ et $E_e = 20 - 100 \text{ eV}$, respectivement).

Pour cette raison, nous pouvons négliger à une très bonne approximation près le mouvement relatif des deux centres nucléaires 1 et 2 décrit par l'équation (3.19.a) et, par conséquent, la fonction d'onde Φ solution de l'équation de Schrödinger (3.12) peut être réécrite sous la forme

$$\Phi \cong M \varphi(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2), \quad (3.40)$$

où l'on a supprimé de (3.17) le terme $\chi(\xi_3, \eta_3)$ solution de l'équation (3.19.a) et où l'on a introduit la constante de normation M qui norme le flux sortant à l'unité.

De plus, en négligeant les interactions entre les paires noyau-électron (1,3) et (2,3) comme précédemment et en nous servant de l'équation (3.38), nous obtenons à partir de l'expression (3.40) la fonction d'onde

$$\Phi = N_1 N_2 {}_1F_1(i\alpha_{23}, 1, -ik_{23}\xi_1) {}_1F_1(i\alpha_{13}, 1, -ik_{13}\xi_2), \quad (3.41)$$

avec les constantes N_k définies par (3.39).

En outre, le fait que les noyaux indicés 1 et 2 soient dans des états quasi-statiques durant la collision implique que leurs moments respectifs soient nuls, i.e., $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{0}$. Il s'ensuit que les moments intervenant dans l'expression (3.41) deviennent

$$\mathbf{k}_{13} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_3 \quad \text{et} \quad \mathbf{k}_{23} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3. \quad (3.42)$$

Or, les vecteurs d'onde $\mathbf{k}_i$ ($i=1,2,3$) sont définis par rapport au repère du laboratoire, dont l'origine correspond au barycentre des noyaux de la molécule cible diatomique, comme nous l'avons vu au premier chapitre. Par conséquent, le moment $\mathbf{k}_3$ de l'électron évoluant dans le champ des deux noyaux 1 et 2 s'identifie au moment conjugué $\mathbf{K}_{12}$ de la coordonnée de Jacobi $\mathbf{R}_{12}$ (cf. *Figure 3.1*)

De ce fait, les constantes de normation N_k de (3.41) peuvent se réécrire sous la forme

$$N_k \xrightarrow{\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{0}} M_k = e^{-\pi\alpha_k/2} \Gamma(1 - i\alpha_k), \quad (k=1,2) \quad (3.43)$$

où les facteurs $\alpha_k = -Z_k/K_{12}$ sont obtenus à partir des facteurs de Sommerfeld $\alpha_{k3} = Z_3 Z_k / k_{k3}$ avec $Z_3 = -1$, la charge correspondant à l'électron, et compte tenu de (3.42).

Finalement, nous pouvons écrire la fonction d'onde du continuum à deux centres (3.41) sous la forme simplifiée

$$\Phi = M_1 M_2 {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -iK_{12}\xi_1) {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -iK_{12}\xi_2). \quad (3.44)$$

3.4.3 Forme finale de la fonction d'onde du continuum à deux centres

Dans la suite de notre étude des réactions d'ionisation de type (1.1), nous utiliserons les paires de coordonnées de Jacobi $\{\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{R}_{ij}\}$ (définies *Figure 3.1*), ainsi que leurs moments

associés $\{\mathbf{k}_{ij}, \mathbf{K}_{ij}\}$, plus commodes pour décrire les collisions que le système de coordonnées paraboliques employé jusqu'à présent.

D'où, en nous servant des relations de définition (3.11) des coordonnées paraboliques ξ_i (avec $i = 1, 2, 3$), ainsi que des relations (3.42), nous obtenons la fonction d'onde simplifiée Φ décrivant le continuum électronique à deux centres par substitution dans l'équation (3.41)

$$\Phi = M_1 M_2 {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i[K_{12}r_{23} + \mathbf{r}_{23} \cdot \mathbf{K}_{12}]) {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -i[K_{12}r_{13} + \mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{K}_{12}]) . \quad (3.45)$$

En définitive, par analogie avec la solution proposée par Redmond [77] pour décrire le problème à trois corps, à savoir une fonction d'onde constituée d'un produit de trois ondes planes modifiées par des fonctions hypergéométriques appropriées représentant les effets de distorsion dus aux interactions mutuelles entre particules, nous pouvons alors choisir d'exprimer la fonction d'onde Ψ solution approchée de l'équation de Schrödinger (3.2) sous la forme du produit

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{e^{i\mathbf{K}_{12}\mathbf{R}_{12}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi = \frac{e^{i\mathbf{K}_{12}\mathbf{R}_{12}}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\pi\alpha_1/2} \Gamma(1-i\alpha_1) e^{-\pi\alpha_2/2} \Gamma(1-i\alpha_2) {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i[K_{12}r_{23} + \mathbf{r}_{23} \cdot \mathbf{K}_{12}]) \\ \times {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -i[K_{12}r_{13} + \mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{K}_{12}]) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Il ressort que nous avons obtenu cette fonction d'onde à partir du problème général de trois corps coulombiens pour des conditions asymptotiques sortantes, simplifiée ensuite grâce à deux approximations successives consistant, d'une part, à ne prendre en compte que le premier ordre du développement en série de l'équation (3.30) et, d'autre part, à négliger les mouvements nucléaires de la cible diatomique.

En partant alors de la forme asymptotique de la fonction hypergéométrique confluente ${}_1F_1$, c'est-à-dire,

$${}_1F_1(i\alpha, 1, -i[Kr + \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}]) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{\pi\alpha/2}}{\Gamma(1-i\alpha)} e^{-i\alpha \ln[Kr + \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}]} , \quad (3.47.a)$$

nous aboutissons alors, par substitution dans (3.46), à l'expression de la forme asymptotique de la fonction d'onde Ψ proposée originalement par Redmond (publiée par Rosenberg [77]) lorsque toutes les distances entre particules tendent vers l'infini et qui s'écrit sous la forme suivante

$$\Psi \xrightarrow{R_{12}, r_{13}, r_{23} \rightarrow \infty} \frac{e^{i\mathbf{K}_{12}\mathbf{R}_{12}}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i(\alpha_2 \ln[K_{12}r_{23} + \mathbf{r}_{23} \cdot \mathbf{K}_{12}] + \alpha_1 \ln[K_{12}r_{13} + \mathbf{r}_{13} \cdot \mathbf{K}_{12}])} . \quad (3.47.b)$$

Dans le cas des cibles diatomiques homonucléaires que nous serons amenés à étudier au cours des prochains chapitres, une simplification supplémentaire sera apportée en posant $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_e$ dans l'équation (3.46).

3.4.4 Normation de la fonction d'onde Ψ

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'objectif de notre étude est de proposer des modèles théoriques capables de décrire, autant qualitativement que quantitativement, les réactions d'ionisations du type (1.1) sur des cibles diatomiques et permettant, par conséquent, une comparaison directe avec les résultats expérimentaux absolus disponibles [47]. Pour cette raison, il s'avère particulièrement important d'utiliser des fonctions d'onde convenablement normées pour décrire le système.

Cependant, à l'instar de toute solution de l'équation de Schrödinger (3.2) décrivant les états pseudo-libres d'une particule, la fonction d'onde Ψ du continuum à deux centres donnée par (3.46) n'est pas de carré sommable. En d'autres termes, cette fonction ne saurait être normée au sens habituel où on l'entend pour les solutions appartenant à l'espace de Hilbert.

Une alternative communément employée pour pallier ce problème consiste à exiger de la fonction d'onde qu'elle vérifie la condition

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \mathbf{K}'_{12} | \mathbf{K}_{12} \rangle = \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}; \mathbf{K}'_{12}) \Psi(\mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}; \mathbf{K}_{12}) = \delta(\mathbf{K}_{12} - \mathbf{K}'_{12}). \quad (3.48)$$

En vue de simplifier la notation dans la suite des calculs, nous convenons à présent de poser

$$\mathbf{r}_{13} \equiv \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{r}_{23} \equiv \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{r}_{12} \equiv \rho, \quad \mathbf{R}_{12} \equiv \mathbf{r}, \quad \mathbf{K}_{12} \equiv \mathbf{k} \quad \text{et} \quad \mathbf{K}'_{12} \equiv \mathbf{k}'. \quad (3.49)$$

Compte tenu de ces modifications et en utilisant le fait que $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + (\rho/2)$, nous pouvons alors réécrire la fonction d'onde (3.46) comme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{k}) = M_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \frac{\rho}{2}} \chi(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}) {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i[kr_2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2]) , \quad (3.50)$$

avec les facteurs de Gamow M_j définis par (3.43) et où l'on a introduit l'onde coulombienne

$$\chi(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}) = M_1 \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -i[kr_1 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1]) . \quad (3.51)$$

En supposant comme précédemment que le vecteur internucléaire ρ est pratiquement constant, l'élément de volume $d\mathbf{r}$ peut alors être identifié à $d\mathbf{r}_1$ dans l'expression (3.48) et, par substitution de (3.50) dans cette dernière, il vient

$$\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = |M_2|^2 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \frac{\rho}{2}} \int d\mathbf{r}_1 \chi^*(\alpha'_1, \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}') \chi(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}) {}_1F_1(-i\alpha'_2, 1, i[k' r_2 + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_2]) \times {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i[kr_2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2]) \quad (3.52)$$

En posant $X(\mathbf{r}_2) = {}_1F_1(-i\alpha'_2, 1, i[k' r_2 + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_2]) {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i[kr_2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2])$ puis, en utilisant dans (3.52) la transformée de Fourier

$$X(\mathbf{r}_2) = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{q} d\mathbf{r}_3 X(\mathbf{r}_3) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)}, \quad (3.53)$$

nous obtenons alors l'expression de la norme sous la forme suivante

$$\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \frac{|M_2|^2}{(2\pi)^3} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \frac{\rho}{2}} \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q} \cdot \rho} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \chi^*(\alpha'_1, \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}') \chi(\alpha_1, \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)} \times {}_1F_1(-i\alpha'_2, 1, i[k' r_3 + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_3]) {}_1F_1(i\alpha_2, 1, -i[kr_3 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_3]) \quad (3.54)$$

où nous nous sommes servis de la relation $\mathbf{r}_2 = \rho + \mathbf{r}_1$.

Nous introduisons ensuite les intégrales

$$\Xi(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \chi^*(\alpha', \mathbf{r} | \mathbf{k}') \chi(\alpha, \mathbf{r} | \mathbf{k}) \quad (3.55)$$

et

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1(-i\alpha', 1, i[k' r + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}]) {}_1F_1(i\alpha, 1, -i[kr + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]) \\ &= -\lim_{a \rightarrow 0^+} \frac{\partial}{\partial a} \Im(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') \\ &= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}) W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') \end{aligned} \quad (3.56)$$

où nous avons recours aux intégrales $\Im$ de Nordsieck [94] pour évaluer analytiquement l'intégrale I (cf. *Annexe B*).

A partir de l'expression (3.54) de la norme, nous obtenons finalement à l'aide de (3.55) et (3.56)

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle &= |M_2|^2 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \frac{\rho}{2}} \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q} \cdot \rho} \delta(\mathbf{q}) W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_2, \alpha_2') \Xi(-\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_1, \alpha_1') \\ &= |M_2|^2 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \frac{\rho}{2}} W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_2, \alpha_2') \Xi(0, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_1, \alpha_1') \end{aligned} \quad (3.57)$$

Or, en remarquant que lorsque $\mathbf{q} = 0$ l'égalité (3.55) peut être ramenée à la condition de normation des fonctions coulombiennes, i.e.,

$$\int d\mathbf{r} \chi^*(\alpha', \mathbf{r} | \mathbf{k}') \chi(\alpha, \mathbf{r} | \mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (3.58)$$

nous pouvons, par conséquent, identifier l'intégrale $\Xi(0, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha')$ à la fonction delta de Dirac et l'équation (3.57) s'écrit comme

$$\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = |M_2|^2 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_2, \alpha_2') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (3.59)$$

De plus, en partant de l'équation (3.56), la comparaison avec l'égalité (3.58) lorsque $\mathbf{q} \rightarrow 0$ nous permet d'établir la relation suivante

$$\begin{aligned} (2\pi)^{-3} |M_1|^2 \int d\mathbf{r}_1 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_1} F_1(-i\alpha_1', 1, i[k' r_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}'])_1 F_1(i\alpha_1, 1, -i[k r_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}]) \\ = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{k}') |M_1|^2 W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_2, \alpha_2') \xrightarrow{\mathbf{q}=0} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \end{aligned}$$

D'où, pour le cas des cibles homonucléaires de notre étude,

$$|M_1|^2 W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_2, \alpha_2') = |M_2|^2 W(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha_2, \alpha_2') = 1 \quad (3.60)$$

et nous en déduisons finalement, par substitution dans l'expression (3.59), que la fonction d'onde (3.46) vérifie la condition

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (3.61)$$

3.5 Conclusion

En partant du traitement général du problème de trois corps coulombiens en interactions mutuelles, nous avons appliqué plusieurs approximations successives en vue d'obtenir une fonction d'onde analytique approchée apte à décrire le continuum électronique d'un système à deux centres coulombiens. Ainsi, après avoir négligé les interactions entre les deux paires électron-noyau, nous avons restreint notre étude à la situation où les noyaux constituant la cible diatomique monoélectronique sont «gelés». Enfin, nous avons vérifié la normation de la fonction d'onde résultant de ces approximations, afin de pouvoir comparer directement, par la suite, nos résultats théoriques de sections efficaces à ceux obtenus par des expériences absolues [47].

A présent, nous disposons de tous les éléments nécessaires pour développer des modèles propres à représenter les réactions (1.1) d'ionisation simple par impact d'électrons rapides sur des cibles diatomiques mono- et biélectroniques.

Chapitre 4

Ionisation simple de molécules diatomiques par impact d'électrons rapides: description des modèles théoriques.

En faisant appel aux éléments théoriques développés au cours des chapitres précédents, nous sommes maintenant en mesure d'établir une modélisation complète du problème de collision d'électrons rapides sur des cibles moléculaires diatomiques mono- et biélectroniques. Il nous reste néanmoins à préciser le choix des fonctions d'onde électroniques initiales et finales intervenant dans le calcul des éléments de matrice de transition décrivant ces réactions. Nous insisterons en particulier sur les descriptions possibles du double continuum électronique de l'électron éjecté, dans la gamme des énergies intermédiaires (20-100eV), à l'origine des différents modèles de collision développés dans ce chapitre. Enfin, nous présenterons sous forme analytique, pour chacun de ces modèles, les éléments de matrice de transition nécessaires à l'évaluation des sections efficaces d'ionisation multiplement différentielles.

4.1 Introduction

Les progrès récents effectués en matière de techniques de détection multiple en coïncidence ont relancé de façon significative l'intérêt pour des études aussi fondamentales que l'ionisation dissociative de molécules diatomiques monoélectroniques par impact d'électrons. En effet, la détection en coïncidence des électrons éjectés et diffusés ainsi que de l'un des deux protons de la voie finale nous donne des informations sur la structure électronique et sur les processus simultanés d'ionisation et de dissociation. De plus, la détection de l'un des deux protons émergents nous permet d'étudier la dépendance des sections efficaces

différentielles en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule cible. Ce type de détection en coïncidence a déjà été réalisé avec des cibles biélectroniques pour des réactions d'ionisation de molécules d'hydrogène par des projectiles ioniques multiplement chargés [95-97].

Cependant, à notre connaissance aucune expérience d'ionisation dissociative de molécules diatomiques monoélectroniques par impact d'électrons rapides n'a encore été effectuée à ce jour, du fait des difficultés expérimentales à surmonter (instabilité de l'ion H_2^+ , utilisation de faisceaux croisés,...). Par conséquent, nous allons développer dans ce qui suit des modèles théoriques aptes à décrire les réactions $(e,2e)$ employant des cibles bicentriques monoélectroniques; nous considérerons également l'ionisation simple des cibles diatomiques biélectroniques de manière à pouvoir établir la validité de chacun de nos modèles par comparaison avec l'expérience [47].

Ainsi, en utilisant les diverses approximations détaillées au cours des chapitres précédents, où l'on a montré notamment la faible contribution des mouvements nucléaires de la molécule diatomique pour une résolution expérimentale faible, nous nous proposons à présent d'établir une expression analytique du terme direct f défini par (1.9). En utilisant la première approximation de Born, il vient pour des cibles mono- et biélectroniques, respectivement,

$$f = \left\langle \Phi_{e_f}(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1) \middle| V \middle| \Phi_{e_i}(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1) \right\rangle, \quad (4.1.a)$$

$$f = \left\langle \Phi_{e_f}(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \middle| V \middle| \Phi_{e_i}(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle, \quad (4.1.b)$$

où Φ_{e_i} et Φ_{e_f} sont les fonctions d'onde définies par les équations (2.26) qui décrivent les états électroniques initiaux et finaux, respectivement, du système de collision. L'intégration dans (4.1) porte sur l'ensemble des vecteurs $\mathbf{r}$ repérant les électrons de la molécule ainsi que sur les coordonnées $\mathbf{R}$ de l'électron incident et diffusé, successivement. V représente l'interaction de l'électron incident avec la cible moléculaire dans la voie d'entrée et a pour expression dans le cas de cibles diatomiques mono- et biélectroniques, respectivement,

$$V = -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}}, \quad (4.2.a)$$

$$V = -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}}, \quad (4.2.b)$$

avec $Z = 1$ représentant les charges nucléaires. Les vecteurs $\mathbf{R}_a$, $\mathbf{R}_b$, $\mathbf{r}_{1p}$ et $\mathbf{r}_{2p}$ sont définis sur les *Figures 4.1 (a) et (b)*.

Pour décrire complètement notre système, il nous reste encore à choisir des fonctions d'onde électroniques initiales et finales intervenant dans le calcul du terme direct f de l'équation (4.1).

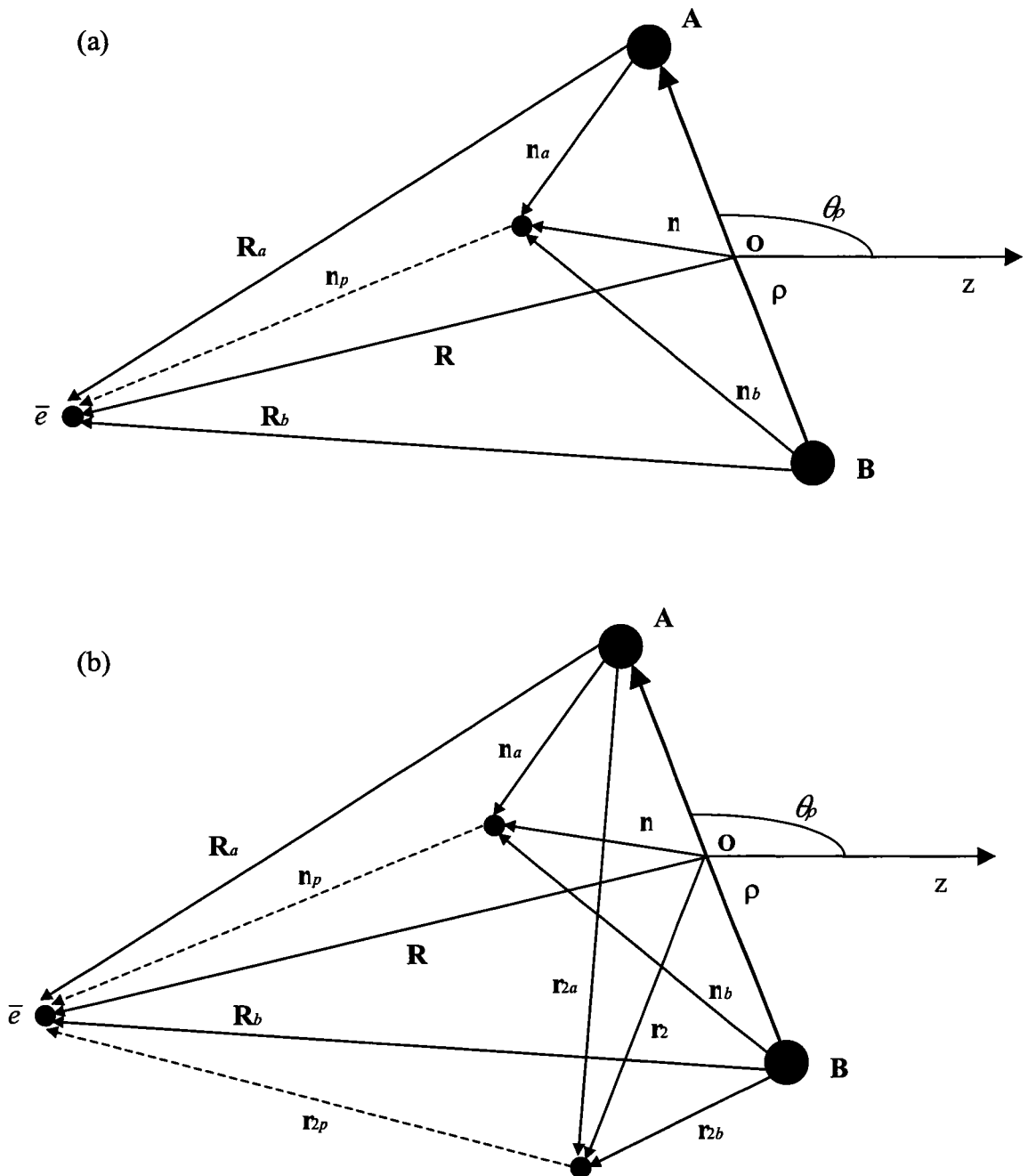


Fig.4.1: schémas décrivant le système de collision dans la voie d'entrée pour des cibles diatomiques mono- et biélectroniques ((a) et (b), respectivement). L'électron incident est noté $\bar{e}$ et les noyaux A et B. θ_ρ est l'angle polaire défini précédemment (Fig. 1.2) entre l'axe Z du laboratoire et l'axe internucléaire.

4.2 Choix de la fonction d'onde initiale

A l'état initial, le système est constitué d'un électron incident de haute énergie ($2 - 4 \text{ keV}$) et d'une cible mono- ou biélectronique, selon le cas, dans son état lié moléculaire fondamental et immobile dans le référentiel du laboratoire.

Par conséquent, nous pouvons décrire de manière approchée notre système de collision dans la voie d'entrée comme le produit d'une onde plane représentant l'électron incident et d'une fonction d'onde Φ_{cible} composée de produits symétrisés d'hydrogéoïdes pour la cible. La fonction d'onde électronique Φ_{e_i} du système s'écrit alors simplement comme

$$\Phi_{e_i} = \frac{e^{ik_i \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}), \quad (4.3)$$

où comme précédemment, $\mathbf{r}$ représente l'ensemble des vecteurs repérant les électrons de la molécule et $\mathbf{R}$ le vecteur position de l'électron incident par rapport au centre de masse du système.

Afin de pouvoir déterminer l'influence de la représentation de l'état lié initial sur l'évaluation des sections efficaces différentielles que nous nous proposons de calculer par la suite, nous utiliserons différentes fonctions d'onde Φ_{cible} pour les cibles mono- et biélectroniques.

4.2.1 Cibles monoélectroniques

Pour décrire les cibles monoélectroniques dans leur état fondamental $X^2\Sigma_g$, nous ferons appel à une solution de type LCAO à un paramètre variationnel

$$\Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}_1) = \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_1) = N_1(\rho) \left\{ e^{-\alpha^* r_{1a}} + e^{-\alpha^* r_{1b}} \right\}, \quad (4.4)$$

où r_{1a} et r_{1b} sont les distances séparant l'électron 1 des deux noyaux A et B , respectivement (cf. *Figures 4.1 (a)*). Nous avons déterminé que la valeur du paramètre variationnel qui minimise l'énergie électronique de la cible est $\alpha^* = 1.23 \text{ u.a.}$ pour la distance internucléaire $\rho = 2.00278 \text{ u.a.}$ et le facteur de normation est défini comme

$$N_1(\rho) = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2\pi \left[1 + e^{-\alpha^* \rho} \left(1 + \alpha^* \rho + \frac{(\alpha^* \rho)^2}{3} \right) \right]}}. \quad (4.5)$$

Nous utiliserons également la solution LCAO à deux paramètres variationnels suivante [98]

$$\Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}_1) = \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_1) = N_2(\rho) \{ e^{-a r_{1a}} e^{-b r_{1b}} + e^{-b r_{1a}} e^{-a r_{1b}} \}, \quad (4.6)$$

où $a = 0.224$, $b = 1.136$ et $N_2(\rho) = 1.2434$ [99] pour la distance internucléaire d'équilibre $\rho = 2.00 \text{ u.a.}$.

Comme nous le montrerons à l'occasion de l'évaluation du terme direct f , l'utilisation de fonctions d'onde du type LCAO pour décrire les états liés de la cible mono- ou biélectronique est nécessaire pour aboutir à des intégrales du type Nordsieck simplifiées (cf. *Annexe D*) qui permettent de réaliser une intégration analytique convergente.

4.2.2 Cibles biélectroniques

En ce qui concerne les cibles biélectroniques, nous choisissons de les décrire dans leur état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ par une fonction d'onde du type Heitler-London [100]

$$\Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_{bi}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N_{HL}(\rho) \{ e^{-\alpha r_{1a}} e^{-\alpha r_{2b}} + e^{-\alpha r_{1b}} e^{-\alpha r_{2a}} \}, \quad (4.7)$$

avec le paramètre variationnel $\alpha = 1.1694$ pour une distance internucléaire d'équilibre $\rho = 1.403 \text{ u.a.}$. La constante de normation est donnée par

$$N_{HL}(\rho) = \frac{\alpha^3}{\pi \sqrt{2 \left[1 + e^{-2\alpha\rho} \left(1 + \alpha\rho + \frac{(\alpha\rho)^2}{3} \right)^2 \right]}}. \quad (4.8)$$

A titre d'alternative, nous emploierons une fonction d'onde du type Wallis [101]

$$\begin{aligned} \Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_{bi}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N_W(\rho) & (e^{-\kappa r_{1a}} e^{-\mu r_{2b}} + e^{-\kappa r_{1b}} e^{-\mu r_{2a}} + e^{-\mu r_{1a}} e^{-\kappa r_{2b}} + e^{-\mu r_{1b}} e^{-\kappa r_{2a}} \\ & + \lambda (e^{-\kappa r_{1a}} e^{-\mu r_{2a}} + e^{-\kappa r_{1b}} e^{-\mu r_{2b}} + e^{-\mu r_{1a}} e^{-\kappa r_{2a}} + e^{-\mu r_{1b}} e^{-\kappa r_{2b}})) \end{aligned} \quad (4.9)$$

dont les trois paramètres variationnels ont pour valeurs $\kappa = 1.4$, $\mu = 1.0$ et $\lambda = 0.2584$ pour une distance internucléaire d'équilibre $\rho = 1.40 \text{ u.a.}$.

Enfin, nous utiliserons une fonction d'onde à quatre paramètres variationnels qui décrit chacun des deux électrons de la cible indépendamment de l'autre. Cette fonction d'essai s'écrit

$$\Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_{bi}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(\rho) \{ \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_3, \beta_4) + \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_3, \beta_4) \} \quad (4.10)$$

avec

$$\varphi(\mathbf{r}, \beta_k, \beta_l) = \left\{ e^{-\beta_k r_a} e^{-\beta_l r_b} + e^{-\beta_l r_a} e^{-\beta_k r_b} \right\}, \quad k, l \in \{1, 2, 3, 4\} \quad (4.11)$$

où $\beta_1 = \beta_3 = 0.07112$ et $\beta_2 = \beta_4 = 1.12023$ pour une distance internucléaire d'équilibre égale à $\rho = 1.4043 \text{ u.a.}$ [102].

L'expression analytique des constantes de normation N et N_w est établie en *Annexe C*. Les fonctions d'onde correspondant aux électrons liés peuvent être encore améliorées en augmentant le nombre de paramètres variationnels ou en utilisant des fonctions corrélées plus élaborées [103,104].

4.3 Choix de la fonction d'onde finale

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous pouvons appliquer la première approximation de Born pour le cas des collisions asymétriques de notre étude. Par conséquent, nous considérons implicitement que l'électron éjecté écrante totalement la cible lorsque l'électron diffusé quitte la région de collision; il résulte que ce dernier peut être simplement décrit par une fonction d'onde libre.

Par suite, la fonction d'onde décrivant l'état final électronique du système dans l'équation (4.1) peut être écrite, pour des cibles mono- et biélectroniques, respectivement, sous la forme des produits

$$\Phi_{ef}(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1), \quad (4.12.a)$$

$$\Phi_{ef}(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_2) \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1), \quad (4.12.b)$$

où la fonction $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1)$ décrit un des électrons de la cible dans un état du continuum (nous supposons que l'électron indicé 1 est ionisé, ce qui n'entraîne aucune incidence sur la généralité de la modélisation employée). La fonction $\Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_2)$ de l'équation (4.12.b) représente l'état final non-dissociatif de l'ion monoélectronique résiduel à l'issue de la réaction

d'ionisation simple de cibles biélectroniques. Dans notre cas, nous choisissons de décrire cet état par la fonction d'onde (4.4) de type LCAO avec le paramètre variationnel $\beta = 1.3918$ correspondant à une distance internucléaire d'équilibre $\rho = 1.4043 \text{ u.a.}$ de l'état lié initial. Nous avons supposé implicitement que la réaction d'ionisation simple se produisait par l'intermédiaire de transitions verticales, i.e., à des distances internucléaires moléculaires fixes (cf. Figures 2.1 et 4.2).

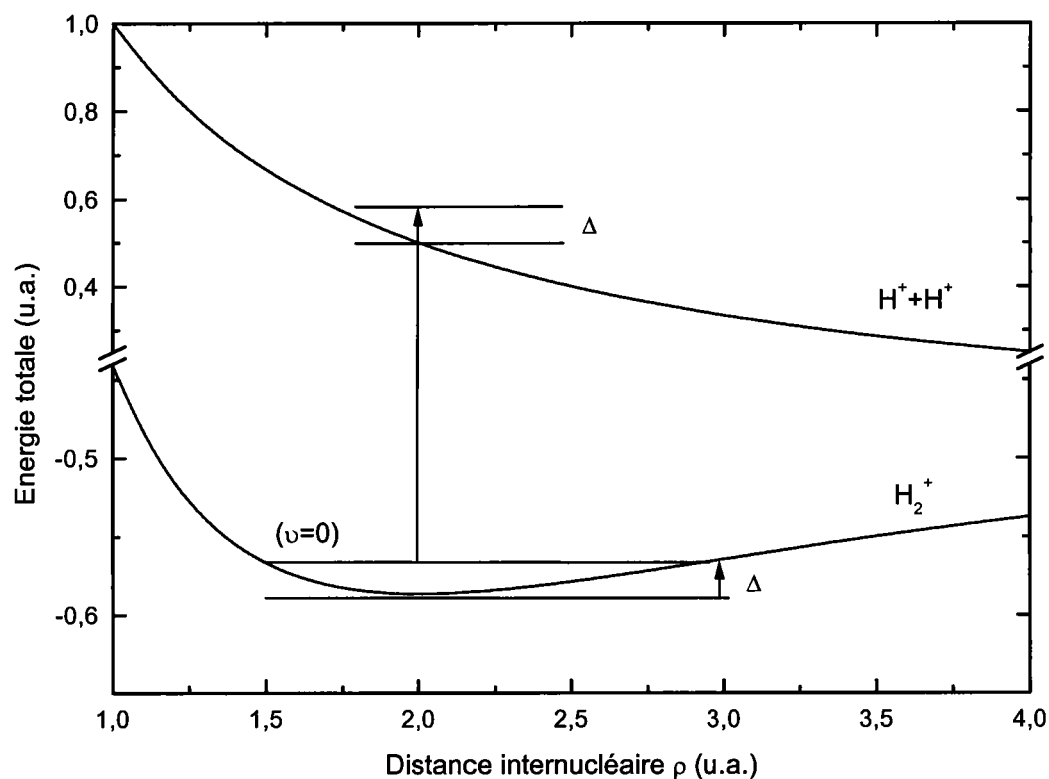


Fig.4.2: schéma représentant la transition la plus probable (principe de Franck-Condon) pour la réaction d'ionisation simple de l'ion H_2^+ de l'état vibratoire fondamental ($\nu = 0$) de l'état électronique initial $1\sigma_g$ vers l'état final dissociatif.

A présent, il nous reste à préciser la forme exacte de la fonction $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1)$ décrivant l'électron éjecté dans le continuum, ce qui donnera lieu à l'élaboration des différents modèles théoriques que nous nous proposons d'utiliser pour l'ionisation simple de cibles mono- et biélectroniques.

4.4 Description des modèles théoriques

4.4.1 Introduction

Dans le cas de réactions impliquant des cibles atomiques, la description des états du continuum des électrons sortants est largement facilitée par le recours à des solutions correspondant à des potentiels monocentriques (description en ondes distordues ou fonctions de Coulomb).

En revanche, dans le cas de cibles diatomiques, la description des électrons du continuum dans le champ de deux centres coulombiens se révèle beaucoup plus difficile. En effet, bien que des solutions analytiques exactes puissent être obtenues sous forme de développements en séries dans diverses bases [105-113], leur utilisation pour le calcul d'éléments de matrice de transition reste pour le moment irréaliste d'un point de vue numérique.

Aussi, s'avère-t-il nécessaire d'employer des approximations judicieuses pour décrire le continuum électronique dans la voie finale. Jusqu'à présent, les descriptions envisagées pour modéliser les électrons issus de réactions (e,2e) pour des cibles diatomiques sont soit très réductrices (utilisation d'ondes planes [24,114]), soit très sophistiquées sans être bicentriques (description en ondes coulombiennes orthogonalisées à un centre [44,45]).

Dans ce qui suit, nous allons proposer plusieurs expressions de la fonction $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1)$ décrivant l'électron éjecté dans le continuum, à partir de la solution (3.46) du continuum à deux centres établie au chapitre précédent. Comme nous l'avons montré, cette fonction d'onde peut s'écrire sous la forme du produit d'une onde plane et de deux fonctions hypergéométriques normées représentant les effets d'interactions mutuelles entre l'électron ionisé et chacun des deux noyaux de la molécule.

Ainsi, en identifiant $\mathbf{K}_{12}$ au vecteur d'onde $\mathbf{k}_e$ de l'électron éjecté et en substituant dans l'équation (3.46), respectivement, $\mathbf{r}_{13}$ et $\mathbf{r}_{23}$ (cf. *Figure 3.1*) par les vecteurs de position $\mathbf{r}_{1a}$ et $\mathbf{r}_{1b}$ de l'électron par rapport aux noyaux A et B , il vient

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}) C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}), \quad (4.13)$$

où

$$C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1j}) = e^{-\pi\alpha_e/2} \Gamma(1-i\alpha_e) {}_1F_1(i\alpha_e, 1; -i(k_e r_{1j} + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1j})), \quad (j=a,b) \quad (4.14)$$

avec Γ la fonction Gamma d'Euler et $\alpha_e = -Z/k_e$ ($Z=1$). Cette représentation du continuum à deux centres coulombiens que nous convenons d'appeler TCC (Two-Center Continuum) [99] peut être considérée comme le terme d'ordre zéro renormé de la solution approchée présentée récemment par Gasaneo *et al.* [90] pour le problème à trois corps en interactions coulombiennes mutuelles.

Cependant, si le modèle TCC tel qu'il est présenté ci-dessus apparaît être valable pour décrire l'électron éjecté en présence de deux noyaux de charges unité (cas de l'ionisation de cibles diatomiques monoélectroniques), il s'avère inapproprié à représenter ce même électron pour les réactions (e,2e) avec des cibles biélectroniques. En effet, dans cette situation, la présence de l'électron lié est complètement ignorée dans la voie de sortie.

De plus, l'utilisation de la description TCC pour évaluer numériquement les sections efficaces triplement différentielles -où il est nécessaire d'intégrer sur toutes les orientations moléculaires- se révèle être particulièrement exigeante en terme de temps de calcul.

Pour ces raisons, nous allons en premier lieu chercher à établir d'autres modèles théoriques en partant de la description TCC de l'équation (4.13). Ces modèles pourront être utilisés ultérieurement pour représenter l'électron éjecté pour les réactions (e,2e) à la fois avec des cibles diatomiques mono- et biélectroniques, de manière à pouvoir évaluer par comparaison l'influence de l'électron lié résiduel pour l'ionisation simple de cibles biélectroniques. Enfin, nous introduirons la notion de charges effectives dans le modèle TCC.

4.4.2 Modèles approchés basés sur la représentation TCC

4.4.2.1 Modèle Peaking-TCC (PTCC)

La première description de l'électron éjecté que nous allons présenter repose sur l'approximation dite de « peaking » introduite précédemment par Corchs *et al* pour l'étude de la capture électronique simple par impact d'ions sur des cibles diatomiques H_2 [53,54].

