AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

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

UNIVERSITE PAUL-VERLAINE METZ
U.F.R Sci.F.A.- Ecole Doctorale SESAMES
Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions
ANNEE UNIVERSITAIRE 2006/2007

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Metz

Présentée par

Noureddine LAHMIDI

Le 15 Décembre 2006

Etude théorique des effets de corrélation électronique dans l'ionisation dissociative de H_2 et l'ionisation double de Li par impact d'électrons rapides

Discipline : Physique

Spécialité : Physique atomique et moléculaire

Membres du jury :

G-HI. JEUNG, Professeur(CNRS), Universités Aix-Marseille I, II, III	*Président*
A. LAHMAM-BENNANI, Professeur, Université Paris-sud, Orsay	*Rapporteur*
D. HENNECART , Chargé de recherche (Habilité à diriger des thèses), Centre de Recherche Ions Laser (CIRIL), CNRS, CAEN	*Rapporteur*
B. NAJJARI, Chercheur, Université de Heidelberg, Allemagne	*Examinateur*
B. JOULAKIAN, Professeur, Université de Metz	*Directeur de thèse*

A CELUI QUI M'A INDIQUE LA BONNE VOIE EN ME RAPPELANT QUE LA VOLONTE FAIT TOUJOURS LES GRANDS HOMMES,...

à mon Père.

A CELLE QUI A ATTENDU AVEC PATIENCE LES FRUITS DE SA BONNE EDUCATION,...

à ma Mère.

A CELLE QUI A ACCEPTE TANT DE SACRIFICES,...

à mon Épouse.

A MES FRERES ET SŒURS,...

à Sabah, Hassan, Fatima-Zahra, Abdelwahed, Jihane.

Au reste de ma famille et ma belle famille,...

Je dédie ce travail

Remerciement

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions (LPMC) de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur B. Joulakian, professeur à l'Université de Metz, qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour avoir encadré mon travail depuis le D.E.A et pendant ces années de thèse, ainsi pour ces encouragements, sa bienveillance et la confiance qu'il ma accorder.

Je remercie, Monsieur A Lahmam-Bennani, Professeur à l'Université de paris-sud (Orsay), qui a bien voulu accepter d'être rapporteur.

Mes remerciements vont également à, Monsieur G-HI Jeung, Professeur (CNRS) à l'Université Aix-Marseille d'avoir accepter d'être examinateur et président de jury.

Je tiens également à remercier, Monsieur D. Hennecart, Chargé de recherche (CNRS) au Centre de Recherche Ions Laser (CIRIL-CAEN), d'avoir accepté d'être rapporteur, et à exprimer ma profonde reconnaissance à, Monsieur B. Najjari, chercheur à l'institut Max-Planck de l'Université de Heidelberg qui a accepté d'être examinateur, et pour le soutien qu'il ma apporter pour finir cette thèse.

Aussi, je saisie cette occasion pour exprimer toute mon estime et ma grande considération aux professeurs, docteurs et à tout le personnel de l'Institut de Physique-Electronique et Chimie.

Je suis reconnaissant à tous mes amis, à toutes les personnes, qui m'ont aidé et donné main forte pour réussir mon travail.

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I: Elément de Théorie des collisions, ionisation simple (e,2e) et double (e,3e)...6

I- Introduction 6

II- Notion de section efficace 7

II-1 Section efficace totale.....7

II-2 Section efficace totale d'ionisation.....8

II-3 Les collisions (e,2e).....9

II-3-1 Géométrie symétrique et asymétrique.....9

II-3-2 Section efficace d'une collision (e,2e).....10

II-4 Section efficace d'une collision (e,3e).....12

III- Matrice de diffusion et de transition.....13

III-1 Opérateur de Green.....13

III-1-1 Définition.....13

III-1-2 Relation entre $G^{\pm}$ et $G_0^{\pm}$ 14

III-2 Matrice de diffusion.....15

III-3 Matrice de transition et la probabilité P_{fi} 17

III-4 Approximation de Born.....19

IV- Conclusion..... 20

Chapitre II : Structures des molécules diatomiques, fonctions d'onde électronique des états liés et du continuum.....21

I- Introduction 21

II- Approximation de Born-Oppenheimer 21

III- Mouvement de rotation et de vibration des molécules diatomiques.....22

III-1 Fonctions propre de vibration-rotation.....24

III-1-1 Fonction d'onde de rotation 25

III-1-2 Fonction d'onde de vibration 26

IV- Détermination des fonctions d'onde électroniques 27

IV-1 Les états électroniques liés d'un système diatomique.....27

IV-1-1 Système diatomique monoélectronique $(H_2^+ \text{ et } Li_2^+)$ 27

IV-1-2 Système diatomique biélectronique (H_2 et Li_2) 30

IV-2 Représentation des électrons du continuum 32

IV-2-1 Modèle de l'onde plane (PWBA).....32

IV-2-2 Modèle à deux centres coulombiens..... ...32

V- Conclusion.....35

Chapitre III : L'ionisation simple non-dissociative d'un système diatomique à deux électrons actifs par impact d'électron rapide.....36

I- Introduction.....36

II- Description du modèle théorique 37

II-1 Elément de matrice de transition électronique (principe de Franck-Condon) 37

II-2 Données concernant la fonction d'onde électronique finale.....40

II-3 Données concernant la fonction d'onde électronique initiale.....41

II-4 Calcul de la section efficace multiplement différentielle.....41

III- Résultats et discussions.....43

III-1 Ionisation (e,2e) de la molécule H_2 43

III-1-1 Etude de la section efficace triplement différentielle (SETD).....43

III-1-2 Variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion.....47

III-1-3 La SETD et la 5DCS en fonction de l'orientation de la molécule.....49

III-2 Ionisation (e,2e) de la molécule Li_2 52

IV- Conclusion.....56

Chapitre IV : L'effet de corrélation dans les collisions inélastiques entre électron et molécules diatomiques.....57

I- Introduction.....57

II- Concept de corrélation électronique.....58

III- Etude de l'influence de la corrélation gauche-droite dans l'ionisation-excitation.....59

III-1 Calcul de l'élément de matrice de transition d'une ionisation-excitation.....59

III-1-1 Fonction d'onde de l'ion résiduel à l'état excité $^2\Sigma_u$ 60

III-1-2 Fonction d'onde de la cible.....60

III-2 Résultats et discussions.....61

III-2-1 Ionisation-excitation de H_2 et de Li_2 (absence de corrélation).....61

III-2-2 L'effet de la corrélation gauche-droite dans l'ionisation-excitation de H_2 67

III-2-2-1 La zone interdite de la section efficace non dissociative.....67
III-2-2-2 La détection du proton émergent.....70
III-3-3 Résultats affirmant l'effet de corrélation.....74
IV- Conclusion.....77

Chapitre V : Calcul de la section efficace multiplement différentielle pour la création d'une couche K creuse du lithium atomique par impact d'électron rapide 78

I- Introduction.....78
II- Calcul de la section efficace multiplment différentielle (e,3e) 79
II-1 Processus de la double ionisation (e,3e).....79
II-2 Procédure de calcul de le MDCS (e,3e), description des trois électrons actifs du lithium atomique.....80
II-2-1 Etat initial $\Phi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$ 81
II-2-2 Etat final $\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$ 82
II-2-3 Matrice de transition.....83
III- Résultats et discussions.....88
IV- Conclusion.....101

Conclusion générale.....102

Annexe A : Calcul de l'élément de matrice de transition T_{fi} de l'ionisation (e,2e) dissociative et non dissociative de H_2 et de Li_2 104

Annexe B : Calcul de l'intégrale $A(\vec{k},n,m,\alpha,\beta)$ 109

Annexe C : Calcul de l'intégrale $B(n,m,\alpha,\beta)$ 111

Annexe D : Calcul de l'intégrale $C_n(k,q)$ 113

Annexe E : Calcul de l'intégrale $D_n(\vec{k},\vec{q},\alpha)$ 114

Annexe F : Evaluation des éléments de matrice T_S et T_T de la double ionisation du lithium atomique 115

Références.....119

Introduction générale:

L'un des domaines les plus importants de la physique des collisions atomiques inélastiques concerne l'étude de l'ionisation simple ou multiple par impact électronique des systèmes atomiques, ioniques ou moléculaires. L'analyse des informations qu'apportent ces études joue un rôle central pour l'étude de la structure de la matière, elle trouve aussi son application dans différents domaines tels que la physique des plasmas (diagnostics et radiation d'impureté), l'astrophysique et la biophysique (irradiation sur les cellules vivantes).

Les études de ces processus d'ionisation par impact électronique se développent très activement avec l'amélioration des techniques de détection en coïncidence des particules émergeantes. Ceci est la suite normale de l'évolution passée dans ce domaine qui a commencé au début du siècle par les travaux de Niels Bohr (1913 et 1915) dans un cadre classique, puis par Hans Bethe (1930) dans un cadre quantique. Langmuir et Jones (1928), puis Rudberg (1930) ont été les premiers à se lancer dans des travaux expérimentaux, ces auteurs se sont intéressés plus particulièrement à l'analyse de la dépendance en énergie incidente des sections efficaces totales. En 1932, Hughes et Mc. Millan ont pu mesurer les sections efficaces totale, simple et double.

C'est à la fin des années soixante que les premières mesures des sections efficaces triplement différentielles d'ionisation ont été faites par Ehrhardt et al (1969) sur l'atome d'hélium et simultanément par Amaldi et al (1969) sur le carbone. Ces auteurs ont pu détecter en coïncidence les deux électrons provenant de la même réaction et se sont intéressés, dans le cadre d'une géométrie coplanaire et des cinématiques asymétriques pour Ehrhardt et symétrique pour Amaldi, à la distribution angulaire des électrons éjectés sous de faibles énergies. De telles mesures de sections efficaces ont ouvert la voie à de nombreuses expériences du même type sur d'autres cibles atomiques et ont pu servir de test à de multiples modèles théoriques. Aussi, l'étude expérimentale de sections efficaces multiplement différentielles de diffusion, initialement réalisée avec des électrons incidents rapides, s'est progressivement étendue aux techniques utilisant des rayons X ou γ incidents. Citons aussi les expériences réalisées sur des cibles d'hélium et d'argon par Lahmam-Bennani et al (1983) pour des énergies incidentes de l'ordre de 8keV et par Di Martino et al (1983) pour des énergies incidentes comprises entre 500eV et 2000eV. Par ailleurs, de nouvelles techniques de

détection sont apparues, telles que la technique appelée communément COLTRIMS "Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy" développée par le groupe de Frankfort (Dörner et al 1996).