Cette approximation utilise le fait que la distribution électronique de l'état lié du système diatomique présente des pics prononcés au voisinage de chacun des deux noyaux A et B , c'est-à-dire, pour des distances $r_{1a} \cong 0$ et $r_{1b} \cong 0$, respectivement (cf. *Figures 4.1* et *4.3*). Ainsi, en partant de la description TCC et en nous servant de la relation $\mathbf{r}_{1a} = \mathbf{r}_{1b} - \rho$, nous pouvons en première approximation remplacer le facteur $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a})$ de l'équation (4.14),

représentant la distorsion du continuum due au centre A , par le facteur $C(\mathbf{k}_e, -\rho)$ lorsque le pic autour de $r_{1b} \cong 0$ sera impliqué dans le calcul des intégrales intervenant dans le terme direct f . De la même manière, le facteur de distorsion du continuum $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b})$ lié au centre B devient $C(\mathbf{k}_e, \rho)$ lorsque le pic $r_{1a} \cong 0$ apparaît dans les calculs. Finalement, la fonction d'onde donnée par l'équation (4.13) décrivant l'électron éjecté peut s'écrire plus simplement pour le modèle PTCC sous la forme

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) = C(\mathbf{k}_e, -\rho) \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}) \quad \text{pour} \quad r_{1b} \cong 0, \quad (4.15.a)$$

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) = C(\mathbf{k}_e, \rho) \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}) \quad \text{pour} \quad r_{1a} \cong 0, \quad (4.15.b)$$

où

$$C(\mathbf{k}_e, \pm\rho) = e^{-\pi\alpha_e/2} \Gamma(1-i\alpha_e) {}_1F_1(i\alpha_e, 1; -i(k_e\rho \pm \mathbf{k}_e \cdot \rho)). \quad (4.16)$$

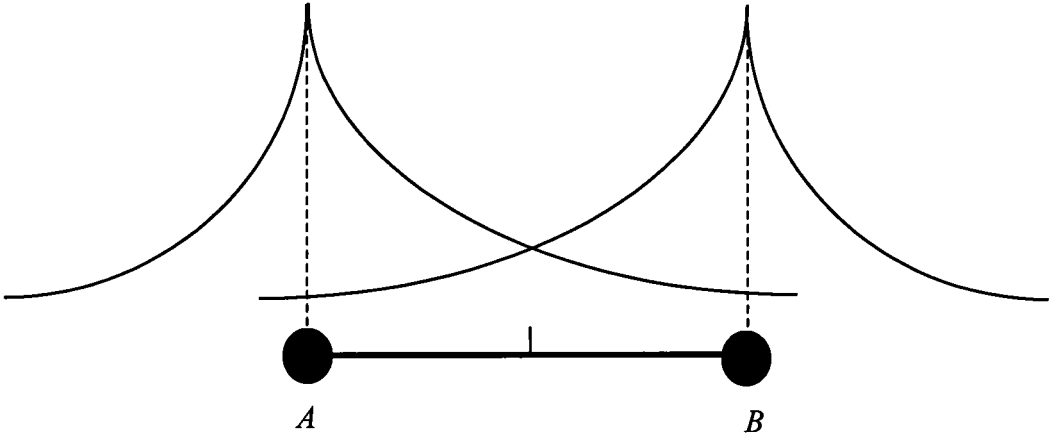


Fig.4.3: schéma de la densité électronique des distributions sphériques de charge centrées sur les noyaux A et B pour l'ion moléculaire H_2^+ (à la distance d'équilibre internucléaire $\rho=2 u.a.$).

A noter qu'en choisissant d'utiliser le vecteur-position $\mathbf{r}_1$ dans l'expression de l'onde plane des équations (4.15.a) et (4.15.b), nous avons repéré l'électron éjecté libre par rapport au centre de masse de la molécule cible. Néanmoins, à l'occasion de l'évaluation des éléments de matrice de transition, nous développerons une variante du modèle PTCC exposé ci-dessus où l'on centrera l'onde plane représentant l'électron ionisé tantôt sur le noyau A lorsque $r_{1a} \cong 0$, tantôt sur le noyau B pour $r_{1b} \cong 0$. Cette dernière version de la représentation

PTCC nous fournira des renseignements qualitatifs importants quant à un éventuel caractère local de l'ionisation simple de molécules diatomiques au voisinage des noyaux: cette modélisation met en avant l'aspect localisé sur l'un des centres de l'ionisation plutôt qu'un caractère moléculaire global.

4.4.2.2 Modèle à deux centres effectifs (TEC)

Dans tous les modèles développés jusqu'à présent, aucune approximation ne tient compte de la présence de l'électron lié résiduel dans la voie de sortie pour le cas de l'ionisation de cibles diatomiques biélectroniques. De ce fait, les descriptions PTCC et TCC, donnée sous sa forme (4.13), apparaissent valables uniquement pour modéliser les réactions (e,2e) sur des cibles monoélectroniques.

L'approximation à deux centres effectifs (Two-Effective Centers, TEC) que nous allons développer offre une représentation plus réaliste de l'ionisation de cibles biélectroniques, où l'interaction entre les électrons moléculaires est prise en compte dans la voie finale de la réaction. En partant du fait que l'électron éjecté soit ionisé préférentiellement à proximité d'un des deux noyaux (cf. discussion du paragraphe précédent), nous supposons que l'électron résiduel aille écranter l'autre centre moléculaire. Ainsi, en partant du modèle TCC et en faisant l'hypothèse que le noyau soit complètement écranter, l'intégrale correspondant à l'élément de matrice de transition peut être calculée en considérant deux facteurs du continuum à centres effectifs différents. Sous ces conditions, nous pouvons poser $\alpha_e = 0$ dans le facteur $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b})$ (ou $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a})$) de l'équation (4.13) lorsque le pic de la fonction d'onde de l'état initial lié au voisinage du noyau $A(B)$, i.e., pour $r_{1a} \cong 0$ ($r_{1b} \cong 0$), apparaît lors du calcul du terme direct f . En définitive, cela revient à prendre $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}) = 1$ et $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}) = 1$, respectivement, dans l'équation (4.13) du modèle TCC. Il en résulte que la fonction $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1)$ se réduit simplement à

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1j}) \quad \text{pour} \quad r_{1j} \cong 0, \quad (j = a, b). \quad (4.17).$$

Le choix du centre A ou B pour la fonction d'onde $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1)$ sera dicté par les termes exponentiels de la fonction d'onde LCAO décrivant l'état initial de l'électron éjecté présents dans l'élément de matrice de transition. Nous appelons ce modèle théorique approximation à deux centres effectifs (TEC), parce que l'un ou l'autre des noyaux de la molé-

cule cible doit être considéré séparément dans la description de l'état du continuum de l'électron ionisé, selon la prescription donnée ci-dessus.

Il est important de remarquer que le modèle TEC vérifie les conditions asymptotiques correctes dans la voie de sortie, associées à l'interaction entre l'électron éjecté et l'ion résiduel. En effet, l'électron ionisé est soumis à un potentiel coulombien effectif de charge unitaire pour des distances suffisamment grandes, ce qui n'est pas le cas pour les modèles TCC et PTCC développés ci-avant.

Enfin, de même que pour le modèle PTCC, nous développerons une variante du modèle TEC où l'on centrera l'onde plane représentant l'électron ionisé tantôt sur le noyau A lorsque $r_{1a} \cong 0$, tantôt sur le noyau B pour $r_{1b} \cong 0$. De cette manière, nous serons en mesure d'apprécier les effets de centrage de l'onde plane par comparaison des deux représentations TEC.

4.4.3 Modèle du continuum à deux centres (TCC)

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la fonction d'onde (4.13) représentant l'électron ionisé pour le modèle TCC, où $\alpha_e = -Z/k_e$ avec $Z = 1$, apparaît être une bonne description pour les réactions $(e, 2e)$ sur des cibles diatomiques monoélectroniques, mais s'avère inadaptée en ce qui concerne l'ionisation simple de cibles biélectroniques. En effet, pour cette situation, la description TCC sous sa forme (4.13) néglige totalement la présence de l'électron lié résiduel dans la voie de sortie.

Pour compenser cet absence de représentation de l'électron lié dans la voie finale, une solution consiste à introduire des charges effectives Z_a et Z_b , relatives à chacun des centres nucléaires, à la place de la charge unitaire Z dans le paramètre de Sommerfeld α_e des deux facteurs du continuum de l'équation (4.13). Ces derniers peuvent alors s'écrire

$$C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1j}, Z_j) = e^{-\pi\alpha_j/2} \Gamma(1 - i\alpha_j) {}_1F_1(i\alpha_j, 1; -i(k_e r_{1j} + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1j})), \quad (j = a, b) \quad (4.18)$$

où $\alpha_j = -Z_j/k_e$ est le paramètre de Sommerfeld relatif au centre j . Afin que la condition de charge asymptotique unitaire soit satisfaite dans la voie finale de l'ionisation de cibles biélectroniques, les charges effectives Z_a et Z_b doivent vérifier l'équation

$$Z_a + Z_b = 1. \quad (4.19)$$

A ce stade, une amélioration supplémentaire du modèle TCC peut être réalisée en définissant des charges effectives dynamiques qui tiennent compte de l'influence de

l'orientation de l'axe internucléaire par rapport à la direction d'éjection de l'électron ionisé. En effet, selon que ce dernier soit éjecté perpendiculairement ou parallèlement à l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule, et pour toutes les situations intermédiaires, l'électron ionisé ne ressentira pas le même écrantage des noyaux A et B par l'électron lié résiduel.

L'examen des cas limites où la direction d'éjection est parallèle et perpendiculaire à l'orientation moléculaire va nous permettre d'établir des conditions supplémentaires sur les valeurs prises par les charges effectives Z_a et Z_b . Convenons de désigner par Θ l'angle $(\rho, \mathbf{k}_e)$ entre les directions de la molécule et d'éjection, respectivement. Pour $\Theta = 0^\circ$ (cf. *Figure 4.4.a*), l'électron est éjecté dans l'alignement des noyaux et, en supposant que l'électron lié écrante totalement le centre B , i.e., $Z_b = 0$, seul le noyau A de charge unitaire interagit avec l'électron ionisé. Dans ce cas, la fonction d'onde décrivant cet électron s'écrit simplement

$$\xi_c(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}, Z_a), \quad (4.20)$$

avec le facteur du continuum $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}, Z_a)$ défini par l'équation (4.18) et $Z_a = 1$.

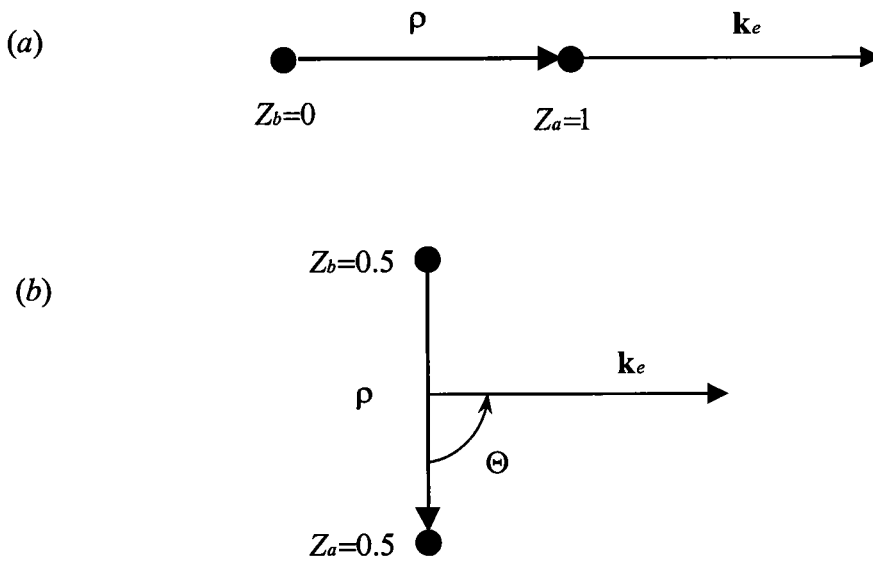


Fig.4.4: représentation des cas limites où la direction d'éjection de l'électron est parallèle (a) et perpendiculaire (b) à celle de l'axe internucléaire. Nous avons indiqué la valeur des charges effectives Z_a et Z_b , relatives aux noyaux A et B , pour chacune de ces situations.

Lorsque $\Theta = 90^\circ$ (cf. *Figure 4.4.b*), l'électron lié résiduel écrante de manière identique les deux noyaux et en appliquant la condition (4.19), il résulte que $Z_a = Z_b = 0.5$ dans la fonction d'onde de l'électron ionisé

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}, Z_a) C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}, Z_b). \quad (4.21)$$

Pour décrire les autres situations comprises entre ces deux cas limites, nous allons utiliser à titre d'essai une variation de type sinusoïdale des charges effectives en fonction de l'angle Θ . Ainsi, nous proposons d'employer dans l'équation (4.21) les charges effectives dynamiques suivantes pour des molécules cibles homonucléaires

$$Z_a = 1 - \left(\frac{\sin \Theta}{2} \right), \quad Z_b = \frac{\sin \Theta}{2} \quad \text{pour } 0 \leq \Theta \leq \frac{\pi}{2}. \quad (4.22)$$

Par raison évidente de symétrie par rapport à la direction d'éjection de l'électron ionisé, il vient alors

$$Z_a = \frac{\sin \Theta}{2}, \quad Z_b = 1 - \left(\frac{\sin \Theta}{2} \right) \quad \text{pour } \frac{\pi}{2} \leq \Theta \leq \pi. \quad (4.23)$$

Il est important de remarquer que les charges effectives définies par les équations (4.22) et (4.23) vérifient la condition (4.19) de charge asymptotique unitaire dans la voie finale et représentent bien les cas limites où la direction de l'électron ionisé est parallèle et perpendiculaire à l'axe internucléaire.

4.5 Calcul de l'amplitude de transition des différents modèles

4.5.1 Introduction

Nous sommes maintenant en mesure, pour chacun de ces modèles, de présenter sous forme analytique les éléments de matrice de transitions nécessaires à l'évaluation des sections efficaces multiplement différentielles d'ionisation. Ainsi, nous nous proposons d'établir l'expression du terme direct f défini par (4.1) pour le cas de réactions (e,2e) sur des cibles monoélectroniques, puis sur des cibles biélectroniques, i.e., respectivement,

$$f = \left\langle \frac{e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) \left| -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} \right| \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_1) \right\rangle, \quad (4.24.a)$$

$$f = \left\langle \frac{e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_2) \xi_c(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) \left| -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}} \right| \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{bi}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle, \quad (4.24.b)$$

où l'on a substitué les expressions (4.2.a), (4.2.b), (4.12.a), (4.12.b) et (4.3) dans l'équation (4.1).

Nous pouvons intégrer sur les coordonnées du vecteur $\mathbf{R}$ décrivant l'électron incident, puis diffusé, en utilisant les identités (cf. *Figure 4.1.a*)

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1p} = \mathbf{R}_a + \frac{\rho}{2} = \mathbf{R}_b - \frac{\rho}{2}, \quad (4.25)$$

associées à la relation de Bethe

$$\int \frac{e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}}{|\mathbf{R} - \mathbf{a}|} d\mathbf{R} = \frac{4\pi e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}}{K^2}. \quad (4.26)$$

Les équations (4.24.a) et (4.24.b) peuvent alors s'écrire plus simplement sous les formes respectives suivantes

$$f = \frac{1}{2\pi^2 K^2} \langle \xi_c(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) | -Ze^{i\mathbf{K} \cdot \frac{\rho}{2}} - Ze^{-i\mathbf{K} \cdot \frac{\rho}{2}} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1} | \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_1) \rangle, \quad (4.27.a)$$

$$f = \frac{1}{2\pi^2 K^2} \langle \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_2) \xi_c(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) | -Ze^{i\mathbf{K} \cdot \frac{\rho}{2}} - Ze^{-i\mathbf{K} \cdot \frac{\rho}{2}} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_2} | \Phi_{bi}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle, \quad (4.27.b)$$

où $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ représente le moment de transfert.

4.5.2 Cas des cibles monoélectroniques

Nous choisissons de présenter, tout d'abord, le calcul détaillé du terme direct pour le modèle le plus général, i.e., le modèle TCC, à partir duquel nous avons proposé les autres descriptions approchées. Puis, nous considérerons les expressions analytiques des éléments de matrice de transition établies à l'aide des modèles PTCC et TEC.

Ainsi, pour le modèle TCC, il vient en utilisant les équations (4.6) et (4.13) dans l'expression (4.27.a)

$$f = \frac{e^{-\pi\alpha_e} (\Gamma(1+i\alpha_e))^2 N_2(\rho)}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r}_1 \left[e^{-a r_{1a}} e^{-b r_{1b}} + e^{-b r_{1a}} e^{-a r_{1b}} \right] \left[-Ze^{i\mathbf{K} \cdot \frac{\rho}{2}} - Ze^{-i\mathbf{K} \cdot \frac{\rho}{2}} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1} \right] \\ \times e^{-i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1} {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1a} + k_e r_{1a})) {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1b} + k_e r_{1b})) \quad (4.28)$$

que l'on peut encore exprimer sous forme plus synthétique comme

$$f = N_{TCC} [\Lambda(a, b) + \Lambda(b, a)], \quad (4.29)$$

avec la norme N_{rcc} définie par

$$N_{\text{rcc}} = \frac{e^{-\pi\alpha_e} (\Gamma(1+i\alpha_e))^2 N_2(\rho)}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (4.30)$$

et où

$$\Lambda(a,b) = \sum_{j=1}^3 (-Z)^{\epsilon_j} L_j(a,b) \quad \begin{cases} \epsilon_j = 1 & \text{si } j = 1,2 \\ \epsilon_j = 0 & \text{si } j = 3 \end{cases}, \quad (4.31)$$

où les facteurs L_j peuvent être exprimée en fonction de l'intégrale J (cf. *Annexe D*)

$$L_j(\beta, \gamma) = e^{-i\varsigma_j \cdot \rho} J(\mathbf{k}_e, (\mathbf{k}_e + \eta_j \mathbf{K}), \beta, \gamma) \quad (4.32)$$

$$= e^{-i\varsigma_j \cdot \rho} \int d\mathbf{r}_1 e^{-i(\mathbf{k}_e + \eta_j \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\beta r_a} e^{-\gamma r_b} \times {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1a} + k_e r_{1a})) {}_1F_1^*(i\alpha_e, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1b} + k_e r_{1b})).$$

Les coefficients η_j et ς_j sont déterminés par les relations entre vecteurs (4.25)

$$\begin{cases} \eta_j = 0, & \varsigma_j = +\frac{1}{2} & \text{si } j = 1 \\ \eta_j = 0, & \varsigma_j = -\frac{1}{2} & \text{si } j = 2 \\ \eta_j = -1, & \varsigma_j = 0 & \text{si } j = 3 \end{cases} \quad (4.33)$$

En utilisant l'expression finale obtenue pour l'intégrale J , le terme L_j de l'équation (4.32) devient simplement

$$L_j(a,b) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i(\kappa_j \mathbf{K} - \mathbf{k}_e) \cdot \frac{\rho}{2}} \int d\tau e^{-i\tau \cdot \rho} \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, \tau, \alpha_e, a, 1) \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, \mathbf{Q}_j, \alpha_e, b, 1), \quad (4.34)$$

avec

$$\begin{cases} \kappa_j = -1, & \vec{Q}_j = \vec{k}_e - \vec{\tau} & \text{si } j = 1 \\ \kappa_j = +1, & \vec{Q}_j = \vec{k}_e - \vec{\tau} & \text{si } j = 2 \\ \kappa_j = -1, & \vec{Q}_j = \vec{k}_e - \vec{K} - \vec{\tau} & \text{si } j = 3 \end{cases} \quad (4.35)$$

où $\mathfrak{I}$ est une intégrale du type Nordsieck [94] simplifiée qui peut être déterminée analytiquement et qui a pour expression (cf. *Annexe D*)

$$\mathfrak{I}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \alpha, a, n) = \int d\mathbf{r} r^{-n} e^{-a\mathbf{r} - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}]). \quad (4.36)$$

Afin de pouvoir utiliser pour les modèles PTCC et TEC cette dernière intégrale, qui nous garantit une forme analytique convergente pour le calcul du terme direct de transition, il est nécessaire de faire tendre vers zéro l'un des deux paramètres variationnels de la fonction

d'onde (4.6). Cela équivaut alors à décrire l'état initial de la cible par la fonction d'onde (4.4) de paramètre variationnel $\alpha^* = 1.23 u.a.$ pour la distance internucléaire d'équilibre $\rho = 2.00278 u.a.$.

Ainsi, en représentant dans l'équation (4.27.a) l'état initial par la fonction (4.4) et l'état final par les relations de définition (4.15.a) et (4.15.b), respectivement, lorsque les termes $e^{-\alpha^* \mathbf{r}_{1b}}$ et $e^{-\alpha^* \mathbf{r}_{1a}}$ de la fonction initiale interviennent dans les éléments de matrice de transition, il vient alors pour le modèle PTCC

$$f = N_{PTCC} \sum_{p=-1,+1} {}_1F_1(-i\alpha_e, 1; i(k_e \rho + p \mathbf{k}_e \cdot \rho)) \sum_{j=1}^3 (-Z)^{\varepsilon_j} e^{i\sigma \mathbf{k}_e \cdot \frac{\rho}{2}} e^{ip \mathbf{k} \cdot \frac{\rho}{2}} \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, \mathbf{V}_j, \alpha_e, \alpha^*, 1), \quad (4.37)$$

où les facteurs ε_j et les vecteurs $\mathbf{V}_j = \mathbf{Q}_j + \tau$ satisfont aux conditions (4.31) et (4.35), respectivement, en fonction de l'indice j . La constante de normation N_{PTCC} a pour expression

$$N_{PTCC} = \frac{e^{-\pi \alpha_e} (\Gamma(1 + i\alpha_e))^2 N_1(\rho)}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (4.38)$$

où N_1 est la norme de la fonction d'onde initiale (4.4).

Dans l'équation (4.37), nous avons introduit le paramètre σ relatif au centrage de l'onde plane représentant l'électron éjecté libre de toute interaction avec les autres particules du système. Dans le cas où cette onde est centrée sur le centre de masse du système, nous avons alors $\sigma = p$, p étant l'indice intervenant dans la première sommation de (4.37). Pour la situation où l'onde plane est repérée par rapport à l'un ou l'autre des centres nucléaires (selon les mêmes prescriptions concernant le choix de (4.15.a) ou (4.15.b) dans les calculs), le paramètre σ s'annule.

Enfin, pour le modèle TEC, nous choisissons la même fonction d'onde initiale qu'auparavant et nous représentons l'état final par l'expression (4.17), ce qui revient à prendre $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}) = 1$ ou $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}) = 1$ dans l'équation (4.13) du modèle TCC. Le terme direct ainsi obtenu peut s'écrire

$$f = N_{TEC} \sum_{p=-1,+1} \sum_{j=1}^3 (-Z)^{\varepsilon_j} e^{i\sigma \mathbf{k}_e \cdot \frac{\rho}{2}} e^{ip \mathbf{k} \cdot \frac{\rho}{2}} \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, \mathbf{V}_j, \alpha_e, \alpha^*, 1), \quad (4.39)$$

avec ε_j , $\mathbf{V}_j$ et σ définis de la même manière que précédemment et où la constante de normation N_{TEC} est telle que

$$N_{TEC} = \frac{e^{-\pi \alpha_e} \Gamma(1 + i\alpha_e) N_1}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.40)$$

4.5.3 Cas des cibles biélectroniques

De même que pour l'ionisation de cibles monoélectroniques, nous allons privilégier le calcul du terme direct le plus général réalisé dans le cadre de la description TCC, avec l'emploi de charges effectives dynamiques dans les facteurs de distorsion du continuum (4.18). Nous considérerons ensuite les expressions analytiques des éléments de matrice de transition établies à l'aide des modèles approchés PTCC et TEC.

Par substitution des fonctions d'onde (4.10) pour l'état initial, (4.21) et (4.4) pour l'état final dans l'expression (4.27.b), il vient pour le modèle TCC à charges effectives

$$f = M_{TCC} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(-Ze^{i\mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} - Ze^{-i\mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_2} \right) \times \left[e^{-\alpha^* r_{1a}} + e^{-\alpha^* r_{1b}} \right] e^{-i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1} {}_1F_1^*(i\alpha_a, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1a} + k_e r_{1a})) {}_1F_1^*(i\alpha_b, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1b} + k_e r_{1b})) \times (\varphi(\mathbf{r}_1, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_3, \beta_4) + \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_3, \beta_4)), \quad (4.41)$$

avec φ défini par l'équation (4.11) et $\alpha_j = -Z_j / k_e$ ($j = a, b$). La norme M_{TCC} a pour expression

$$M_{TCC} = \frac{N \cdot N_1 \cdot e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_a} e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_b} \Gamma(1+i\alpha_a) \Gamma(1+i\alpha_b)}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}, \quad (4.42)$$

où N et N_1 sont les constantes de normation des fonctions (4.10) et (4.4), respectivement.

Après avoir développé et simplifié l'équation (4.41), nous obtenons l'identité suivante

$$f = M_{TCC} \cdot \left\{ -2Z \cos\left(\mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}\right) \cdot (J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_1, \beta_2) \cdot J_2(\beta_3, \beta_4) + J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_3, \beta_4) \cdot J_2(\beta_1, \beta_2)) \right. \\ \left. + J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e - \mathbf{K}, \beta_1, \beta_2) \cdot J_2(\beta_3, \beta_4) + J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e - \mathbf{K}, \beta_3, \beta_4) \cdot J_2(\beta_1, \beta_2) \right. \\ \left. + J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_1, \beta_2) \cdot J''_2(\beta_3, \beta_4) + J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_3, \beta_4) \cdot J''_2(\beta_1, \beta_2) \right\}, \quad (4.43)$$

avec, pour $j, k \in \{1, 2, 3, 4\}$, $j \neq k$, les relations suivantes

$$J_1(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_j, \beta_k) = J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_j, \beta_k) + J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_k, \beta_j) \quad (4.44)$$

$$J''_2(\beta_j, \beta_k) = K(\mathbf{K}, \beta_j + \alpha^*, \beta_k) + K(\mathbf{K}, \beta_k + \alpha^*, \beta_j) + K(\mathbf{K}, \beta_j, \beta_k + \alpha^*) + K(\mathbf{K}, \beta_k, \beta_j + \alpha^*) \quad (4.45)$$

où les intégrales J , J_2 et K sont déterminées analytiquement dans les *Annexes D, E, F*, respectivement, et ont pour expressions

$$J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_e, \beta_j, \beta_k) = \int d\mathbf{r}_1 e^{-i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\beta_k r_{1b}} e^{-\beta_j r_{1a}} {}_1F_1(-i\alpha_a, 1, i[k_e r_{1a} + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1a}]) \\ \times {}_1F_1(-i\alpha_b, 1, i[k_e r_{1b} + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_{1b}]), \quad (4.46)$$

$$J_2(\beta_j, \beta_k) = \int (e^{-\beta_j r_{2a}} e^{-\beta_k r_{2b}} + e^{-\beta_k r_{2a}} e^{-\beta_j r_{2b}}) (e^{-\alpha_{2b}} + e^{-\alpha_{2a}}) d\mathbf{r}_2, \quad (4.47)$$

$$K(\mathbf{k}, a, b) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} e^{-a r_{2a}} e^{-b r_{2b}} d\mathbf{r}_2. \quad (4.48)$$

Pour la même raison de convergence des intégrales que pour le cas monoélectronique, nous allons employer pour les modèles PTCC et TEC la fonction d'onde de Heitler-London définie par l'équation (4.7) pour représenter la cible dans la voie d'entrée et la fonction (4.4) pour l'ion résiduel, avec $\alpha^* = 1.3918 u.a.$ correspondant à une transition verticale à $\rho = 1.40 u.a.$

Dans ces conditions, en représentant dans l'expression (4.27.b) l'état final par les équations (4.15.a) et (4.15.b), selon les mêmes prescriptions que pour le cas monoélectronique, il vient alors pour le modèle PTCC

$$f = M_{PTCC} [J_3(\alpha^*, \alpha) + J_3(0, \alpha + \alpha^*)] \sum_{p=-1, +1} \left\{ {}_1F_1(-i\alpha_e, 1, i(k_e \rho + p \mathbf{k}_e \cdot \rho)) \right. \\ \left. \cdot \sum_{j=1}^3 (-Z)^{\varepsilon_j} e^{i\sigma \mathbf{k}_e \cdot \frac{\rho}{2}} e^{ip \mathbf{k}_e \cdot \frac{\rho}{2}} \Im(\mathbf{k}_e, \mathbf{V}_j, \alpha_e, \alpha, 1) \right\} \quad (4.49)$$

avec ε_j , $\mathbf{V}_j$ et σ définis de la même manière qu'auparavant et où l'on a introduit l'intégrale J_3 telle que

$$J_3(\lambda, \mu) = \int d\mathbf{r}_2 e^{-(\lambda r_{2a} + \mu r_{2b})}. \quad (4.50)$$

La constante de normation M_{PTCC} a cette fois pour expression

$$M_{PTCC} = \frac{e^{-\pi\alpha_e} (\Gamma(1 + i\alpha_e))^2 N_1 N_{HL}}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.51)$$

Finalement, pour le modèle TEC, nous représentons l'électron éjecté par la fonction d'onde (4.17), centrée alternativement sur l'un des deux centres nucléaires. Le terme direct ainsi obtenu s'écrit sous la forme

$$f = M_{TEC} [J_3(\alpha^*, \alpha) + J_3(0, \alpha + \alpha^*)] \sum_{p=-1, +1} \sum_{j=1}^3 (-Z)^{\varepsilon_j} e^{i\sigma \mathbf{k}_e \cdot \frac{\rho}{2}} e^{ip \mathbf{k}_e \cdot \frac{\rho}{2}} \Im(\mathbf{k}_e, \mathbf{V}_j, \alpha_e, \alpha, 1), \quad (4.52)$$

avec la constante de normation M_{TEC} telle que

$$M_{TEC} = \frac{e^{-\pi\alpha_e} \Gamma(1 + i\alpha_e) N_1 N_{HL}}{2\pi^2 K^2 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.53)$$

A titre de remarque, notons qu'il est possible d'apporter une simplification supplémentaire dans les calculs précédents avec des cibles biélectroniques pour les modèles PTCC et TEC. En effet, en substituant le facteur de Sommerfeld $\alpha_e = -1/k_e$ par $\alpha'_e = -\alpha/k_e$ dans les fonctions d'onde finales (4.15) et (4.17), correspondant aux modèles PTCC et TEC, respectivement, nous simulons ainsi l'orthogonalisation de ces dernières avec les termes exponentiels décrivant l'électron 1 dans son état lié initial, i.e., nous obtenons les identités

$$\langle \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1, \alpha) | e^{-\alpha_{1j}} \rangle = 0, \quad (j \in \{a, b\}) \quad (4.54.a)$$

$$\langle \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1, \alpha) | \frac{1}{R_i} | e^{-\alpha_{1j}} \rangle = 0 \quad (i, j \in \{a, b\}). \quad (4.54.b)$$

Il résulte que la seule contribution à l'amplitude de transition directe f provient des termes en $1/r_{1p}$ dans le potentiel de l'équation (4.24.b), c'est-à-dire, de l'interaction entre l'électron projectile et l'électron ionisé. Comme nous le verrons ultérieurement, cette approximation n'est valable que dans la limite d'angles de diffusions relativement petits ($\theta_s \leq 20^\circ$). Les résultats de section différentielle triple présentés au second chapitre au sujet des vibrations moléculaires ont ainsi été obtenus en utilisant cette approximation pour le modèle TEC, où l'on a centré l'onde plane relative à l'électron éjecté par rapport aux centres nucléaires.

4.6 Conclusion

Après avoir présenté différentes fonctions d'onde décrivant les états finaux et initiaux des réactions (e,2e) sur des cibles mono- et biélectroniques, nous avons établi divers modèles approchés, à savoir les descriptions PTCC et TEC, à partir de la solution représentant les états du continuum à deux centres coulombiens (TCC) de l'électron éjecté. Nous avons ensuite introduit la notion de charges effectives dynamiques dans la description TCC, de manière à modéliser l'écrantage des charges nucléaires produit par l'électron lié résiduel dans la voie de sortie des réactions d'ionisation sur des cibles biélectroniques.

Il nous reste à présent à évaluer la validité de ces différents modèles théoriques en les confrontant aux résultats expérimentaux : ce sera l'objectif du prochain chapitre où nous allons étudier l'ionisation simple des molécules H_2^+ et H_2 par impact d'électrons rapides.

Chapitre 5

Application à l'ionisation (e,2e) des molécules H_2^+ et H_2 à haute énergie d'impact

En utilisant les différents modèles théoriques établis au chapitre précédent, nous allons à présent évaluer les sections efficaces, grandeurs caractéristiques de toute réaction de collision, pour l'ionisation simple des molécules H_2^+ et H_2 par impact d'électrons rapides. Ce sera l'occasion de tester la validité qualitative et quantitative de chacun de ces modèles théoriques par comparaison avec les expériences absolues existantes [47].

5.1 Introduction

L'ionisation dissociative de l'ion moléculaire H_2^+ demeure encore aujourd'hui un problème de base dans le domaine des réactions (e,2e). Avec l'apparition récente de nouvelles techniques de détection multiple en coïncidence telles que la technique expérimentale COLTRIMS développée par Dörner *et al* [115], il devient possible d'appréhender sous un nouveau jour les processus simultanés d'ionisation et de dissociation par impact électronique, schématisés pour la molécule H_2^+ par la réaction



De plus, comme nous l'avons mentionné auparavant, ce type de techniques permet de détecter l'un des deux protons produits par dissociation, en plus des électrons éjectés et diffusés, et par conséquent, l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire sur les sections efficaces multiplement différentielles peut être étudiée. Ainsi, nous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus pour la section efficace quintuplement différentielle

(5DCS) avec les modèles TEC, PTCC et TCC pour la réaction (5.1) et nous discuterons brièvement de ceux de la section efficace moyennée par rapport aux orientations moléculaires (TDCS). Nous nous limiterons volontairement à comparer les différents résultats obtenus avec nos modèles théoriques, sans analyser en détails la réaction (5.1) qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux théoriques [49, 51, 102, 116]

Dans un second temps, nous mènerons une étude plus exhaustive sur la variation de ces mêmes sections efficaces, en fonction des angles de diffusion et d'éjection ainsi qu'en fonction du moment de transfert K , pour la réaction (e,2e) suivante sur la molécule H_2



Nous serons alors en mesure de discuter de l'influence sur la TDCS de l'écrantage des charges nucléaires produit par l'électron lié résiduel dans la voie finale.

Enfin, la confrontation de nos résultats théoriques avec les données expérimentales nous permettra d'envisager les améliorations à apporter à notre modélisation des réactions (5.1) et (5.2) pour décrire, par la suite, l'ionisation simple de systèmes diatomiques dans les situations énergétiques plus symétriques.

5.2 Etude de la collision (e,2e) dissociative pour la molécule H_2^+

5.2.1 Variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion

Sur les *Figures 5.1.a* à *5.1.d*, nous présentons les sections quintuplement différentielles (5DCS) en fonction de l'angle de diffusion θ_s , variant de 0° à 180° , pour différentes orientations fixées de l'axe moléculaire. Nous choisissons de restreindre notre étude à la situation coplanaire, où la molécule et les directions des électrons incidents, éjectés et diffusés sont dans un même plan; ainsi, l'orientation de la molécule sera simplement repérée par l'angle θ_ρ avec $\varphi_\rho = 0$ (cf. *Figure 1.1*). Nous étudions les orientations moléculaires correspondant à $\theta_\rho = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ et nous convenons de choisir la direction d'éjection toujours parallèle à celle du transfert $\mathbf{K}$. A titre de comparaison, nous avons également représenté la TDCS pour l'ionisation (e,2e) de l'atome d'hydrogène. Les énergies d'incidence et d'éjection sont respectivement égales à $2keV$ et $50eV$, ce qui correspond à la situation décrite par J.Hanssen *et al* [116] pour l'étude de l'ionisation dissociative de H_2^+ en utilisant le modèle de Messiah [55].

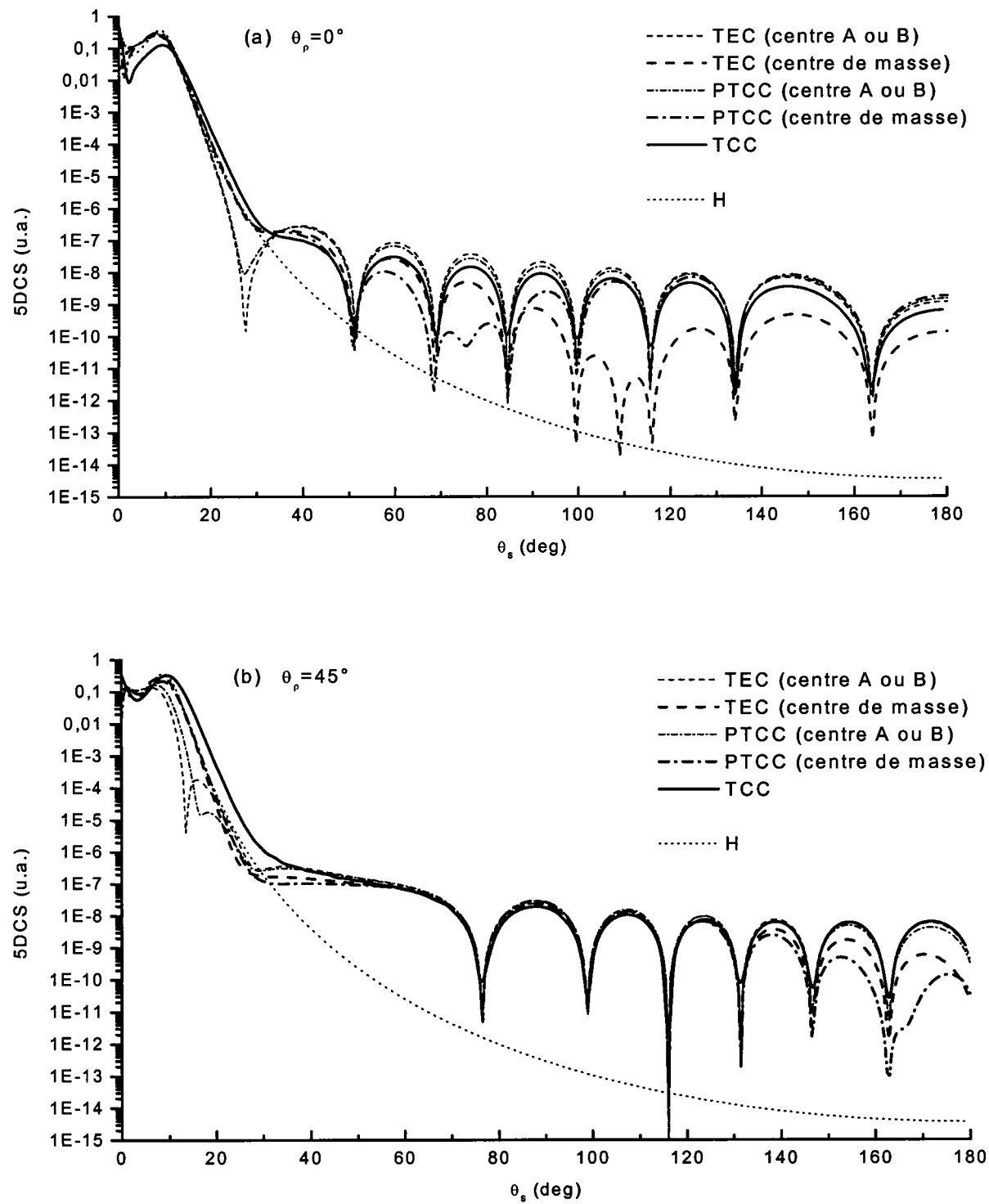
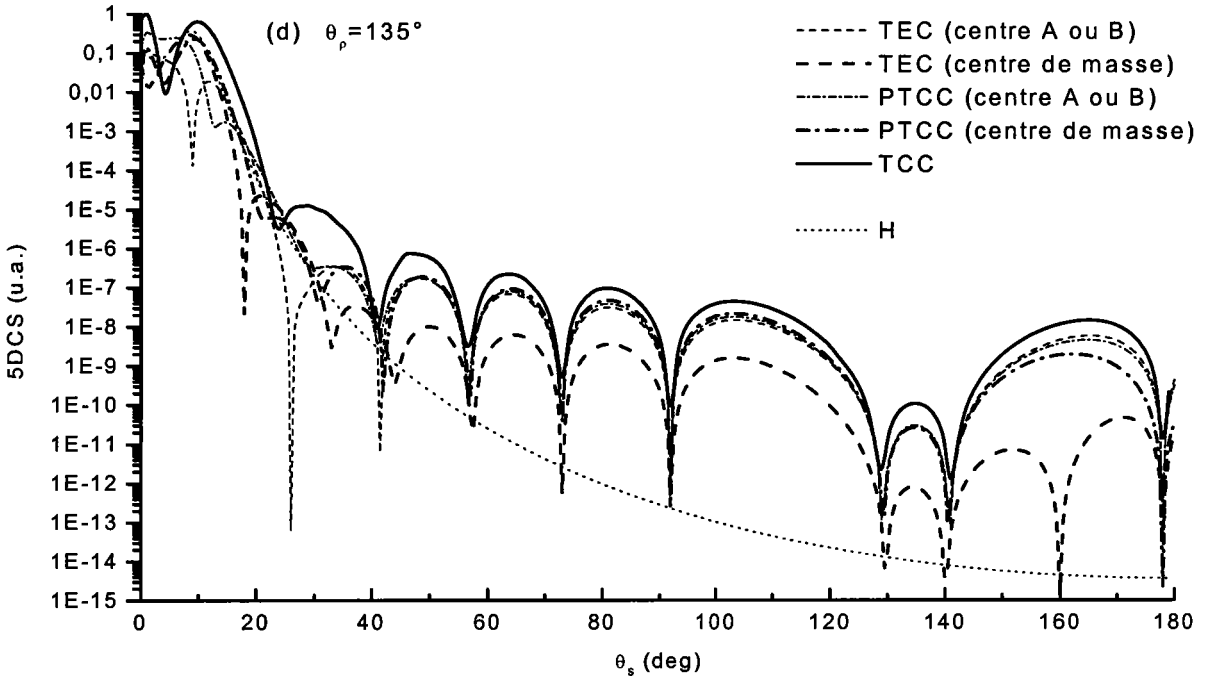
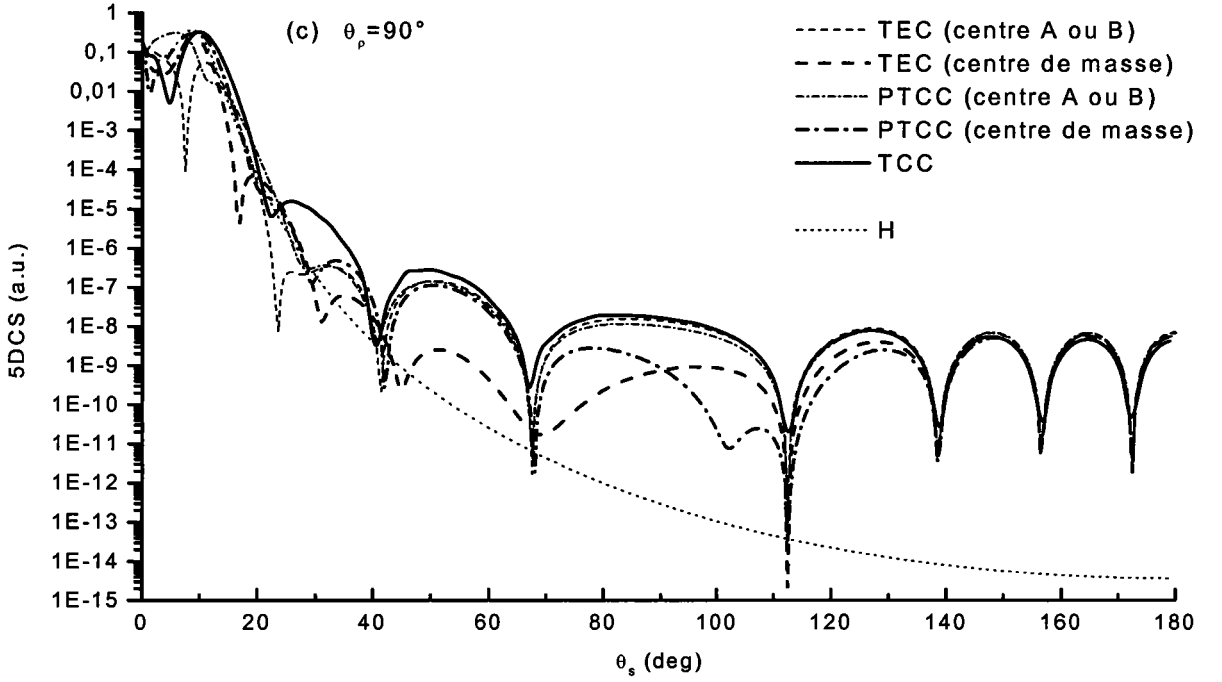


Fig.5.1: variation de la section efficace quintuplement différentielle (5DCS) en fonction de l'angle de diffusion θ_s pour les orientations moléculaires $\theta_p=0^\circ$, $\theta_p=45^\circ$, $\theta_p=90^\circ$ et $\theta_p=135^\circ$ (cas (a) à (d)). Les énergies des électrons incidents et éjectés sont fixées à 2keV et 50eV, respectivement. La direction d'éjection est prise parallèle à celle du moment de transfert. Les résultats obtenus avec les modèles TEC, PTCC (avec centrage de l'onde plane relative à l'électron éjecté sur le centre de masse ou sur les centres nucléaires) et TCC sont présentés. La TDCS de l'ionisation (e,2e) de H est également représentée à titre de comparaison.



Sous ces conditions énergétiques, le terme d'échange g défini au premier chapitre est négligeable.

En accord avec les études théoriques antérieures [49, 51, 102, 116], nous pouvons clairement distinguer deux régions sur les *Figures 5.1.a* à *5.1.d*, selon que les valeurs de

l'angle de diffusion soient faibles ou élevées, i.e., pour $0^\circ \leq \theta_s \leq 20^\circ$ et $20^\circ \leq \theta_s \leq 180^\circ$, respectivement.

Pour les grands angles de diffusion, la 5DCS prend des valeurs relativement faibles et décroît lentement au fur et à mesure que l'angle de diffusion augmente. A la différence du cas de l'ionisation de l'hydrogène atomique, des oscillations sont présentes dans cette région pour le cas moléculaire et peuvent être interprétées comme des franges d'interférence. En effet, les deux noyaux composant la molécule jouent des rôles analogues à deux centres diffuseurs d'Young dans les expériences d'interférence pratiquées en optique. Il est également intéressant de remarquer dans cette région la présence d'un caractère symétrique qualitatif autour de la direction de diffusion correspondant à l'orientation de l'axe internucléaire. Ainsi, sur les *Figures 5.1.c* et *5.1.d*, nous observons cette caractéristique pour $\theta_s = 90^\circ$ et $\theta_s = 135^\circ$, respectivement.

Sur les *Figures 5.1.a* à *5.1.d*, nous avons reproduit les résultats obtenus avec les modèles PTCC et TEC, en présentant les deux alternatives possibles quant au centrage de l'onde plane intervenant dans les fonctions d'onde (4.15) et (4.17) décrivant l'électron éjecté (cf. discussion du paramètre σ au paragraphe 4.5.2). Pour $\theta_s \geq 20^\circ$, nous observons d'une manière générale que les descriptions TEC et PTCC avec centrage sur l'un des noyaux A ou B de la molécule sont en bon accord avec le modèle TCC de référence, quelque soit l'orientation moléculaire considérée. En revanche, lorsque le centrage est choisi relativement au centre de masse de la cible, il en résulte un désaccord important avec la description TCC. Ceci peut être expliqué par le fait que le paramètre d'impact soit très faible pour les grands angles de diffusion et il s'ensuit que le caractère localisé de l'ionisation au voisinage des centres nucléaires A ou B domine.

Pour les faibles valeurs de l'angle de diffusion, ce sont cette fois les modèles TEC et PTCC avec un centrage de l'onde plane sur le centre de masse de la molécule qui se rapprochent le plus des résultats de la description TCC prise comme référence (cf. *Figure 5.2.a* à *5.2.d*). De plus, quelque soit l'orientation moléculaire considérée, ces trois modèles présentent un maximum au voisinage de la valeur $\theta_s = 9^\circ$, de façon similaire au cas de l'ionisation de l'hydrogène atomique. Cet extremum correspond à la région de Bethe [48] où le moment de recul de la cible $\mathbf{k}_r$ s'annule, c'est-à-dire, en appliquant la conservation la quantité de mouvement, il vient $\mathbf{k}_e = \mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$.

Quant aux représentations TEC et PTCC utilisant un centrage sur l'un des deux noyaux, elles présentent des oscillations prononcées aux faibles angles de diffusion pour les orientations moléculaires $\theta_\rho = 90^\circ$ et $\theta_\rho = 135^\circ$, en contradiction avec les résultats du TCC.

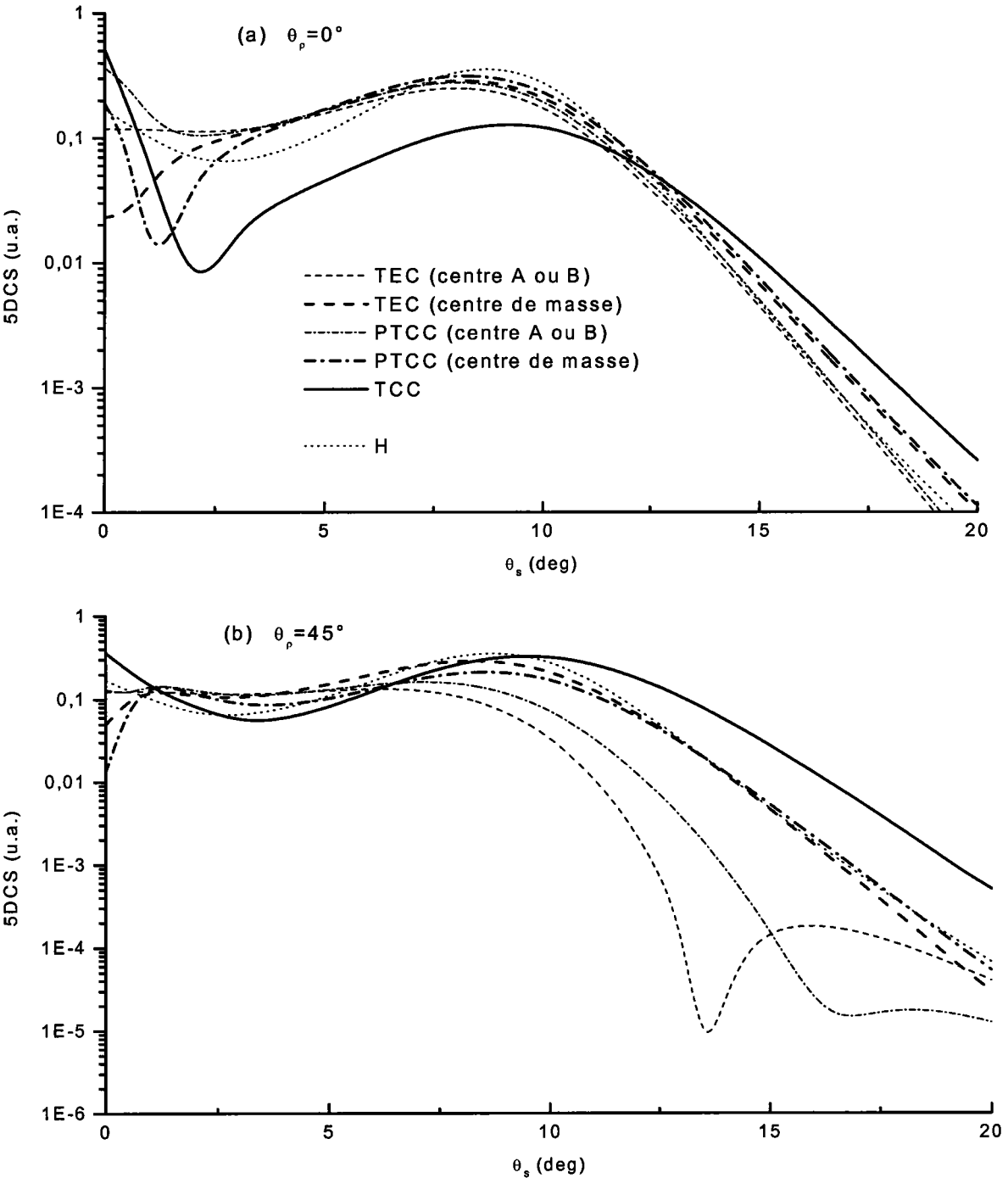
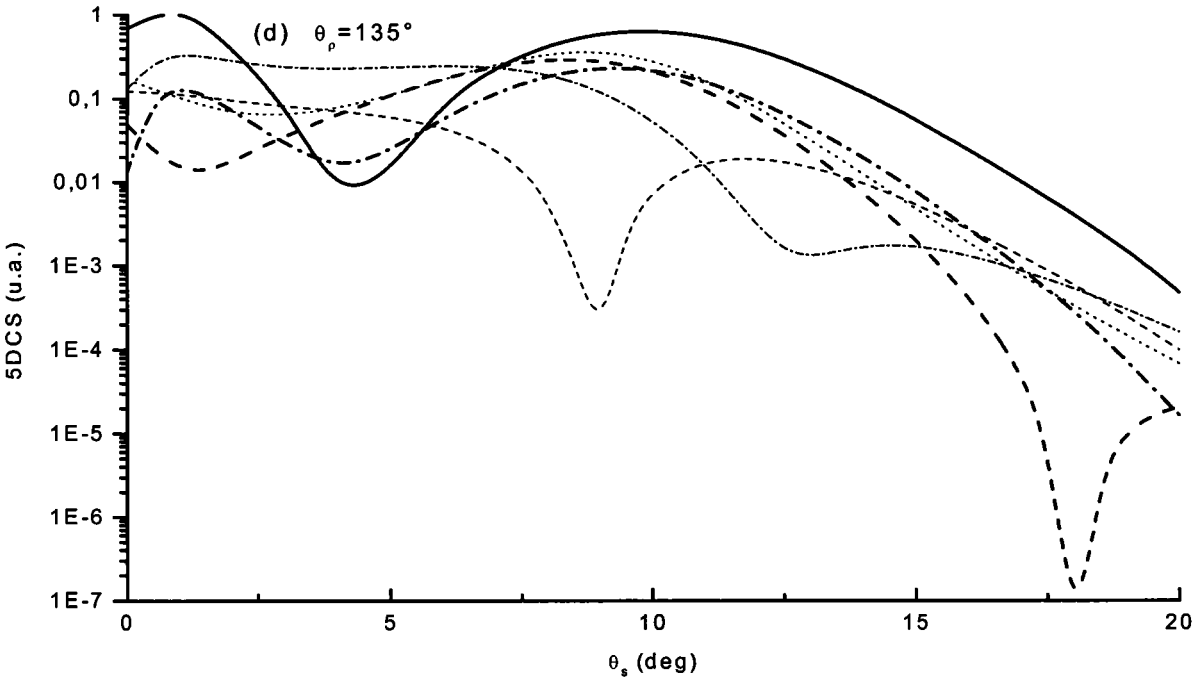
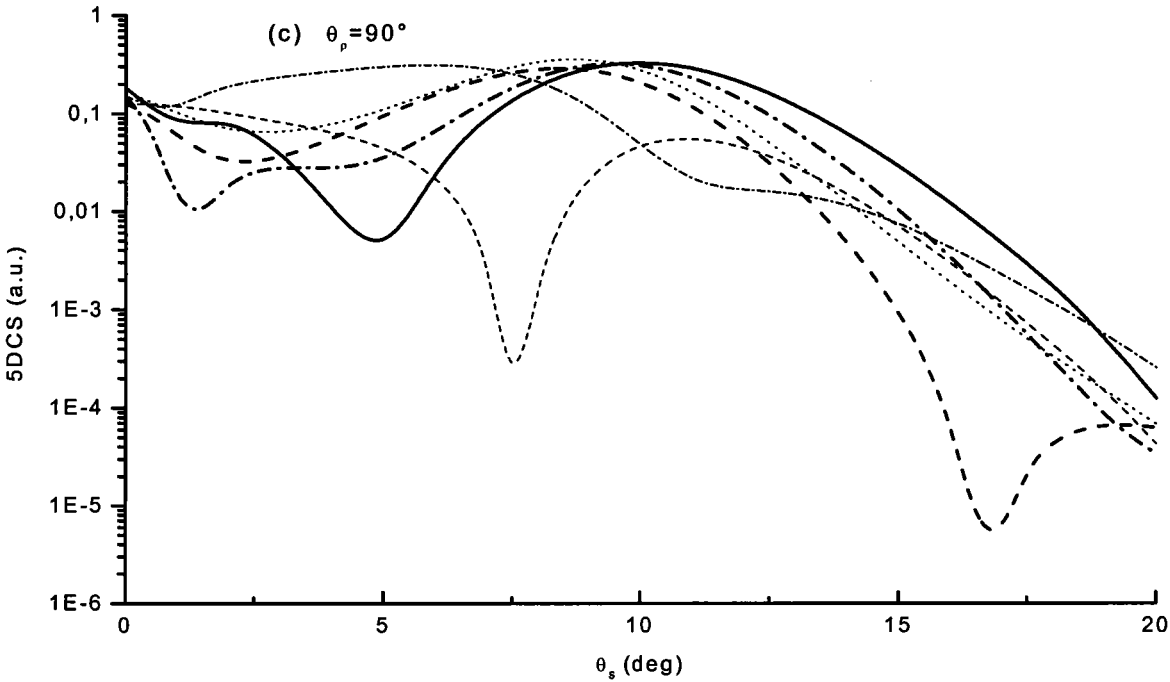


Fig.5.2: variation de la 5DCS aux faibles valeurs de l'angle de diffusion θ_s pour les orientations moléculaires $\theta_\rho=0^\circ$, $\theta_\rho=45^\circ$, $\theta_\rho=90^\circ$ et $\theta_\rho=135^\circ$ (cas (a) à (d)) dans les mêmes conditions que *Figure 5.1*.



Elles s'avèrent également inadaptées à décrire le maximum de la région de Bethe pour la plupart des orientations moléculaires étudiées. En effet, aux petits angles de diffusion correspondent de grandes valeurs du paramètre d'impact et, par suite, le caractère localisé du processus d'ionisation à proximité des noyaux n'est plus prépondérant, au détriment d'un caractère plus global décrit par les modèles avec centrage sur le centre de masse du système.

Il convient de remarquer que conformément à nos attentes théoriques du chapitre précédent, le modèle PTCC se rapproche le plus des résultats obtenus avec le modèle de TCC

de référence pour l'ionisation (e,2e) de H_2^+ . En effet, il s'agit du seul modèle approché de la représentation TCC qui possède un bon comportement asymptotique, à la différence du modèle TEC qui décrit une charge asymptotique unitaire pour la cible dans la voie finale. Nous aurons l'occasion de discuter plus en détails l'importance de la représentation de la charge lors de l'étude de l'ionisation de H_2 .

5.2.2 Variation de la TDCS en fonction de l'angle de diffusion

En intégrant la 5DCS sur toutes les directions moléculaires de l'espace, nous obtenons la TDCS donnée par l'équation (1.7.b) et dont la variation en fonction de l'angle de diffusion est représentée sur la *Figure 5.3*. De même qu'auparavant, nous avons fixé la direction d'éjection toujours parallèle à celle du transfert $\mathbf{K}$, en utilisant les mêmes conditions cinématiques.

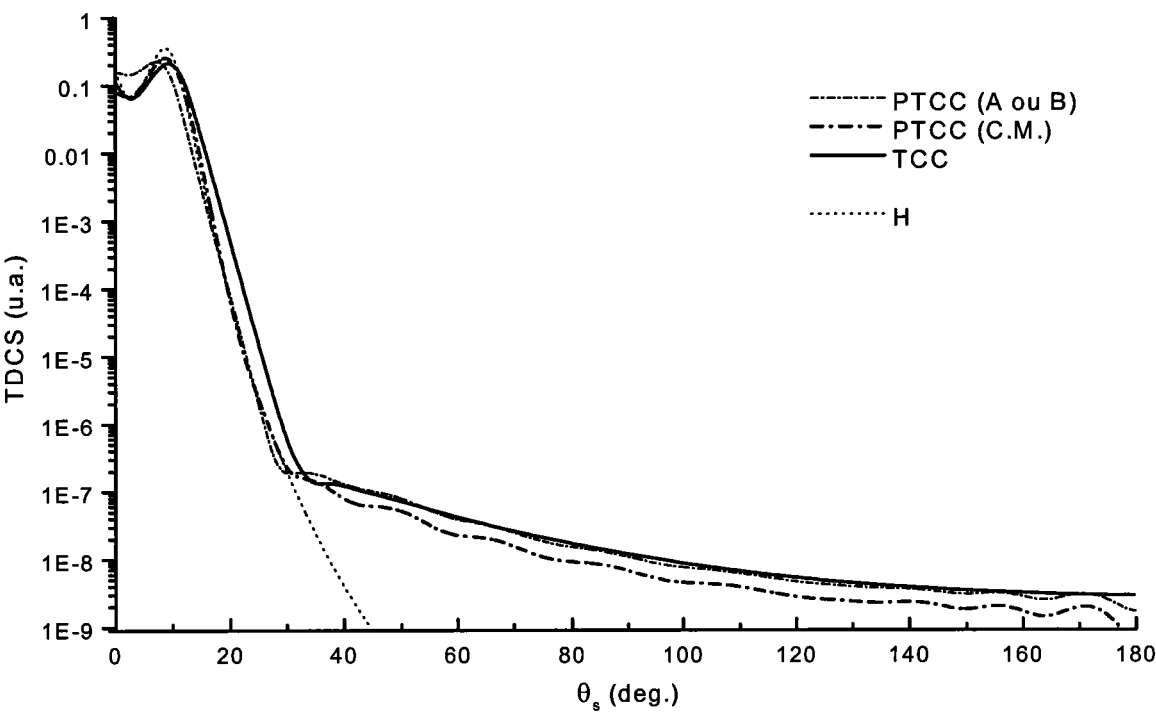


Fig.5.3: variation de la section efficace triplement différentielle (TDCS) en fonction de l'angle de diffusion θ_s dans les mêmes conditions que pour la *Figure 5.1*.

Pour les valeurs de θ_s supérieures à 30 degrés, nous constatons très nettement pour les modèles TCC et PTCC l'influence des effets moléculaires, par comparaison avec la TDCS pour l'ionisation (e,2e) de l'atome d'hydrogène. Comme lors de l'étude de la 5DCS, souli-

gnons le bon accord du modèle PTCC relatif au centrage sur l'un des deux centres nucléaires avec la description TCC pour les grands angles de diffusion.

De la même manière que précédemment, nous observons pour les faibles angles de diffusion un comportement qualitativement similaire au cas monocentrique atomique pour l'ionisation de H_2^+ (cf. *Figure 5.4*) et une meilleure correspondance avec la description TCC du modèle PTCC avec centrage sur le centre de masse du système.

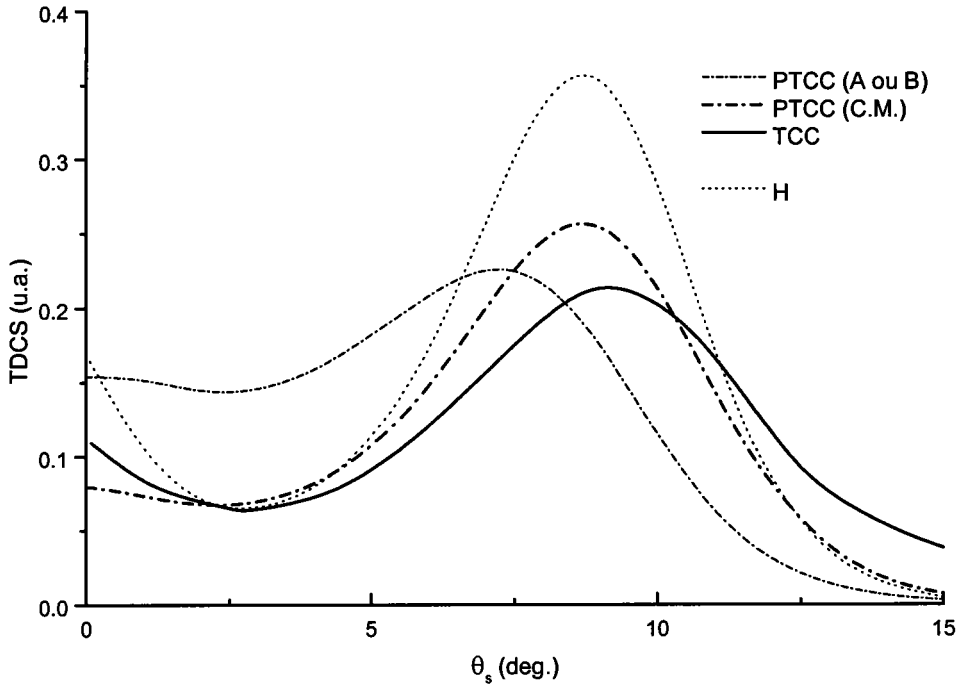


Fig.5.4: variation de la section efficace triplement différentielle (TDCS) pour les faibles angles de diffusion θ_s dans les mêmes conditions que pour la *Figure 5.3*.

5.3 Etude de l'ionisation (e,2e) de la molécule H_2

5.3.1 Introduction

Par le passé, différents modèles théoriques allant d'une représentation simple en ondes planes [24,25,114,118] à une description élaborée employant des ondes de Coulomb orthogonalisées [44,45,117] ont été proposés pour décrire l'ionisation (e,2e) de H_2 en géométrie asymétrique. Parmi eux, citons le modèle PWIA [118] (*t-matrix Plane-Wave Impulse Approximation*), le traitement SOP [43,46] (*Second-Order Perturbation treatment*), ainsi que les modèles CWLA et CWVA [44] (*Coulomb Wave Length (Velocity) Approximation*).

Brièvement, dans le modèle PWIA tous les électrons non liés sont représentés par des ondes planes et l'amplitude de diffusion est factorisée de telle façon que la TDCS soit directement proportionnelle à la moyenne sphérique de la densité de moment électronique. Quant au traitement SOP, il est basé sur la première approximation de Born où l'on a développé l'opérateur de Born dans une représentation temporelle et où la série infinie est tronquée au second ordre. Bien que ces deux modèles soient en accord avec les TDCS expérimentales dans la région de Bethe [47,48], ils apparaissent inappropriés à décrire les mesures existantes pour d'autres conditions cinématiques. Les modèles CWVA et CWLA, par contre, reproduisent avec succès les données expérimentales pour différentes distributions angulaires et pour diverses situations énergétiques [47]. Ces descriptions utilisent la fonction d'onde Hartree-Fock de Cade et Wahl [119], construite à l'aide de douze orbitales de Slater centrées sur chacun des noyaux, pour représenter l'état initial de H_2 et l'électron éjecté est décrit par une onde de Coulomb orthogonalisée. Cette onde de Coulomb centrée sur le centre de masse du système ainsi que les ondes planes relatives aux électrons incidents et diffusés sont développées en ondes partielles de manière à évaluer numériquement la TDCS. Néanmoins, l'erreur minimum due à l'emploi de l'approximation Hartree-Fock avec noyaux «gelés» et à l'absence de corrélation électronique peut être conséquente, comme en témoignent les différences entre les résultats de la TDCS des modèles CWVA et CWLA pour les très petits angles de diffusion ($\theta_s \cong 1^\circ$).

A présent, on se propose d'étudier le comportement des sections efficaces quintuples et triples pour nos modèles en fonction des angles de diffusion et d'éjection, ainsi qu'en fonction du transfert.

5.3.2 Variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion

Sur la *Figure 5.5*, nous avons représenté la 5DCS, calculée avec les modèles TEC, PTCC et TCC, en fonction de l'angle de diffusion pour la situation particulière où la molécule est alignée dans la direction de l'électron incident ($\theta_\rho = 0^\circ$), dans les mêmes conditions cinématiques que pour l'ionisation de H_2^+ décrite précédemment. Par comparaison avec la *Figure 5.1.a*, nous constatons une augmentation de la 5DCS d'un facteur dix environ pour les faibles angles de diffusion. Cette différence peut être en grande partie attribuée à l'influence de la présence du second électron lié de l'état initial qui favorise de manière significative le processus d'ionisation de H_2 .

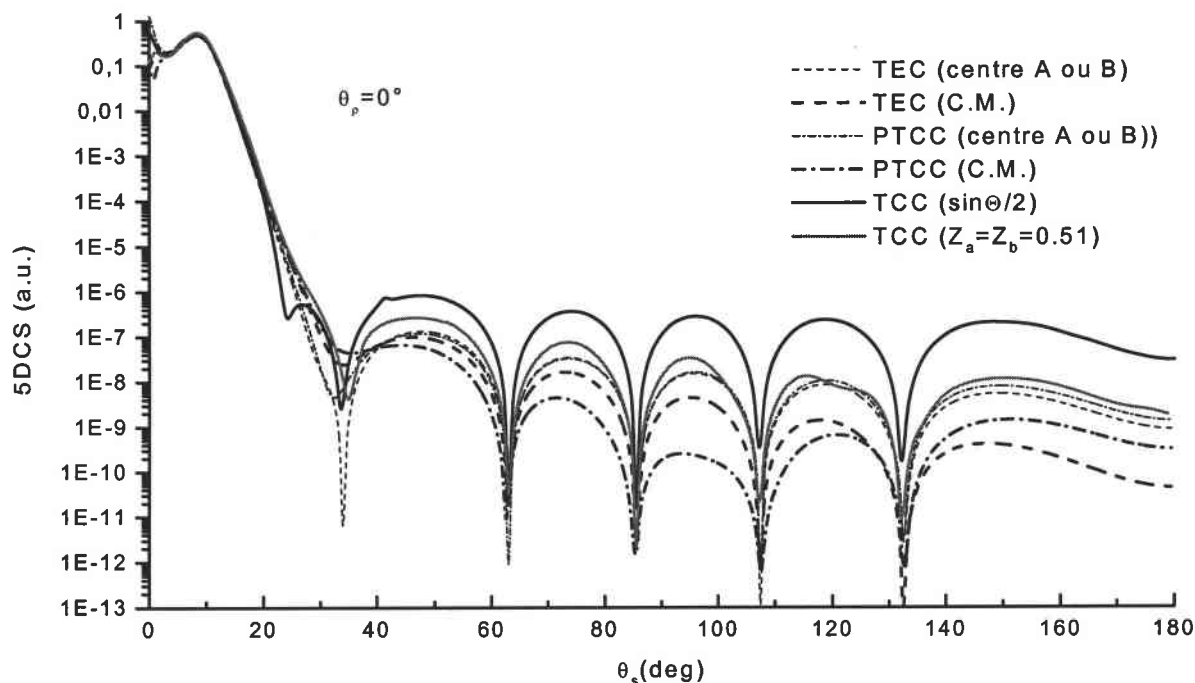


Fig.5.5: variation de la section efficace quintuplement différentielle (5DCS) en fonction de l'angle de diffusion θ_s pour $\theta_p=0^\circ$ dans les mêmes conditions que pour la *Figure 5.1.a*.

Nous remarquons aussi, pour les grands angles de diffusion, que le nombre d'oscillations sur la *Figure 5.5* est moins important que pour la réaction sur H_2^+ , bien que l'allure de ces dernières soit similaire dans les deux cas. Ceci peut être interprété comme une réduction du phénomène d'interférence due à l'écrantage électronique des centres nucléaires de la molécule.

Le comportement de la 5DCS pour les faibles valeurs de l'angle de diffusion est décrit sur les *Figures 5.6.a* à *5.6.b* pour les énergies et les orientations moléculaires utilisées au préalable pour l'ionisation de H_2^+ . Nous remarquons de nouveau que le meilleur accord avec les deux variantes du modèle TCC (à charges nucléaires égales et à charges effectives dynamiques) est obtenu en ayant recours au modèles TEC et PTCC décrits par rapport au centre de masse de la molécule cible. Il est important de souligner, d'ores et déjà, que l'introduction de charges effectives dynamiques dans le modèle TCC trouve sa justification par les différences observées entre les deux variantes pour $\theta_p = 0^\circ$ et $\theta_p = 135^\circ$ (cf. *Figures 5.6.a* et *5.6.d*).

Dans le but de tester la validité de l'approximation d'orthogonalisation (4.54) exposée au chapitre antérieur lors de l'évaluation des éléments de matrice de transition, nous avons représenté les résultats obtenus avec la description TEC pour les sections triples et quintuples en fonction de l'angle de diffusion sur la *Figure 5.7*.

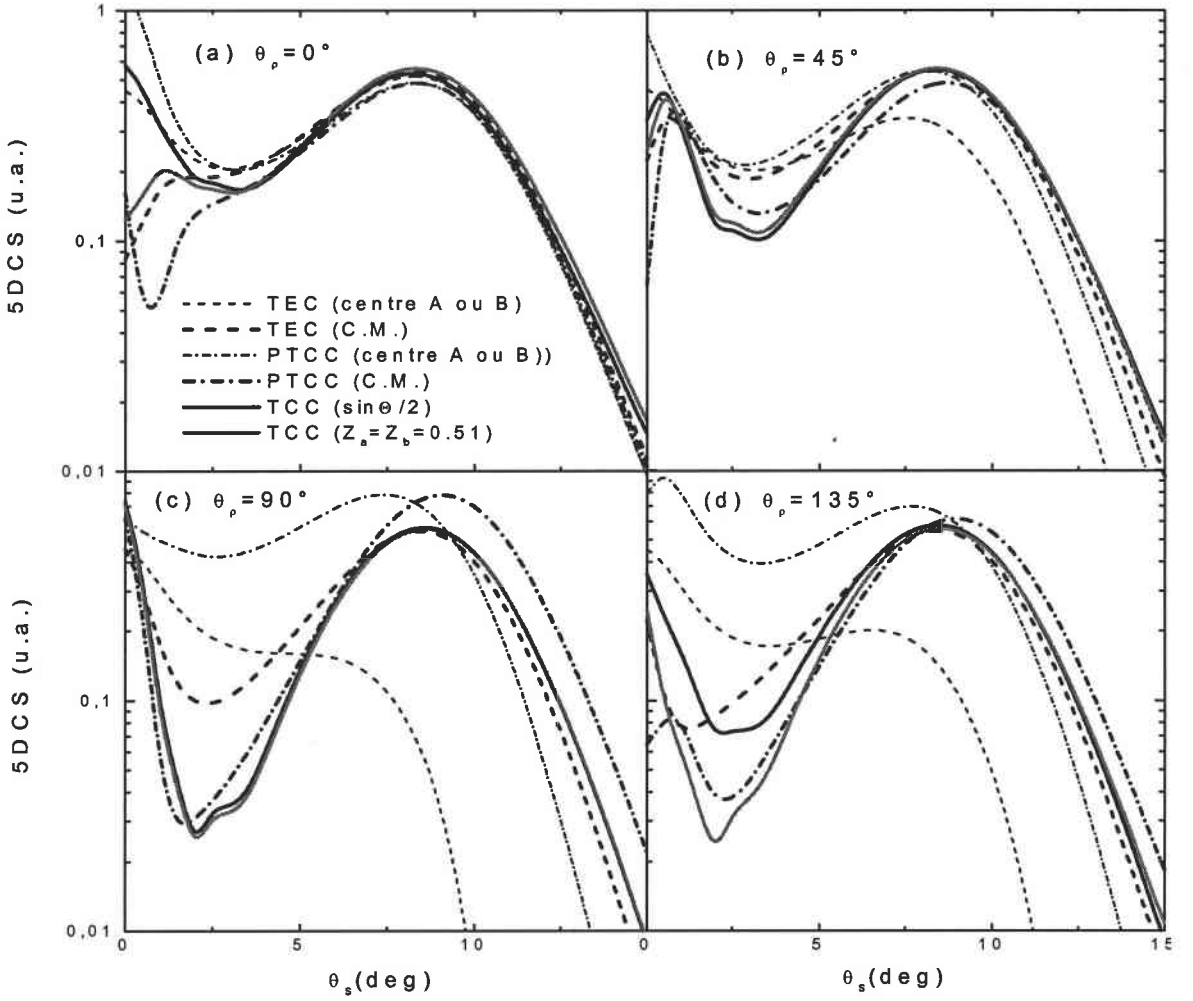


Fig.5.6: variation de la 5DCS aux faibles valeurs de l'angle de diffusion θ_s pour les orientations moléculaires $\theta_\rho=0^\circ$, $\theta_\rho=45^\circ$, $\theta_\rho=90^\circ$ et $\theta_\rho=135^\circ$ (cas (a) à (d)) dans les mêmes conditions que la Figure 5.2.