Parallèlement au développement des techniques d'observation expérimentales, les progrès informatiques ont largement contribué au développement théorique dans ce domaine avec le double objectif de comprendre la structure de la cible et la corrélation électron-électron et analyser les mécanismes d'ionisation. Les calculs théoriques ont débuté avec Hans Bethe (1930) et Massey et Mohr (1933) qui ont établi la base de la description de l'ionisation en utilisant la première approximation de Born. Peterkop (1960-1969), puis Rudge et Seaton (1964, 1965) ont développé une théorie générale de l'ionisation permettant d'obtenir une représentation intégrale de l'amplitude de diffusion : Ils ont également contribué à la formulation théorique du problème en introduisant la notion de charges effectives qui permet de décrire les corrélations post-collisionnelles entre les électrons du continuum.

Dans le cadre de l'approximation perturbative de Born, différents modèles ont été développés pour décrire les ondes représentant les électrons incident, diffusé et éjecté, allant de l'onde plane simple pour les électrons rapides (≈1000eV) jusqu'aux différents modèles du double continuum corrélé proposé par Garibotti et Miraglia (1980) et appliqué pour la première fois par Brauner et al (1989) à l'ionisation simple d'hélium, en passant par une description sous forme de produits appropriés d'ondes coulombiennes (Peterkop 1969) ou par des ondes distordues utilisées dans l'ionisation (e,2e) de cibles atomiques par Madison et al (1977) et Whelan et al (1993). Il faut ajouter à ces méthodes d'autres approches comme la méthode R-Matrix (Burke et Berrington 1993) ou la méthode 'CCC' "Convergent Close-Coupling" (Bray et al 1999), qui sont des approches numériques et qui demandent des moyens de calcul importants pour la construction des bases nécessaires dans la détermination de la section efficace des processus collisionnels.

La corrélation électronique gouverne la dynamique de nombreux phénomènes importants, tels que les réactions chimiques et la supraconductivité. C'est dans le cas des atomes que l'étude des effets liés à cette corrélation électronique peut être abordée de la manière la plus claire. C'est ainsi que des processus tels que l'ionisation-excitation, la double ionisation, la double excitation par impact d'électrons qui résultent de la corrélation électron-

électron font l'objet actuellement de nombreux travaux à la fois théoriques et expérimentaux. Ils font partie des méthodes les plus appropriées pour étudier cette corrélation, en particulier l'étude des collisions (e,3e), (détection en coïncidence de l'électron diffusé et des deux électrons éjectés de la cible), qui permet d'obtenir l'information la plus complète sur les corrélations électroniques.

Dans ce travail nous nous intéressons dans une première partie à l'étude de l'ionisation simple (e,2e) dissociative et non-dissociative des molécules d'hydrogène H_2 et du lithium Li_2, mais plus particulièrement à l'ionisation dissociative de H_2 qu'on peut considérer comme une ionisation-excitation et qui nous a permis de montrer le rôle important de la corrélation gauche-droite. Ce rôle sera aussi étudié dans la seconde partie consacrée à l'étude de la double ionisation du lithium atomique avec trois électrons actifs vu l'intérêt croissant des processus à deux électrons moins connus aussi bien au niveau théorique qu'expérimental. Cette étude constitue un challenge important pour les théoriciens puisqu'il s'agit de pouvoir décrire 4 électrons en interaction coulombienne et dans le continuum.

Les études sur l'ionisation (e,2e) des cibles diatomiques ont débuté avec les travaux de Neudatchin et al (1969) qui ont développé un formalisme adapté aux cibles moléculaires en ignorant les effets liés à leurs mouvements de rotation et de vibration. Les premiers calculs de la section efficace triplement différentielle ont débuté avec Dey et al (1975) sur la molécule H_2 et D_2. A la même époque, les premières mesures expérimentales ont été réalisées par Weigold et al (1973) sur H_2. La meilleure correspondance avec l'expérience fut obtenue par la modélisation de Zurales et Lucchese (1987,1988), représentant l'interaction de l'électron éjecté avec l'ion résiduel par un potentiel effectif. L'extension de l'ionisation par impact électronique aux systèmes diatomiques autres que la molécule H_2, a rarement été considérée à cause de la difficulté de décrire les états du continuum à deux centres (Chérid et al (1989) et Dal Cappello M. C. et al (1989)). Dans l'étude (e,2e) de la molécule H_2, Motassim et al (1999) ont proposé une solution approchée basée sur l'approximation de Pluvinage (1950,1951) qui permet de décrire l'état du continuum à deux centres par le produit d'une onde plane centrée sur le centre de la molécule et deux fonctions hypergéométriques centrées sur chacun des noyaux.

Le lithium est l'un des systèmes atomiques les plus simples après l'hydrogène et l'hélium, l'étude de son ionisation par impact électronique a été limitée pendant longtemps au calcul de la section efficace totale. On cite ici les travaux de Mc Dowell et al (1964) ainsi que ceux de Jalin et al (1973), puis Bartschat (1990). Les premières mesures expérimentales à notre connaissance sur la section efficace triplement différentielle, ont été obtenues par Frost et al (1990).

Le premier chapitre de ce travail est consacré à définir les principaux éléments de la théorie des collisions nécessaires à l'étude de l'ionisation simple (e,2e) et à la double ionisation (e,3e). Ce sera l'occasion d'établir dans le référentiel du laboratoire les expressions des sections efficaces multiplement différentielles qui nécessitent la détermination des éléments de matrice de transition dans le cadre de la première approximation de Born, valable dans le cas des collisions rapides.

Le second chapitre sera dédié à l'étude de la structure des molécules diatomiques et des approximations qui en découlent. Nous calculons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction d'onde électronique des ions moléculaires H_2^+ et Li_2^+ dans l'état fondamental $^2\Sigma_g$ et dans le premier état excité $^2\Sigma_u$ ainsi que celle des molécules H_2 et Li_2 en utilisant la méthode variationnelle. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous décrivons les différents modèles pour la description des électrons du continuum, particulièrement le modèle à deux centres coulombiens TCC (Two-Center Continuum) qui sera simplifié en introduisant la notion de charge effective pour traiter la réaction (e,2e).

Nous commençons notre étude de la simple ionisation (e,2e) dans le troisième chapitre, qui sera consacré à la vérification de notre procédure de détermination de la section efficace non-dissociative de la molécule H_2, pour laquelle des résultats expérimentaux existent. Les cinématiques considérées correspondent à des situations envisagées dans les expériences de Chérid et al (1989) réalisées pour des énergies d'éjection faibles. Nous présentons et analysons ensuite les résultats de la section efficace multiple de l'ionisation (e,2e) non dissociative de la molécule Li_2 qui sera considérée comme une cible à deux électrons actifs et nous nous contentons de la description modélisée du potentiel de cœur de chaque atome *Li* donné par Klapisch (1971).

Notre but dans le quatrième chapitre est d'étudier théoriquement, et avec la même procédure de calcul que l'ionisation simple non-dissociative, l'ionisation dissociative de H_2 et de Li_2 dans le cas d'une transition verticale de l'état électronique fondamental $^1\Sigma_g$ au premier état dissociatif $^2\Sigma_u$ de H_2^+ et de Li_2^+, et de montrer les particularités de ce processus par rapport à l'ionisation simple non dissociative. Ces particularités vont être marquées par le changement de la fonction d'onde décrivant l'état électronique de la cible de la molécule H_2 et la présence de la corrélation gauche-droite.

Enfin, dans le cinquième chapitre notre étude portera sur le processus de production d'un état creux $Li^{++}(2s)$ lors d'une collision (e,3e) entre un électron rapide et une cible neutre de lithium. L'étude théorique s'effectuera par un procédé de calcul de la section efficace multiplement différentielle dans le cadre de l'approximation de Born. Les résultats obtenus seront comparés à ceux de la double ionisation du lithium pour créer un état plein $Li^{++}(1s)$ à l'état final.

Nous détaillons dans l'annexe (A) le calcul de l'élément de matrice de transition de l'ionisation (e,2e) dissociative et non dissociative des cibles diatomiques H_2 et Li_2 en fonction des intégrales dites de base. Dans les annexes (B), (C), (D) et (E) nous présentons le calcul analytique de ces intégrales de base. L'annexe (F) est consacrée à l'évaluation de l'élément de matrice de transition de la double ionisation (e,3e) du lithium atomique.

CHAPITRE I

Elément de théorie des collisions, ionisation simple (e,2e) et double (e,3e)

I- Introduction :

L'objet de ce chapitre est de présenter d'une façon succinte les principes de base de la théorie des collisions, et les outils dont nous aurons besoin pour le traitement de nos calculs dans les chapitres suivants.

Les systèmes étudiés seront constitués, d'un électron comme projectile et d'une cible atomique ou moléculaire diatomique biélectronique, selon le cas étudié. Conformément aux conditions usuelles d'expérimentation, nous considérons, dans le référentiel du laboratoire, les cibles au repos et orientées de façon quelconque, bombardées par un faisceau monocinétique d'électron.

Dans les divers processus étudiés, des paramètres clés sont utilisés, tels que la direction d'incidence, les angles de diffusion et d'éjection, la vitesse, etc, le but étant d'établir une relation entre les états initial et final du système. Du point de vue de la mécanique quantique, cela est exprimé en termes de ce qu'on appelle amplitude de diffusion. Les calculs d'amplitudes de diffusion ont fait l'objet d'investigations théoriques depuis les premières expériences réalisées [Rudberg (1930), Langmuir et Jones (1928)].

II- Notion de section efficace :

II-1 Section efficace totale :

Généralement, on définit la section efficace d'un certain type d'événement résultant d'une collision donnée, entre particules projectile et cible, comme le rapport du nombre d'événements de ce type par unité de temps, au flux F de particules incidentes et à la densité de particules cible.

En introduisant les notions de flux incident F de projectiles (supposé parallèle à l'axe Z du référentiel lié au laboratoire) et de probabilité de transition P_{fi} pour qu'une particule ayant interagi avec la cible soit diffusée, la section efficace totale de diffusion peut s'écrire comme [C. J. Joachain (1975)] :

$$\sigma = (\sum_{moy} \int) \frac{p_{fi}}{F} \qquad \text{(I-1)}$$

où $(\sum_{moy} \int)$ 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. La probabilité de transition P_{fi} peut être exprimée en fonction de F et de la matrice de transition T_{fi} de la façon suivante [A. Messiah (1995)] :

$$p_{fi} = (2\pi)^4 \frac{F}{\left|\vec{k}_i - \vec{k}_c\right|} \delta(E_f - E_i)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i)\left|T_{fi}\right|^2 \qquad \text{(I-2)}$$

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, c'est à dire, $E_i = E_f$ et $\vec{P}_i = \vec{P}_f$.