Nous constatons la validité de cette approximation pour les angles de diffusion $\theta_s \leq 20^\circ$ par comparaison avec la 5DCS de la Figure 5.5, évaluée dans les mêmes conditions cinématiques. Néanmoins, pour les plus grands angles de diffusion, l'application de cette approximation entraîne une sous-estimation des sections efficaces d'ionisation, ainsi qu'un déphasage de la 5DCS des modèles utilisant un centrage par rapport au centre de masse du système. En outre, soulignons que la TDCS dans cette situation connaît une décroissance similaire au cas de l'ionisation (e,2e) de l'atome d'hydrogène (cf. Figure 5.1). Sachant que cette approximation d'orthogonalisation équivaut à ne considérer que le terme de potentiel relatif à l'interaction entre les électrons projectiles et ionisés, nous pouvons ainsi évaluer l'importance des termes d'interaction de l'électron projectile avec les deux noyaux ainsi qu'avec l'électron lié résiduel

pour les faibles paramètres d'impact. En revanche, pour les grands paramètres d'impact l'interaction électron projectile-électron ionisé est prépondérante et les autres interactions avec les particules composant la cible peuvent être négligées (de l'ordre de 10^{-9} sous ces conditions cinématiques).

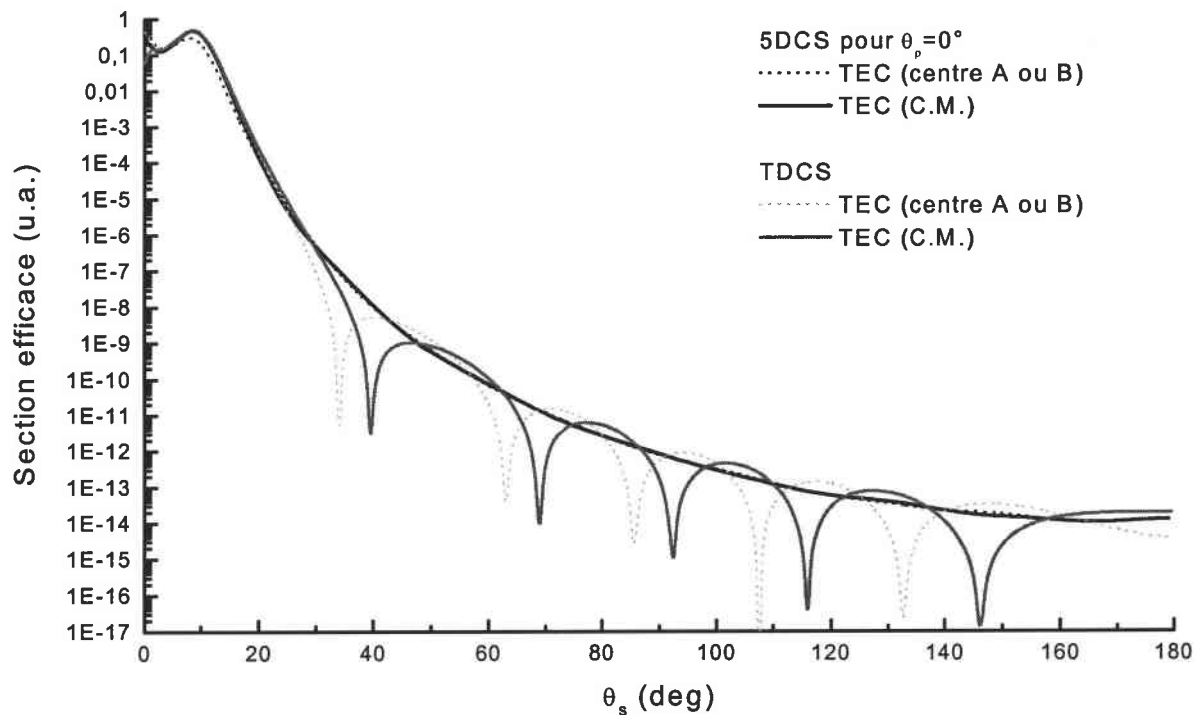


Fig.5.7: variation de la 5DCS pour $\theta_p=0^\circ$ et de la TDCS en fonction de l'angle de diffusion θ_s , avec utilisation de l'approximation d'orthogonalisation (4.54) dans les mêmes conditions cinématiques que pour la Figure 5.5.

5.3.3 Etude de la TDCS : résultats théoriques et expérimentaux

5.3.3.1 Etudes des modèles TEC et PTCC

Jusqu'à présent, nous avons évalué la validité des descriptions théoriques proposées par rapport au modèle TCC pris comme référence. Cependant, comme nous avons pu le constater au paragraphe précédent, les diverses modélisations de la charge pour ce modèle mènent à des résultats de sections efficaces différents. Aussi, s'avère-t-il nécessaire de mener une comparaison directe avec les TDCS expérimentales réalisées par Chérid *et al.* [47] pour les petits angles de diffusion et rendues absolues par les méthodes de la limite optique [120] ou de la règle de somme de Bethe [121]. Nous nous limiterons pour l'instant à l'étude des

modèles présentant le meilleur accord avec la représentation TCC pour les faibles angles de diffusion, i.e., les descriptions TEC et PTCC avec centrage par rapport au centre de masse de la cible.

Ainsi, nous avons représenté sur les *Figures 5.8.a* à *5.8.c* la variation de la TDCS en fonction de l'angle d'éjection pour les angles de diffusion fixés à $\theta_s = 1^\circ, 1.5^\circ$ et 3° , respectivement. Les énergies d'incidence et d'éjection sont prises égales à $4087eV$ et $20eV$ conformément à l'expérience. Pour les trois angles de diffusion proposés, le meilleur accord quantitatif avec les points expérimentaux est obtenu en utilisant la représentation TEC. Pour $\theta_s = 1^\circ$, ce modèle a la particularité de sous-évaluer la TDCS dans la région du pic binaire et de surestimer le pic de recul. Néanmoins, au fur et à mesure que l'angle de diffusion augmente, l'accord avec l'expérience s'améliore et ainsi, dès $\theta_s = 1.5^\circ$ (cf. *Figures 5.8.b* et *5.8.c*), le modèle TEC parvient à reproduire les points expérimentaux dans la limite des incertitudes liées à la mesure et à la procédure employée pour rendre l'échelle expérimentale absolue (cette dernière est estimée à environ 12% [47], en plus de l'incertitude statistique liée à la mesure représentée sur les *Figures 5.8* et *5.9*). En revanche, en utilisant les mêmes fonctions d'onde initiales et finales pour la cible que pour le modèle TEC, les résultats évalués à l'aide de la description PTCC ne montrent qu'un accord qualitatif avec l'expérience. A titre de remarque, nous avons également représenté les résultats obtenus avec l'approximation d'orthogonalisation (4.54) appliquée aux descriptions TEC et PTCC avec centrage sur le centre de masse de la cible. L'utilisation de cette approximation équivaut alors à sous-estimer les TDCS calculées précédemment avec les modèles TEC et PTCC d'environ 20% et 50%, respectivement, en conservant néanmoins un accord qualitatif avec les points expérimentaux.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, la différence existant entre les modèles TEC et PTCC donne une estimation de l'influence de l'électron lié résiduel dans la voie finale de la réaction d'ionisation. Aussi, à mesure que l'énergie d'éjection croît, cet effet devrait diminuer puisqu'il est attendu que le processus d'ionisation soit moins sensible à la représentation des états du continuum de l'électron éjecté à haute énergie. C'est ce que nous observons en particulier dans la région de Bethe pour les TDCS représentées sur les *Figures 5.9.a* à *5.9.c*, pour $\theta_s = 8.2^\circ, 8.9^\circ$ et 9.6° , respectivement, avec des énergies d'incidence et d'éjection égales à $4168eV$ et $100eV$. Pour ces trois situations, le meilleur accord quantitatif et qualitatif avec l'expérience est constaté pour le modèle TEC.

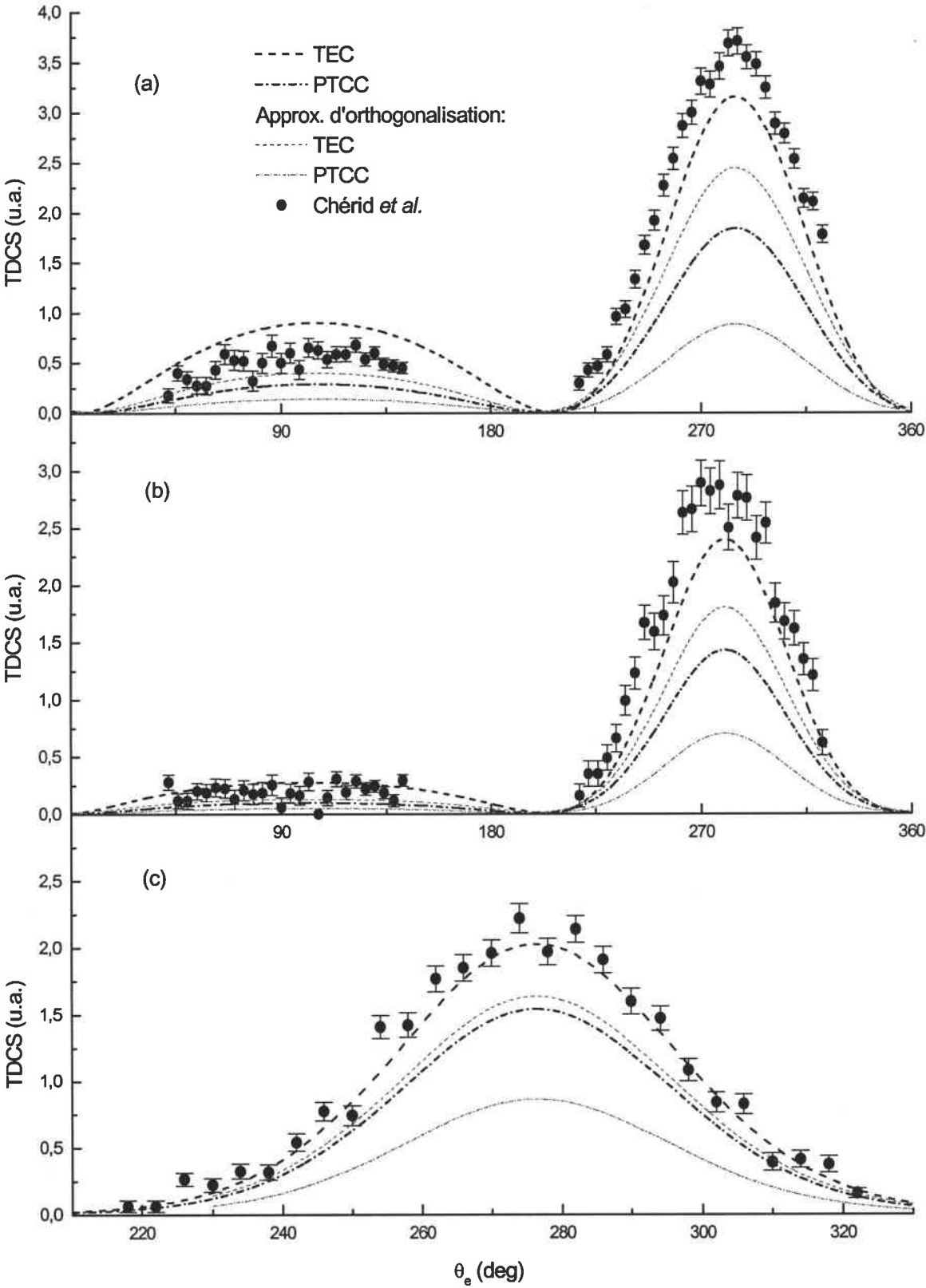


Fig.5.8: variation de la TDCS absolue en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i=4087eV$ et $E_e=20eV$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s=1^\circ$ (a), 1.5° (b) et 3° (c). Les résultats obtenus avec l'approximation d'orthogonalisation (4.54) sont également représentés pour les modèles TEC et PTCC. Les barres d'erreur représentent l'incertitude statistique de la mesure.

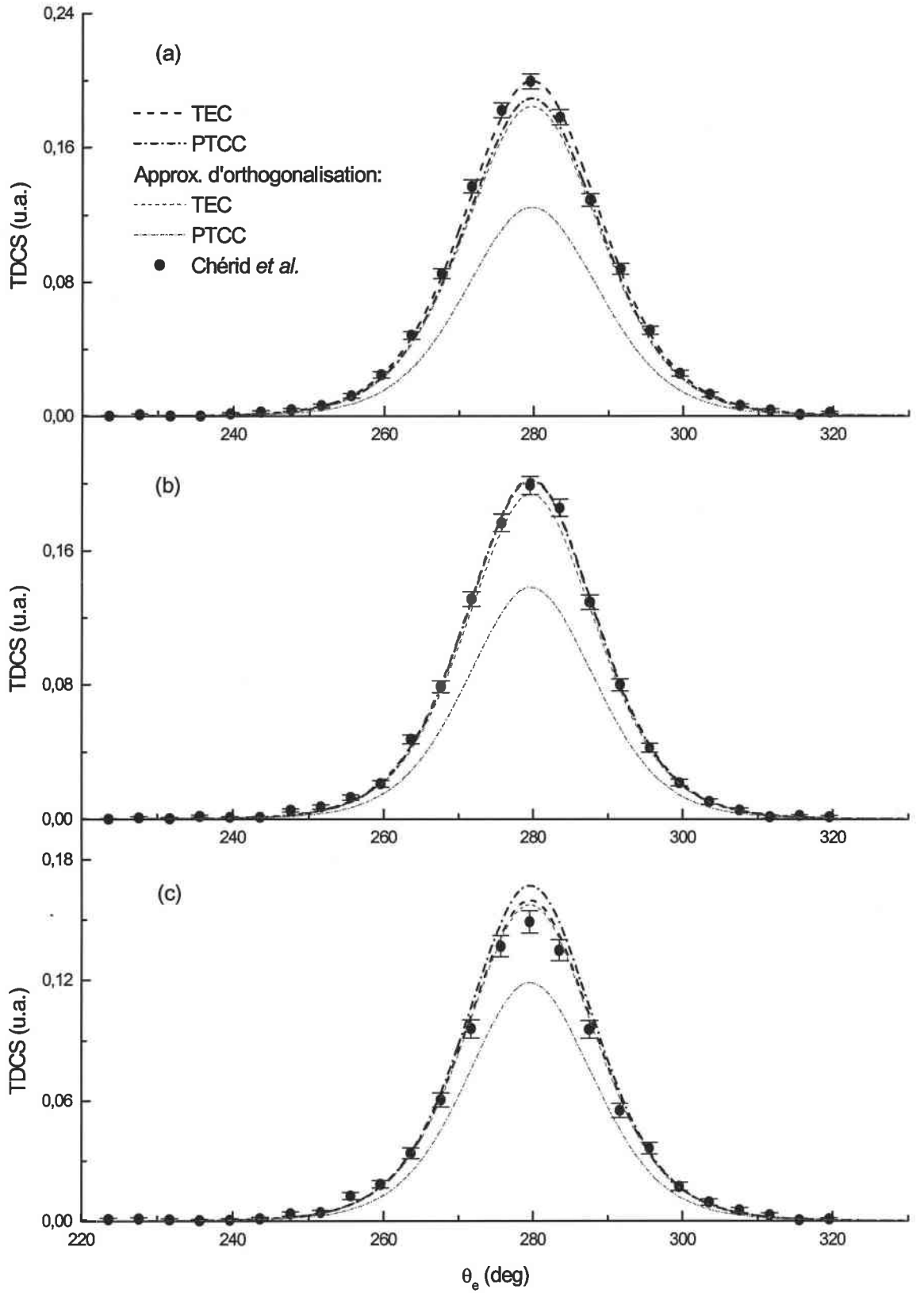


Fig.5.9: variation de la TDCS absolue en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i=4168\text{eV}$ et $E_e=100\text{eV}$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s=8.2^\circ$ (a), 8.9° (b) et 9.6° (c). La situation (b) correspond exactement à la région de Bethe où la condition $\mathbf{k}_e=\mathbf{K}$ est vérifiée.

A noter également que l'écart entre les descriptions TEC et PTCC s'est considérablement réduit par rapport à la situation énergétique antérieure, ce qui confirme que l'écrantage produit par l'électron résiduel joue un rôle d'autant plus faible que l'énergie d'éjection augmente. En effet, au maximum de l'intensité du pic binaire correspondant à $\theta_e = 280^\circ$, la description PTCC sous-évalue, puis surestime la TDCS relative au modèle TEC d'environ 6% pour $\theta_s = 8.2^\circ$ et 9.6° , respectivement, de façon symétrique par rapport à la situation de Bethe où les deux modèles coïncident. De plus, il est important de noter l'écart relativement faible entre les TDCS résultant du calcul exact et de l'approximation d'orthogonalisation pour le modèle TEC (écart maximum de 7% pour $\theta_s = 8.2^\circ$).

Dans le but de donner une image générale de la TDCS pour le modèle TEC, nous avons représenté sur la *Figure 5.10* la variation de cette dernière en fonction des angles de diffusion et d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à 4168eV et 100eV . Pour les angles de diffusion supérieurs à 15° , la TDCS devient négligeable comme les résultats précédents de la 5DCS permettaient de le prévoir. Le maximum obtenu pour les valeurs $\theta_s = 8.9^\circ$ et $\theta_e \cong 180^\circ$ correspond à la situation particulière de Bethe déjà évoquée.

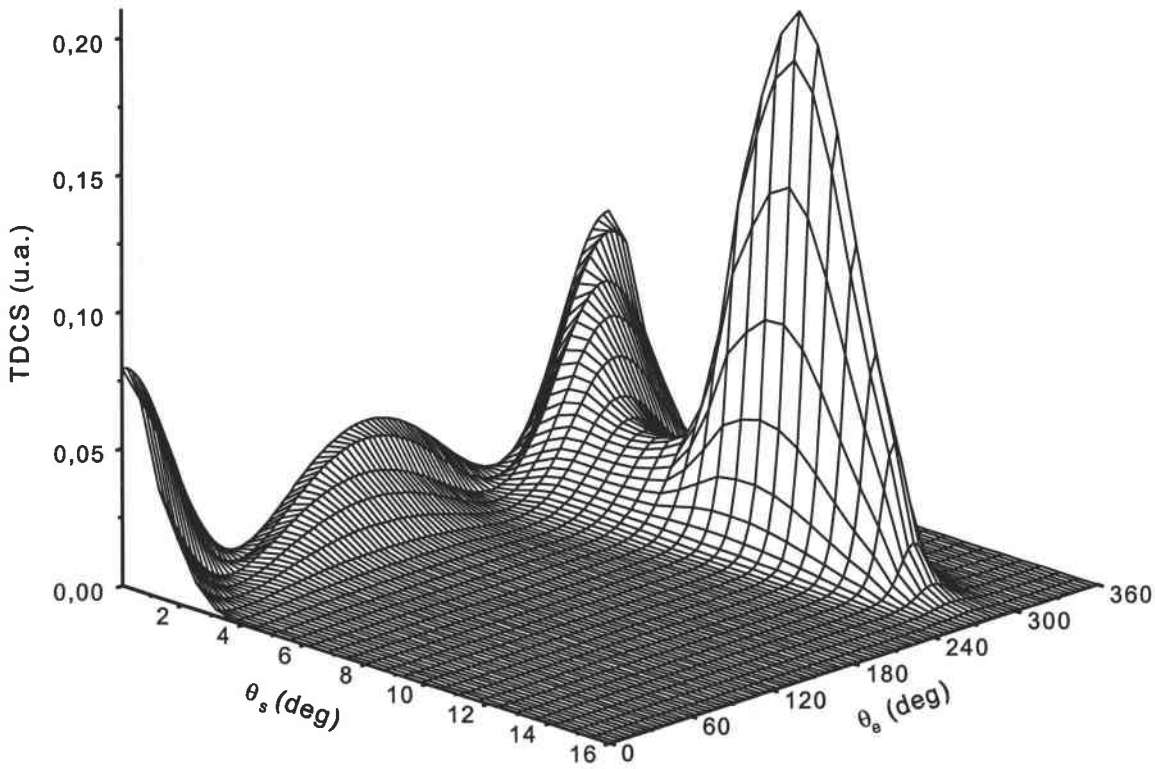


Fig.5.10: variation de la TDCS pour le modèle TEC en fonction des angle d'éjection et de diffusion dans les mêmes conditions cinématiques que pour le la *Figure 5.9*.

Nous observons aussi que pour les très petits angles de diffusion ($\theta_s < 2^\circ$), l'électron éjecté a tendance à émerger vers l'avant, i.e., $\theta_e \cong 350^\circ$ pour l'énergie d'incidence élevée considérée ici. Ceci peut être expliqué par le fait que le moment de transfert est très petit pour les faibles angles de diffusion et orienté vers l'avant. En effet, par définition, le moment de recul $k_{recul} = |\mathbf{K} - \mathbf{k}_e|$ est optimal dans deux situations, lorsque la direction d'éjection est parallèle ou antiparallèle au moment de transfert. Ces deux situations favorables sont représentées par les pics apparaissant pour $\theta_e \cong 170^\circ$ et $\theta_e \cong 350^\circ$.

Enfin, nous avons présenté sur la *Figure 5.11* la variation de la TDCS en fonction du moment de transfert K pour les mêmes conditions cinématiques que la *Figure 5.9* et en fixant la valeur de l'angle d'éjection toujours égale à celle de l'angle azimutal du transfert $\mathbf{K}$. Afin d'évaluer l'influence de la fonction d'onde décrivant l'état initial de la cible, nous avons représenté les résultats obtenus en employant, pour les modèles TEC et PTCC, les fonctions de Heitler-London et de Wallis, définies par les équations (4.7) et (4.9), respectivement. Nous constatons de nouveau que le meilleur accord avec les points expérimentaux est obtenu pour le modèle TEC utilisant la fonction d'onde de Heitler-London, juste devant la représentation PTCC faisant appel à cette même fonction qui présente un léger décalage supplémentaire vers la droite par rapport à l'expérience. En revanche, nous observons que les TDCS évaluées avec la fonction plus élaborée de Wallis pour ces derniers modèles surestiment d'environ 13% les mesures expérimentales pour la valeur maximum de la section efficace correspondant à $K=2.56 \text{ u.a.}$. Ainsi, à première vue, le bon accord obtenu pour la représentation TEC avec la fonction d'onde la plus élémentaire peut être considéré comme fortuit et, par suite, remettre en cause l'aptitude de ce modèle à décrire la réaction (e,2e) de H_2 à haute énergie d'impact. Toutefois, des considérations sur l'incertitude des résultats expérimentaux permettent d'établir la validité de la représentation TEC tant pour les calculs faisant appels à la fonction d'onde d'Heitler-London que ceux utilisant la fonction de Wallis. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, le cumul des incertitudes liées à l'erreur statistique de la mesure ainsi qu'à la procédure utilisée pour rendre l'expérience absolue s'élève à environ 17% et, par conséquent, l'écart de 13% constaté entre les TDCS utilisant les fonctions d'onde de Heitler-London et de Wallis reste compris dans la marge d'erreur totale due à l'incertitude.

Afin de limiter la proportion des effets dus à l'influence de la fonction initiale dans l'évaluation des TDCS, nous utiliserons dans la suite de notre étude la fonction d'onde élaborée de l'équation (4.10).

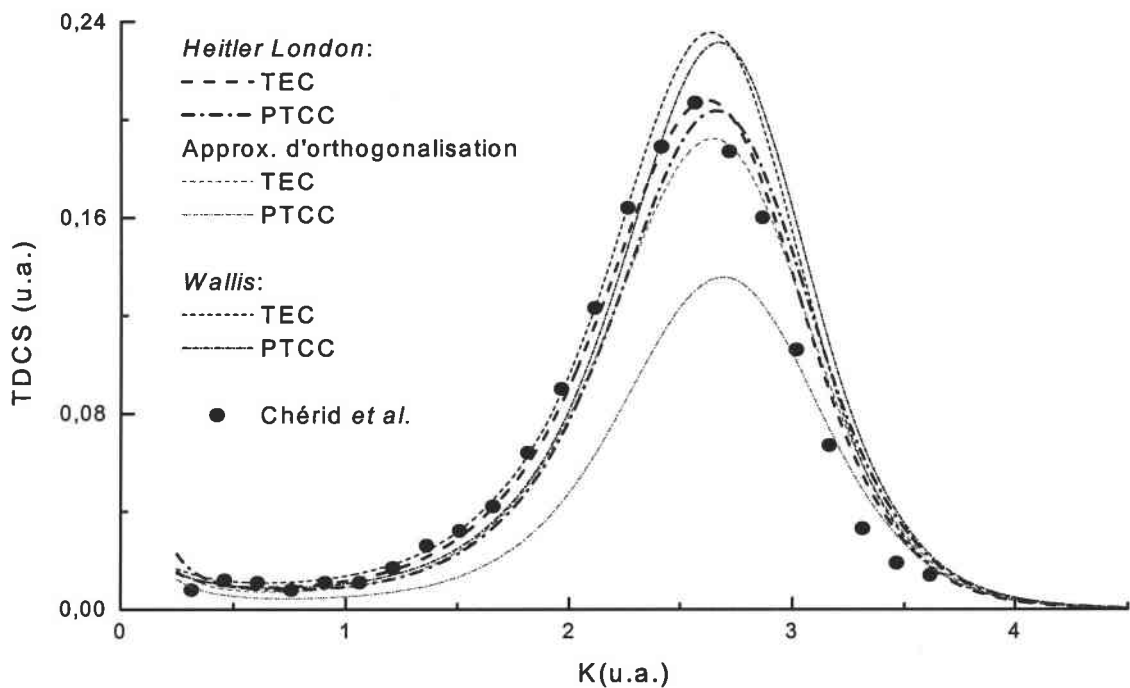


Fig.5.11: variation de la TDCS en fonction du moment de transfert K dans les mêmes conditions cinématiques que pour le la *Figure 5.9*. Les résultats obtenus avec les fonctions d'onde initiales de Heitler-London et de Wallis sont présentés.

5.3.3.2 Etude du modèle TCC

Il nous reste désormais à présenter les résultats obtenus à l'aide de la description TCC en utilisant la modélisation à charges constantes et celle à charges effectives dynamiques pour représenter l'écrantage des centres nucléaires.

Pour la description TCC à charges constantes, nous choisissons des charges nucléaires Z_a et Z_b identiques qui vérifient de façon approchée la condition (4.19) de charge totale asymptotique unitaire dans la voie finale. Sous ces conditions et par comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par Chérid *et al.* [47] pour les situations décrites sur les *Figures 5.8* et *5.9*, il ressort que le modèle TCC à charges fixes reproduit le mieux l'expérience pour la charge $Z_a = Z_b = 0.51 u.a.$. A titre indicatif, nous avons présenté dans le *Tableau 2* les valeurs maximales de la TDCS (obtenues au pic binaire) évaluées avec ce modèle pour des charges nucléaires allant de $0.5 u.a.$ à $1 u.a.$, pour ces mêmes situations expérimentales. Notons au passage que le cas limite où $Z_a = Z_b = 1 u.a.$ correspond à négliger, du point de vue de la charge totale, la présence de l'électron lié dans la voie finale, i.e., ce qui est équivalent au cas de l'ionisation (e,2e) de H_2^+ . Les écarts importants relevés entre les résultats donnés dans le *Tableau 2* nous permettent de nouveau de souligner l'importance de la condition (4.19) pour les distances asymptotiques.

	$E_i = 4087eV \quad E_e = 20eV$			$E_i = 4168eV \quad E_e = 100eV$		
$Z_a = Z_b$	$\theta_s = 1^\circ$	$\theta_s = 1.5^\circ$	$\theta_s = 3^\circ$	$\theta_s = 8.2^\circ$	$\theta_s = 8.9^\circ$	$\theta_s = 9.6^\circ$
0.5	3.9	2.9	2.41	0.202	0.205	0.163
0.6	2.58	1.81	1.76	0.184	0.194	0.161
0.7	1.65	1.08	1.17	0.164	0.182	0.157
0.8	1.08	0.61	0.69	0.145	0.168	0.151
0.9	0.81	0.38	0.35	0.127	0.154	0.145
1	0.78	0.33	0.15	0.109	0.139	0.136
Chérid <i>et al.</i>	3.71	2.89	2.22	0.199	0.198	0.149

Tableau 2: valeurs maximales de la TDCS (en u.a.) calculées avec le modèle TCC à charges nucléaires constantes $Z_a = Z_b$, sous les mêmes conditions que les *Figures 5.8* et *5.9*.

Ainsi, sur les *Figures 5.12.a* à *5.12.c*, nous avons représenté la variation de la TDCS en fonction de l'angle d'éjection pour les valeurs $\theta_s = 1^\circ, 1.5^\circ$ et 3° de l'angle de diffusion. Conformément à l'expérience, les énergies d'incidence et d'éjection sont prises égales à $4087eV$ et $20eV$, respectivement. En plus des deux variantes du modèle TCC, nous avons reproduit, à titre de comparaison, les meilleurs résultats théoriques actuels obtenus par Zurales *et al.* [44,45,47] pour l'ionisation (e,2e) de H_2 sous les mêmes conditions cinématiques. Nous constatons un accord qualitatif et quantitatif remarquable avec l'expérience pour les deux variantes de la description TCC à l'exception près du cas de la *Figure 5.12.c* où elles marquent une légère tendance à surestimer les points expérimentaux. Pour $\theta_s = 1^\circ$, notamment, nous observons que les deux descriptions TCC proposées parviennent à reproduire l'expérience là où les modèles antérieurs CWLA et CWVA sont mis en défaut. En effet, bien que la description CWLA coïncide avec les résultats expérimentaux pour le pic binaire, elle surestime le pic de recul. La description CWVA, quant à elle, sous-évalue l'intensité du pic binaire d'environ 20% dans cette situation ainsi que pour $\theta_s = 1.5^\circ$. Concernant les différences entre les deux versions du modèle TCC, nous remarquons un écart relativement faible de l'ordre de 4-5%, qui nous fournit une évaluation de l'influence de l'orientation moléculaire par rapport à la direction d'éjection. Notons également, pour $\theta_s = 1^\circ$, l'apparition d'un faible décalage entre les TDCS calculées avec ces deux modélisations de la charge moléculaire, le modèle employant les charges effectives dynamiques présentant un accord qualitatif légèrement meilleur qu'avec l'emploi de charges nucléaires constantes et de même valeur.

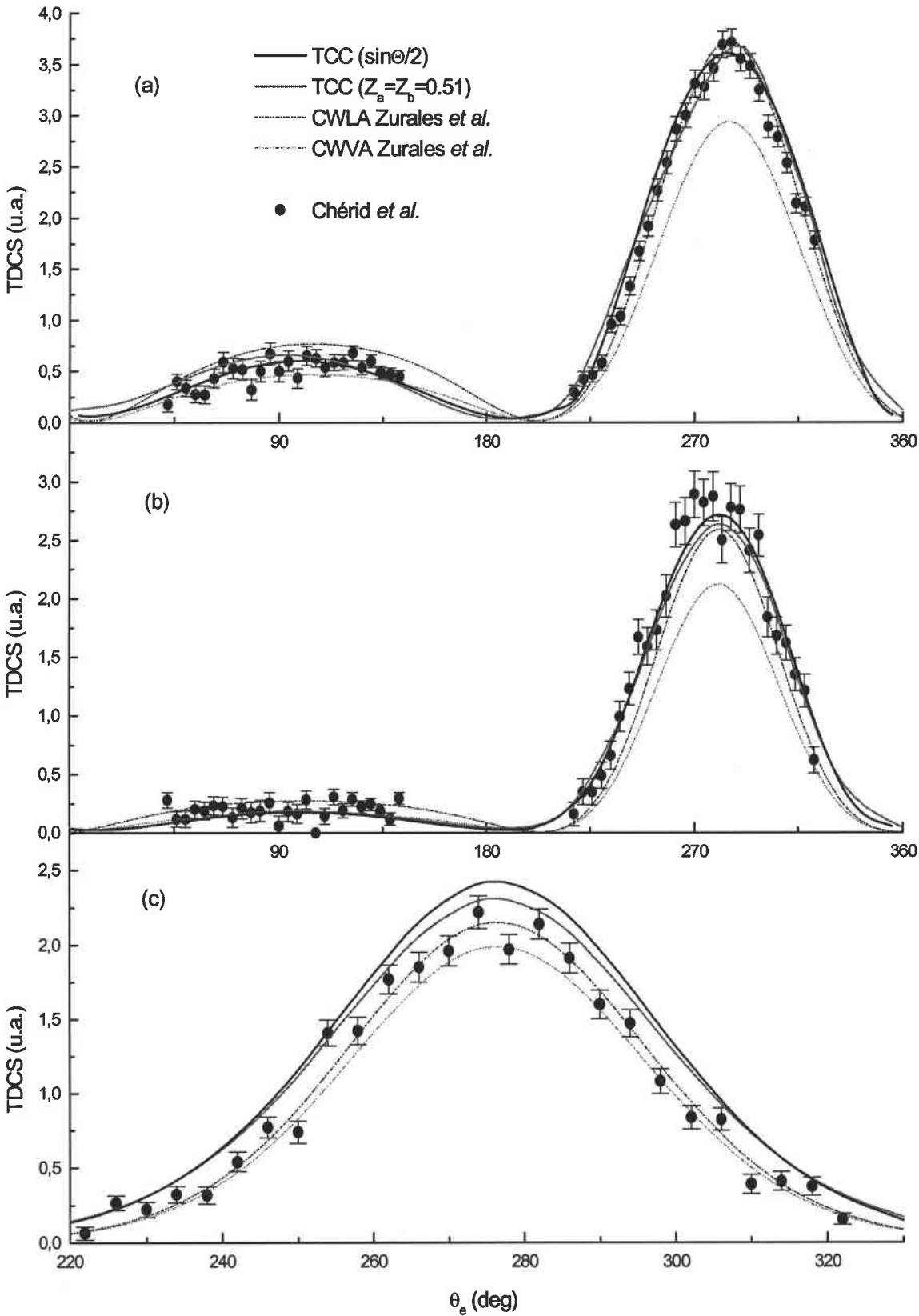


Fig.5.12: variation de la TDCS absolue en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i=4087eV$ et $E_e=20eV$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s=1^\circ$ (a), 1.5° (b) et 3° (c).

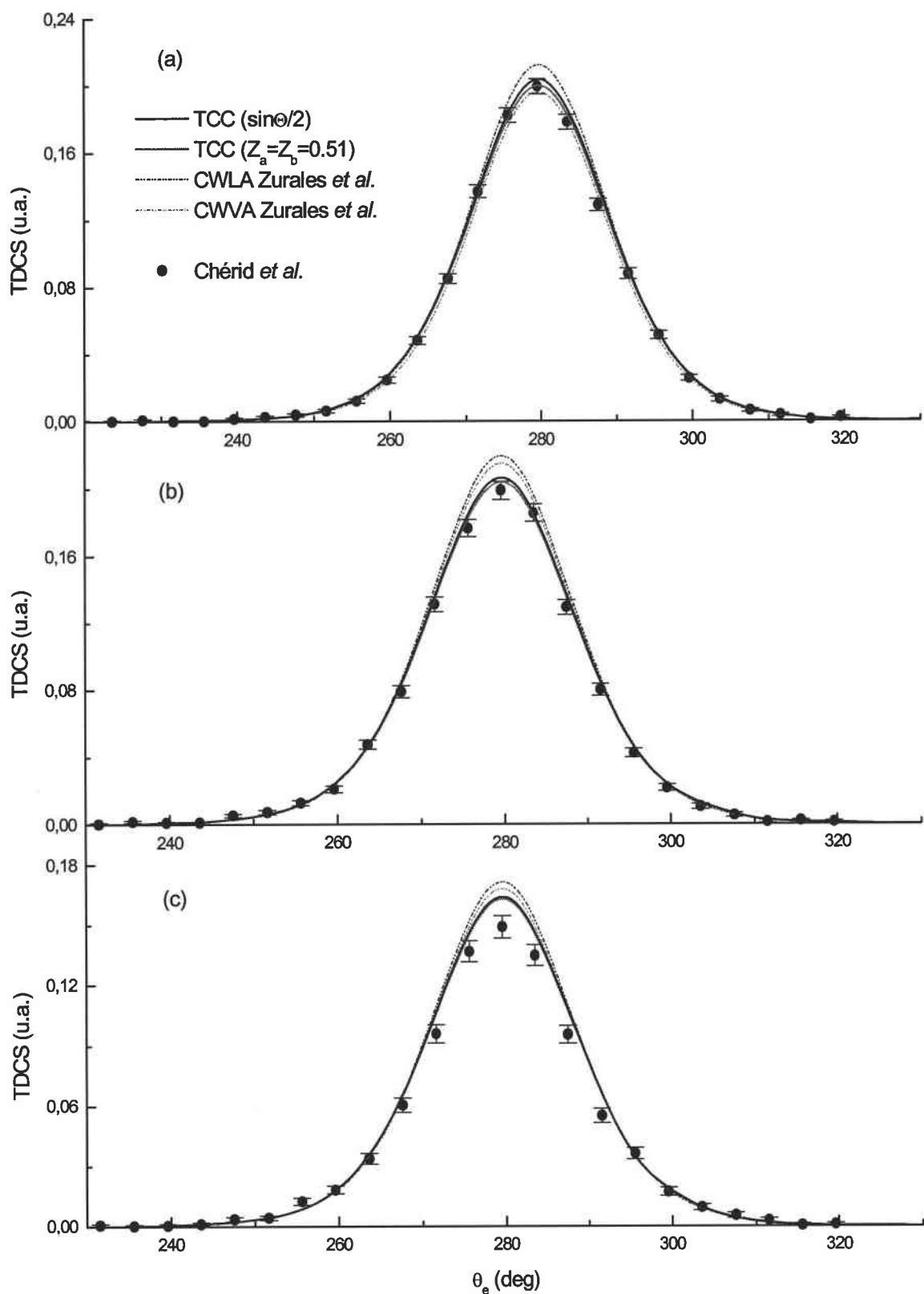


Fig.5.13: variation de la TDCS absolue en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i=4168\text{eV}$ et $E_e=100\text{eV}$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s=8.2^\circ$ (a), 8.9° (b) et 9.6° (c).

De nouveau, nous avons considéré la région de Bethe sur les *Figures 5.13.a* à *5.13.c*, pour $\theta_s = 8.2^\circ, 8.9^\circ$ et 9.6° , respectivement, avec les énergies d'incidence et d'éjection fixées à $4168eV$ et $100eV$. Hormis la situation de la *Figure 5.13.c*, où les TDCS surestiment l'expérience d'environ 8%, nous constatons un excellent accord des deux variantes de la description TCC avec les résultats expérimentaux. En particulier, tant la représentation TCC à charges fixes identiques que celle à charges effectives parviennent à reproduire les mesures de Chérid *et al.* pour $\theta_s = 8.2^\circ$ et 8.9° , alors que le modèle CWLA qui présentait un bon accord pour les angles de diffusion très faibles les surévalue. Il est important de remarquer également

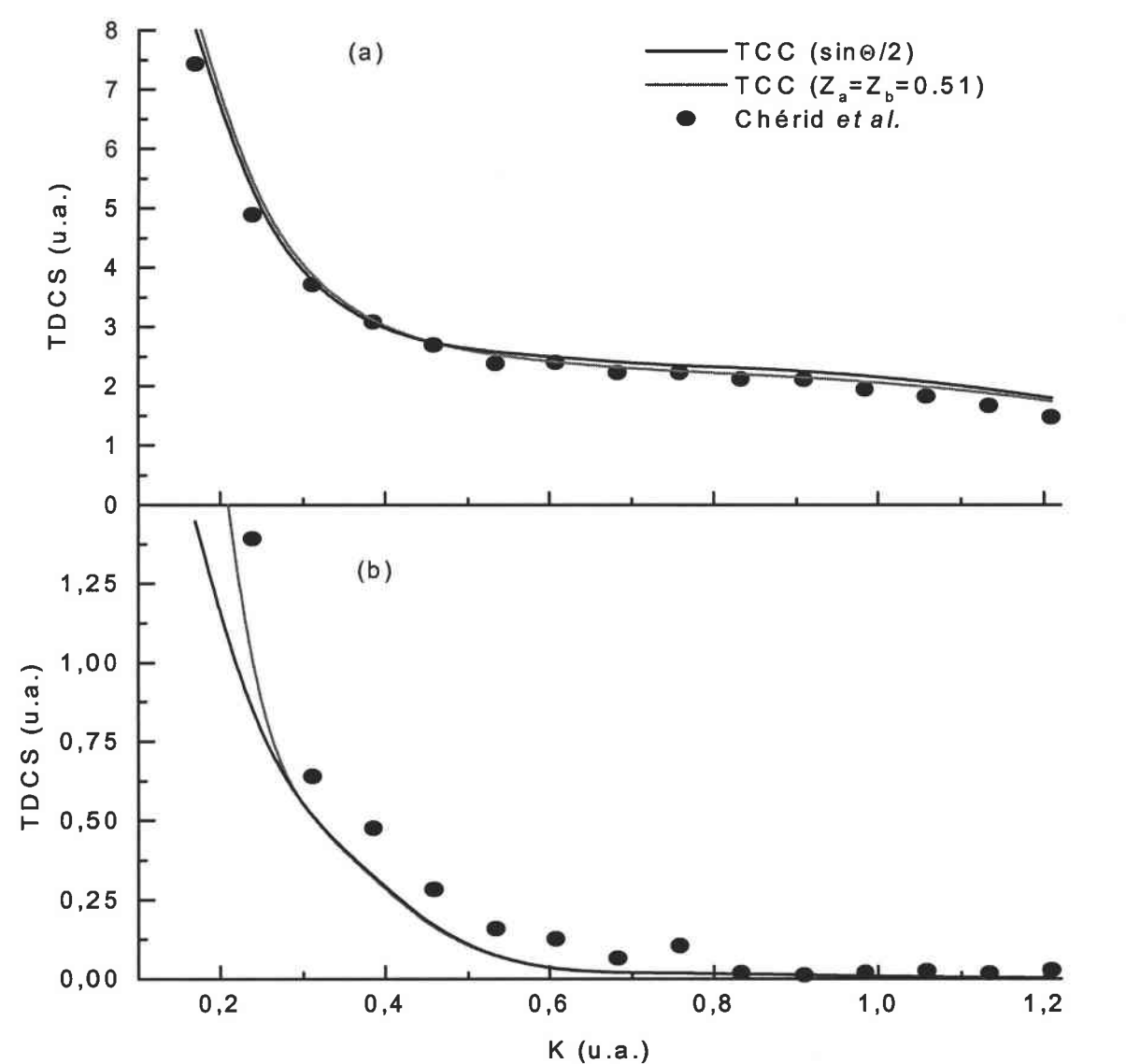


Fig.5.14: variation de la TDCS absolue en fonction du moment de transfert K pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i=4087eV$ et $E_e=20eV$, respectivement, et pour les angles d'éjection $\theta_e=285^\circ$ (a) et 135° (b), correspondant aux cas binaires et de recul.

que dans la région de Bethe, l'influence des spécificités de chacune des variantes de la description TCC s'amenuise, par rapport aux situations décrites sur les *Figures 5.12* , comme en témoigne l'écart maximal de 2% constaté entre les TDCS pour $\theta_s = 8.2^\circ$.

Sur les *Figures 5.14.a* et *5.14.b*, nous avons tracé la variation de la TDCS absolue en fonction du moment de transfert K pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à 4087eV et 20eV , respectivement. Pour les cas (a) et (b), la valeur de l'angle d'éjection est fixée à $\theta_e = 285^\circ$ et 135° , respectivement, ce qui correspond aux situations binaires et de recul. Pour le cas binaire, nous observons un très bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience des deux variantes de la description TCC sur toute la gamme de valeurs du moment de transfert. Concernant la situation de recul présentée sur la *Figures 5.14.b*, ces deux modèles reproduisent bien l'allure expérimentale, en sous-évaluant légèrement toutefois les mesures lorsque $K \leq 0.8\text{u.a.}$, ce qui correspond en terme d'angle de diffusion à $\theta_s \leq 2.5^\circ$. Nous pouvons constater cette même caractéristique à $\theta_e=135^\circ$ sur les *Figures 5.12.a* et *5.12.b* où $\theta_s = 1^\circ$ et 1.5° (i.e., pour $K=0.31\text{u.a.}$ et 0.46u.a. , respectivement, sur la *Figure 5.14.b*).

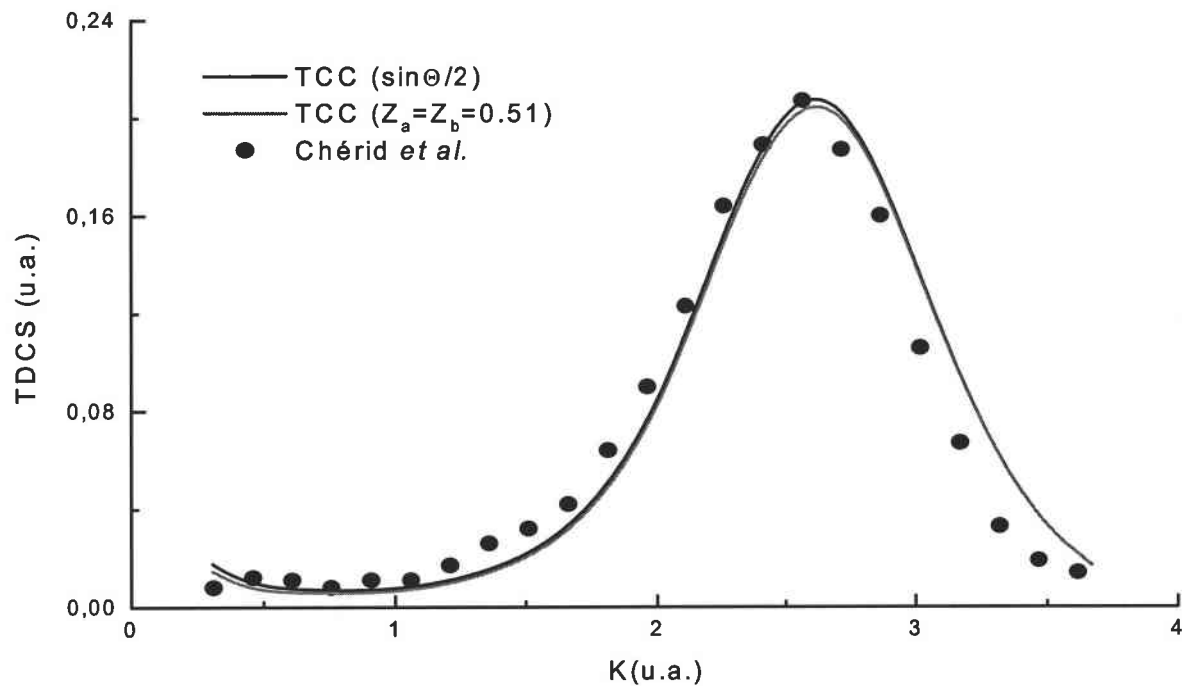


Fig.5.15: variation de la TDCS en fonction du moment de transfert K dans les mêmes conditions cinématiques que pour le la *Figure 5.11*.

Enfin, sur la *Figure 5.15*, nous avons représenté les deux variantes du modèle TCC sous les mêmes conditions que pour la *Figure 5.11*. A l'exception d'une faible déviation déjà évoquée précédemment, nous constatons un très bon accord avec les points expérimentaux pour tout le domaine de valeurs de K considéré. Le léger décalage de ces TDCS vers les plus

grandes valeurs de K par rapport à l'expérience peut être en partie expliqué par l'utilisation de la première approximation de Born dans nos calculs. Ainsi, comme l'ont montré Ehrhardt *et al.* pour l'hélium [65], les effets des ordres supérieurs du développement de Born peuvent être évalués à environ 10% pour des conditions cinématiques similaires. Selon les mêmes auteurs, cet écart est principalement attribué à l'interaction de Coulomb à longue portée entre les deux électrons émergent à l'issue de la réaction d'ionisation.

5.4 Améliorations possibles de la modélisation théorique

Nous allons maintenant conclure en présentant succinctement les améliorations théoriques possibles à apporter à notre modélisation pour être en mesure de décrire le processus d'ionisation (e,2e) de la molécule H_2 pour des énergies d'incidence et d'éjection plus faibles et pour les géométries moins asymétriques.

Ainsi, dans ces situations, l'influence d'un certain nombre d'effets que nous avons négligés jusqu'à présent (phénomènes d'échange et de capture, vibrations nucléaires...) devient importante. En particulier, pour les collisions à faible énergie d'incidence, l'approximation d'onde plane utilisée précédemment pour représenter les électrons incidents et diffusés s'avère être caduque. En effet, l'interaction de ces particules avec chacun des deux centres nucléaires de la molécule s'exerce pleinement du fait de la faible vitesse d'incidence et de diffusion. Il est alors nécessaire d'adopter la même description que celle employée auparavant pour représenter l'électron éjecté dans le modèle TCC, pour tous les électrons du continuum. De plus, pour les situations symétriques, il convient de modéliser l'interaction post-collisionnelle entre les électrons émergents au moyen du facteur de distorsion habituellement utilisé pour décrire l'ionisation (e,2e) de cibles atomiques biélectroniques [81]. Moyennant ces modifications, nous aboutissons aux expressions suivantes décrivant les voies d'entrée et de sortie, respectivement,

$$\Phi_{e_i} = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_a, Z_a) C(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_b, Z_b) \cdot \Phi_{cible}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

et

$$\begin{aligned} \Phi_{e_f}^{SC} = & \frac{e^{i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R})}}{(2\pi)^3} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}, Z_a) C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}, Z_b) C(\mathbf{k}_s, \mathbf{R}_a, Z_a) C(\mathbf{k}_s, \mathbf{R}_b, Z_b) \\ & \times C(\mathbf{k}_{es}, \mathbf{r}_{1p}, Z_a, Z_b) \cdot \Phi_{mono}(\rho, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

où les facteurs C de distorsion du continuum sont définis par l'équation (4.18) et $\mathbf{k}_{es} = (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_e)/2$.

Une fonction d'onde analogue à la fonction précédente, dite $5C$, décrivant la voie finale a récemment été appliquée avec succès pour représenter l'état final de la double photo-ionisation de la molécule H_2 [122] et confirme implicitement la validité de l'approximation TCC utilisée dans notre étude.

5.5 Conclusion

Après avoir présenté dans un premier temps les résultats de sections efficaces à orientations moléculaires fixées pour l'ionisation dissociative de H_2^+ , nous avons testé la validité de nos modèles théoriques en confrontant les TDCS obtenues pour chacun d'eux aux mesures expérimentales absolues de Chérid *et al.*. Ainsi, nous avons pu souligner l'importance du centrage des modèles approchés TEC et PTCC en fonction de l'angle de diffusion considéré et l'influence des conditions asymptotiques de charge dans la voie finale. Il ressort également de cette étude que les modèles TEC et PTCC, proposés à partir de la description du continuum à deux centres, parviennent à donner une représentation qualitativement correcte de l'expérience dans la plupart des cas étudiés. Si le modèle TEC présente un accord quantitatif qui ne soit que relativement satisfaisant, les deux variantes du modèle TCC, à charges constantes et à charges effectives dynamiques, coïncident de façon remarquable avec les points expérimentaux pour toutes les situations considérées. Ces deux versions de la description TCC améliorent ainsi les résultats obtenus avec les modèles théoriques antérieurs, que ce soit pour les très faibles angles de diffusion ou pour la région de Bethe et nous ouvrent de nouvelles possibilités, moyennant quelques améliorations théoriques, de représenter les réactions $(e,2e)$ de cibles diatomiques pour des énergies d'incidence plus faibles et pour les géométries moins asymétriques.

Conclusion générale

Dans la première partie de notre étude, nous avons appliqué les principaux éléments de la théorie des collisions à l'étude de l'ionisation ($e,2e$) de cibles diatomiques mono- et biélectroniques en géométrie asymétrique coplanaire. Ainsi, nous avons établi dans le référentiel du laboratoire les expressions des sections efficaces quintuplement et triplement différentielles, correspondant aux sections efficaces à orientations moléculaires fixées et moyennées par rapport à toutes les directions de l'espace, respectivement. Nous avons également discuté de la validité de la première approximation de Born pour des énergies d'impact élevées.

Nous avons consacré le second chapitre à l'étude la structure moléculaire diatomique. A cette effet, nous avons admis la séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires des cibles diatomiques, en mettant en évidence les diverses propriétés de rotation et de vibration des centres nucléaires, ainsi que les approximations qui en découlent pour notre traitement collisionnel. Une discussion complémentaire a été menée au sujet de l'influence de l'énergie de résolution expérimentale sur l'évaluation des sections efficaces d'ionisation. A titre d'application, nous avons présenté les résultats obtenus pour les sections triples relatives à la réaction ($e,2e$) sur les molécules d'hydrogène, de deutérium et de tritium, ce qui nous a permis de mettre en évidence les effets vibratoires de la structure diatomique.

Nous avons ensuite cherché à décrire la voie finale de la réaction d'ionisation simple de systèmes diatomiques à partir du traitement général du problème à trois corps coulombiens en interactions mutuelles. En négligeant le mouvement de vibration des noyaux ainsi que les interactions entre chacune des paires électron-noyau, nous sommes parvenu à l'expression analytique simplifiée d'une fonction d'onde apte à décrire le continuum électronique d'un système à deux centres coulombiens, en prenant soin de vérifier son comportement asymptotique et sa normation.

En utilisant cette fonction des états du continuum pour décrire l'électron éjecté, nous avons tout d'abord défini le modèle à deux centres coulombiens (TCC) pour la réaction ($e,2e$)

d'ionisation de systèmes diatomiques monoélectroniques puis, à l'aide de simplifications supplémentaires, les modèles de « peaking » (PTCC) et à deux centres effectifs (TEC). Ces deux dernières descriptions ont été développées en nous basant sur l'approximation « peaking » [52-54] et sur le traitement de Messiah [55], respectivement. Pour traiter le cas de l'ionisation de cibles biélectroniques, nous avons ensuite introduit dans le modèle TCC la notion de charges effectives dynamiques de manière à modéliser l'écrantage des charges nucléaires par l'électron lié résiduel dans la voie finale de ces réactions. Enfin, nous avons présenté sous forme analytique les expressions des éléments de matrice de transition pour chacun de ces modèles.

Dans la dernière partie, nous avons évalué les sections efficaces quintuples (5DCS) et triples (TDCS) pour l'ionisation simple des molécules H_2^+ et H_2 par impact d'électrons rapides. Ainsi, nous avons pu mettre en exergue l'importance du centrage des modèles TEC et PTCC en fonction de l'angle de diffusion considéré et le rôle prépondérant joué par les conditions asymptotiques de charge dans la voie finale. Afin de vérifier la validité de nos modèles théoriques, nous avons comparé les résultats théoriques de TDCS pour chacun de nos modèles avec les mesures expérimentales absolues réalisées par Chérid *et al.* [47]. Il ressort que parmi les modèles approchés déduits de la description TCC, seule la représentation TEC parvient à reproduire l'expérience à la fois quantitativement et qualitativement dans la plupart des situations cinématiques étudiées, le modèle PTCC ne présentant qu'un accord qualitatif satisfaisant. Quant à la représentation TCC, les deux variantes utilisant des charges nucléaires constantes et des charges effectives dynamiques donnent des résultats qui coïncident exactement avec les mesures de Chérid *et al.*, quelle que soit la situation cinématique considérée, en présentant un meilleur accord que les modèles théoriques des études antérieures.

Ainsi, dans le cadre de la première approximation de Born, nous avons développé différents modèles théoriques capables de représenter les réactions (e,2e) par impact d'électrons rapides pour des cibles diatomiques. Le succès relatif des descriptions TEC et TCC montre que notre procédure peut être étendue facilement aux problèmes de collisions ionisantes, dissociatives ou non, pour des cibles diatomiques plus complexes comme N_2 , Na_2 ou O_2 , où les orbitales moléculaires peuvent être construites à partir de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques dans un champ self-consistant (MO-LCAO-SCF) [127]. Cette méthode a d'ores et déjà montré son utilité dans l'étude de l'ionisation de cibles moléculaires par impact d'ions rapides [128].

Annexe A

Expression de la section efficace totale d'ionisation en fonction des éléments de matrice de transition

Nous nous proposons d'établir l'expression (1.3) de la section efficace totale d'ionisation utilisée au premier chapitre, i.e.,

$$\sigma = \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) \frac{(2\pi)^4}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_c|} \delta(E_f - E_i) \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) |T_{fi}|^2. \quad (\text{A.1})$$

Comme nous l'avons vu au premier chapitre (équation (1.2)), la section efficace totale d'ionisation peut s'écrire sous la forme

$$\sigma = \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) \frac{P_{fi}}{F}, \quad (\text{A.2})$$

avec F le flux de particules incidentes et la probabilité de transition par unité de temps qui peut être exprimée en fonction de la matrice S de collision comme [123]

$$P_{fi} = \left| \langle \Psi_f | S | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (\text{A.3})$$

où Ψ_i et Ψ_f sont les états propres libres du système dans les voies d'entrée et de sortie, respectivement. En utilisant alors l'identité reliant les matrices de collision et de transition, S et T [55], respectivement, i.e.,

$$\langle \Psi_f | S | \Psi_i \rangle = \delta_{fi} - i2\pi \delta(E_f - E_i) \langle \Psi_f | T | \Psi_i \rangle, \quad (\text{A.4})$$

et en considérant uniquement les transitions inélastiques, il vient

$$\langle \Psi_f | S | \Psi_i \rangle = -i2\pi \delta(E_f - E_i) \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) T_{fi}, \quad (\text{A.5})$$

où l'on a introduit l'élément de transition réduit T_{fi} et la conservation de la quantité de mouvement (par abus de langage, nous convenons d'appeler matrice de transition la matrice réduite T dans la suite de notre exposé).

Par substitution de (A.5) dans (A.3), nous obtenons l'expression

$$P_{fi} = (2\pi)^2 \delta(E_f - E_i) (\delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i))^2 |T_{fi}|^2. \quad (\text{A.6})$$



Le terme $\delta^2(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i)$ peut être décomposé comme

$$\left(\delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i)\right)^2 = \delta(\mathbf{0})\delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i), \quad (\text{A.7})$$

c'est-à-dire, qu'au sens de la normation dans une boîte de volume V et en utilisant la forme intégrale de la fonction de Dirac, l'équation (A.7) a pour expression

$$\delta(\mathbf{0})\delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_V d\mathbf{R} e^{i\mathbf{0} \cdot \mathbf{R}} \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) = \frac{V}{(2\pi)^3} \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i). \quad (\text{A.8})$$

On peut alors retourner à la normation au sens de la fonction delta de Dirac en prenant $V = (2\pi)^3$ dans (A.8) et l'on remarque que

$$\delta(\mathbf{0})\delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) \rightarrow \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i). \quad (\text{A.9})$$

Finalement, en substituant (A.9) dans (A.6) la probabilité de transition devient

$$P_{fi} = (2\pi)^2 \delta(E_f - E_i) \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) |T_{fi}|^2. \quad (\text{A.10})$$

En supposant que le faisceau de particules incidentes est parallèle à l'axe Z du référentiel lié au laboratoire, nous pouvons définir le flux incident de la manière suivante

$$F = \frac{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_c|}{(2\pi)^2}, \quad (\text{A.11})$$

où $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_c$ sont les impulsions associées aux paquets d'ondes liés au faisceau incident et à la cible, respectivement, dans la voie d'entrée.

Enfin, par substitution de (A.10) et (A.11) dans l'équation (A.2), nous obtenons l'expression recherchée (A.1) de la section efficace totale d'ionisation.

Annexe B

Expression analytique de l'intégrale $I(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha')$

A l'occasion du calcul de normation des fonctions d'onde (3.46) du continuum électronique à deux centres, nous avons introduit l'intégrale I qui peut être évaluée analytiquement à l'aide des intégrales $\mathfrak{I}$ de Nordsieck [94], i.e.,

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1(-i\alpha', 1, i[k'r + \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}']) {}_1F_1(i\alpha, 1, -i[kr + \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}]) \\ &= - \lim_{a \rightarrow 0^+} \frac{\partial}{\partial a} \mathfrak{I}(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

où

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') &= \int d\mathbf{r} r^{-1} e^{-ar + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1(-i\alpha', 1, i[k'r + \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}']) {}_1F_1(i\alpha, 1, -i[kr + \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}]) \\ &= 2\pi J(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

avec

$$J(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') = \eta^{-1} (\eta/\gamma)^{i\alpha} (\eta/(\eta + \beta))^{-i\alpha'} {}_2F_1(i\alpha, -i\alpha', 1, f/g) \quad (\text{B.3})$$

$$\eta = \frac{(a^2 + q^2)}{2}, \quad \beta = \mathbf{q} \cdot \mathbf{k}' - iak', \quad \gamma = \mathbf{q} \cdot \mathbf{k} + iak + \eta, \quad \delta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' + kk' + \beta$$

$$f = \beta\gamma - \eta\delta \quad \text{et} \quad g = \gamma(\eta + \beta).$$

Par dérivation partielle de l'équation (B.3) par rapport au paramètre a , nous aboutissons alors au résultat suivant

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial a} J &= a\eta^{-2} W(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') \\ &= a\eta^{-2} \left[\left((-i\alpha + i\alpha' + 1) + \frac{i\alpha\eta(ik + a)}{(a\gamma)} - \frac{i\alpha'\eta(a - ik')}{a(\eta + \beta)} \right) J_0 - \frac{i\alpha\alpha'(f' - fg^{-1}g')}{a\alpha} J_1 \right] \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

où

$$J_n = (\eta/\gamma)^{i\alpha+n} (\eta/(\eta + \beta))^{-i\alpha'+n} {}_2F_1(i\alpha + n, -i\alpha' + n, 1 + n, f/g)$$

En partant de l'équation (B.4) puis, en utilisant ensuite l'identité

$$- \lim_{a \rightarrow 0^+} 2 \frac{\partial}{\partial a} [q^2 + a^2]^{-1} = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{q}) = a\eta^{-2},$$

nous obtenons finalement par substitution dans (B.1),

$$I(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') = - \lim_{a \rightarrow 0^+} \frac{\partial}{\partial a} \mathfrak{I}(a; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha') = -2\pi \lim_{a \rightarrow 0^+} \frac{\partial}{\partial a} J = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}) \mathcal{W}(0; \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \alpha, \alpha').$$

(B.5)

Annexe C

Calcul de la norme des fonctions d'onde de l'état fondamental d'un système diatomique biélectronique

Nous allons consacrer cette partie à la détermination analytique de la norme $N_w(\rho)$ de la fonction d'onde de Wallis (4.9) et de celle de la fonction de type LCAO donnée par l'équation (4.10).

Pour simplifier les notations, nous convenons de désigner par

$$S(c) = \frac{c^3}{\pi} \left\langle e^{-cr_a} \left| e^{-cr_b} \right. \right\rangle = e^{-c\rho} \left(1 + c\rho + \frac{(c\rho)^2}{3} \right) \quad (C.1)$$

$$I_1(c, d) = \left\langle e^{-cr_{1a}} \left| e^{-dr_{1a}} \right. \right\rangle = \left\langle e^{-cr_{1b}} \left| e^{-dr_{1b}} \right. \right\rangle = \frac{\pi\rho^3}{4} \{ A_\xi(c+d).C_\mu(c-d) - C_\xi(c+d).A_\mu(c-d) \} \quad (C.2)$$

$$I_2(c, d) = \left\langle e^{-cr_{1a}} \left| e^{-dr_{1b}} \right. \right\rangle = \left\langle e^{-cr_{1b}} \left| e^{-dr_{1a}} \right. \right\rangle = \frac{\pi\rho^3}{4} \{ A_\xi(c+d).C_\mu(c+d) - C_\xi(c+d).A_\mu(c+d) \} \quad (C.3)$$

les intégrales de base composées de fonctions exponentielles et où les expressions analytiques des intégrales A_x et C_x ($x \equiv \xi, \eta$) sont définies dans l'Annexe E.

Norme de la fonction de Wallis de l'équation (4.9)

Pour simplifier les notations, nous convenons de désigner par

$$S_1 = S(\kappa) = \frac{\kappa^3}{\pi} \left\langle e^{-\kappa r_{1a}} \left| e^{-\kappa r_{1b}} \right. \right\rangle = \frac{\kappa^3}{\pi} \left\langle e^{-\kappa r_{2a}} \left| e^{-\kappa r_{2b}} \right. \right\rangle, \quad (C.4)$$

$$S_2 = S(\mu) = \frac{\mu^3}{\pi} \left\langle e^{-\mu r_{1a}} \left| e^{-\mu r_{1b}} \right. \right\rangle = \frac{\mu^3}{\pi} \left\langle e^{-\mu r_{2a}} \left| e^{-\mu r_{2b}} \right. \right\rangle. \quad (C.5)$$

La norme de la fonction de Wallis $\Phi_w = N_w \Phi$ donnée par l'équation (4.9) est alors obtenue en calculant le produit scalaire

$$\langle \Phi(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Phi(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \frac{1}{N_W^2(\rho)}, \quad (\text{C.6})$$

avec

$$\begin{aligned} \Phi(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & e^{-\kappa r_{1a}} e^{-\mu r_{2b}} + e^{-\kappa r_{1b}} e^{-\mu r_{2a}} + e^{-\mu r_{1a}} e^{-\kappa r_{2b}} + e^{-\mu r_{1b}} e^{-\kappa r_{2a}} \\ & + \lambda (e^{-\kappa r_{1a}} e^{-\mu r_{2a}} + e^{-\kappa r_{1b}} e^{-\mu r_{2b}} + e^{-\mu r_{1a}} e^{-\kappa r_{2a}} + e^{-\mu r_{1b}} e^{-\kappa r_{2b}}). \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

En utilisant les expressions (C.2) à (C.5) dans le calcul de l'identité (C.6), il vient finalement

$$\langle \Phi(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \Phi(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = 4 \left((1 + \lambda^2) \left[\frac{\pi}{\kappa^3} \frac{\pi}{\mu^3} (1 + S_1 S_2) + I_2^2 + I_1^2 \right] + 2\lambda \left[\frac{\pi}{\kappa^3} S_1 + \frac{\pi}{\mu^3} S_2 + 2I_1 I_2 \right] \right) \quad (\text{C.8})$$

i.e.,

$$N_W = \frac{1}{2} \left((1 + \lambda^2) \left[\frac{\pi}{\kappa^3} \frac{\pi}{\mu^3} (1 + S_1 S_2) + I_2^2 + I_1^2 \right] + 2\lambda \left[\frac{\pi}{\kappa^3} S_1 + \frac{\pi}{\mu^3} S_2 + 2I_1 I_2 \right] \right)^{-1/2}. \quad (\text{C.9})$$

Norme de la fonction LCAO de l'équation (4.10)

On se propose d'évaluer la norme N de la fonction d'onde donnée par l'équation (4.10) et définie comme

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2} = & \langle \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_3, \beta_4) + \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_3, \beta_4) | \\ & | \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_3, \beta_4) + \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_3, \beta_4) \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

avec

$$\varphi(\mathbf{r}_j, \beta_k, \beta_l) = \left\{ e^{-\beta_k r_{ja}} e^{-\beta_l r_{jb}} + e^{-\beta_l r_{ja}} e^{-\beta_k r_{jb}} \right\}, \quad j \in \{1, 2\}, k, l \in \{1, 2, 3, 4\}. \quad (\text{C.11})$$

Après simplification, l'équation (C.10) devient simplement

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 2 \cdot \left\{ |\varphi(\mathbf{r}_1, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_2, \beta_3, \beta_4)|^2 + |\varphi(\mathbf{r}_1, \beta_1, \beta_2) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \beta_3, \beta_4)|^2 \right\}. \quad (\text{C.12})$$

Compte tenu du fait que

$$|\varphi(\mathbf{r}_j, \beta_k, \beta_l)|^2 = \langle \varphi(\mathbf{r}_j, \beta_k, \beta_l) | \varphi(\mathbf{r}_j, \beta_k, \beta_l) \rangle = 2 \left(I_2(2\beta_k, 2\beta_l) + \frac{\pi}{(\beta_k + \beta_l)^3} S(\beta_k + \beta_l) \right) \quad (\text{C.13})$$

$$\langle \varphi(\mathbf{r}_j, \beta_k, \beta_l) | \varphi(\mathbf{r}_j, \beta_m, \beta_n) \rangle = 2(I_2(\beta_k + \beta_m, \beta_l + \beta_n) + I_2(\beta_k + \beta_n, \beta_l + \beta_m)), \quad (\text{C.14})$$

où l'on a utilisé les relations (C.1) et (C.3) avec $j \in \{1, 2\}, k, l, m, n \in \{1, 2, 3, 4\}$, le produit scalaire (C.12) peut alors s'écrire

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 2^3 \cdot \left\{ \left(I_2(2\beta_1, 2\beta_2) + \frac{\pi}{(\beta_1 + \beta_2)^3} S(\beta_1 + \beta_2) \right) \left(I_2(2\beta_3, 2\beta_4) + \frac{\pi}{(\beta_3 + \beta_4)^3} S(\beta_3 + \beta_4) \right) \right. \\ \left. + (I_2(\beta_1 + \beta_3, \beta_2 + \beta_4) + I_2(\beta_1 + \beta_4, \beta_2 + \beta_3))^2 \right\}. \quad (C.15)$$

Cas particulier où les paramètres variationnels sont égaux deux à deux :

Il nous reste maintenant à étudier la situation particulière du calcul de la norme de la fonction (4.10) où l'on réduit le nombre de paramètres à deux, i.e., dans notre cas $\beta_1 = \beta_3 = 0.07112$ et $\beta_2 = \beta_4 = 1.12023$ pour une distance internucléaire d'équilibre égale à $\rho = 1.4043 \text{ u.a.}$ [102].

Sous ces conditions, nous sommes amenés à évaluer les termes $A_\eta(0)$ et $C_\eta(0)$, où les intégrales A_x et C_x ($x \equiv \xi, \eta$) intervenant dans le calcul de I_2 sont définies dans l'Annexe E et telles que leurs expressions sous forme de développements limités s'écrivent au voisinage de zéro

$$C_\eta(a) = 2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{2n}}{(2n+1)!}, \quad (C.16)$$

$$A_\eta(a) = C_\eta(a) - 4 \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{2n}}{(2n+2)!} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{2n}}{(2n+3)!} \right), \\ = 2 \cdot \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{2n}}{(2n+1)!} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a^{2n}}{(2n+2)!} - \frac{a^{2n}}{(2n+3)!} \right) \right\}. \quad (C.17)$$

Par passage à la limite, nous obtenons alors

$$C_\eta(0) = \lim_{a \rightarrow 0} C_\eta(a) = 2, \quad (C.18)$$

$$A_\eta(0) = \lim_{a \rightarrow 0} A_\eta(a) = \frac{2}{3}. \quad (C.19)$$

Annexe D

Expression analytique de l'intégrale $J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}'_e, \beta_j, \beta_k, \alpha_a, \alpha_b)$

A l'occasion du calcul du terme direct de transition pour l'ionisation de cibles diatomiques biélectroniques, nous avons été amenés à introduire le type d'intégrales suivant

$$J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}'_e, \beta_j, \beta_k, \alpha_a, \alpha_b) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'_e \cdot \mathbf{r}} e^{-\beta_k r_b} e^{-\beta_j r_a} {}_1F_1(-i\alpha_a, 1, i[k_e r_a + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_a]) \\ \times {}_1F_1(-i\alpha_b, 1, i[k_e r_b + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_b]), \quad (\text{D.1})$$

où $j, k \in \{1, 2, 3, 4\}$, $j \neq k$ et avec les paramètres de Sommerfeld $\alpha_l = -\frac{Z_l}{k_e}$ ($l = a, b$).