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système complet est assurée par la fonction δ de Dirac. L'impulsion de l'électron incident et de la cible dans la voie d'entrée sont notées $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_c$ dans le repère du laboratoire, respectivement. La différence de ces impulsions représente le vecteur quantité de mouvement, du système incident, mesuré dans le référentiel lié au centre de masse du système projectile-cible.

II-2 Section efficace totale d'ionisation :

Si on considère que le système est formé après la collision de n particules caractérisées par leurs vecteurs d'ondes $\vec{k}_1, \vec{k}_2, ..., \vec{k}_n$, pour obtenir la section efficace totale d'ionisation, il suffit d'introduire dans (I-1) ces vecteurs d'onde et on obtient alors :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{moy} \int) d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 ..... d\vec{k}_n \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-3)}$$

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

Les angles d'Euler θ, φ et ψ reliant le repère du laboratoire à celui de la cible par une rotation composée et à l'aide de 2 repères intermédiaires, permettent de ramener ces fonctions d'onde dans le repère du laboratoire.

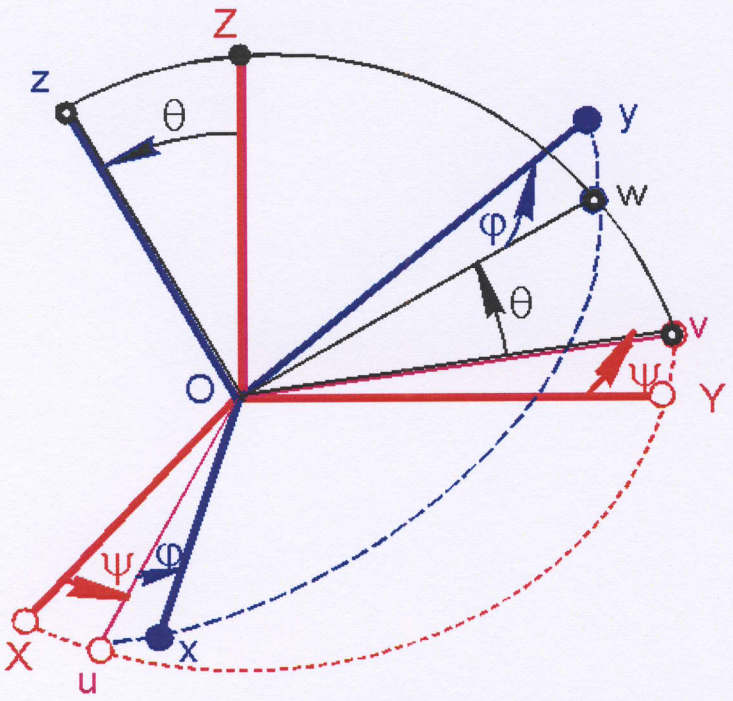


Figure1 : Représentation des angles d'Euler θ, φ et ψ liant le référentiel (OXYZ) du laboratoire à celui de la molécule (Oxyz)

On passe du référentiel fixe OXYZ au référentiel Oxyz par les trois rotations successives suivantes :

- La précession ψ, autour de l'axe OZ, fait passer de OXYZ au référentiel OuvZ.
- La nutation θ, autour de l'axe Ou, fait passer de OuvZ à Ouwz.

- La rotation propre, autour de l'axe Oz, fait passer de Ouwz à Oxyz.

Pour les cibles diatomiques, l'identification des angles indiquant l'orientation moléculaire dans le repère moléculaire aux angles dans le repère du laboratoire peut être montrée [Weck (2001)].

En supposant que les orientations des molécules sont quelconques, nous pouvons introduire une moyenne sur ces orientations dans l'expression (I-3), qui peut alors s'écrire comme :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int (\sum_{moy} \int) \int d\Omega_R d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 ..... d\vec{k}_n \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-4)}$$

où, dans le cas de cibles diatomiques :

$$d\Omega_R = \sin\theta_R d\theta_R d\varphi_R \qquad \text{(I-5)}$$

II-3 Les collisions (e,2e) :

II-3-1 Géométrie symétrique et asymétrique :

Les collisions dites (e,2e) correspondent à un processus ionisant produit par l'impact d'un électron sur une cible, d'où émergent deux électrons que l'on détecte en coïncidence sous des conditions cinématiques variées parmi lesquelles on distingue les situations symétriques et asymétriques d'éjection. Les situations symétriques offrent la possibilité d'une détection expérimentale simple car les deux particules arrivent simultanément aux détecteurs, mais sont sensibles aux effets d'échange quantiques. Les situations asymétriques apparaissent pratiquement indépendantes de ces effets d'échange. Il est ainsi possible de distinguer le comportement de l'électron diffusé, beaucoup plus rapide que l'électron éjecté.

- Géométrie symétrique coplanaire : les deux électrons sortent avec les mêmes énergies $k_e = k_s$ et sont détectés en coïncidence sous des angles égaux $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ de part et d'autre de la direction d'incidence. Dans cette géométrie, le moment de transfert est grand. On parle d'une collision binaire, où l'électron incident est dévié suivant un grand angle de diffusion et avec une grande perte d'énergie.
- Géométrie asymétrique coplanaire : les deux électrons émergeants sont détectés en coïncidence dans des directions différentes et avec des vitesses différentes $[\theta_1 \neq \theta_2,\ k_e \neq k_s]$, l'un est rapide et il diffusé dans une direction de petit angle de diffusion, l'autre est lent. Dans cette géométrie, on parle de domaine à petit transfert d'impulsion et de régime dipolaire. On note l'existence de deux directions

préférentielles d'éjection, l'une est appelée binaire dans la direction du moment transféré $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ et la seconde dans la direction opposée due à l'impulsion du recul $\vec{q}$ du noyau, phénomène qui persiste lors d'une collision à une très grande énergie incidente.

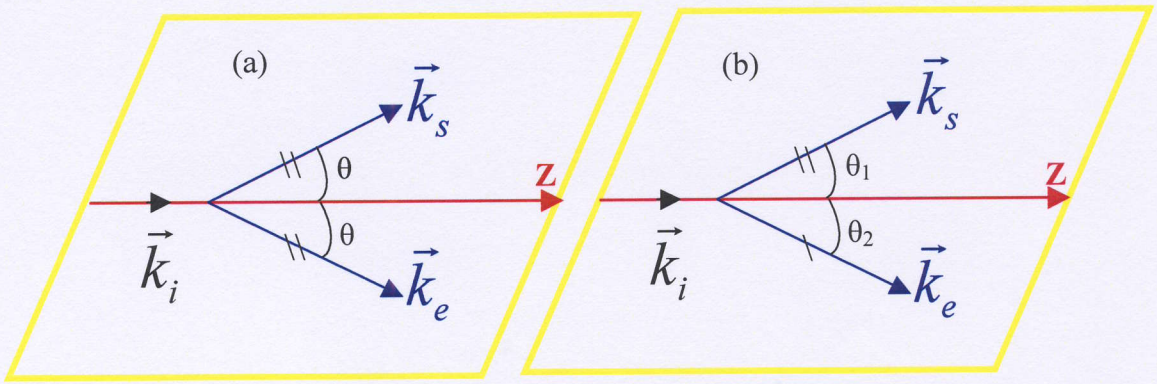


Figure 2: schéma désignant une réaction de collision(e,2e) dans une géométrie coplanaire: symétrique (a) et asymétrique (b).

II-3-2 Section efficace d'une collision (e,2e) :

Considérons un électron incident d'énergie E_i et de quantité de mouvement $\vec{k}_i$. Cet électron entre en collision avec une cible que l'on suppose immobile. L'énergie incidente est supposée très grande par rapport à l'énergie de liaison de la cible. Pendant le choc, un transfert suffisant d'énergie et d'impulsion se produit entre l'électron incident et la cible, pour que cette dernière libère un électron, d'énergie E_e et de quantité de mouvement $\vec{k}_e$ non nulles. Cet électron est détecté sous une direction définie par les angles polaires et azimutaux θ_e et φ_e. Après la collision, l'électron incident est diffusé sous une direction définie par θ_s et φ_s. La collision inélastique donnant lieu à la réaction (e,2e) d'ionisation simple dissociative ou non est schématisée par :

$$e_i^-(\vec{k}_i) + C \rightarrow C^+(\vec{q}) + e_s^-(\vec{k}_s) + e_e^-(\vec{k}_e)$$

où C et C^+ représentent, respectivement, la cible à l'état fondamental et l'ion résiduel, e_i^-, e_s^- et e_e^- désignent les électrons incident, diffusé et éjecté.