En notant pour simplifier ${}_1F_1(\mathbf{r}_l) \equiv {}_1F_1(-i\alpha_l, 1, i[k_e r_l + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_l])$ et en utilisant la transformée de Fourier suivante

$$\Gamma(\mathbf{r}_a) = e^{-\beta_j r_a} {}_1F_1(\mathbf{r}_a) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\tau \chi(\tau) e^{-i\tau \cdot \mathbf{r}_a}, \quad (\text{D.2})$$

avec

$$\chi(\tau) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{q} \Gamma(\mathbf{q}) e^{-i\tau \cdot \mathbf{q}} \quad (\text{D.3})$$

et, par substitution dans (D.2), il vient

$$\Gamma(\mathbf{r}_a) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\tau \left(\int d\mathbf{q} e^{-\beta_j q} {}_1F_1(\mathbf{q}) e^{-i\tau \cdot \mathbf{q}} \right) e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_a}. \quad (\text{D.4})$$

En nous servant de cette dernière identité dans l'équation (D.1), nous obtenons alors

$$J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}'_e, \beta_j, \beta_k, \alpha_a, \alpha_b) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'_e \cdot \mathbf{r}} e^{-\beta_k r_b} {}_1F_1(\mathbf{r}_b) \left(\int d\tau e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_a} \int d\mathbf{q} e^{-\beta_j q} {}_1F_1(\mathbf{q}) e^{-i\tau \cdot \mathbf{q}} \right). \quad (\text{D.5})$$

A ce stade, remarquons qu'en posant $\alpha = 0$ dans l'expression générale (B.2) des intégrales de Nordsieck [94] de l'Annexe B, nous aboutissons alors à une intégrale de type Nordsieck simplifiée

$$\Im(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \alpha, a, n) = \int d\mathbf{r} r^{-n} e^{-a\mathbf{r} \cdot i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1(i\alpha, 1, -i[k\mathbf{r} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}]). \quad (\text{D.6})$$

En faisant appel à cette forme d'intégrales de Nordsieck qui ont une forme analytique, comme nous l'avons vu dans l'*Annexe B*, et en nous servant des relations vectorielles suivantes (cf. *Figure 4.1*)

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \frac{\boldsymbol{\rho}}{2} \quad \text{et} \quad \mathbf{r}_a = \mathbf{r}_b - \boldsymbol{\rho} , \quad (\text{D.7})$$

nous obtenons finalement

$$J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}'_e, \beta_j, \beta_k, \alpha_a, \alpha_b) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}'_e \cdot \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}} \int d\tau e^{-i\tau \cdot \boldsymbol{\rho}} \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, \tau, \alpha_a, \beta_j, 1) \left(\int d\mathbf{r}_b e^{-i\mathbf{k}'_e \cdot \mathbf{r}_b} e^{-\beta_k r_b} {}_1F_1(\mathbf{r}_b) e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_b} \right) \quad (\text{D.8})$$

c'est-à-dire,

$$J(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}'_e, \beta_j, \beta_k, \alpha_a, \alpha_b) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}'_e \cdot \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}} \int d\tau e^{-i\tau \cdot \boldsymbol{\rho}} \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, \tau, \alpha_a, \beta_j, 1) \mathfrak{I}(\mathbf{k}_e, (\mathbf{k}'_e - \tau), \alpha_b, \beta_k, 1) . \quad (\text{D.9})$$

Annexe E

Détermination analytique de l'intégrale $J_2(\beta_j, \beta_k, \alpha)$

Dans le calcul des éléments de matrice de transition relatifs à l'ionisation de cibles diatomiques biélectroniques avec le modèle TCC , nous avons introduit le type d'intégrales suivant

$$J_2(\beta_j, \beta_k, \alpha) = \int (e^{-\beta_j r_a} e^{-\beta_k r_b} + e^{-\beta_k r_a} e^{-\beta_j r_b}) (e^{-\alpha r_b} + e^{-\alpha r_a}) d\mathbf{r}, \quad j, k \in \{1, 2, 3, 4\}, j \neq k \quad (\text{E.1})$$

où l'intégration porte sur l'élément de volume $d\mathbf{r}$ lié à l'un des électrons de la molécule.

Pour déterminer une expression analytique de cette intégrale, nous avons alors recours aux coordonnées sphéroïdales définies, à partir du module du vecteur internucléaire ρ et des distances séparant cet électron de chacun des noyaux, comme

$$\begin{cases} \xi = \frac{r_a + r_b}{\rho}, & 1 \leq \xi < \infty \\ \eta = \frac{r_a - r_b}{\rho}, & -1 \leq \eta \leq 1 \\ \varphi, & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases}$$

avec un élément de volume donné par

$$d\mathbf{r} = \frac{\rho^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi.$$

Convenons également de définir les intégrales de base suivantes

$$A_x(a) = \int x^2 e^{-ax} dx = \left[-\frac{x^2 e^{-ax}}{a} \right] + \frac{2}{a} \left\{ \left[-\frac{x e^{-ax}}{a} \right] + \left[-\frac{e^{-ax}}{a^2} \right] \right\} \quad (x \equiv \xi, \eta) \quad (\text{E.2.a})$$

$$C_x(a) = \int e^{-ax} dx = \left[-\frac{e^{-ax}}{a} \right] \quad (x \equiv \xi, \eta) \quad (\text{E.2.b})$$

c'est-à-dire, pour $x \equiv \xi$ et $x \equiv \eta$, il vient respectivement,

$$C_\xi(a) = \frac{e^{-a}}{a}, \quad A_\xi(a) = C_\xi(a) \frac{(a^2 + 2a + 2)}{a^2} \quad (\text{E.3.a})$$

$$C_\eta(a) = \frac{e^{-a}}{a} - C_\xi(a) = C_\eta(-a), \quad A_\eta(a) = \frac{e^a(a^2 - 2a + 2)}{a^3} - A_\xi(a) = A_\eta(-a). \quad (\text{E.3.b})$$

En introduisant les coordonnées sphéroïdales dans l'équation (E.1), puis en intégrant sur l'angle φ , l'intégrale J_2 peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} J_2(\beta_j, \beta_k, \alpha) = \frac{2\pi\rho^3}{8} & \left\{ \int \xi^2 e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \int e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j - \beta_k + \alpha)\eta} d\eta - \int \eta^2 e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j - \beta_k + \alpha)\eta} d\eta \int e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \right. \\ & + \int \xi^2 e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \int e^{-\frac{\rho}{2}(-\beta_j + \beta_k + \alpha)\eta} d\eta - \int \eta^2 e^{-\frac{\rho}{2}(-\beta_j + \beta_k + \alpha)\eta} d\eta \int e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \\ & + \int \xi^2 e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \int e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j - \beta_k - \alpha)\eta} d\eta - \int \eta^2 e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j - \beta_k - \alpha)\eta} d\eta \int e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \\ & \left. + \int \xi^2 e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \int e^{-\frac{\rho}{2}(-\beta_j + \beta_k - \alpha)\eta} d\eta - \int \eta^2 e^{-\frac{\rho}{2}(-\beta_j + \beta_k - \alpha)\eta} d\eta \int e^{-\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\xi} d\xi \right\} \end{aligned}$$

ce qui donne finalement, en utilisant les expressions (E.3.a) et (E.3.b),

$$\begin{aligned} J_2(\beta_j, \beta_k, \alpha) = \frac{\pi\rho^3}{2} & \left[A_\xi\left(\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\right) \left\{ C_\eta\left(\frac{\rho}{2}(\beta_j - \beta_k + \alpha)\right) + C_\eta\left(\frac{\rho}{2}(-\beta_j + \beta_k + \alpha)\right) \right\} \right. \\ & \left. - C_\xi\left(\frac{\rho}{2}(\beta_j + \beta_k + \alpha)\right) \left\{ A_\eta\left(\frac{\rho}{2}(\beta_j - \beta_k + \alpha)\right) + A_\eta\left(\frac{\rho}{2}(-\beta_j + \beta_k + \alpha)\right) \right\} \right]. \quad (\text{E.4}) \end{aligned}$$

Annexe F

Expression analytique de l'intégrale $K(\mathbf{k}, a, b)$

Nous cherchons à déterminer une expression analytique de l'intégrale K utilisée au chapitre 4 pour évaluer les éléments de matrice de transition pour l'ionisation de cibles diatomiques biélectroniques et qui s'écrit comme

$$K(\mathbf{k}, a, b) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-a r_a} e^{-b r_b} d\mathbf{r}, \quad (\text{F.1})$$

où l'intégration porte sur l'élément de volume $d\mathbf{r}$.

En utilisant la transformation de Fourier, nous pouvons exprimer la fonction exponentielle relative au centre A sous la forme

$$e^{-a r_a} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\tau \int d\mathbf{q} e^{-a\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}} e^{-i\tau \cdot \mathbf{q}} e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_a} \quad (\text{F.2})$$

et les relations entre les vecteurs définis *Figure 4.1*, i.e.,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \frac{\boldsymbol{\rho}}{2} \quad \text{et} \quad \mathbf{r}_a = \mathbf{r}_b - \boldsymbol{\rho} \quad (\text{F.3})$$

il vient alors par substitution dans l'équation (F.1)

$$K(\mathbf{k}, a, b) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}} \int e^{-i\tau \cdot \boldsymbol{\rho}} d\tau \int d\mathbf{q} e^{-a\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}} e^{-i\tau \cdot \mathbf{q}} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_b} e^{-b r_b} e^{i\tau \cdot \mathbf{r}_b} d\mathbf{r}_b. \quad (\text{F.4})$$

Sachant que l'on a l'identité

$$\int d\mathbf{R} e^{-\lambda \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} = \frac{8\pi\lambda}{(\lambda^2 + \mathbf{p}^2)^2}, \quad (\text{F.5})$$

nous pouvons écrire l'intégrale K , après intégration sur les vecteurs $\mathbf{q}$ et $\mathbf{r}_b$, comme suit

$$\begin{aligned} K(\mathbf{k}, a, b) &= \frac{2^3 ab}{\pi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}} \int \frac{e^{-i\tau \cdot \boldsymbol{\rho}}}{(a^2 + \tau^2)^2 (b^2 + (\mathbf{k} + \boldsymbol{\tau})^2)^2} d\boldsymbol{\tau} \\ &= \frac{2}{\pi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}} \frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \int \frac{e^{-i\tau \cdot \boldsymbol{\rho}}}{(a^2 + \tau^2)^2 (b^2 + (\mathbf{k} + \boldsymbol{\tau})^2)^2} d\boldsymbol{\tau} \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

En employant ensuite la transformée de Feynman [124] telle que

$$\frac{1}{(a^2 + \tau^2)^2 (b^2 + (\mathbf{k} + \boldsymbol{\tau})^2)^2} = \int_0^1 \frac{dt}{(\mu^2 + (t\mathbf{k} + \boldsymbol{\tau})^2)^2}, \quad (\text{F.7})$$

avec

$$\mu^2 = t(1-t)k^2 + (1-t)a^2 + tb^2, \quad (\text{F.8})$$

l'intégrale K donné par l'expression (F.6) devient

$$K(\mathbf{k}, a, b) = \frac{2}{\pi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} \frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \int_0^1 dt I = \frac{2}{\pi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} \frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \int_0^1 dt \int \frac{e^{-i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{p}}}{(\mu^2 + (t\mathbf{k} + \boldsymbol{\tau})^2)^2} d\boldsymbol{\tau}. \quad (\text{F.9})$$

Moyennant le changement de variable $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + t\mathbf{k}$, l'intégrale I peut être réécrite plus simplement sous la forme

$$I = \int \frac{e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p}} e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}}{(\mu^2 + Q^2)^2} d\mathbf{Q} \quad (\text{F.10})$$

En faisant appel cette fois à la transformée de Bethe

$$e^{-\mu\rho} = \frac{1}{2\pi^2} \left(-\frac{\partial}{\partial \mu} \right) \int \frac{e^{\pm i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p}}}{\mu^2 + Q^2} d\mathbf{Q} = \frac{\mu}{\pi^2} \int \frac{e^{\pm i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p}}}{(\mu^2 + Q^2)^2} d\mathbf{Q}, \quad (\text{F.11})$$

nous obtenons l'expression intégrée, par substitution dans l'équation (F.10),

$$I = \frac{\pi^2}{\mu} e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} e^{-\mu\rho} \quad (\text{F.12})$$

et, par conséquent,

$$K(\mathbf{k}, a, b) = 2\pi e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} \int_{t=0}^1 dt e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \left(\frac{e^{-\mu\rho}}{\mu} \right). \quad (\text{F.13})$$

Nous cherchons, à présent, à évaluer la dérivée partielle multiple

$$\frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \left(\frac{e^{-\mu\rho}}{\mu} \right) = -e^{-\mu\rho} \cdot \left\{ \frac{(1 + \mu\rho) \cdot \left(\mu \frac{\partial^2 \mu}{\partial a \partial b} - \frac{\partial \mu}{\partial a} \frac{\partial \mu}{\partial b} (2 + \mu\rho) \right) + \mu \frac{\partial \mu}{\partial a} \frac{\partial \mu}{\partial b} \rho}{\mu^3} \right\} \quad (\text{F.14})$$

or, par dérivation de l'équation (F.8), nous obtenons les identités suivantes

$$\frac{\partial \mu}{\partial a} = \frac{a(1-t)}{\mu}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial b} = \frac{tb}{\mu}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial a \partial b} = \frac{tab(t-1)}{\mu^3} = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial a} \frac{\partial \mu}{\partial b} \quad (\text{F.15})$$

et, par substitution dans (F.14), il vient

$$\frac{\partial^2}{\partial a \partial b} \left(\frac{e^{-\mu\rho}}{\mu} \right) = -e^{-\mu\rho} \frac{ab(1-t)t}{\mu^5} \{ (\mu\rho)^2 + 3\mu\rho + 3 \} \quad (\text{F.16})$$

Finalement, en remplaçant l'expression précédente dans l'équation (F.13), nous aboutissons à la forme analytique finale recherchée de l'intégrale K , i.e.,

$$K(\mathbf{k}, a, b) = 2\pi e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} K' = 2\pi e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{p}}{2}} \int_0^1 dt e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} \frac{ab(1-t)t}{\mu^5} \{(\mu\rho)^2 + 3\mu\rho + 3\} \quad (\text{F.17})$$

Références

- [1] *Electron Impact Ionization*, édité par Mark T. D. et G. H. Dunn, Springer-Verlag, Wien (1985).
- [2] Champion C., L'Hoir A., Politis M.F., Chetoui A., Fayard B. et Touati A., dans *Proceedings of the Fourth International Conference on Swift Heavy Ions in Matter, Berlin 1998*, édité par Klaumünzer S. et Stolterfoht N., North-Holland, Elsevier (1998).
- [3] Bohr N., *Phil. Mag.* **25**, 10 (1913).
- [4] Bohr N., *Phil. Mag.* **30**, 581 (1915).
- [5] Thomson J.J., *Phil. Mag* **23**, 449 (1912).
- [6] Langmuir J. J. et Jones T., *Phys. Rev.* **31**, 357 (1928).
- [7] Hughes L. A. et Mc. Millan J. H., *Res. Rev.* **39**, 585 (1932).
- [8] Bethe H. A., *Ann. Phys. Lpz.* **5**, 325 (1930).
- [9] Wetzell W. W., *Phys. Rev.* **44**, 25 (1933).
- [10] Massey H. S. W. et Mohr C. B. O., *Proc. R. Soc. A.* **140**, 613 (1933).
- [11] Peterkop R. K., *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR* **9**, 79 (1960).
- [12] Rudge M. R. H. et Seaton M. J., *Proc. Phys. Soc.* **83**, 680 (1964).
- [13] Rudge M. R. H. et Seaton M. J., *Proc. Phys. Soc. A* **283**, 262 (1965).
- [14] Tavard C., *Cahiers Phys.* **20**, 397 (1965).
- [15] Byron F. W. Jr. et Joachain C. J., *Phys. Rev.* **164**,1 (1967).
- [16] Peach G., *Proc. Phys. Soc.* **87**, 381 (1966).
- [17] Peach G., *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **4**, 1670 (1971).
- [18] Glassgold A.E. et Ialongo G., *Phys. Rev.* **175**, 151 (1968).
- [19] Baker G. A. Jr., Mc. Carthy I. E. et Porter C. E., *Phys. Rev.* **120**, 254 (1960).
- [20] Gooding T.J. et Pugh H. G., *Nucl. Phys.* **18**, 46 (1960).
- [21] Ehrhardt H., Schulz M., Tekaat T. et Willmann K., *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89 (1969).
- [22] Amaldi U., Egidi A., Marconero R. et Pizella G., *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1001 (1969).

- [23] Ehrhardt H., Hesselbacher H., Jung K. et Willmann K., *Case Studies in Atomic Physics*, vol. 2, 159, North-Holland, Amsterdam (1971).
- [24] Mc. Carthy I. E. et Weigold E., *Phys. Rep.* **27**, 275 (1976).
- [25] Weigold E. et Mc. Carthy I. E., *Adv. At. Mol. Phys.* **14**, 127 (1978).
- [26] Giardini-Guidoni A., Fantoni R., Camilloni R. et Stefani G., *Comment At. Mol. Phys.* **10**, 107 (1981).
- [27] Leung K. T. et Brion C. E., *Chem. Phys.* **82**, 113 (1983).
- [28] Ehrhardt H., Jung K., Knoth G. et Schlemmer P., *Z. Phys. D* **1**, 3 (1986).
- [29] Mc. Carthy I. E. et Weigold E., *Rep. Prog. Phys.* **54**, 789 (1991).
- [30] Walters H. R. J., Zhang X. et Whelan C. T., p33 dans *(e, 2e) & related processes*, édité par Whelan C. T. *et al.*, Kluwer Academic Publishers (1993).
- [31] Neudachin V. G., Novoskol'tseva G. A. et Smirnov Yu. F., *Sov. Phys. JETP* **28**, 540 (1969).
- [32] Mc. Carthy I. E., *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **6**, 2358 (1973).
- [33] Mc. Carthy I. E., *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8**, 2133 (1975).
- [34] Iijima T., Bonham R. A. and Ando T., *Phys. Rev.* **67**, 1472 (1963).
- [35] Chang E. S. et Temkin A., *Phys. Rev. Lett.* **23**, 399 (1969).
- [36] Temkin A. et Faisal F. H. M., *Phys. Rev. A* **3**, 520 (1971).
- [37] Faisal F. H. M. et Temkin A., *Phys. Rev. Lett.* **28**, 203 (1972).
- [38] Burke P. G., Chandra N. et Gianturco F. A., *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5**, 2212 (1972).
- [39] Dey S., Mc. Carthy I. E., Teubner P. J. O. et Weigold E., *Phys. Rev. Lett.* **34**, 782 (1975).
- [40] Weigold E., Hood S. T., Mc. Carthy I. E. et Teubner P. J. O., *Phys. Lett.* **44 A**, 531 (1973).
- [41] Jung K., Schubert E., Paul D. A. L. et Ehrhardt H., *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8**, 1330 (1975).
- [42] Liu J. W. et Smith V. H. Jr., *Phys. Rev. A* **31**, 3003 (1985).
- [43] Dal Cappello C., Tavard C. et Duguet A., *J. Physique* **47**, 229 (1986).
- [44] Zuraes R. W. et Lucchese R. R., *Phys. Rev. A* **35**, 2852 (1987).
- [45] Zuraes R. W. et Lucchese R. R., *Phys. Rev. A* **37**, 1176 (1988).
- [46] Dal Cappello M. C., Dal Cappello C., Tavard C., Cherid M., Lahmam-Bennani A. et Duguet A., *J. Physique* **50**, 207 (1989).
- [47] Chérid M., Lahmam-Bennani A., Zuraes R. W., Lucchese R.R., Duguet A., Dal Capello M.C. et Dal Cappello C., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **22**, 3483 (1989).

- [48] Inokuti M., *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [49] Allan R. J., Hanssen J. et Joulakian B., *Coincidence Studies of Electron and Photon Impact Ionization*, 169, édité par Whelan et Walters, Plenum Press New York (1997).
- [50] Gasaneo G., Colavecchia F. D., Garibotti C. R., Miraglia J. E. et Macri P., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, L265.
- [51] Joulakian B., Hanssen J., Rivarola R. D. et Motassim A., *Phys. Rev. A* **54**, 1473 (1996).
- [52] Busnengo H. F., Corchs S. E. et Rivarola R. D., *Phys. Rev. A* **56**, 1042 (1997).
- [53] Busnengo H. F., Corchs S. E. et Rivarola R. D., *Nucl. Instrum. Meth. B* **146**, 52 (1998).
- [54] Corchs S. E., Busnengo H. F. et Rivarola R. D., *Nucl. Instrum. Meth. B* **149**, 247 (1999).
- [55] Messiah A., *Mécanique quantique*, 687-749, 322-327, Dunod (1995).
- [56] Lippmann B. et Schwinger J., *Phys. Rev.* **79**, 469 (1949).
- [57] Gell-Mann M. et Goldberger M. L., *Phys. Rev.* **91**, 398 (1953).
- [58] Joachain J. C., *Quantum Collision Theory*, 6-11, North-Holland physics publishing, Amsterdam (1975).
- [59] Schulz M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 2580 (1973).
- [60] Ehrhardt H., Fischer M., Jung K., Byron F. W. Jr., Joachain C. J. et Piraux B., *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1807 (1982).
- [61] Byron F. W. Jr., Joachain C. J. et Piraux B., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **13**, L673 (1980).
- [62] Brothers M. J. et Bonham R. A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **17**, 4235 (1984).
- [63] Lahmam-Bennani A., Wellenstein H. F., Dal Cappello C. et Duguet A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **17**, 3159 (1984).
- [64] Lahmam-Bennani A., Avaldi L., Fainelli E. et Stefani G., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **21**, 2145 (1988).
- [65] Ehrhardt H., Jung K., Klar H., Lahmam-Bennani A. et Schlemmer P., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **20**, L193 (1987).
- [66] Chérid M., Duguet A. et Lahmam-Bennani A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **20**, L187 (1987).
- [67] Shimamura I., *Phys. Rev. A* **23**, 3350 (1981).
- [68] Shimamura I., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **15**, 93 (1982).
- [69] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, 199-203, Van Nostrand Reinhold, New York (1950).
- [70] Carvajal M., Arias J. M. et Gomez-Gamacho J., *Phys. Rev. A* **59**, 3462 (1999).
- [71] Weck P., Joulakian B. et Hervieux P. A., *Phys. Rev. A* **60**, 3013 (1999).

- [72] Weck P., Fojón O. A., Joulakian B., Hanssen J., et Rivarola R. D., *Phys. Rev. A* **62**, 014701 (2000)
- [73] Kolos W., Szalewicz K. et Monkhorst H. J., *J. Chem. Phys.* **84**, 3278 (1986).
- [74] Bishop D. M. et Wetmore R. W., *Mol Phys.* **26**, 140 (1973).
- [75] Schulz G. J., *Phys. Rev.* **125**, 229 (1962).
- [76] Schulz G. J., *Phys. Rev.* **135**, A988 (1964).
- [77] Rosenberg L., *Phys. Rev. A* **8**, 1833 (1973).
- [78] Geltman S. et Hidalgo M. B., *J. Phys. B* **7**, 831 (1974).
- [79] Merkuriev S. P., *Theor. Math. Phys.* **32**, 680 (1977).
- [80] Garibotti C. R. et Miraglia J. E., *Phys. Rev. A* **21**, 572 (1980).
- [81] Brauner M., Briggs J. S. et Klar H., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **22**, 2265 (1989).
- [82] Brauner M., Briggs J. S. et Broad J. T., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **24**, 287 (1991).
- [83] Alt E. O. et Mukhamedzhanov A. M., *Phys. Rev. A* **47**, 167 (1993).
- [84] Berakdar J. et Briggs J. S., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3799 (1994).
- [85] Berakdar J., *Phys. Rev. A* **53**, 2281 et 3214 (1996).
- [86] Berakdar J., *Phys. Rev. A* **55** 1994 (1997).
- [87] Gasaneo G., Colavecchia F. D., Garibotti C. R., Miraglia J. E. et Macri P., *Phys. Rev. A* **55**, 2809 (1997)
- [88] Klar H., *Z. Phys. D.* **16**, 231 (1990).
- [89] Gasaneo G., thèse de doctorat, Universidad National de Cuyo, Argentina (1998).
- [90] Gasaneo G., Colavecchia F. D., Cravero W. R. et Garibotti C. R., *Phys. Rev. A* **60**, 284 (1999).
- [91] Colavecchia F. D., Gasaneo G. et Garibotti C. R. (cité dans [87] mais non publié).
- [92] Pluvinage P., *Ann. Phys. Paris* **5**, 145 (1950).
- [93] Pluvinage P., *Phys. Radium* **12**, 789 (1951).
- [94] Nordsieck A., *Phys. Rev.* **93** 4, 785 (1954).
- [95] Wang Y. D., McGuire J. H. et Rivarola R. D., *Phys. Rev. A* **40**, 3673 (1989).
- [96] Corchs S. E., Rivarola R. D., McGuire J. H. et Wang Y. D., *Phys. Rev. A* **47**, 201 (1993).
- [97] Corchs S. E., Rivarola R. D., McGuire J. H. et Wang Y. D., *Phys. Scr.* **50**, 469 (1994).
- [98] Berencz F., *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **6**, 423 (1957).
- [99] Joulakian B., Hanssen J., Rivarola R. et Motassim A., *Phys. Rev. A* **54**, 1473 (1996).
- [100] Heitler W. et London F., *Z. Physik* **44**, 455 (1927).
- [101] Wallis R., *J. Chem. Phys.* **23**, 1256 (1955).
- [102] Motassim A., thèse de doctorat, université de Metz (1999).

- [103] James H. M. et Coolidge A. S., *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
- [104] Kolos W. et Wolniewicz L., *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964).
- [105] Tergiman Y. S., *Phys. Rev. A* **48**, 88 (1993).
- [106] Tergiman Y. S., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **29**, 1035 (1996).
- [107] Greenland P. T. et Greiner W., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **42**, 273 (1976).
- [108] Abramov D. I., Kazakov A. Ya., Ponomarov L. I., Salvyanov S. Yu. et Somov L. N., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **12**, 1761 (1979).
- [109] Rankin J. et Thorson W. R., *J. Comput. Phys.* **32**, 437 (1978).
- [110] Helfrich K. et Hartmann H., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **16**, 263 (1970).
- [111] Takagi H. et Nakamura H., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **13**, 2619 (1980).
- [112] Grozdanov T. P., Janev R. K. et V. Yu. Lazur, *Phys. Rev. A* **32**, 3425 (1985).
- [113] Hadinger G., Aubert-Frécon M. et Hadinger G., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **22**, 697 (1989).
- [114] Bonham R. A. et Tavad C., *J. Chem. Phys.* **59**, 4691 (1973).
- [115] Dörner R., Feagin J. M., Cocke C. L., Bräuning H., Jagutzki O., Jung M., Kanter E. P., Khemliche H., Kravis S., Mergel V., Prior M. H., Schmidt-Böcking H., Spielberger L., Ullrich J., Unverzagt M. et Vogt T., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1024 (1996).
- [116] Hanssen J., Joulakian B., Rivarola R. D. et Allan R. J., *Physica Scripta* **53**, 41 (1996).
- [117] Geltman S., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.* **15**, 1994 (1974).
- [118] Camilloni R., Giardini-Guidoni A., Mc. Carthy I. E. et Stefani G., *Phys. Rev. A* **17**, 1634 (1978).
- [119] Cade E. et Wahl A. C., *At. Data* **13**, 339 (1974).
- [120] Lahmam-Bennani A., Chérid M. et Duguet A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 2531 (1987).
- [121] Lahmam-Bennani A., Wellenstein H. F., Dal Cappello C., Rouault M. et Duguet A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, 2219 (1983).
- [122] Walter M. et Briggs J., non publié, 1998.
- [123] Goldberger M.L. et Watson K.M., *Collision Theory*, 82, J. Wiley & Sons, New York (1975).
- [124] Abramovich M. et Stegun I. A., *Handbook of Mathematic functions*, Dover, New York (1972).
- [125] Wightman J. P., Cvejanovic' S. et Reddish T. J., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 1753 (1998).

- [126] Scherer J. P. N., Lörch H. et Schmidt V., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, L817 (1998).
- [127] Scherr C. W., *J. Chem. Phys.* **23**, 569 (1955).
- [128] Galassi M. E., Rivarola R. D., Beuve M., Olivera G. H. et Fainstein P. D., *Phys. Rev. A* **62**, 022701 (2000).

Publications

Liste des articles :

- Weck P., Joulakian B. et Hervieux P. A., *Phys. Rev. A* **60**, 3013 (1999).
- Weck P., Fojón O. A., Joulakian B., Hanssen J. et R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **62**, 014701 (2000).
- Weck P., Fojón O. A., Hanssen J., Joulakian B. et R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **63**, 016103 (2001).

Liste des communications :

- Weck P., Joulakian B. et Hervieux P. A., *XXI International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC)*, Sendai, Japan (juillet 1999).
- Weck P., Joulakian B. et Hervieux P. A., *Colloque de l'Association de Physique Argentine (AFA99)*, Tucúman, Argentine (septembre 1999).
- Weck P., Joulakian B., Hanssen J., O. A. Fojón et R. D. Rivarola, *Colloque de la division de Physique Atomique, Moléculaire et Optique de la SFP (PAMO2000)*, Lyon (juillet 2000).
- Weck P., Joulakian B., Hanssen J. et O. A. Fojón et R. D. Rivarola, *Colloque Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules and Surfaces (MPS)*, Halle, Allemagne (août 2000).
- Joulakian B. et Weck P., *Saratov Fall Meeting 2000 : Laser Physics and Photonics and Optical Technologies in Biophysics and Medicine*, Saratov, Russie (octobre 2000).

Fivefold differential cross section of fast ($e,2e$) ionization of H_2 , D_2 , and T_2 by a Franck-Condon approach

P. Weck, B. Joulakian, and P. A. Hervieux

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

(Received 6 April 1999)

The fivefold differential cross sections of the simple ionization of hydrogen, deuterium, and tritium diatomic molecules are determined by the use of one-center Coulomb continuum wave functions describing the slow ejected electron. Vertical transitions from the lowest vibrational state of the fundamental $^1\Sigma_g$ state of the target to the vibrational levels of the fundamental $^2\Sigma_g$ state of H_2^+ , D_2^+ , or T_2^+ are considered. The results obtained for two different energy resolutions (1 and 3 eV) show that the difference between these three species should increase with a decrease of the energy resolution. [S1050-2947(99)04410-8]

PACS number(s): 34.80.Dp

INTRODUCTION

Simple ionization of atoms by electron impact is one of the important processes of atomic physics. Besides its fundamental aspect, especially in the study of the electronic structure of the target, it is a powerful tool for the study of the mechanisms of ionization itself, whose comprehension becomes important in many domains such as plasma physics, fusion experiments, and even in the study of ionising collisions on living matter [1].

($e,2e$) experiments, which are simple ionization experiments with coincidence detection of the scattered and the ejected electron, have been performed for many atomic targets in the domain of the electron momentum spectroscopy [2] and for lower incident energy values for symmetric and asymmetric situations [3]. This has permitted the verification of the different theoretical models proposed [4], especially in the description of the correlated electronic continuum [5].

In spite of the fact that it is easier to obtain diatomic targets, which exist naturally in gaseous form, ($e,2e$) experiments are less frequent on diatomic systems [6,7] than on atoms. The basic reason for this is that very-high-energy resolution is necessary to distinguish between the levels of the residual ion (Fig. 2). From the theoretical point of view one has to underline that the basic two-center Coulomb wave has not yet found an appropriate expression, although the exact solutions of the corresponding two-center Schrödinger equation that is separable in spheroidal coordinates have been largely studied for the positive energy domain [8–10].

The aim of the present work is to realize a comparative study of the ($e,2e$) ionization of three isotopes H_2 , D_2 , or T_2 to show for further experimental applications the similar and particular aspects of their multiply differential cross sections in the case of high incident electron energy values (4 keV). Assuming that vertical transitions (Fig. 2) between the lowest vibrational level of the fundamental $^1\Sigma_g$ electronic state of H_2 , D_2 , or T_2 and all the vibrational levels of the $^2\Sigma_g$ electronic state of H_2^+ , D_2^+ , or T_2^+ , respectively, are preponderant, one can express the multiply differential cross section of an ($e,2e$) reaction as the product of an electronic transition matrix element and the probability density of hav-

ing the diatomic system at a given internuclear distance. This appears to be a good compromise that makes the introduction of the vibrational effects possible in an adiabatic regime.

THEORY

The system of axis used for our study is defined in Fig. 1(a). The origin coincides with the center of the diatomic molecule and the z axis is taken parallel to the direction of the impinging electron. The vectors $\vec{\rho}$, $\vec{R}$, $\vec{r}_1$, and $\vec{r}_2$ shown

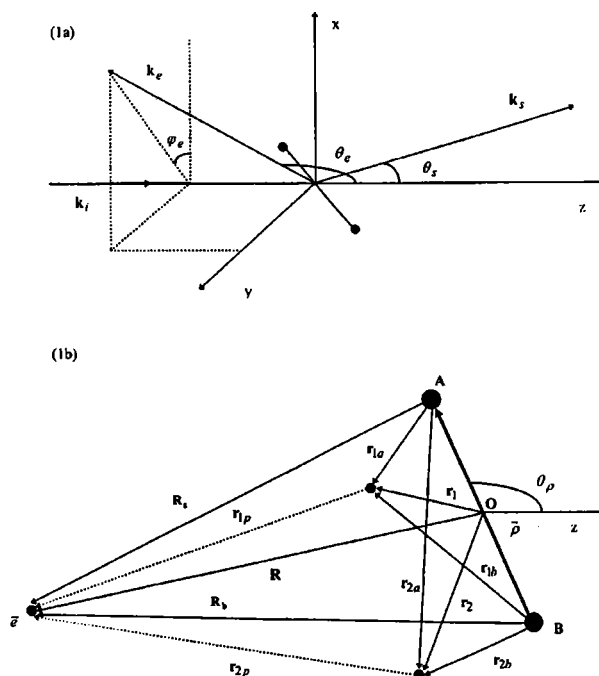


FIG. 1. (a) The reference frame with the different wave vectors $\vec{k}_i$, $\vec{k}_s$, and $\vec{k}_e$ representing the incident, scattered, and ejected electrons, respectively. θ_s , θ_e denote the scattering and the ejection polar angles, respectively, and ϕ_e the azimuthal ejection angle. (b) The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

on Fig. 1(b) define, respectively, the positions of the nuclei, the incident electron, and the two target electrons. We admit that the ionization process of a diatomic system by fast electrons is purely an electronic transition for a given $\vec{\rho}$ and write the sevenfold cross section for an $(e,2e)$ experiment as follows:

$$\begin{aligned}\sigma_{n_f, n_i}^{(7)} &= \frac{d^7\sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_e d\Omega_s d(k_s^2/2)} \\ &= \frac{(2\pi)^4 k_e k_s}{k_i} \int_0^\infty \rho^2 d\rho |\Xi_{n_f}(\rho)|^2 |\Theta_{n_i}(\rho)|^2 |t_{fi}^e(\vec{\rho})|^2,\end{aligned}\quad (1)$$

where Ω_ρ , Ω_e , and Ω_s represent, respectively, the solid angles corresponding to $\vec{\rho}$, to the ejected electron, and to the scattered electron; k_i, k_s, k_e are the moduli of the wave vectors [Fig. 1(a)]. $|\Xi_{n_f}(\rho)|^2$ and $|\Theta_{n_i}(\rho)|^2$ represent the probability densities of having the nuclei at a given relative distance ρ in the final vibrational n_f state and initial vibrational n_i state. Finally, $t_{fi}^e(\vec{\rho})$ represents the habitual electronic transition matrix element given by the first-order term of the Born approximation:

$$t_{fi}^e(\vec{\rho}) = \langle \Psi_f^-(\vec{\rho}, \vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V | \Psi_i(\vec{\rho}, \vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle. \quad (2)$$

Here the integration runs over $\vec{R}$, $\vec{r}_1$, and $\vec{r}_2$. Ψ_i and Ψ_f^- are the wave functions that correspond, respectively, to the initial and final electronic states of the system for a given value of $\vec{\rho}$. V represents the interaction between the incident electron and the target [Fig. 1(b)]:

$$V = -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}}. \quad (3)$$

We designate the ionization potential for a given transition by I_{n_f, n_i}^+ which satisfies the energy conservation:

$$E_i = I_{n_f, n_i}^+ + E_s + E_e, \quad (4)$$

where E_i , E_s , and E_e represent, respectively, the energy values of the incident, scattered, and ejected electrons. Now, if in a given $(e,2e)$ process the orientation of the molecule is not observed, one must average on all possible molecular orientations. Equation (1) then gives the fivefold differential cross section for a given transition:

$$\sigma_{n_f, n_i}^{(5)} = \frac{d^5\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s d(k_s^2/2)} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho \sigma_{n_f, n_i}^{(7)}. \quad (5)$$

The electronic transition matrix element of an $(e,2e)$ reaction for two electron targets is treated by Schulz [11]. This results in three types of terms corresponding to the direct term, where the scattered electron has the same label as the incident one, the exchange term, where the ejected electron has the same label as the incident electron, and finally the "capture" term, where the index of incident electron is attributed to the bound electron of the residual ion.

In the cinematically asymmetric situations ($E_s \gg E_e$) studied in this paper, the exchange and the capture terms as de-

fined above are negligible with respect to the direct term, which we will write in the following form:

$$\begin{aligned}t_{fi}^e(\vec{\rho}) &= \left\langle \frac{e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} G(\vec{k}_e, \vec{r}_1) \Phi_{1, \sigma_g}(r_2, \rho) \right| \\ &\times V \left| \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{1, \sigma_g^+}(r_1, r_2, \rho) \right\rangle.\end{aligned}\quad (6)$$

Here the fast incident and the scattered electron are described by plane-wave functions. The diatomic target molecule in its ground $1\Sigma_g^+$ state is given by a Heitler-London [12] type wave function:

$$\Phi_{1\Sigma_g^+}(\rho, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(\rho) \{ e^{-\alpha r_{1a}} e^{-\alpha r_{2b}} + e^{-\alpha r_{1b}} e^{-\alpha r_{2a}} \}, \quad (7)$$

obtained by applying a variational method. In the final state, we describe the ejected electron as in [13] by a Coulomb wave function of the form

$$\begin{aligned}C(\vec{k}, \vec{r}, \gamma) &= \frac{e^{(-\pi\gamma/2)}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1-i\gamma) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &\times {}_1F_1(i\gamma, 1; -i(k_e r + \vec{k}_e \cdot \vec{r}))\end{aligned}\quad (8)$$

in such a way that

$$G(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = C(\vec{k}_e, \vec{r}_{1j}, \gamma) \quad (9)$$

with $r_{1j} = r_{1a}$ or r_{1b} [Fig. 1(b)] depending on the initial center of the ejected electron [13,14] and $\gamma = -\alpha/k_e$. This choice of the initial-state parameter α in the final state is justified by the fact that α represents approximately the charge of the two screened nuclei in the asymptotic limit. More, it allows us to avoid the calculation of very cumbersome terms in Eq. (6), which, as we verified separately, are always negligible for all values of γ . Replacing these expressions in Eq. (6) we obtain

$$t_{fi}^e(\vec{\rho}) = \frac{N(\rho)}{(2\pi)^3} \{ p_a(\vec{\rho}) + p_b(\vec{\rho}) \} \quad (10)$$

with

$$p_a(\vec{\rho}) = \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} C(\vec{k}_e, \vec{r}_{1a}, \gamma) \Phi_{1, \sigma_g}(\vec{r}_2, \rho) | V | e^{-\alpha r_{1a}} e^{-\alpha r_{2b}} \rangle, \quad (11)$$

where $\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ represents the momentum transfer.

The bound electron of the residual ion H_2^+ is also described by linear combination of atomic orbitals [15]:

$$\Phi_{1, \sigma_g}(\vec{r}, \rho) = M(\rho) \{ e^{-\beta r_a} + e^{-\beta r_b} \}. \quad (12)$$

The expressions of $p_a(\vec{\rho})$ and $p_b(\vec{\rho})$ obtained in the Appendix permit us to write the electronic transition matrix element in the form

$$\begin{aligned}t_{fi}^e(\vec{\rho}) &= \frac{2N(\rho)M(\rho)}{(\pi)^{5/2}k^2} \cos\left(\vec{k} \cdot \frac{\vec{\rho}}{2}\right) \omega(\vec{k}_e, \vec{k} - \vec{k}_e, \gamma, \alpha) \\ &\times \{ J(\beta, \alpha) + J(0, \beta + \alpha) \}\end{aligned}\quad (13)$$

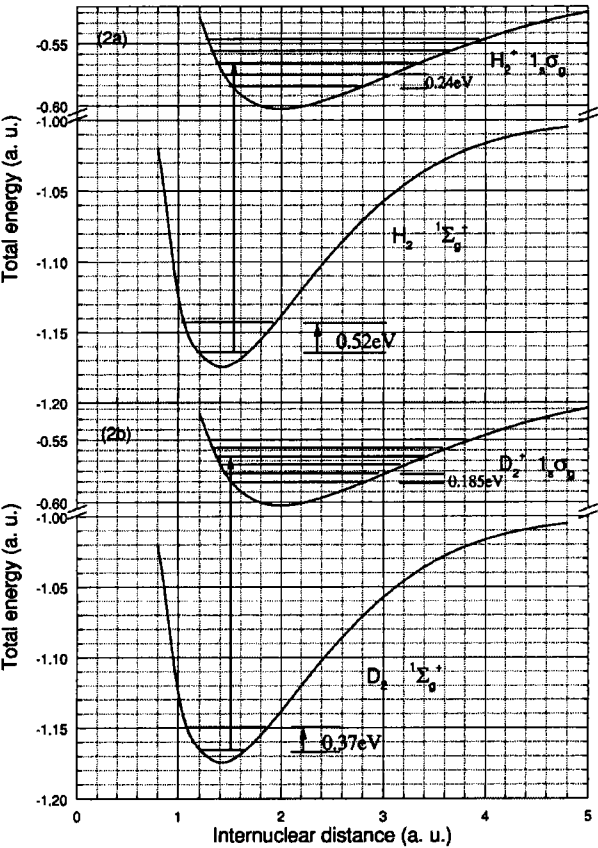


FIG. 2. The initial and final potential wells, with the different vibrational levels corresponding to H_2 and D_2 and the corresponding residual ions H_2^+ and D_2^+ .

with $J(\nu,\mu)=\int d\vec{r} e^{-(\nu r_a+\mu r_b)}$ and

$$\omega(\vec{k},\vec{q},\gamma,\alpha)=\int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-\alpha r} {}_1F_1(-i\gamma,1;i(kr+\vec{k}\cdot\vec{r})),$$

which is a simplified Nordsieck-type integral [16] having a simple analytical expression.

The modifications, that the application of more elaborate electronic initial- [17] and final- [18] state wave functions can bring in the determination of the electronic transition matrix element [Eq. (6)], will be studied in a planned following paper. This can be done by long and time-consuming procedures, in contrast to the present work. In the meantime, we can already say that, as the modifications concern only the electronic part, which is common to the three isotopes, the general observations of the present work will not be affected.

RESULTS

As we mentioned above, we consider the ionization of H_2 , D_2 , and T_2 by fast electron impact as a vertical transition from the lowest vibrational level of the fundamental $1\Sigma_g^+$ state potential well of each target to a given level of the fundamental $2\Sigma_g^+$ state of H_2^+ , D_2^+ , or T_2^+ , as shown in Fig. 2. One of the principal aims of the present work is to study the influence of introducing the mass of the nuclei in the

TABLE I. The ionization energy values from the fundamental state of H_2 , D_2 , and T_2 to the corresponding vibrational levels of H_2^+ , D_2^+ and T_2^+ .

$n_i=0\rightarrow n_f$	Ionization energies I_{nf} (a.u.)		
	H_2	D_2	T_2
0	0.567 149	0.568 513	0.569 116
1	0.577 137	0.575 701	0.575 034
2	0.586 544	0.582 593	0.580 753
3	0.595 391	0.589 198	0.586 279
4	0.603 692	0.595 522	0.591 614
5	0.611 463	0.601 571	0.596 762
6	0.618 712	0.607 351	0.601 727
7	0.625 449	0.612 865	0.606 511
8	0.631 676	0.618 118	0.611 117
9	0.637 396	0.623 113	0.615 547
10	0.642 607	0.627 851	0.619 804
11	0.647 304	0.632 335	0.623 888
12	0.651 477	0.636 565	0.627 8
13	0.655 113	0.640 542	0.631 543
14	0.658 195	0.644 263	0.635 116
15	0.660 697	0.647 826	0.638 519
16	0.662 592	0.650 935	0.641 753
17	0.663 845	0.653 878	0.644 817
18	0.664 438	0.656 554	0.647 71
19		0.658 956	0.650 43
20		0.661 077	0.652 977
21		0.662 91	0.655 348
22		0.664 442	0.657 539
23		0.665 664	0.659 609
24		0.666 562	0.661 373
25		0.667 128	0.663 006
26		0.667 377	0.664 444
27			0.665 681
28			0.666 71
29			0.667 525
30			0.668 12
31			0.668 493
32			0.668 661

ionization of H_2 and its isotopes. Recently, there has been a new interest concerning this aspect in photodouble ionization of H_2 and D_2 [19,20]. Our procedure, which factors out the nuclear probability density from the electronic transition matrix element [Eq. (5)], is very well adapted to show the differences between these three species, which reside mainly in their initial and final vibrational state probability densities given, respectively, by $|\Theta_{n_i}(\rho)|^2$ and $|\Xi_{n_f}(\rho)|^2$.

We have obtained $|\Theta_{n_i}(\rho)|^2$ by solving numerically, for each isotope with the appropriate reduced masses μ , the following radial equation:

$$\frac{d}{\rho^2 d\rho} \left[\rho^2 \frac{d\Theta_{n_i}(\rho)}{d\rho} \right] + 2\mu[\epsilon_n - U_{1\Sigma_g^+}(\rho)]\Theta_{n_i}(\rho) = 0, \tag{14}$$

where the potential $U_{1\Sigma_g^+}(\rho)$, given in [17], is obtained by solving the electronic equation of H_2 . On the other hand,

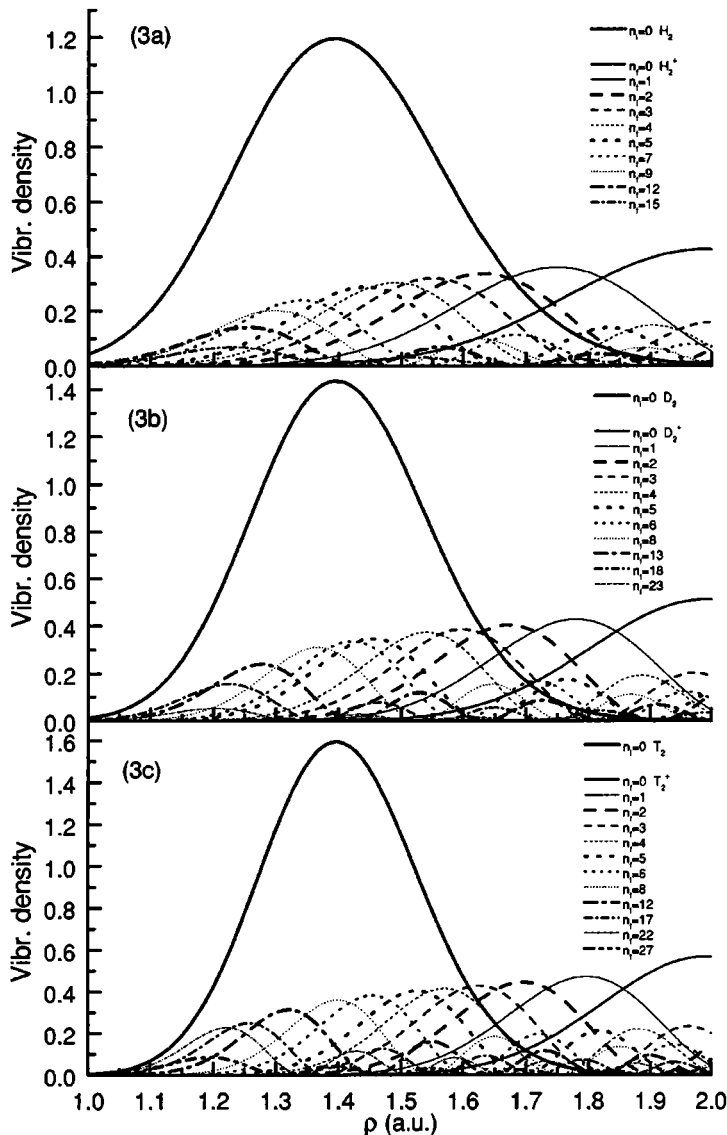


FIG. 3. The variation of the fundamental $|\Theta_0(\rho)|^2$ vibrational probability density in large full lines and those of the final-state ions $|\Xi_{n_f}(\rho)|^2$ in terms of the internuclear distance ρ . (a) corresponds to H_2 and H_2^+ , (b) to D_2 and D_2^+ , (c) to T_2 and T_2^+ .

$|\Xi_{n_f}(\rho)|^2$ are obtained for H_2^+ , D_2^+ , and T_2^+ by solving the same equation (14) with the potential $U_{2\Sigma_g}(\rho)$ corresponding to the adiabatic solution of the electronic equation H_2^+ given in [21]. We have verified our results by comparing our vibrational energy values ε_n to those given in [17] and [21].

In Table I, we present the ionization potentials I_{n_f} corresponding to the energy difference between $n_f=0$ of a target and $n_f=0,1,2,3,\dots,N_f$ of the corresponding ion. N_f corresponds to the highest level that reaches the dissociation limit.

We also present in Figs. 3(a)–3(c) the variation of the probability densities in terms of the internuclear distance ρ of the three species as indicated. On each figure the large curves with full lines centred on $\rho=1.4$ a.u. correspond to that of the fundamental state of the target; the others correspond to the different levels of the respective ions designated by n_f . It is interesting to observe that $|\Theta_0(\rho)|^2$ for the three isotopes vanishes outside the domain $1 \leq \rho \leq 2$ a.u., and that $|\Xi_{n_f}(\rho)|^2$ for $n_f=0,1,2$ are relatively small in this domain. This means that most of the (ionization) events will take

place in this region, and that the states corresponding to $n_f=0,1,2$ will have a very small participation on the total five-fold differential cross sections (5DCS) as we will observe below.

Actual ($e,2e$) setups do not have the necessary energy resolution to distinguish between two neighboring levels. The experimental setup of Chéréd *et al.* [7], for instance, has an energy resolution of about 3 eV for an incident energy of 4000 eV and that of Jung *et al.* [22] about 0.5 eV for an incident energy of 250 eV. This means that the experimental value of 5DCS will correspond to the sum of the theoretical 5DCS corresponding to the levels found in the given energy domain such that

$$\sigma^{(5)} = \sum_{n_f=n_0}^{n_0+M_f} \sigma_{n_f}^{(5)}, \quad (15)$$

where $\sigma_{n_f}^{(5)}$ correspond to $\sigma_{n_f,0}^{(5)}$ given by Eq. (5), and where M_f represents the number of the vibrational levels of the

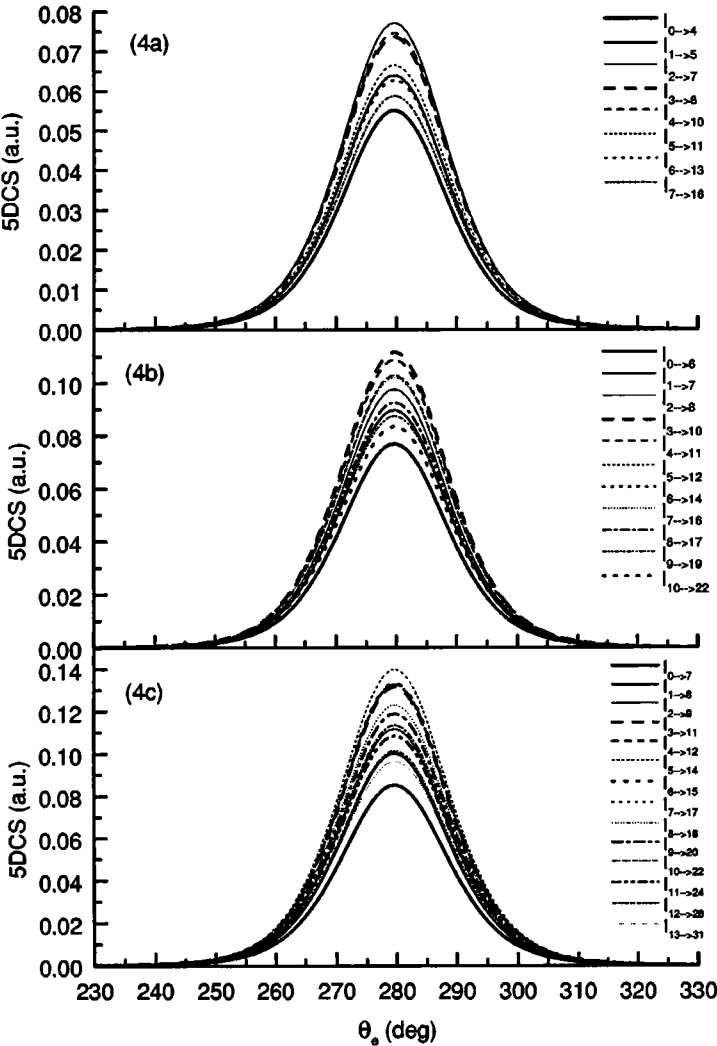


FIG. 4. The variation of the fivefold differential cross section (5DCS) of the $(e,2e)$ ionization of H_2 , D_2 , and T_2 in terms of the ejection angle θ_e for an energy resolution of 1 eV. The incident and the ejected electron energies are 4168 eV and 100 eV, respectively; the scattering angle $\theta_s = 8.9^\circ$. The different curves correspond to the transition designated. (a) corresponds to the transitions from H_2 to H_2^+ , (b) to those of D_2 to D_2^+ , and (c) to those of T_2 to T_2^+ .

residual ion involved for a given energy resolution, n_0 being the label of the first level involved.

Choosing an energy resolution around 1 eV, we present in Figs. 4(a)–4(c) the variation of the 5DCS given in Eq. (15) for H_2 , D_2 , and T_2 , respectively, for an asymmetric situation with an incident electron energy value of 4168 eV (setup of Chéréd *et al.* [7]), and an ejected electron energy value of 100 eV, for a scattering angle $\theta_s = 8.9^\circ$ corresponding to the favorable situation, where $|\vec{k}| = |\vec{k}_e|$, which results, for the particular value of the ejection angle $\theta_e = 280^\circ$, in a recoil momentum $\vec{k}_{recoil} = \vec{k} - \vec{k}_e$ equal to zero (Bethe ridge). This, as we observe on these figures, is confirmed for all the curves corresponding to different n_0 that have their maximum at this particular angle. It is also observed that, in the case of molecular hydrogen, the 5DCS involving I_2^+ to I_7^+ is relatively more important than the others. In the case of D_2 we must underline the fact that, for the same experimental resolution of 1 eV, we have one or more extra levels to consider as the levels are nearer to each other (Table I) and the predominant 5DCS corresponds to that involving the transitions I_3^+ to I_{10}^+ . The same observation can be done in the case of T_2 for which the levels are still more concentrated. Here the predominant 5DCS correspond to those going from I_5^+ to I_{14}^+

involving nine levels. These observations can be explained by the positions of the maxima of the curves corresponding to the different vibrational densities of the ions given in Figs. 3(a)–3(c). From this point of view one can say that an $(e,2e)$ experiment on a diatomic system can eventually probe the densities of the vibrational levels of the final-state ions.

For experiments with lower-energy resolution (≈ 3 eV) comparable to the dissociation energy of the residual ion, we consider all the levels present in the corresponding potential well given in Table I. Figure 5 shows the variation of the total 5DCS for the three molecules in terms of the ejection angle. In contrast to the higher-energy resolution case [Figs. 4(a)–4(c)] where the differences between the 5DCS of the three molecules are around 0.04 a.u., here they are of the order of 0.1 a.u. This confirms what has been lately observed [19] in the measurement of the multiply differential cross section of the photodouble ionization of H_2 and D_2 where a significant difference has been measured between the cross sections of the two molecules. Later [20], this difference has been observed to diminish for higher-energy resolutions exactly as in our case.

It has been sometimes considered [7] that, as the equilibrium internuclear distance of the fundamental level of H_2 is

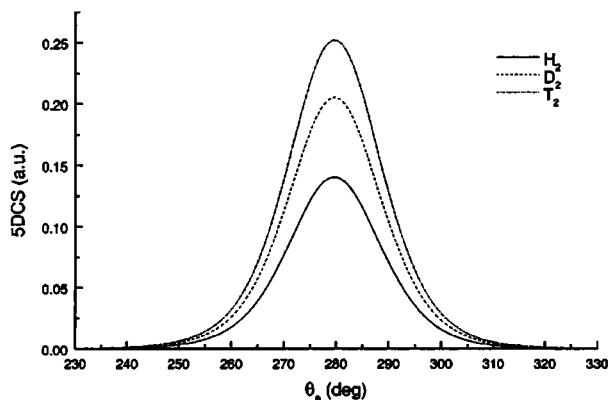


FIG. 5. The variation of the 5DCS of the $(e,2e)$ ionization of H_2 (full curve), D_2 (dashed curve), and T_2 (dash-dot curve) in terms of the ejection angle θ_e for an energy resolution of 3 eV. The incident and the ejected electron energies are 4168 eV and 100 eV, respectively, the scattering angle $\theta_s = 8.9^\circ$.

at about $\rho = 1.4$ a.u., most of the ionization events should occur at this distance. In Fig. 6, where the variation of the 5DCS of the three systems is given in terms of the internuclear distance ρ for fixed values of $\theta_s = 8.9^\circ$ and $\theta_e = 280^\circ$ in two resolutions (1 and 3 eV), one can see that this approximation is not always true especially in the cases of higher resolution (1 eV) where the curves are not centered on the equilibrium position.

Figure 7 shows, for a low resolution (3 eV), the variation of the total 5DCS of H_2 in terms of the ejection and scattering angles in the above asymmetric case (4168 eV, 100 eV). For scattering angles higher than 15° , the 5DCS is negligible as expected. The maximum around $\theta_s = 8.9^\circ$ represents the Bethe ridge as mentioned above. It is also observed that, for small scattering angles ($\theta_s < 2^\circ$), the ejected electron has the tendency to emerge in the forward direction ($\theta_e = 350^\circ$) for this high incident electron energy value. This can be explained by the fact that, at small scattering angles, the momentum transfer is very small and is oriented in the forward direction. Now, the recoil momentum ($\vec{k}_{\text{recoil}} = \vec{k} - \vec{k}_e$) will be optimal in two situations, when the ejection direction is par-

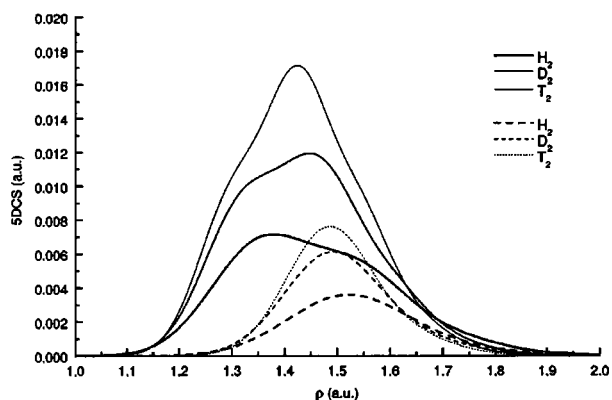


FIG. 6. The variation of the 5DCS of the $(e,2e)$ ionization of H_2 , D_2 , and T_2 in terms of the internuclear distance ρ for two energy resolutions 1 eV (dashed curves) and 3 eV (full curves). For the same energy conditions as in Fig. 4.

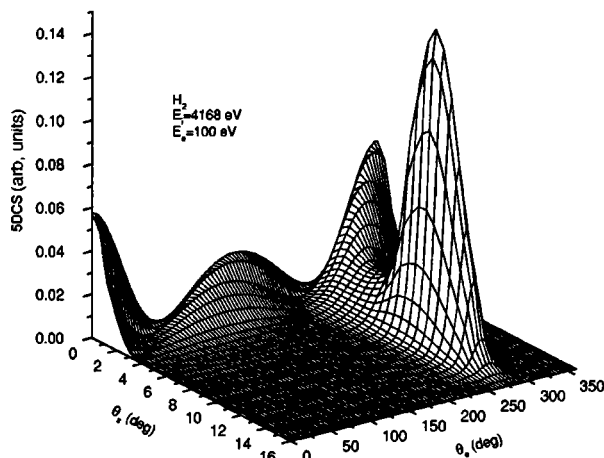


FIG. 7. The variation of the 5DCS of the $(e,2e)$ ionization of H_2 in terms of the scattering and the ejection angles for the same energy conditions as in Fig. 4.

allel to it or antiparallel to the momentum transfer $\vec{k}$ and thus to $\vec{k}_{\text{recoil}}$. These two favorable situations are represented by the two picks that we observe at $\theta_e = 170^\circ$ and 350° as expected.

CONCLUSION

We have developed a procedure for the determination of the multiply differential cross section of the $(e,2e)$ ionization of molecular hydrogen and its two isotopes considered as a vertical transition, which permits the introduction of vibrational probability densities of the initial and the final states. As the three molecules present the same adiabatic electronic structure, it is shown that the 5DCS depends strongly on the energy resolution of the experimental setup. The experimental verification of these results, as was done in the case of photodouble ionization, will open the way for further measurements on heavier diatomic targets such as nitrogen or sodium, whose vibrational levels in the initial and final state are much closer having consequently temperature-dependent population densities, in contrast to H_2 , D_2 , and T_2 , which are considered to be initially in their fundamental state as very high temperatures (thousands of degrees) are necessary to have them vibrationally excited.

APPENDIX

To determine

$$p_a = \left\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} C(\vec{k}_e, \vec{r}_{1a}, \alpha) \Phi_{1\sigma_g}(r_2, \rho) \left| \frac{1}{r_{1p}} \right| \{e^{-\alpha r_{1a}} e^{-\alpha r_{2b}}\} \right\rangle,$$

we write

$$p_a = \left\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} C(\vec{k}_e, \vec{r}_{1a}, \alpha) \left| \frac{1}{r_{1p}} \right| e^{-\alpha r_{1a}} \right\rangle \langle \Phi_{1\sigma_g}(r_2, \rho) | e^{-\alpha r_{2b}} \rangle. \quad (A1)$$

Using the relations $r_{1p} = |\vec{R}_a - \vec{r}_{1a}|$, $\vec{R} = \vec{R}_a + \vec{\rho}/2$ [Fig. 1(b)] we obtain

$$p_a = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}/2} \langle \Phi_{1s_g}(r_2, \rho) | e^{-\alpha r_{2b}} \rangle$$

$$\times \int C(\vec{k}_e, \vec{r}_{1a}, \alpha) e^{-\alpha r_{1a}} d\vec{r}_{1a} \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_a}}{|\vec{R}_a - \vec{r}_{1a}|} d\vec{R}_a \quad (\text{A2})$$

as

$$\int \frac{d\vec{R}}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \frac{4\pi}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}},$$

$$p_a = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}/2} \sqrt{2/\pi} \frac{M(\rho)}{k^2} \omega(\vec{k}_e, \vec{k} - \vec{k}_e, \alpha)$$

$$\times \{J(\beta, \alpha) + J(0, \beta + \alpha)\} \quad (\text{A3})$$

with $J(\nu, \mu) = \int d\vec{r} e^{-(\nu r_a + \mu r_b)}$ and

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

which represents a particular case of the Nordsieck integral [16] that can be given in simple analytical expressions.

In a similar way we can obtain

$$p_b = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}/2} \sqrt{2/\pi} \frac{M(\rho)}{k^2} \omega(\vec{k}_e, \vec{k} - \vec{k}_e, \alpha)$$

$$\times \{J(\beta, \alpha) + J(0, \beta + \alpha)\} = e^{-i\vec{k} \cdot \rho} p_a. \quad (\text{A4})$$

-
- [1] C. Champion, A. L'Hoir, M. F. Politis, A. Chetoui, B. Fayard, and A. Touati, in *Proceedings of the Fourth International Conference on Swift Heavy Ions in Matter*, Berlin, 1998, edited by S. Klaumünzer and N. Stolterfoht (North-Holland, Elsevier, Amsterdam, 1998), pp. 533–540.
- [2] E. Weigold and I. E. Mc Carthy, *Phys. Rep., Phys. Lett.* **27C**, 275 (1976).
- [3] H. Ehrhardt, K. Jung, G. Knoth, and P. Schlemmer, *Z. Phys.* **D 1**, 3 (1986).
- [4] C. T. Whelan *et al.*, (*e,2e*) & *Related Processes* (Kluwer Academic, Boston, 1993), pp. 33–74.
- [5] M. Brauner, J. S. Briggs, and H. Klar, *J. Phys. B* **22**, 2265 (1989).
- [6] R. W. Zuraes and R. R. Lucchese, *Phys. Rev. A* **35**, 2852 (1987).
- [7] M. Chérid, A. Lahmam-Bennani, R. W. Zuraes, R. R. Lucchese, A. Duguet, M. C. Dal Capello, and C. Dal Cappello, *J. Phys. B* **22**, 3483 (1989).
- [8] P. J. W. Greenland and W. Greiner, *Theor. Chim. Acta* **42**, 273 (1976).
- [9] L. I. Ponomarev and L. N. Somov, *J. Comput. Phys.* **20**, 183 (1976).
- [10] Y. S. Tergiman, *Phys. Rev. A* **48**, 88 (1993).
- [11] M. Schulz, *J. Phys. B* **6**, 2580 (1973).
- [12] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1963), Vol. 1, pp. 22–53.
- [13] J. Hanssen, B. Joulakian, R. Rivarola, and R. J. Allan, *Phys. Scr.* **53**, 41 (1996).
- [14] Y. D. Wang, J. H. McGuire, and R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **40**, 3673 (1989).
- [15] C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937).
- [16] A. Nordsieck, *Phys. Rev.* **93**, 785 (1954).
- [17] W. Kolos, K. Szalewicz, and H. J. Monkhorst, *J. Chem. Phys.* **84**, 3278 (1986).
- [18] B. Joulakian, J. Hanssen, R. D. Rivarola, and A. Motassim, *Phys. Rev. A* **54**, 1473 (1996).
- [19] J. P. Wightman, S. Cvejanovic, and T. J. Reddish, *J. Phys. B* **31**, 1753 (1998).
- [20] J. P. N. Scherer, H. Lörch, and V. Schmidt, *J. Phys. B* **31**, L817 (1998).
- [21] D. M. Bishop and R. W. Wetmore, *Mol. Phys.* **26**, 140 (1973).
- [22] K. Jung, E. Schubert, D. A. L. Paul, and H. Ehrhardt, *J. Phys. B* **8**, 1330 (1975).

Multiple differential cross sections for single ionization of H₂, D₂, and T₂ molecules by fast electron impact: Influence of vibrational states

P. Weck, B. Joulakian, and J. Hanssen

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

O. A. Fojón and R. D. Rivarola

Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR and Escuela de Ciencias Exactas y Naturales, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Avenida Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina

(Received 7 December 1999; published 7 June 2000)

Multiple differential cross sections for (*e*,2*e*) reactions are computed for H₂, D₂, and T₂ targets at high-impact energies by using a first-order Born approximation within the formal theory. Results are compared with previously existing calculations. The influence of vibrational states in obtaining differential cross sections is determined for an asymmetric coplanar geometry.

PACS number(s): 34.80.Dp

One of the most important processes in atomic physics is ionization of atomic and molecular targets by electron impact. In particular, this reaction is of interest in many fields such as plasma physics, controlled fusion devices, and radiobiology. In previous works, the (*e*,2*e*) process for simple molecular targets was studied (see, for instance, Refs. [1–5]). The present work deals with single ionization of diatomic molecules of hydrogen, deuterium, and tritium by impact of fast electrons. Recently (see Ref. [6], hereafter referred to as I), transitions between the lowest vibrational level of electronic ground state $^1\Sigma_g^+$ of H₂, D₂, and T₂, to final vibrational states of the $^2\Sigma_g^+$ electronic states of H₂⁺, D₂⁺, and T₂⁺, were studied theoretically by calculating the fivefold differential cross section (5DCS) of this process by a model in which the electronic transition probability is modulated by the probability density of the initial and final vibrational levels. It was assumed, as usual for high-impact-energy values, that the ionization reaction takes place through vertical transitions, i.e., at fixed molecular internuclear distances. Moreover, the molecular internuclear vector ρ was supposed to remain frozen during the collision.

Multiply differential cross sections were thus expressed as the product of the electronic transition matrix element $t_{fi}^e(\rho)$ and the probability density of finding the diatomic target at a given internuclear distance. The sevenfold cross section was obtained by employing the expression

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_f, \nu_i}^{(7)} &= \frac{d^7 \sigma}{d\Omega_\rho d\Omega_e d\Omega_s d(k_s^2/2)} \\ &= (2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} \int_0^\infty d\rho \rho^2 |\Xi_{\nu_f}(\rho)|^2 |\Theta_{\nu_i}(\rho)|^2 |t_{ij}^e(\rho)|^2 \end{aligned} \quad (1)$$

The momenta of the incident, scattered, and ionized electrons are indicated by k_i , k_s , and k_e , respectively. The solid angles corresponding to ρ , k_e and k_s are denoted by Ω_ρ , Ω_e , and Ω_s , respectively. $|\Theta_{\nu_i}(\rho)|^2$ and $|\Xi_{\nu_f}(\rho)|^2$ represent the probability densities of the initial and final vibra-

tional states for the lowest rotational levels, respectively. Neglecting the exchange and capture terms, the transition matrix element reduces to twice the direct term¹ (see Ref. [7] for a detailed explanation). Averaging over all molecular orientations one obtains the 5DCS as

$$\sigma_{\nu_f, \nu_i}^{(5)} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho \sigma_{\nu_f, \nu_i}^{(7)}. \quad (2)$$

These cross sections exhibited a strong dependence on the final vibrational states. Making the summation over all possible final vibrational states, important differences between the 5DCS's of H₂, D₂, and T₂ were obtained for an energy resolution of 3 eV which involves transitions from the initial rotational, vibrational, and electronic ground states of the target to all the vibrational levels of the ground electronic state of the corresponding residual ions H₂⁺, D₂⁺, and T₂⁺.

In this work we repeat the same calculations by employing the formal theory in which the vibrational and rotational wave functions are introduced (in contrast with I) in the first-order Born approximation of the transition matrix element. Now, using the adiabatic description of the molecules, we write the initial and final eigenfunctions as a product of electronic, vibrational, and rotational wave functions as

$$\psi_i = \psi_e(\mathbf{q}, \rho) \Theta_{\nu_i J}(\rho) Y_{JM}(\Omega'_\rho) \quad (3)$$

and

$$\psi_f = \psi_e(\mathbf{q}, \rho) \Xi_{\nu_f J'}(\rho) Y_{J'M'}(\Omega'_\rho), \quad (4)$$

where M and M' are the eigenvalues of the rotational angular momentum $\mathbf{J}_z$ defined with respect to a body fixed frame, and $\mathbf{q}$ denotes all the electronic coordinates.

Let us consider the sum of the 5DCS's corresponding to the transitions from a given initial state (ν, J, M) of the ground electronic state of the target to all the rotational

¹There is a misprint in I. The multiplicative factor 2 is missing.

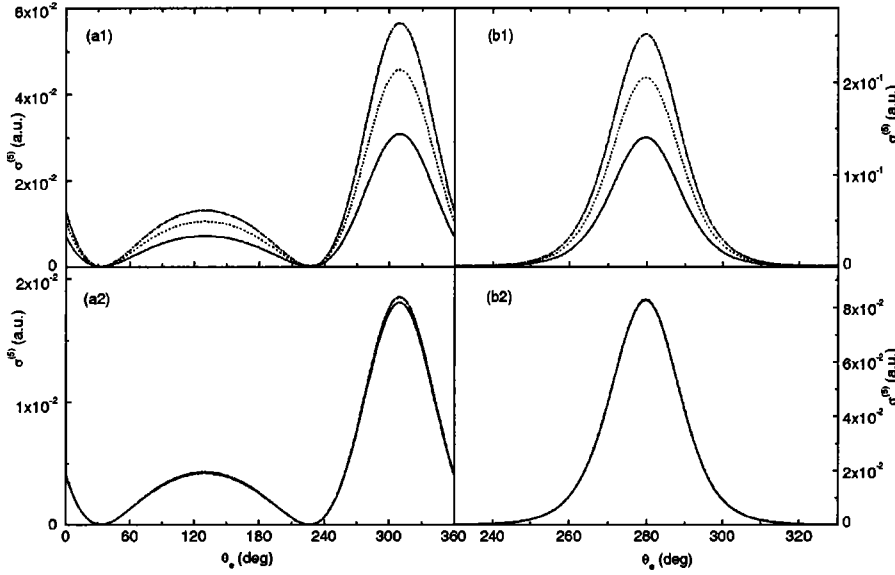


FIG. 1. Fivefold differential cross sections as a function of the ejection angle θ_e for H_2 , D_2 , and T_2 molecules for an energy resolution of 3 eV. (a1) Results obtained as in I for $\theta_s = 1^\circ$. (a2) Present results obtained with Eq. (9) for $\theta_s = 1^\circ$. (b1) Same as (a1), but $\theta_s = 8.9^\circ$. (b2) Same as (a2), but $\theta_s = 8.9^\circ$.

(J', M') levels of a given vibrational $(\nu' J')$ level of the ground electronic state of the residual ion:

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_f, \nu_i, JM}^{(7)} &= \sum_{J' M'} 2(2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} \\ &\times \left| \langle Y_{J' M'} | \int_0^\infty d\rho \rho^2 \Xi_{\nu_f J'}^*(\rho) \Theta_{\nu_i J'}(\rho) t_{if}^e(\rho) | Y_{JM} \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (5)$$

As the final rotational levels are not resolved in the existing experimental setups, we can apply the closure relation over the final rotational states by neglecting (following Iijima *et al.* [8] and McCarthy [9]) the J' dependence of the final state vibrational wave function, and obtain

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_f, \nu_i, JM}^{(7)} &= 2(2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} \\ &\times \langle Y_{JM} | \int_0^\infty d\rho \rho^2 \Xi_{\nu_f}^*(\rho) \Theta_{\nu_i}(\rho) t_{if}^e(\rho) | Y_{JM} \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Now, as the rotationally averaged cross section is independent of the initial rotational distribution, for a given quantum number J all $|JM\rangle$ states can be considered as equally probable [10]. Therefore, the differential cross section averaged over the initial quantum number M , for a given value of J , can be written as

$$\sigma_{\nu_f, \nu_i, J}^{(5)} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M=-J}^J \sigma_{\nu_f, \nu_i, JM}^{(5)}. \quad (7)$$

Keeping in mind that

$$\sum_{M=-J}^J Y_{JM}^*(\Omega_\rho) Y_{JM}(\Omega_\rho) = \frac{2J+1}{4\pi}, \quad (8)$$

it follows that

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_f, \nu_i, J}^{(5)} &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_\rho 2(2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} \\ &\times \left| \int_0^\infty d\rho \rho^2 \Xi_{\nu_f}^*(\rho) \Theta_{\nu_i}(\rho) t_{if}^e(\rho) \right|^2, \end{aligned} \quad (9)$$

which differs, for $J=0$, from the expression used in I obtained by replacing Eq. (1) into Eq. (2). It is interesting to note that the sum over all final rotational states and the average over the initial values of M above performed are equivalent to the point of view adopted in I. In fact, it was previously assumed that ρ remains fixed during the collision process due to the fact that the collision time is much smaller than the vibrational and rotational times. Then, averaging over rotational states is equivalent to integrating over all the orientations of the molecule taken to be equally probable, and then to dividing by 4π .