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

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\Omega_R \sum_{moy} \int d\vec{k}_s d\vec{k}_e d\vec{q} \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-6)}$$

la conservation de la quantité de mouvement $\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_e + \vec{q}$ nous permet de supprimer l'intégration sur $\vec{q}$, comme $\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) = \delta(\vec{k}_e + \vec{q} - \vec{K})$ il vient :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\Omega_R \sum_{moy} \int k_s^2 k_e^2 d\Omega_s d\Omega_e dk_s dk_e \delta(E_f - E_i) \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-7)}$$

qui peut s'écrire aussi sachant que $dE_j = k_j dk_j$:

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\Omega_R \sum_{moy} \int dE_s dE_e d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e \delta(E_f - E_i) \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-8)}$$

De plus, on a la conservation de l'énergie qui s'écrit :

$$E_i + E_{cible} = E_s + E_e + E_{ion} + E_{recul} \qquad \text{(I-9)}$$

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_s ou E_e, respectivement. La section efficace totale d'ionisation s'écrit finalement :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\Omega_R \sum_{moy} \int dE_s d\Omega_s d\Omega_e k_s k_e \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-10)}$$

A partir de cette équation, on peut définir l'expression de la section efficace quintuplement différentielle $\sigma^{(5)}$ tel que :

$$\sigma = \int \sigma^{(5)} dE_s d\Omega_s d\Omega_e \qquad \text{(I-11)}$$

où :

$$\sigma^{(5)} = \frac{d^5\sigma}{dE_s d\Omega_s d\Omega_e} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \int d\Omega_R \sum_{moy} \int \left| T_{fi} \right|^2 \qquad \text{(I-12)}$$

Cette expression peut être différenciée par rapport à l'orientation de la cible. Ainsi on obtient la section efficace 7 fois différentielle :

$$\sigma^{(7)} = \frac{d^7\sigma}{dE_s d\Omega_s d\Omega_e d\Omega_R} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \sum_{moy} \iint |T_{fi}|^2 \qquad \text{(I-13)}$$

II-4 Section efficace d'une collision (e,3e) :

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

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{q} \qquad \text{(I-14)}$$

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

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\Omega_\rho \sum_{moy} \int d\Omega_s d\Omega_1 d\Omega_2 k_s^2 k_1^2 k_2^2 d\vec{k}_s d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2 \qquad \text{(I-15)}$$

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

$$\sigma^{(10)} = \frac{d^{10}\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_s d\Omega_R dE_1 dE_2} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_1 k_2}{k_i} \sum_{moy} \iint |T_{fi}|^2 \qquad \text{(I-16)}$$

Lorsqu'on intègre $\sigma^{(10)}$ sur toutes les orientations possibles de la cible, on parle plutôt de la section efficace différentielle d'ordre 8 :

$$\sigma^{(8)} = \int d\Omega_R \sigma^{(10)} \qquad \text{(I-17)}$$

III- Matrice de diffusion et de transition :

Dans cette partie nous allons déterminer par un traitement perturbatif la matrice de diffusion $\boldsymbol{S}$ et de transition T qui nous permettra d'exprimer la probabilité de transition P_{fi} en fonction de l'élément de matrice réduit T_{fi} relié à la grandeur mesurable qui est la section efficace.

III-1 Opérateur de Green :

III-1-1 Définition :

Nous supposons que durant la collision, le système projectile-cible passe d'un état stationnaire $|a\rangle$ vers un état stationnaire $|b\rangle$ sous l'influence d'un potentiel V. L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \qquad \text{(I-18)}$$

où

$$H = K + V \qquad \text{(I-19)}$$

avec K le hamiltonien du système non perturbé et V la perturbation.
En reportant l'équation (I-18) dans (I-19) on trouve :

$$(E-K)\Psi = V\Psi \qquad \text{(I-20)}$$

la solution générale de cette équation s'écrit donc comme la somme d'une solution particulière χ et d'une solution libre homogène φ donc:

$$\Psi = \chi + \varphi \qquad \text{(I-21)}$$

avec :

$$(E-K)\varphi = 0 \qquad \text{(I-22)}$$

En utilisant les équations ci-dessus on obtient :

$$\begin{aligned}(E-K)(\varphi+\chi) = V(\varphi+\chi) &\Rightarrow (E-K)\chi = V\varphi + V\chi \\ &\Rightarrow (E-K-V)\chi = V\varphi \Rightarrow (E-H)\chi = V\varphi \qquad \text{(I-23)} \\ &\Rightarrow \chi = \frac{V}{E-H}\varphi\end{aligned}$$

Soient les opérateurs de Green $G^{\pm}$ et $G_0^{\pm}$ définis comme limite des résolvantes de H et de K par [Messiah (1995) (p: 703)] :

$$G^{\pm} = \lim_{\eta \to 0^+} (E - H \pm i\eta)^{-1} \qquad \text{(I-24)}$$

$$G_0^{\pm} = \lim_{\eta \to 0^+} (E - K \pm i\eta)^{-1} \qquad \text{(I-25)}$$

Donc les solutions χ s'écrivent :

$$\chi^{\pm} = \lim_{\eta \to 0^+} V \frac{1}{E - H \pm i\eta} \varphi = V G^{\pm} \varphi \qquad \text{(I-26)}$$

Les signes ± correspondent à un comportement asymptotique d'onde sortante ou entrante.
en substituant (I-26) dans (I-21), on obtient la fonction d'onde de diffusion exacte Ψ, solution de l'équation (I-20) [Messiah (1995) (p: 710)][Lippmann , Schwinger (1950)] :

$$\left|\Psi^{\pm}\right\rangle = \lim_{t \to \infty} \left|\Psi^{\pm}(t)\right\rangle = \left|\varphi\right\rangle + \lim_{\eta \to 0^+} V \frac{1}{E - H \pm i\eta} \left|\varphi\right\rangle = \left|\varphi\right\rangle + G^{\pm} V \left|\varphi\right\rangle \qquad \text{(I-27)}$$

Les ondes stationnaires $\left|\Psi^{\pm}\right\rangle$ sont caractérisées alors par un comportement asymptotique en $\left|\varphi\right\rangle$ + onde sortante ou en $\left|\varphi\right\rangle$ + onde entrante.

H étant hermitique, les opérateurs de Green sont reliés à leurs conjugués par l'équation suivante :

$$(G^{\pm})^{*} = G^{\mp} \qquad \text{(I-28)}$$

l'équation conjuguée de l'équation (I-27) s'écrit alors :

$$\left\langle\Psi^{\pm}\right| = \left\langle\varphi\right| + \left\langle\varphi\right| V G^{\mp} \qquad \text{(I-29)}$$

III-1-2- Relation entre $G^{\pm}$ et $G_0^{\pm}$:

Soient deux opérateurs A et B. On a l'égalité suivante :

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{A}(B - A)\frac{1}{B} = \frac{1}{B}(B - A)\frac{1}{A} \qquad \text{(I-30)}$$

donc:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{B} + \frac{1}{A}(B - A)\frac{1}{B} \qquad \text{(I-31)}$$

En posant :

$$A = E - H \pm i\eta$$
$$B = E - K \pm i\eta \qquad \text{(I-32.a,b)}$$

et en utilisant l'expression (I-31) on trouve :

$$\frac{1}{E-H\pm i\eta} = \frac{1}{E-K\pm i\eta} + \frac{1}{E-K\pm i\eta}[(E-K\pm i\eta)-(E-H\pm i\eta)]\frac{1}{E-H\pm i\eta} \qquad \text{(I-33)}$$

ceci implique :

$$\frac{1}{E-H\pm i\eta} = \frac{1}{E-K\pm i\eta} + \frac{1}{E-K\pm i\eta}V\frac{1}{E-H\pm i\eta} \qquad \text{(I-34)}$$

on trouve finalement :

$$G^{\pm} = G_0^{\pm} + G_0^{\pm}VG^{\pm} = G_0^{\pm} + G^{\pm}VG_0^{\pm} \qquad \text{(I-35)}$$

III-2 Matrice de diffusion :

Dans la description temporelle, le processus du choc fait intervenir successivement trois phases, une première phase dans laquelle les corps sont isolés, puis une deuxième phase où s'établit une interaction à laquelle succède la phase finale.

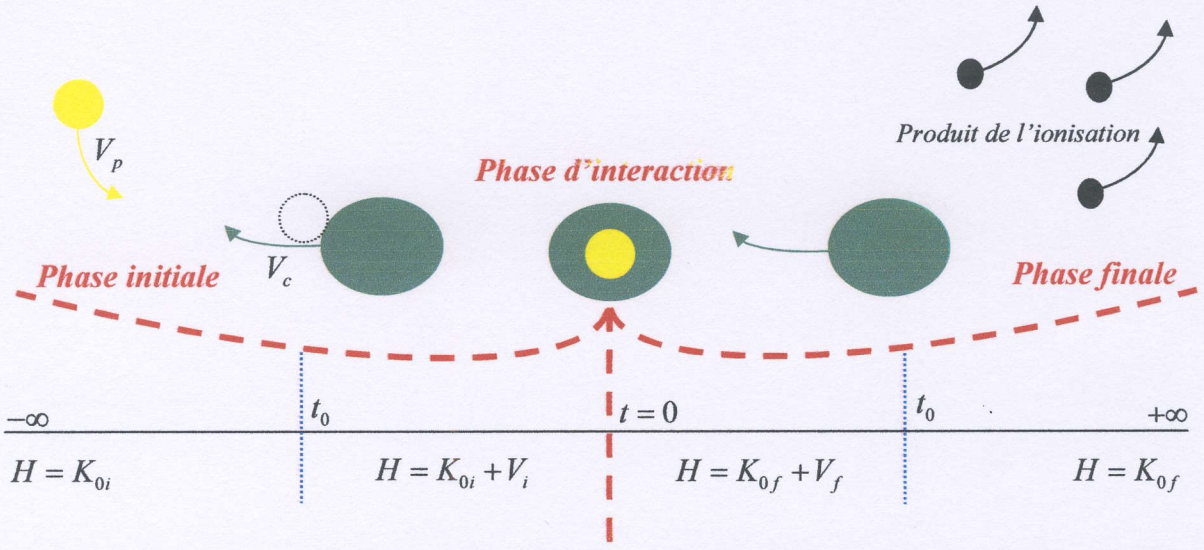


Figure 3 : schéma simplifié d'un processus collisionnel au cours du temps entre deux systèmes.

Considérons une cible à n électrons. Par rapport à un référentiel quelconque, le hamiltonien décrivant le système formé par le projectile, la cible et les n électrons peut s'écrire dans la voie initiale et finale comme :

$$H = K_{0i} + V_i = K_{0f} + V_f \qquad \text{(I-36)}$$

où les opérateurs K_{0i} et K_{0f} décrivent respectivement les hamiltoniens non perturbés des particules à l'état initial et final et les potentiels V_i et V_f l'interaction mutuelle du projectile et de la cible. Soient $\Psi_i^{(\pm)}$ et $\Psi_f^{(\pm)}$ les fonctions d'onde initiale et finale décrivant notre système.