Initial and final electronic wave functions corresponding to the H_2 molecule and to the $\text{H}_2^+ + e^-$ system are chosen as in I. According to this, the initial $1\Sigma_g^+$ bound state of the diatomic molecule is given by the Heitler-London wave function, and the final $2\Sigma_g^+$ bound state for the residual molecular ion by a linear combination of atomic orbitals.

In the following we consider $\nu_i=0$ and $J=0$, and for simplicity $\sigma_{\nu_f, 00}$ is written as σ_{ν_f} . In Fig. 1, fivefold differential cross sections as a function of the ejection angle θ_e are given for an energy resolution of 3 eV that corresponds to the sum $\sigma_{\nu_f}^{(5)}$ given by Eq. (9) over all final vibrational states. Two different physical situations are considered: the first one is obtained for a small scattering angle $\theta_s = 1^\circ$, and the second one corresponds to a larger scattering angle $\theta_s = 8.9^\circ$.

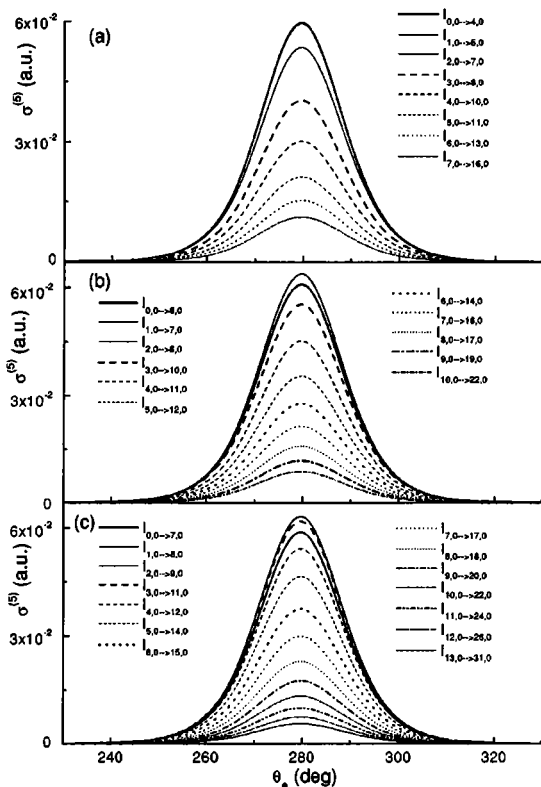


FIG. 2. Fivefold differential cross sections as a function of the ejection angle θ_e for an energy resolution of 1 eV for (a) H_2 , (b) D_2 , and (c) T_2 molecules. The incidence and ejection energies are 4168 and 100 eV, respectively, and $\theta_s = 8.9^\circ$.

The incident and ejected electron energies are 4168 and 100 eV, respectively. The obtained profiles for H_2 , D_2 , and T_2 targets are all in close agreement. This behavior is totally different from the one obtained in I by inserting Eq. (1) into Eq. (2) as also shown in the figure.

In Fig. 2, fivefold differential cross sections as a function of θ_e are presented for an energy resolution of 1 eV. The incident and ejection energies are taken as in Fig. 1, and $\theta_s = 8.9^\circ$. For this energy resolution, different bands of final

vibrational states must be included depending on the considered molecular target. In this case $\sigma_{\nu_f}^{(5)}$, as defined by Eq. (9), must be summed over the different bands, giving place to the expression

$$\sigma_{(\nu_{f0}, \nu_{f0} + \Delta \nu_{f0})}^{(5)} = \sum_{\nu_f = \nu_{f0}}^{\nu_{f0} + \Delta \nu_{f0}} \sigma_{\nu_f}^{(5)}, \quad (10)$$

where ν_{f0} is the lowest final vibrational state of the band, and $\Delta \nu_{f0}$ is the number of considered vibrational states. The lowest bands of the final vibrational states dominate the differential cross sections for H_2 , T_2 , and D_2 targets. These are the cases for the (0,4) and (1,5) bands in H_2^+ , the (1,7) band in D_2^+ , and the (1,8) and (2,9) bands in T_2^+ . This behavior is again completely different from the one obtained using the crude approximation given by Eq. (1) (see I).

To sum up, ($e, 2e$) multiple differential cross sections have been calculated for a coplanar geometry using the formal scattering theory. The influence of vibrational states on differential cross sections is determined according to the energy resolution. When differential cross sections are summed over all final possible states, the results for different targets are in close agreement. This behavior was obtained for a noncoplanar geometry in Ref. [11], where the theoretical procedure is valid for any kinematics. Moreover, we have estimated separately that for the kinematic conditions considered in this work, the inclusion of all possible final vibrational states in the computation of fivefold differential cross sections gives a contribution of at most 4%, in comparison with a calculation in which only electronic transitions are taken into account.

This work was partially supported by the French-Argentinean ECOS-Sud program (Grant No A9SE06). O.A.F. and R.D.R. also acknowledge support from the Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (BID 802/OC-AR PICT Grant No. 03-04262) and the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina. The authors would like to thank the CINES (Center Informatique National de l'Enseignement Supérieur) for providing free computer time.

- [1] I. E. McCarthy, J. Phys. B **6**, 2358 (1973).
- [2] R. W. Zures and R. R. Lucchese, Phys. Rev. A **35**, 2852 (1987).
- [3] R. W. Zures and R. R. Lucchese, Phys. Rev. A **37**, 1176 (1988).
- [4] M. C. Dal Cappello, C. Dal Cappello, C. Tavard, M. Cherid, A. Lahmam-Bennani, and A. Duguet, J. Phys. (France) **50**, 207 (1989).
- [5] M. Chéréd, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, R. W. Zures, R. R. Lucchese, M. C. Dal Cappello, and C. Dal Cappello, J.

- Phys. B **22**, 3483 (1989).
- [6] P. Weck, B. Joulakian, and P. A. Hervieux, Phys. Rev. A **60**, 3013 (1999).
- [7] M. Schulz, J. Phys. B **6**, 2580 (1973).
- [8] T. Iijima, R. A. Bonham, and T. Ando, J. Phys. Chem. **67**, 1472 (1963).
- [9] I. E. McCarthy, J. Phys. B **8**, 2133 (1975).
- [10] I. Shimamura, J. Phys. B **15**, 93 (1982).
- [11] S. Dey, I. E. McCarthy, P. J. O. Teubner, and E. Weigold, Phys. Rev. Lett. **34**, 782 (1975).

Two-effective center approximation for the single ionization of molecular hydrogen by fast electron impact

P. Weck,¹ O. A. Fojón,² J. Hanssen,¹ B. Joulakian,¹ and R. D. Rivarola²

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

²*Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR and Escuela de Ciencias Exactas y Naturales, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Avenida Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina*

(Received 30 August 2000)

The triple differential cross section (3DCS) for the $(e,2e)$ ionization of diatomic hydrogen is determined using the first-order transition matrix element of the Born series. A two-effective center continuum wave function which takes into account the diatomic character of the target is introduced to describe the ejected electron in the exit channel. Vertical transitions from the equilibrium position of the $1\Sigma_g^+$ ground electronic state of the target to the $2\Sigma_g^+$ ground electronic state of the residual H_2^+ are considered for relatively high incident electron energy values (~ 4 keV). This approach, which needs relatively small computational efforts to apply it to other diatomic systems, produces results that are in good agreement with existing experimental data. The influence on 3DCS of the screening of the nuclear charges produced by the residual bound electron in the exit channel is studied.

DOI: 10.1103/PhysRevA.63.0327XX

PACS number(s): 34.80.Dp

I. INTRODUCTION

The $(e,2e)$ ionization by electron impact, which consists in coincidence detection of the scattered and ejected electrons, is a powerful means for the study of the electronic structure of atoms, molecules, and clusters. It permits one to find the favorable kinematical conditions and thus understand the mechanisms of the ionization by electron impact [1]. Theoretically, the principal task in the study of this process consists of the determination of the multiply differential cross section which demands an appropriate description of the continuum states of the incident, scattered, and ejected electrons and their mutual interactions. In the case of atomic targets, this difficulty is overcome by the use of solutions corresponding to one center potentials (Coulomb or distorted).

In the case of diatomic targets, the description of the continuum electrons in the field of two Coulomb or distorted centers is much more difficult. The use of the solutions of the two-center Schrödinger equation in prolate spheroidal coordinates [2] to determine the multiply differential cross section ends up with such computational difficulties that their application, for the moment, is unrealistic.

In the past, either very simple descriptions, like plane waves [3,4], or somewhat complicated descriptions employing approximate orthogonalized one-center Coulomb waves [5,6] were used. Another description to the continuum considers the interaction of the ejected electron with the residual ionized target through a static-exchange potential evaluated in the frozen-core Hartree-Fock approximation [6].

In this paper, we present results concerning the triple differential cross section obtained by the application of a two-effective center continuum wave in the exit channel having a closed form, which takes into account the diatomic structure and the influence of the bound electron, and gives results, with relatively small computational efforts, which are in

good agreement with experimental data.

Concerning the rotational and vibrational aspects of the diatomic problem, we have admitted that the ionization process is a vertical transition between the ground level (electronic, vibrational, and rotational) of the neutral target (here H_2) to one of the vibrational and rotational states of the lowest electronic state of the residual ion (here H_2^+). Now, as the rotational and vibrational levels are very close to each other, the energy resolutions of the existing experimental setups ($0.5 \text{ eV} \leq \Delta E \leq 4 \text{ eV}$) (see in [1]) are for the moment not sufficient to distinguish between them. Theoretically, this is overcome by applying the closure relation on the rotational and vibrational levels of the residual ion as proposed by Iijima *et al.* [7] for the electron scattering problem.

We have recently studied in detail [8,9] the influence of the initial and final vibrational states on the triple differential cross section of H_2 , D_2 , and T_2 molecules using a first-order Born approximation. The general conclusion from these previous works [3,8,9] following the procedure proposed by Iijima *et al.* [7] for low-energy resolution is that the introduction of the diatomic vibrational effects could be important only in high-energy resolution experiments ($\Delta E \leq 0.1 \text{ eV}$), which have not been performed so far. Atomic units will be used except otherwise stated.

II. THEORY

The $(e,2e)$ process for a H_2 molecular target is described in a laboratory frame, the z axis of which is parallel to the wave vector $\mathbf{k}_i$ of the incident electron. The origin is fixed on the center of mass of the target. Coordinates are defined in Fig. 1 with $\boldsymbol{\rho}$ the internuclear vector and $\mathbf{R}$ and $\mathbf{r}_j$ ($j=1,2$) the positions of the impinging electron and the j th-target electron, respectively.

We consider high-impact energy values ($\sim$ few keV) and assume vertical transitions (i.e., constant $\boldsymbol{\rho}$) from the $1\Sigma_g^+$

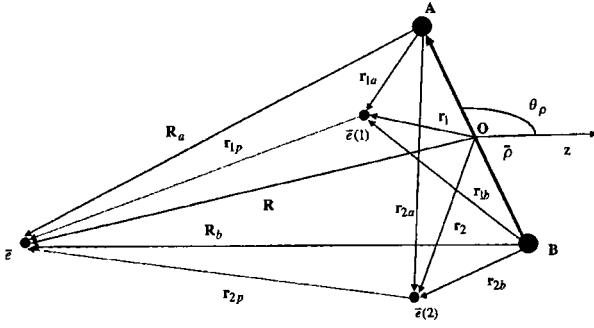


FIG. 1. Coordinates used in the text.

ground electronic state of the target to the $2\Sigma_g^+$ ground electronic state of the residual H_2^+ . We admit that for experiments with low-energy resolution, the ionization process can be considered as a pure electronic transition (see Ref. [9]) as the closure relation can be applied over all possible final rotational and vibrational states. Also, as the target molecules in the considered experiments are not oriented, and all directions of internuclear vector ρ are equally probable, we average over all possible molecular orientations [9] and the triple differential cross section can be written as

$$o^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s d(k_s^2/2)} = \frac{1}{4\pi} (2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} \int d\Omega_\rho \int d\rho |\nu_i|^2 |t_{fi}^e(\rho)|^2, \quad (1)$$

where $t_{fi}^e(\rho)$ is the electronic transition matrix element and ν_i the initial vibrational wave function. Ω_ρ , Ω_e , and Ω_s denote, respectively, the solid angles corresponding to ρ , k_e , and k_s , the last two being the wave vectors of the ejected and scattered electrons, respectively. However, assuming that $t_{fi}^e(\rho)$ depends weakly with ρ , Eq. (1) can be approximated by the expression

$$o^{(3)} \cong \frac{ds^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s d(k_s^2/2)} = \frac{1}{4\pi} (2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} \int d\Omega_\rho |t_{fi}^e(\rho_0)|^2 \quad (2)$$

with ρ_0 the equilibrium internuclear distance of the molecular target. For the highly asymmetric geometries studied here, where the scattered electron is much more energetic than the ejected one, the exchange and capture terms that the antisymmetrization of the wave functions produces in the expression of the transition matrix element are negligible (see Ref. [10]). Only the direct term, in which the coordinates $\mathbf{R}$ of the incident electron are attributed to the scattered electrons, should be taken into account. Under this condition, the transition matrix within the first-order Born approximation reads

$$t_{fi}^e(\rho) = \sqrt{2} \langle \Psi_f^-(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V | \Psi_i(\rho, \mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle, \quad (3)$$

where integrations run over the coordinates $\mathbf{R}$, $\mathbf{r}_1$, and $\mathbf{r}_2$ of all the electrons. V represents the interaction of the incident electron with the target in the entrance channel given by (see Fig. 1)

$$V = -\frac{Z}{R_a} - \frac{Z}{R_b} + \frac{1}{r_{1p}} + \frac{1}{r_{2p}} \quad (4)$$

with $Z=1$ representing the nuclear charges. The energy values E_i , E_s , and E_e of the incident, scattered, and ejected electrons, respectively, satisfy the energy conservation equation:

$$E_i = I^+ + E_e + E_s \quad (5)$$

with I^+ representing the ionization potential at the equilibrium position of the target.

A. The choice of the initial wave function

The initial wave function has for high incident energy values the form

$$\Psi_i = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{1\Sigma_g^+}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (6)$$

where, $\Phi_{1\Sigma_g^+}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, the initial molecular bound state, is described by a Heitler–London type wave function

$$\Phi_{1\Sigma_g^+}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N^{\text{HL}}(\rho) \{ e^{-\alpha r_{1a}} e^{-\alpha r_{2b}} + e^{-\alpha r_{1b}} e^{-\alpha r_{2a}} \} \quad (7)$$

with the variational parameter $\alpha = 1.1694$ for an equilibrium internuclear distance $\rho = 1.435$, or by a Wallis type wave function [11]

$$\begin{aligned} \Phi_{1\Sigma_g^+}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N^W(\rho) [& e^{-\kappa r_{1a}} e^{-\mu r_{2b}} + e^{-\kappa r_{1b}} e^{-\mu r_{2a}} \\ & + e^{-\mu r_{1a}} e^{-\kappa r_{2b}} + e^{-\mu r_{1b}} e^{-\kappa r_{2a}} \\ & + \lambda (e^{-\kappa r_{1a}} e^{-\mu r_{2a}} + e^{-\kappa r_{1b}} e^{-\mu r_{2b}} \\ & + e^{-\mu r_{1a}} e^{-\kappa r_{2a}} + e^{-\mu r_{1b}} e^{-\kappa r_{2b}})] \quad (8) \end{aligned}$$

with three variational parameters $\kappa = 1.4$, $\mu = 1.0$, and $\lambda = 0.2584$ for an equilibrium internuclear distance $\rho = 1.40$. $N^{\text{HL}}(\rho)$ and $N^W(\rho)$ represent the respective normalization factors. Wave functions corresponding to bound electrons can be improved by increasing the variational parameters or using more elaborate correlated wave functions (see Refs. [12] and [13]).

B. The choice of the final wave function

As the scattered electron is supposed to move with a relatively high energy (few keV), the final wave function in the exit channel is given by

$$\Psi_f^- = \frac{e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_{1s\sigma_g}(\mathbf{r}_2, \rho) \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1). \quad (9)$$

The function $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1)$ describes one of the target electrons in a continuum state (we suppose that the electron 1 is ionized without any loss of generality in the modelization employed) and $\Phi_{1s\sigma_g}(\mathbf{r}_2, \rho)$ represents the final nondissociative bound state of the residual H_2^+ ion. In our case, we have chosen a linear combination of atomic orbitals (LCAO) type wave function,

$$\Phi_{1s\sigma_g}(\mathbf{r}_2, \rho) = M(\rho) \{e^{-\beta r_{2a}} + e^{-\beta r_{2b}}\} \quad (10)$$

with $\beta = 1.3918$ for the above-given internuclear distances corresponding to the chosen initial bound states, and $M(\rho)$ the normalization factor.

We can at this stage perform the integration over the coordinates $\mathbf{R}$ of the incident electron by using the relation

$$\int \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}}{|\mathbf{R}-\mathbf{a}|} d\mathbf{R} = \frac{4\pi e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}}{K^2} \quad (11)$$

and write the transition matrix element Eq. (3) in the form

$$t_{fi}^e(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}K^2} \langle \Phi_{1s\sigma_g}(\mathbf{r}_2, \rho) \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_1) | -Ze^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}/2} \times (1 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} | \Phi_{1\Sigma_g^+}(\rho, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle. \quad (12)$$

Here $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$, represents the momentum transfer.

1. The two-center approximation to the continuum

Exact solutions of the final continuum wave function for slow ejected electrons can be obtained using prolate spheroidal coordinates (see [2]). However, their application is extremely cumbersome and unrealistic at the present. So, one has to employ some judicious approximations to represent the final continuum wave function. In a previous work [14], we have proposed for the $(e, 2e)$ ionization of H_2^+ , where no bound electron is left in the final state, a two center continuum function (TCC) in the form of a product of a plane wave with two continuum factors associated with the interaction between the ionized electron and each one of the molecular nuclei given by

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_a) C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_b), \quad (13)$$

where $\mathbf{r}_a$ ($\mathbf{r}_b$) is the position of the electron with respect to the nucleus a (b) and

$$C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_j) = e^{-\pi\gamma/2} \Gamma(1 - i\gamma) {}_1F_1(i\gamma, 1; -i(k_e r_j + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_j)) \quad (14)$$

with $j = a, b$ and $\gamma = -Z/k_e$. In this way, the action of the molecular nuclei on the ejected electron is considered on equal footing. Moreover, the orthonormalization in a box condition

$$\langle \xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) | \xi_C(\mathbf{k}'_e, \mathbf{r}) \rangle = \delta(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}'_e) \quad (15)$$

is satisfied. This representation [Eq. (13)] of the two center continuum can be considered as the renormalized zero-order term of the approximate continuum solution recently presented by Gassaneo *et al.* [15] for the three-body Coulomb problem with two heavy particles and one light particle.

In the case of H_2 , the application of the TCC approximation is not appropriate as it ignores completely the presence of the bound electron in the exit channel. However, we use this model to evaluate the influence of the bound electron in that channel by comparison with other theoretical models that take into account its presence. In order to calculate the TCC transition matrix element given by Eq. (12), we employ a peaking approximation previously introduced to study single electron capture by impact of bare ions on molecular H_2 [16]. In the peaking approximation one uses the fact that the bound state of the diatomic system presents separate peaks at $r_{1a} \approx 0$ and $r_{1b} \approx 0$. So, one can approximate the continuum factor $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b})$ by $C(\mathbf{k}_e, \boldsymbol{\rho})$ when the peak around $r_{1a} \approx 0$ is involved in the integrals (as $\mathbf{r}_{1b} = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{r}_{1a}$). In the same way, $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a})$ can be approximated by $C(\mathbf{k}_e, -\boldsymbol{\rho})$ when the peak around $r_{1b} \approx 0$ appears in the integrand. It is clear that as a consequence of its initial distribution the electron is ionized preferably from regions close to the molecular centers (nuclei).

2. The two-effective center approximation to the continuum

In a more realistic description of the $e + H_2 \rightarrow 2e + H_2^+$ reaction, as above indicated, the interaction between molecular electrons in the exit channel cannot be ignored. As the electron is ionized preferably from the proximities of each one of the nuclei, we assume that the residual electron screens the other nucleus. Starting from the TCC model, and supposing that the nucleus is completely screened, the integral corresponding to the transition matrix element can be calculated considering two different effective center continuum factors. In such a case, we take $\gamma = 0$ in the factor $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b})$ [$C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a})$] of Eq. (13) when the peak of the initial bound wave function around $r_{1a} \approx 0$ ($r_{1b} \approx 0$) appears in the integrand of Eq. (12), which is equivalent to considering $C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1b}) = 1$ [$C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_{1a}) = 1$]. In this way, $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r})$ reduces to

$$\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_e\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}_j); \quad j = a, b. \quad (16)$$

The choice of the center a or b for $\xi_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r})$ will be dictated by the exponential terms of the initial state of the ejected electron present in the transition matrix element. We call this theoretical model the "two-effective center" (TEC) approximation because one or the other target nucleus must be considered separately in the description of the continuum state of the ionized electron, according to the prescription given above. It verifies the correct asymptotic conditions in the exit channel associated with the ejected electron-residual target interaction because at sufficiently large distances the ionized electron will feel an effective Coulomb center of charge unity. This is not the case of TCC for H_2 .

Moreover, it is important to note that the use of a basis of exponential functions to describe the initial state and continuum factors to describe the final one, both centered on the same nuclei, results in transition matrix elements given in closed analytical forms.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Various theoretical models have been previously considered to guide the existing experimental efforts and give the optimal conditions for simple ionization of H_2 which are in general performed for coplanar asymmetric geometries [17]. Among them, a plane-wave impulse model (PWIA) [18] and an approximated first-Born treatment (SOP) [19]. In PWIA all unbound electrons are represented by plane waves and in SOP the ejected electron-residual target wave function is introduced by using the closure relation and the corresponding Born operator is truncated in the second order of a time representation series. These methods show agreement with experimental 3DCS in the Bethe ridge region but fail to describe existing measurements for other kinematical conditions. Results obtained with a factorized first-Born-Coulomb wave, fixed-nuclei, model were presented both in the Coulomb-wave velocity (CWVA) and Coulomb-wavelength (CWLA) forms [6,17]. The CWLA and CWVA forms reproduce successfully the experimental data for various angular distributions and different energetic conditions (see Figs. 2 and 3). In these models, the restricted Hartree-Fock wave function of Cade and Wahl [20] which is constructed from 12 Slater-type orbitals centered at each nucleus is used to represent the H_2 initial state and the ejected electron is described by an orthogonalized Coulomb wave. Coulomb wave and plane-wave functions defined in the bond midpoint are developed in partial waves to make possible the numerical calculation of 3DCS. The final wave function represents the ejected electron-residual target continuum corresponding to asymptotic distances. The discrepancy between the 3DCS's in length and velocity forms shown in the figures have been essentially attributed to the use of the frozen-core Hartree-Fock approximation and the neglect of the electron correlation [6].

To compare our results with the corresponding ones of the above works, we present in Figs. 2(a)–2(c) the variation of the 3DCS as a function of the ejection angle θ_e for an incident energy $E_i=4087$ eV and ejection energy $E_e=20$ eV. The scattering angle takes the values $\theta_s=1^\circ$, 1.5° , and 3° , respectively. Now the results obtained by the above-described TEC model using a Heitler-London-type wave function to represent the H_2 -bound initial state [see Eq. (7)] is situated between the curves corresponding to the length (CWLA) and velocity (CWVA) forms of Zurales *et al.* [6] in the region of the binary encounter peak, but overestimates the recoil peak for $\theta_s=1^\circ$. For this scattering angle (as well as for $\theta_s=1.5^\circ$ and 3°) the best agreement with experiments is obtained with CWLA. As the scattering angle increases (closer encounters) the agreement of our TEC results with experiments improves. Experimental uncertainties in absolute scale are of the order of 10% (see Ref. [17] for details). Present TCC calculations, also shown in the figures, obtained

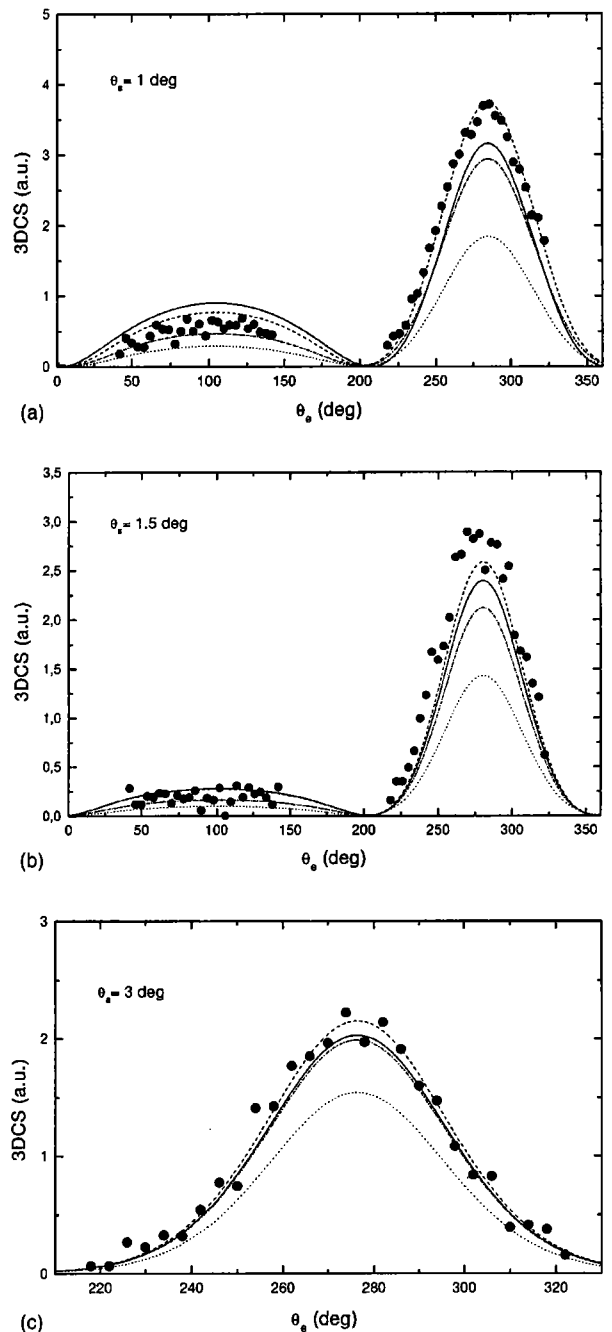


FIG. 2. Triple differential cross section as a function of the ejection angle θ_e , for $E_i=4087$ eV and $E_e=20$ eV. Scattering angles $\theta_s=1^\circ$, 1.5° , and 3° for (a), (b), and (c), respectively. Theoretical calculations are TEC, full line; TCC, dotted line; CWLA, dashed line; and CWVA, dot-dashed line. Experimental data [17] are indicated by dots.

using the same initial wave function as TEC show only a qualitative agreement with experimental data. The differences between TCC and both TEC and CWLA results give an estimation of the influence on 3DCS of the screening of the molecular nuclei produced by the residual bound electron

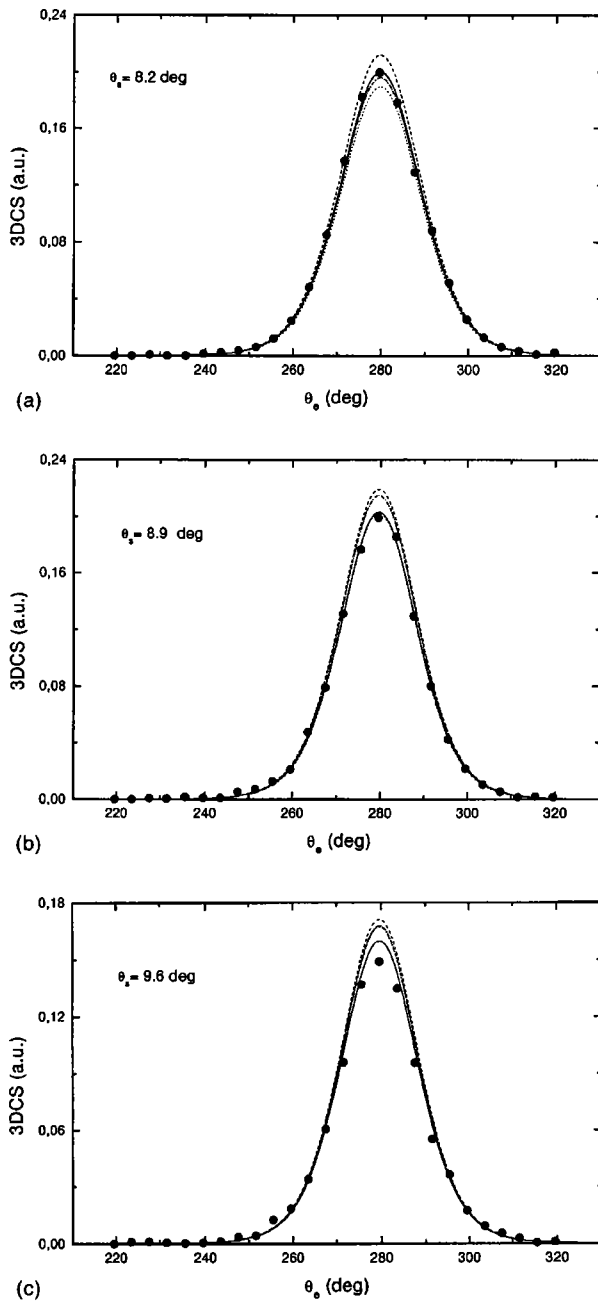


FIG. 3. Same notation as in Fig. 2 but for $E_i=4168$ eV and $E_e=100$ eV. Scattering angles are $\theta_s=8.2^\circ$, 8.9° , and 9.6° for (a), (b), and (c), respectively.

during the reaction (see Sec. II). This effect should diminish as the ejection energy increases, because the ionization process should be expected to become less sensitive to the representation of the continuum state of the emitted electron. In particular, this behavior is observed in the Bethe region around $\theta_s \cong 8.9^\circ$, shown in Figs. 3(a)–3(c) for $\theta_s=8.2^\circ$, 8.9° , and 9.6° , respectively. Here the energy values are $E_i=4168$ eV and $E_e=100$ eV. A closer agreement than in the cases previously considered is obtained for the 3DCS evalu-

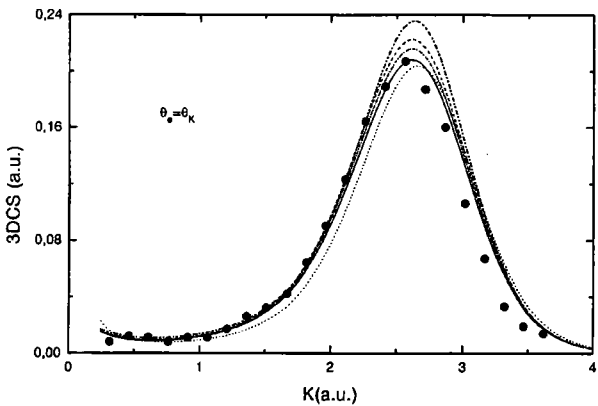


FIG. 4. Triple differential cross section as a function of momentum transfer K with the same notation as in Fig. 3. The ejection angle is chosen such as $\theta_e=\theta_K$. TEC calculations using Heitler–London- or Wallis-type initial bound wave functions are given by the full line or double dot-dashed line curves, respectively.

ated using the TEC and TCC models. It shows the fact that the screening produced by the bound electron plays a minor role as the ejection energy increases. Now, the present TEC model gives a very good agreement with experimental data. By comparison to results obtained by TEC at lower ejection energies (see Fig. 2), one is tempted to assume that it is enough to describe the continuum in the proximities of the nuclei for close collision encounters (i.e., high ejection energies).

In Fig. 4, the binary-3DCS ($\theta_e=\theta_K$; with θ_K the azimuthal angle subtended by the momentum transfer $\mathbf{K}$, for $E_i=4168$ eV and $E_e=100$ eV. A very good representation of experimental data is obtained using the TEC approximation calculated with an initial-Heitler–London-type wave function. TEC results employing a Wallis-type wave function [see Eq. (8)] to represent the initial molecular bound state are included to estimate the role played by the representation of the initial state. The most important difference between both theoretical curves (approximately 14%) appears at the maximum of the 3DCS and decreases for other K values. A similar effect (not shown in here) is also obtained for 3DCS presented in Fig. 3 as a function of the ejection angle. At the region of the binary encounter peak (BEP) calculations using Heitler–London- or Wallis-type wave functions present a discrepancy of the order of 13%. This discrepancy diminishes as the ejection angle deviates from the BEP region. It should be noted that ionic terms are included in the Wallis-type wave function. So, it could be considered to be in contradiction with the hypothesis used to deduce the TEC approximation, where it is assumed that the nonejected electron screens the nucleus from which ionization does not take place. CWLA, CWVA, and TCC results are also included in the figure for further comparison.

IV. CONCLUSIONS

The two-effective center (TEC) model has been introduced in the first-order Born approximation to study the

($e,2e$) reaction for the case of neutral diatomic H_2 targets. This model takes into account the diatomic molecular structure in the wave function corresponding to the ejected electron in the exit channel. Our approximation, which ends up with integrals whose analytical determination is made by the use of Nordsieck integrals [21] in contrast to the difficulties arising with the use of other approximations, produces results which are in good general agreement with existing experimental data. The role played by the screening of the nucleus charges produced by the residual target electron in the exit channel has been estimated. The relative success of the TEC model motivates us to employ our procedure for other more complex diatomic systems like N_2 , where molecular orbitals can be constructed from a linear combination of atomic orbitals in a self-consistent field (MOLCAOSCF)

[22]. This method has been shown to be useful in studying ionization of molecular targets by impact of fast ions [23].

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the French-Argentinean ECOS-Sud program (No. A98E06). O. A. F. and R. D. R. also acknowledge support from the Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (BID 802/OC-AR PICT No. 03-04262) and the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina. The authors would like to thank the CINES (Center Informatique National de l'Enseignement Supérieur) for providing computer time.

-
- [1] C. T. Whelan *et al.*, ($e,2e$) & Related Processes (Kluwer, Dordrecht, 1993), pp. 33–74.
 - [2] N. F. Mott and H. S. W. Massey *The Theory of Atomic Collisions*, 3rd ed. (Clarendon, Oxford, 1965), p. 203.
 - [3] S. Dey, I. E. McCarthy, P. J. O. Teubner, and E. Weigold, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 782 (1975).
 - [4] I. E. McCarthy, *J. Phys. B* **6**, 2358 (1973).
 - [5] R. W. Zurales and R. R. Lucchese, *Phys. Rev. A* **35**, 2852 (1987).
 - [6] R. W. Zurales and R. R. Lucchese, *Phys. Rev. A* **37**, 1176 (1988).
 - [7] T. Iijima, R. A. Bonham, and T. Ando, *Phys. Rev.* **67**, 1472 (1963).
 - [8] P. Weck, B. Joulakian, and P. A. Hervieux, *Phys. Rev. A* **60**, 3013 (1999).
 - [9] P. Weck, B. Joulakian, I. Hanssen, O. A. Fojón, and R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **62**, 014701 (2000).
 - [10] M. Schulz, *J. Phys. B* **6**, 2580 (1973).
 - [11] R. Wallis, *J. Chem. Phys.* **23**, 1256 (1955).
 - [12] H. M. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
 - [13] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964).
 - [14] B. Joulakian, J. Hanssen, R. D. Rivarola, and A. Motassim, *Phys. Rev. A* **54**, 1473 (1996).
 - [15] G. Gasaneo, F. D. Colavecchia, C. R. Garibotti, J. E. Miraglia, and P. Macri, *J. Phys. B* **30**, L265 (1997); *Phys. Rev. A* **55**, 2809 (1997).
 - [16] S. E. Corchs, H. F. Busnengo, and R. D. Rivarola, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **149**, 247 (1999).
 - [17] M. Chérif, A. Lahmam-Bennani, R. W. Zurales, R. R. Lucchese, A. Duguet, M. C. Dal Capello, and C. Dal Cappello, *J. Phys. B* **22**, 3483 (1989).
 - [18] R. Camilloni, A. Giardini Guidoni, I. E. McCarthy, and G. Stefani, *Phys. Rev. A* **17**, 1634 (1978).
 - [19] M. C. Dal Capello, C. Dal Cappello, C. Tavard, M. Chérif, A. Lahmam-Bennani, and A. Duguet, *J. Phys. (France)* **50**, 207 (1989).
 - [20] E. Cade and A. C. Wahl, *At. Data* **13**, 339 (1974).
 - [21] A. Nordsieck, *Phys. Rev.* **93**, 785 (1954).
 - [22] C. W. Scherr, *J. Chem. Phys.* **23**, 569 (1955).
 - [23] M. E. Galassi, R. D. Rivarola, M. Beuve, G. H. Olivera, and P. D. Fainstein, *Phys. Rev. A* **62**, 022701 (2000).