Suivant Heisenberg (1946), l'élément de matrice de diffusion $\boldsymbol{S}$ est donné par : $\langle f|\boldsymbol{S}|i\rangle$

Suivant Joachain (1987) posons que :

$$\begin{aligned}\langle f|\boldsymbol{S}|i\rangle &= \langle \Psi_f^{(-)}|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \langle \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle + \langle \Psi_f^{(-)} - \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \delta_{fi} + \langle \Psi_f^{(-)} - \Psi_f^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \delta_{fi} + \lim_{\eta\to 0^+}\langle \varphi_f|V_f\left(\frac{1}{E_f - H + i\eta} - \frac{1}{E_f - H - i\eta}\right)|\Psi_i^{(+)}\rangle\end{aligned} \qquad \text{(I-37)}$$

qu'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\langle f|\boldsymbol{S}|i\rangle &= \delta_{fi} + \lim_{\eta\to 0^+}\left(\frac{1}{E_f - E_i + i\eta} - \frac{1}{E_f - E_i - i\eta}\right)\langle \varphi_f|V_f|\Psi_i^{(+)}\rangle \\ &= \delta_{fi} - \lim_{\eta\to 0^+}\left(\frac{2i\eta}{(E_f - E_i)^2 + \eta^2}\right)\langle \varphi_f|V_f|\Psi_i^{(+)}\rangle\end{aligned} \qquad \text{(I-38)}$$

Le terme $\lim_{\eta\to 0^+}\left(\frac{\eta}{(E_f - E_i)^2 + \eta^2}\right)$ a un pôle pour $E_i = E_f$, on peut montrer qu'il est égal à :

$$\lim_{\eta\to 0^+}\left(\frac{\eta}{(E_f - E_i)^2 + \eta^2}\right) = \pi\delta(E_f - E_i) \qquad \text{(I-39)}$$

Finalement l'élément de matrice $\boldsymbol{S}$ s'écrit :

$$\langle f|\boldsymbol{S}|i\rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E_f - E_i)\langle \varphi_f|V_f|\Psi_i^{(+)}\rangle \qquad \text{(I-40)}$$

En utilisant un raisonnement similaire, on en déduit :

$$\langle f|\boldsymbol{S}|i\rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E_f - E_i)\langle \Psi_f^{(-)}|V_i|\varphi_i\rangle \qquad \text{(I-41)}$$

La comparaison des deux équations (I-40) et (I-41) montre que pour l'énergie $E_i = E_f$ on a l'égalité :

$$\langle \varphi_f | V_f | \Psi_i^{(+)} \rangle = \langle \Psi_f^{(-)} | V_i | \varphi_i \rangle \qquad \text{(I-42)}$$

Les états φ_i et φ_f sont les solutions des équations homogènes (I-22)

III-3 Matrice de transition et la probabilité P_{fi} :

L'opérateur de transition $T^{\pm}$ est défini comme :

$$T^{\pm} = V_i + V_f \frac{1}{E \pm i\eta - H} V_i \qquad \text{(I-43)}$$

Les éléments de matrice de cet opérateur entre les états φ_i et φ_f sont :

$$\langle f | T^{\pm} | i \rangle = \langle \varphi_f | T^{\pm} | \varphi_i \rangle \qquad \text{(I-44)}$$

Les équations (I-43) et (I-44) nous donnent :

$$\begin{aligned} \langle f | T^{\pm} | i \rangle &= \langle \varphi_f | V_i + V_f \frac{1}{E \pm i\eta - H} V_i | \varphi_i \rangle \\ &= \langle \varphi_f | (1 + V_f \frac{1}{E \pm i\eta - H}) V_i | \varphi_i \rangle = \langle \Psi_f^{\mp} | V_i | \varphi_i \rangle \end{aligned} \qquad \text{(I-45)}$$

L'égalité (I-42) nous amène à

$$\langle f | T^{\pm} | i \rangle = \langle \Psi_f^{\mp} | V_i | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_f | V_f | \Psi_i^{\pm} \rangle \qquad \text{(I-46)}$$

on trouve donc l'équation qui relie les éléments de matrice de $\boldsymbol{S}$ et $T^{+}(T)$.

$$\langle f | \boldsymbol{S} | i \rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E_f - E_i) \langle f | T | i \rangle \qquad \text{(I-47)}$$

Cette équation s'écrit finalement, en introduisant la conservation des quantités de mouvement par l'intermédiaire de la fonction de Dirac comme :

$$\langle f | \boldsymbol{S} | i \rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E_f - E_i)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) T_{fi} \qquad \text{(I-48)}$$

$\vec{P}_i$ et $\vec{P}_f$ sont respectivement les quantités de mouvement de l'état initial et final, $T_{fi} = \langle f | T | i \rangle$ est l'élément de matrice réduit.

Maintenant et en considérant uniquement les transitions inélastiques l'élément de diffusion vient :

$$\langle f | \boldsymbol{S} | i \rangle = -2i\pi\delta(E_f - E_i)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) T_{fi} \qquad \text{(I-49)}$$

la probabilité de transition P_{fi} peut être exprimée en fonction de la matrice $\boldsymbol{S}$ comme [Goldberger (1975) (p: 81)] [A. Messiah (1995) (p: 644-744)] :

$$P_{fi} = \left|\langle f|\boldsymbol{S}|i\rangle\right|^2 \qquad \text{(I-50)}$$

Par substitution de (I-50) dans (I-49) nous obtenons l'expression :

$$P_{fi} = (2\pi)^2 \delta(E_f - E_i)(\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i))^2 \left|T_{fi}\right|^2 \qquad \text{(I-51)}$$

Le terme $(\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i))^2$ peut être décomposé comme :

$$(\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i))^2 = \delta(0)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \qquad \text{(I-52)}$$

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 (I-52) a pour expression :

$$\delta(0)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \to \frac{1}{(2\pi)^3}\int_V d\vec{k} e^{i0k}\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) = \frac{V}{(2\pi)^3}\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \qquad \text{(I-53)}$$

On peut alors retourner à la normation au sens de la fonction de Dirac en prenant $V = (2\pi)^3$ dans l'équation (I-53) et l'on remarque que :

$$\delta(0)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \to \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) \qquad \text{(I-54)}$$

Finalement, en substituant (I-54) dans (I-51) la probabilité de transition devient :

$$P_{fi} = (2\pi)^2 \delta(E_f - E_i)\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i)\left|T_{fi}\right|^2 \qquad \text{(I-55)}$$

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 :

$$F = \frac{\left|\vec{k}_i - \vec{k}_c\right|}{(2\pi)^2} \qquad \text{(I-56)}$$

Enfin par substitution de (I-56) dans (I-55) nous obtenons l'équation (I-2).

III-4 Approximation de Born :

Afin d'aborder l'étude de l'ionisation par impact électronique, il est nécessaire de faire appel à quelques approximations pour alléger les difficultés rencontrées dans la détermination des sections efficaces et donc de l'élément de transition associé à l'opérateur de transition T. L'opérateur de transition T peut être défini à l'aide de la fonction de Green G_0^+, qui est donnée par $G_0^+ = \lim_{\eta \to 0^+} (E - K + i\eta)^{-1}$ (voir équation (I-25)), et des potentiels V_i et V_f dans la voie initiale et finale, respectivement.

En effet :

$$T = V_i + V_f \frac{1}{E + i\eta - H} V_i \qquad \text{(I-57)}$$

La matrice T peut être développée en une série de puissances en V de la façon suivante, voir (I-35) :

$$T = V_i + V_f \frac{1}{E + i\eta - K} V_i + V_f \frac{1}{E + i\eta - K} V_i \frac{1}{E + i\eta - H} V_i \qquad \text{(I-58)}$$

et par itérations successives on obtient :

$$T = V_i + V_f \frac{1}{E + i\eta - K} V_i + V_f \frac{1}{E + i\eta - K} V_i \frac{1}{E + i\eta - K} V_i + \ldots$$

$$T = V + V' G_0^+ V + V G_0^+ V G_0^+ V + \ldots \qquad \text{(I-59)}$$

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} T^{(n)}$$

où :

$$T^{(1)} = V \qquad \text{(I-60)}$$

Le développement de T est obtenu en faisant tendre n vers l'infini. Nous pouvons remarquer qu'il correspond à un développement en puissance du potentiel d'interaction entre le projectile et la cible.

La première approximation de Born consiste à retenir le premier terme du développement, c'est à dire à négliger la contribution des termes contenant les puissances supérieures à 1. Ce traitement est surtout valable pour les électrons incidents dont les énergies sont suffisamment élevées relativement aux électrons de la cible (Born 1926).

Pour l'amplitude de transition cette formulation de Born qui nous conduit à un développement en V, peut être interprétée comme étant une série de diffusion multiple dans laquelle le projectile interagit de façon répétitive avec le potentiel V et se propage librement entre deux interactions successives.

IV- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté un rappel des outils nécessaires à l'étude du processus de collision, notamment les expressions des sections efficaces multiplement différentielles utilisées dans la suite de nos études. Nous avons également présenté les différentes approximations nécessaires pour alléger les difficultés des calculs. Nous sommes donc en mesure de faire des calculs permettant de vérifier la qualité de nos modèles de fonctions propres pour les états liés et les états du continuum.

CHAPITRE II

Structures des molécules diatomiques, fonctions d'onde électroniques des états liés et du continuum

I- Introduction :

Comme il a été montré dans le chapitre précédent, la détermination de la section efficace multiplement différentielle du processus d'ionisation nécessite la détermination des fonctions d'onde de la cible et de l'ion résiduel. Dans le cas des molécules, on doit admettre certaines approximations qui se révèlent justifiées pour la séparation des différents mouvements de rotation, vibration et électronique.

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 nous allons présenter notre procédure de détermination des fonctions d'onde des états électroniques de H_2^+, Li_2^+, H_2 et Li_2 sous forme de combinaison linéaire de fonctions de Slater centrées sur chaque noyau du système moléculaire. Ainsi, nous présenterons les fonctions d'onde décrivant les électrons dans le continuum

II- Approximation de Born-Oppenheimer :

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, il est raisonnable de considérer les noyaux comme fixes et de traiter en première approximation le mouvement électronique seul, avec des noyaux gelés dans l'espace. La distance internucléaire R apparaît alors dans les équations du mouvement comme un paramètre plutôt que comme une variable. Les électrons peuvent ainsi occuper plusieurs états à une distance internucléaire donnée et le système peut prendre différentes énergies potentielles. Puis, lorsque la distance

internucléaire R varie, l'énergie du système varie. Les électrons sont considérés comme étant à l'équilibre pour chaque distance internucléaire (adaptation adiabatique). Cette démarche est appelée approximation de Born-Oppenheimer. On peut ainsi découpler les mouvements vibrationnels et rotationnels des noyaux du mouvement électronique. On détermine d'abord les niveaux d'énergie du système d'électrons en fonction de la distance entre les noyaux supposés fixes $E_m(R)$ (termes électroniques). Après quoi on peut considérer le mouvement des noyaux pour l'état électronique donné ; ceci revient à considérer les noyaux comme des particules interagissant selon la loi $E_m(R)$. Le mouvement de la molécule dans le repère du laboratoire résulte de sa translation comme un tout et du mouvement de vibration et de rotation des noyaux par rapport à leur centre d'inertie.

III- Mouvement de rotation et de vibration des molécules diatomiques :

Considérons une molécule diatomique composée de deux noyaux A et B, de masses M_A et M_B, ainsi que de N électrons repérés par les vecteurs $\vec{r}_1$, ..., $\vec{r}_N$ ayant pour origine le centre de masse des deux noyaux. Les positions des noyaux sont désignées par $\vec{R}_A$ et $\vec{R}_B$, telles que le vecteur internucléaire soit défini par $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$.

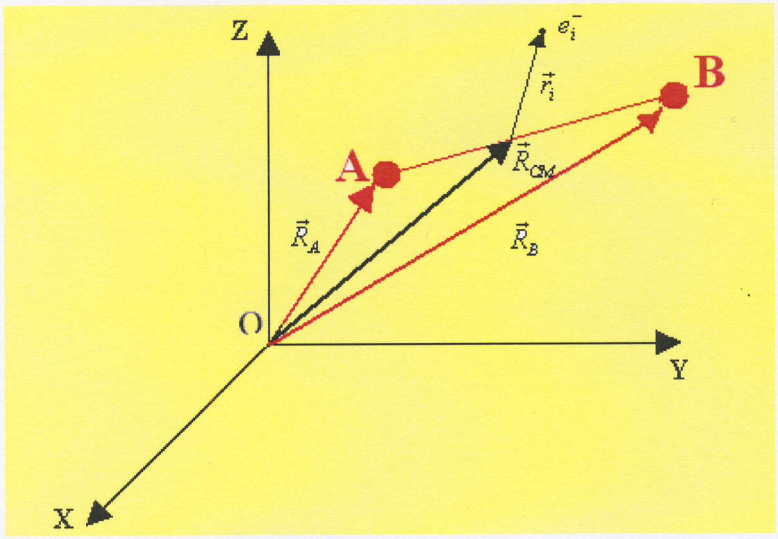


Schéma 1 : Représentation du centre de masse.

L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires du système diatomique dans le repère du laboratoire s'écrit :

$$H\Psi(\vec{R}_{CM},\vec{R},\vec{r}_i)=(E+E_{CM})\Psi(\vec{R}_{CM},\vec{R},\vec{r}_i) \qquad \text{(II-1)}$$

avec :

$$H=\frac{1}{2M_T}\Delta_{\vec{R}_{CM}}-\frac{1}{2\mu}\Delta_{\vec{R}}-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\Delta_{\vec{r}_i}+V \qquad \text{(II-2)}$$

le terme du couplage : $\frac{1}{M_T}\Delta_{\vec{R}_{CM}}\sum_{i=1}^{N}\Delta_{\vec{r}_i}$ est négligeable, qui vient du fait que la masse des électrons est très petite et qu'on prend pas le centre de masse de la molécule.

$\vec{R}_{CM}$ est le vecteur position du centre de masse par rapport au référentiel du laboratoire.

$M_T=M_A+M_B$ et μ représente la masse réduite : $(\mu^{-1}=M_A^{-1}+M_B^{-1})$.

La fonction $\Psi(\vec{R}_{CM},\vec{R},\vec{r}_i)$ peut être écrite sous forme d'un produit :

$$\Psi(\vec{R}_{CM},\vec{R},\vec{r}_i)=\chi_{CM}(\vec{R}_{CM})\Phi(\vec{R},\vec{r}_i) \qquad \text{(II-3)}$$

ce qui nous permet de séparer le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif des éléments qui constituent le système :

On obtient l'équation de Schrödinger après séparation du centre de masse :

$$[T_N+T_e+V]\Phi(\vec{R},\vec{r}_i)=E\Phi(\vec{R},\vec{r}_i) \qquad \text{(II-4)}$$

où :

$$T_e=-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\Delta_{\vec{r}_i} \text{ et } T_N=-\frac{1}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} \qquad \text{(II-5)}$$

sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement, et V est l'énergie potentielle totale du système qui correspond à la somme de toutes les interactions coulombiennes entre toutes les paires de particules constituant la molécule (électrons-électrons, électrons-noyaux, noyau- noyau)

En considérant que les électrons évoluent dans le champs des noyaux fixés, l'équation électronique s'écrit :

$$[T_e+V]\varphi_n(R,\vec{r})=E_n(R)\varphi_n(R,\vec{r}) \qquad \text{(II-6)}$$

où $\vec{r}$ représente les coordonnées de tous les électrons de la cible dans le repère où les deux noyaux sont fixes.

$E_n(R)$ illustré sur le schéma (2), forme un ensemble de valeurs propres des fonctions φ_n dépendant d'une façon paramétrique de R. Ces fonctions propres forment une base complète avec laquelle nous pouvons construire les solutions exactes Φ :

$$\Phi(\vec{R},\vec{r}) = \sum_n F_n(\vec{R})\varphi_n(R,\vec{r}) \qquad \text{(II-7)}$$

où F_n sont les fonctions d'onde représentant le mouvement nucléaire pour un état électronique n donné.

Par substitution de (II-7) dans l'équation de Schrödinger (II-4) puis par projection sur un état ϕ_m et en intégrant sur les $\vec{r}_i$ on obtient :

$$\sum_n \int d\vec{r}\varphi_m^*(R,\vec{r})[T_N + T_e + V - E]F_n(\vec{R})\varphi_n(R,\vec{r}) = 0 \qquad \text{(II-8)}$$

En utilisant la propriété d'orthonormalisation des φ_m l'équation (II-8) se réduit à la forme suivante:

$$\left[\sum_n \int d\vec{r}\varphi_m^* T_N \varphi_n F_n(\vec{R})\right] + (E_m - E)F_m(\vec{R}) = 0 \qquad \text{(II-9)}$$

En faisant agir T_N sur φ_n et F_n, on obtient :

$$\left[\sum_n \int d\vec{r}\varphi_m^* F_n(\vec{R})(T_N\varphi_n)\right] + \left[\sum_n \int d\vec{r}\varphi_m^*\varphi_n(T_N F_n(\vec{R}))\right] + (E_m - E)F_m(\vec{R}) = 0 \qquad \text{(II-10)}$$

Enfin, l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à négliger l'action de T_N sur les fonctions d'onde φ_n nous permet d'écrire l'équation d'onde nucléaire :

$$[T_N + E_m(R)]F_m(\vec{R}) = EF_m(\vec{R}) \qquad \text{(II-11)}$$

III-1 Fonctions propres de vibration-rotation :

L'équation nucléaire s'écrit alors:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} + E_m(R)\right]F_m(\vec{R}) = EF_m(\vec{R}) \qquad \text{(II-12)}$$

En supposant que les mouvements de rotation et de vibration des noyaux sont séparables, les fonctions d'onde représentant les mouvements nucléaires peuvent s'écrire:

$$F_m(\vec{R}) = \chi(R)\Re(\theta,\varphi) \qquad \text{(II-13)}$$

où R, θ et φ sont définis dans un repère dont l'origine est fixé sur le milieu de l'axe internucléaire.

En remplaçant l'opérateur Laplacien de l'équation (II-12) par son expression en coordonnées sphériques, puis en divisant par F_m, on obtient alors l'équation d'onde nucléaire sous la forme découplée :

$$\frac{1}{\chi}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial \chi}{\partial R}\right)+2\mu R^2\left[E-E_m(R)\right]=-\frac{1}{\Re}\left[\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial \Re}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2\Re}{\partial\varphi^2}\right] \qquad \text{(II-14)}$$

où le membre de gauche correspond au mouvement de vibration et celui de droite à la rotation de la molécule diatomique. On convient de désigner une constante de séparation γ lorsqu'on scinde cette égalité en deux équations indépendantes relatives aux deux types de mouvements de la molécule diatomique.

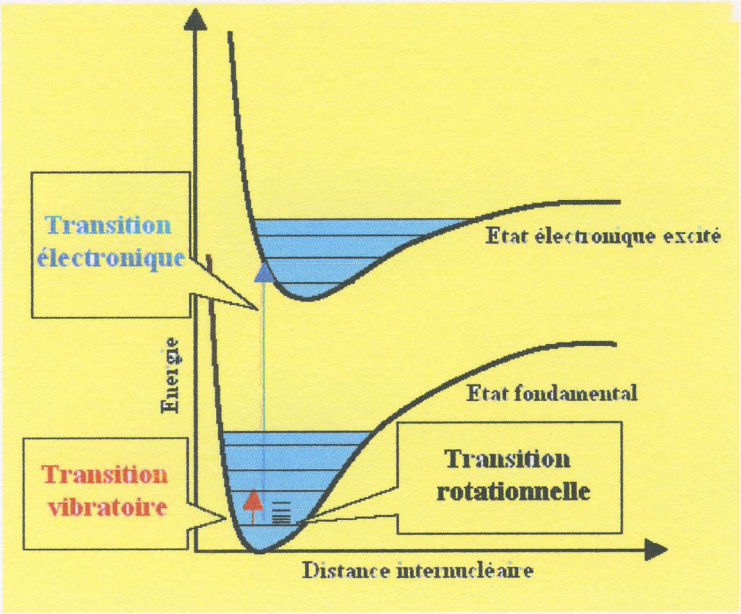


Schéma 2 : Diagramme récapitulatif de la structure énergétique d'une molécule diatomique.

III-1-1 Fonction d'onde de rotation :

L'équation angulaire s'écrit :

$$-\left[\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial \Re}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2\Re}{\partial\varphi^2}\right]=\gamma\Re \qquad \text{(II-15)}$$

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

$$Y_j^M(\theta,\varphi) = (-1)^M \left[\frac{(2J+1)(J-M)!}{4\pi(J+M)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_J^M(\cos(\theta))e^{iM\varphi} \qquad \text{(II-16)}$$

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 γ de l'équation sont alors données par :

$$\gamma = J(J+1) \qquad (J=0,1\ldots) \qquad \text{(II-17)}$$

L'énergie de rotation est quantifiée et dépend du nombre quantique de moment angulaire J :

$$E_{rot} = \frac{1}{2\mu R_0^{\,2}} J(J+1) \qquad \text{(II-18)}$$

R_0 est la distance internucléaire d'équilibre.

III-1-2 Fonction d'onde de vibration :

En partant du premier membre de l'équation (II-14), nous procédons de la même façon et moyennant le changement $\chi(R) = \chi(R)/R$, nous trouvons que les fonctions χ satisfont l'équation radiale :

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{J(J+1)}{R^2}\right) + E_m(R) - E\right]\chi(R) = 0 \qquad \text{(II-19)}$$

$E_m(R)$ peut être développée en fonction de la distance d'équilibre R_0 sous la forme suivante :

$$E_m(R) \cong E_m(R_0) + \frac{1}{2}k(R-R_0)^2 \qquad \text{(II-20)}$$

où k représente la constante de raideur de l'oscillateur harmonique associé, les deux noyaux vont alors osciller à la pulsation :

$$\omega = \sqrt{k/\mu} \qquad \text{(II-21)}$$

Comme l'énergie totale E est la somme des énergies électronique, de rotation et de vibration des noyaux, $E = E_{rot} + E_{vib} + E_m(R_0)$, et en substituant $E_m(R)$ dans l'équation (II-19), l'énergie de vibration est alors valeur propre de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2}+\frac{1}{2}k(R-R_0)^2-E_{vib}\right]\psi_{vib}(R)=0 \qquad \text{(II-22)}$$

Dans ce cas, les fonctions d'onde ψ_{vib} sont les solutions bien connues du problème de l'oscillateur harmonique et de valeurs propres correspondantes :

$$E_{vib}=\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)(v\geq 0) \qquad \text{(II-23)}$$

Les niveaux vibrationnels d'une molécule sont désignés par le nombre quantique v.

IV- Détermination des fonctions d'onde électroniques :

IV-1 Les états électroniques liés d'un système diatomique:

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

Les fonctions d'onde solution des équations de Schrödinger seront choisie comme combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). La terminologie habituelle utilise pour désigner les niveaux des molécules homonucléaires les mots pair (symétrique) et impair (antisymétrique). La nature du niveau est habituellement repérée par les indices g et u, initiales des termes allemands correspondants (gerade=pair) et (ungerade=impair).

IV-1-1 Système diatomique monoélectronique (H_2^+ et Li_2^+) :

L'hamiltonien électronique de H_2^+ et Li_2^+, dans le repère de la molécule, pour une distance internucléaire fixe est donné par :

$$H=-\frac{\nabla^2}{2}+V_m(r_a)+V_m(r_b) \qquad \text{(II-24)}$$

défini dans le repère lié à la molécule. r_a et r_b représentent les distances respectives entre l'électron et les deux noyaux a et b. $V_m(r)$ avec $(r = r_a \text{ ou } r_b)$ est le potentiel modèle d'interaction entre l'électron de valence et le cœur donné par :

$$V_m(r) = -\frac{1}{r} - (Z_N - 1)\frac{e^{-\alpha r}}{r} - \beta e^{-\gamma r} \qquad \text{(II-25)}$$

dont le premier terme représente l'interaction coulombienne et les deux derniers termes représentent la correction qui tient compte des électrons du cœur proposé par Klapisch(1971). Pour le lithium on a : $Z_N=3$, $\gamma = 7.9$ $\beta=10.3$ et $\alpha=3$, et donc pour l'hydrogène : $Z_N=1$, $\gamma=\beta=\alpha=0$.

Pour le besoin de notre étude sur l'ionisation simple non dissociative et celle dissociative, nous écrivons les fonctions d'onde de l'ion résiduel sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, sur les deux centres a et b, qui satisfont les propriétés de symétrie de $^2\Sigma_g$ et de l'anti-symétrie de $^2\Sigma_u$:

$$\Psi_{ion}^{g/u} = \sum_{i=1}^{3} c_i \varphi_i^{\pm} = c_1(e^{-\alpha_1 r_a} \pm e^{-\alpha_1 r_b}) + c_2(e^{-\alpha_2 r_a} \pm e^{-\alpha_2 r_b}) + c_3(r_a e^{-\alpha_2 r_a} \pm r_b e^{-\alpha_2 r_b}) \qquad \text{(II-26)}$$

r_a, r_b représentent respectivement la distance entre l'électron et les deux centres des deux noyaux. Les coefficients c_i et les paramètres α_i sont déterminés par la procédure variationnelle comme décrit ci-après.

En utilisant les coordonnées elliptiques.

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{r_a + r_b}{R} \qquad 1 \le \lambda \le \infty \\ \mu &= \frac{r_a - r_b}{R} \qquad -1 \le \mu \le 1 \qquad \text{(II-27)} \\ \varphi &\qquad\qquad 0 \le \varphi \le 2\pi \end{aligned}$$

où R est la distance internucléaire.

L'expression de l'hamiltonien monoélectronique devient :

$$H=-\frac{2}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}+\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}+\frac{\lambda^2-\mu^2}{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$
$$-\frac{4}{R}\left(\frac{\lambda}{\lambda^2-\mu^2}\right)+\frac{2(Z_N-1)}{R(\lambda^2-\mu^2)}\left(\lambda(e^{\omega_1\mu}-e^{-\omega_1\mu})e^{-\omega_1\lambda}+\mu(e^{-\omega_1\mu}-e^{\omega_1\mu})e^{-\omega_1\lambda}\right) \qquad \text{(II-28)}$$
$$-\beta\left((e^{\omega_2\mu}+e^{-\omega_2\mu})e^{-\omega_2\lambda}\right)$$

avec $\omega_1=\frac{\alpha R}{2}$ et $\omega_2=\frac{\gamma R}{2}$.

L'équation aux valeurs propres s'écrit sous la forme :

$$H|\psi\rangle=E_\psi|\psi\rangle \qquad \text{(II-29)}$$

on obtient :

$$H\sum_i c_i|\varphi_i\rangle=E_\psi\sum_i c_i|\varphi_i\rangle \qquad \text{(II-30)}$$

En multipliant à gauche par $|\varphi_j\rangle$ nous obtenons pour un (j) donné :

$$\sum_i c_i\langle\varphi_j|H|\varphi_i\rangle=E_\psi\sum_i c_i\langle\varphi_j|\varphi_i\rangle \qquad \text{(II-31)}$$

En considérant toutes les valeurs de (j), nous obtenons un système d'équations algébriques qui peut être mis sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix}\langle\varphi_j|H|\varphi_i\rangle\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\c_3\end{pmatrix}=E_\psi\begin{pmatrix}\langle\varphi_j|\varphi_i\rangle\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\c_3\end{pmatrix} \qquad \text{(II-32)}$$

Le calcul de E_ψ et les paramètres variationnels, se ramène à diagonaliser une matrice carrée d'ordre 3.

Sur la figure (1) nous avons tracé la variation de l'énergie totale E_ψ en fonction de la distance internucléaire R pour l'état fondamental et le premier état excité de H_2^+ et Li_2^+. Résultats en accord avec ceux de Teller et Sahlin (1970) pour la molécule H_2^+ et ceux de Alikacem (1983) pour la molécule Li_2^+.

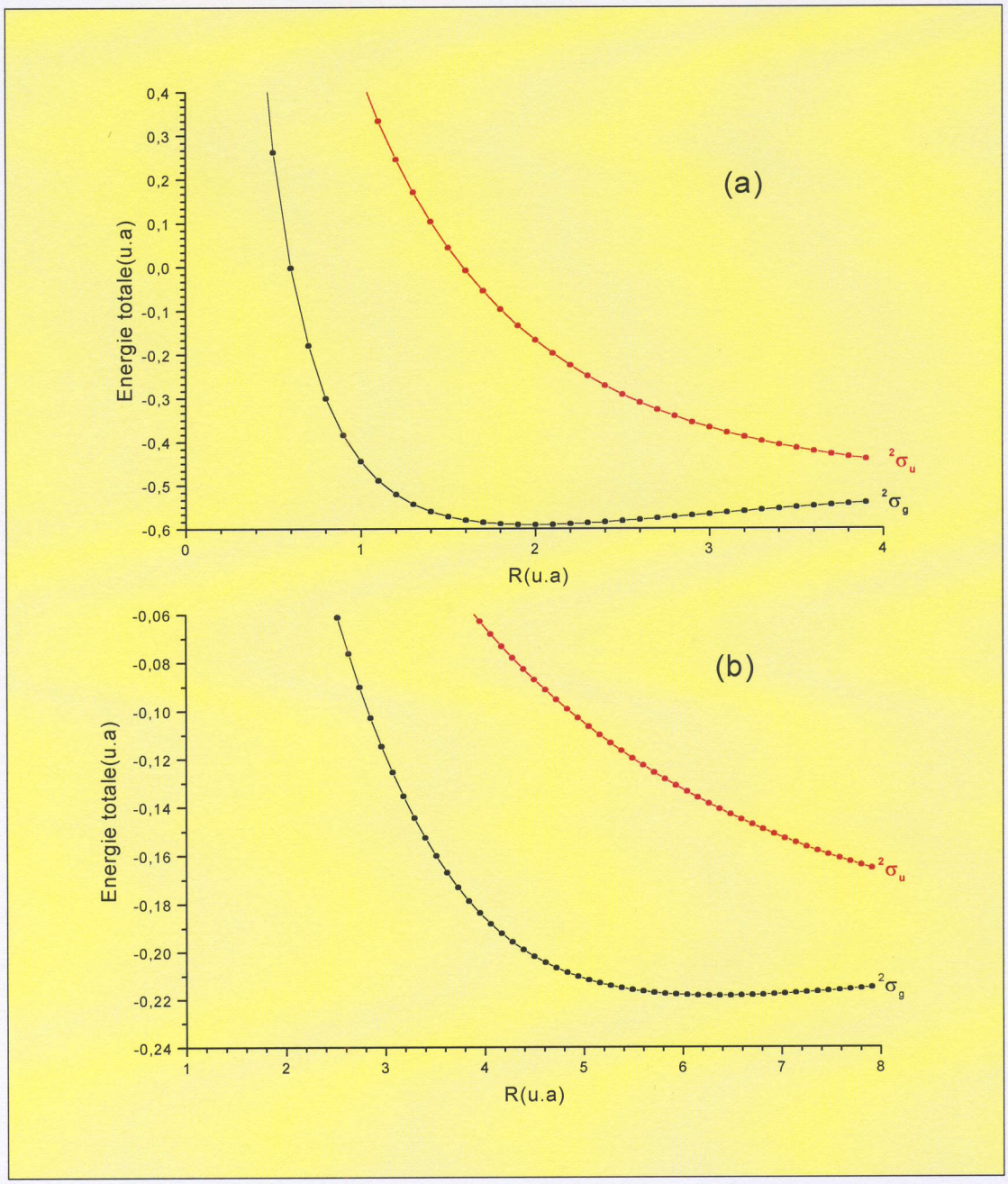


Figure1: Allure de l'énergie électronique E_ψ en fonction de la distance internucléaire R pour l'état fondamental et le premier état excité de H_2^+ et Li_2^+ figure (1.a) et (1.b) respectivement.

IV-1-2 Système diatomique biélectronique (H_2 et Li_2) :

Une orbitale moléculaire peut être considérée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Elle peut être décrite par une fonction d'onde construite à partir de toutes les interactions de configuration possibles :

$$\Psi(1,2) = \sum_{i=1}^{n} A_i \Delta_i \qquad \text{(II-33)}$$

où Δ_i représente la nomenclature des déterminants construits avec des orbitales diatomiques à 2 électrons qui produisent l'état fondamental $^1\Sigma_g$. Par exemple $\sigma_g\sigma_g$, $\sigma_u\sigma_u$, $\pi_g\pi_g$, $\pi_u\pi_u$,.. etc. En ce qui concerne les molécules diatomiques biélectroniques H_2 et Li_2, nous choisissons de les décrire dans leur état électronique fondamental, que nous écrivons, dans le cadre de l'approximation de particules indépendantes, sous forme d'un produit de deux orbitales de type $\sigma_g\sigma_g$, décrivant chacune un électron comme étant indépendant de l'autre:

$$\Psi(1,2) = \psi(1)\psi(2) = \sum_{j=1}^{6} A_j \Phi_j(1,2) \qquad \text{(II-34)}$$

avec :

$$\begin{aligned}
\Phi_1(1,2) &= \varphi_1^+(1)\varphi_1^+(2) \\
\Phi_2(1,2) &= \varphi_1^+(1)\varphi_2^+(2) + \varphi_2^+(1)\varphi_1^+(2) \\
\Phi_3(1,2) &= \varphi_1^+(1)\varphi_3^+(2) + \varphi_3^+(1)\varphi_1^+(2) \\
\Phi_4(1,2) &= \varphi_2^+(1)\varphi_2^+(2) \\
\Phi_5(1,2) &= \varphi_2^+(1)\varphi_3^+(2) + \varphi_3^+(1)\varphi_2^+(2) \\
\Phi_6(1,2) &= \varphi_3^+(1)\varphi_3^+(2)
\end{aligned} \qquad \text{(II-35)}$$

φ_i^+ s'écrit comme indiqué dans l'équation (II-26) avec des paramètres β_i . Nous utilisons la procédure développée par Harris (1960) pour la détermination des éléments de matrice de l'hamiltonien décrivant la cible diatomique :

$$H_T = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \qquad \text{(II-36)}$$

H_i (i=1,2) désigne le Hamiltonien décrivant chaque électron indépendamment de l'autre, donné par l'équation (II-24), et $1/r_{12}$ représente l'interaction coulombienne entre les deux électrons.

Par une approche semblable à celle utilisée pour H_2^+ et Li_2^+, les six coefficients A_i et les paramètres β_i peuvent être déterminés par la méthode variationnelle. Un système d'équations matricielles d'ordre 6 analogue à (II-32) sera alors résolu [El Boudali (2001)].

IV-2 Représentation des électrons du continuum :

Nous avons vu dans ce qui précède que la description électronique de la cible avant ou après la collision est donnée par des fonctions d'onde dont la détermination est possible par l'application des méthodes variationnelles.

Les fonctions d'onde décrivant les électrons du continuum jouent également un rôle important dans l'étude des processus de diffusion. Elles doivent décrire les électrons diffusés et éjectés dans la champ coulombien de l'ion résiduel. Ainsi, il faut tenir compte des corrélations entre ces électrons.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes fonctions appropriées pour décrire les électrons dans l'état du continuum.

IV-2-1 Modèle de l'onde plane (PWBA):

Ce modèle utilisé par Wetzel (1933) et Veldre et al (1966) dans la cadre de l'ionisation (e,2e) de l'atome d'hydrogène est valide seulement si l'énergie d'incidence est très grande.

L'électron incident est dans ce cas très faiblement diffusé par la cible. Après la collision, cet électron, diffusé, ne ressent que très faiblement le champ créé par l'ion résiduel et sa fonction d'onde est donc bien représentée par une onde plane:

$$\Phi(\vec{k},\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \qquad \text{(II-37)}$$

IV-2-2 Modèle à deux centres coulombiens :

Le modèle (2C) utilisant un produit de deux fonctions coulombiennes a été introduit par Geltman (1956) pour décrire le processus de double ionisation d'hélium, et par Geltman et Hidalgo (1974) pour le processus de simple ionisation. Il ne tient pas compte des interactions entre les électrons éjectés et diffusés. La validité de ce modèle est limitée au processus d'ionisation électronique rapides ou à grand paramètre d'impact.

Le modèle du continuum à deux centres (TCC) est utilisé pour décrire l'électron éjecté dans le champ de deux centres coulombiens, deux noyaux fixes A et B de charge Z_1 et Z_2. Il sera décrit par une fonction solution de l'équation de Schrödinger [Chuluunbaatar et al (2004)] :

$$(H-E)\chi_e(\vec{k},\vec{r}) = 0 \qquad \text{(II-38)}$$

avec :

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_r - \frac{Z_1}{r_a} - \frac{Z_2}{r_b} \qquad \text{(II-39)}$$

où $\vec{r}$ représente comme dans le cas des états liés les coordonnées de l'électron dans le champ des deux noyaux fixes.

Cherchons une solution sous la forme de produit de deux fonctions :

$$\chi_e(\vec{k},\vec{r}) = \varphi_a(\vec{k},\vec{r}_a)\varphi_b(\vec{k},\vec{r}_b) \qquad \text{(II-40)}$$

$\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'électron, $\vec{r}_a$ *et* $\vec{r}_b$ les vecteurs positions de l'électron par rapport au deux noyaux A et B.

Prenons chaque fonction φ_i (i=a, b) sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{k},\vec{r}_{a,b}) = \exp(\frac{i\vec{k}\vec{r}_{a,b}}{2})Q_i(\vec{k},\vec{r}_{a,b}) \qquad \text{(II-41)}$$

Substituons cette fonction dans l'équation de Schrödinger, nous obtenons l'équation suivante :

$$\left[\frac{1}{2}\Delta_a Q_a + i\vec{k}\vec{\nabla}_a Q_a + \frac{Z_1}{r_a}Q_a + \frac{\vec{\nabla}_a Q_a \vec{\nabla}_b}{2}\right]Q_b + \left[\frac{1}{2}\Delta_b Q_b + i\vec{k}\vec{\nabla}_b Q_b + \frac{Z_2}{r_b}Q_b + \frac{\vec{\nabla}_b Q_b \vec{\nabla}_b}{2}\right]Q_a = 0 \qquad \text{(II-42)}$$

Supposons que l'expression entre chaque parenthèse égale identiquement à zéro, ceci nous donne :

$$\left[\frac{1}{2}\Delta_i Q_i + i\vec{k}\vec{\nabla}_i Q_i + \frac{Z_i}{r_i}Q_i + \frac{\vec{\nabla}_i Q_i \vec{\nabla}_j}{2}\right]Q_j = 0 \quad i,j = a,b \qquad \text{(II-43)}$$

Si on néglige le dernier terme $\vec{\nabla}_i Q_i \vec{\nabla}_j / 2$, la solution de cette équation est fonction hypergéométrique confluente de Kummer :

$$Q_i(\vec{k},\vec{r}_i) \equiv {}_1F_1(i\alpha_i, 1, -i[kr_i + \vec{k}\vec{r}_i]) \qquad \text{(II-44)}$$

Donc, dans cette approximation, la fonction $\chi_e(\vec{k},\vec{r})$ s'écrit :

$$\chi_e(\vec{k},\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{kr}) \prod_{i=1}^{2} N_i Q_i(\vec{k},\vec{r}_i) \qquad \text{(II-45)}$$

qui satisfait à la condition d'orthonormalisation :

$$\left\langle \chi_e(\vec{k}',\vec{r}) \middle| \chi_e(\vec{k},\vec{r}) \right\rangle = \delta(\vec{k}-\vec{k}') \qquad \text{(II-46)}$$

avec le facteur de normalisation :

$$N_i = \exp(-\pi\alpha_i / 2)\Gamma(1-i\alpha_i) \qquad \text{(II-47)}$$

avec : Γ est la fonction Gamma d'Euler, $\alpha_i = -\dfrac{Z_i}{k_i}$ est le paramètre de Sommerfeld.

$\chi_e(\vec{k},\vec{r})$ satisfait aussi la condition asymptotique exacte de Redmond :

$$\lim_{r\to\infty} \chi_e(\vec{k},\vec{r}) \to (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{kr}) \exp(-i(\alpha_a+\alpha_b)\ln(kr+\vec{kr})) \qquad \text{(II-48)}$$

Comme on l'a mentionné, la fonction Q_i est solution de l'équation (II-43) avec une exactitude de l'ordre de $O((kr)^{-2})$. Sachant que :

$$\vec{\nabla} Q(\vec{k},\vec{r}) = \alpha(k\hat{r}+\vec{k})_1 F_1(i\alpha+1,2,-i[kr+\vec{kr}]) \qquad \text{(II-49)}$$

qui devient quand $kr \to \infty$:

$$\vec{\nabla} Q(\vec{k},\vec{r}) = \frac{\alpha(k\hat{r}+\vec{k})\exp(\pi\alpha/2)}{i(kr+\vec{kr})}(f(\vec{k},\vec{r}) - \exp(-i(kr+\vec{kr}))f^*(\vec{k},\vec{r})) + O((kr)^2) \qquad \text{(II-50)}$$

avec :

$$f(\vec{k},\vec{r}) = \frac{\exp(-i\alpha\ln(kr+\vec{kr}))}{\Gamma(1-i\alpha)} \qquad \text{(II-51)}$$

Ce dernier facteur nous permet d'estimer finalement l'ordre de grandeur de la valeur négligée :

$$\vec{\nabla}_a Q_a \vec{\nabla}_b Q_b \approx O((kr)^{-2}) \qquad \text{(II-52)}$$

V- Conclusion :

Après avoir montré la séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires (rotation et vibration) des cibles diatomiques, basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons présenté le calcul des fonctions d'onde électroniques de H_2^+, Li_2^+ H_2 et Li_2. Nous avons également considéré les fonctions représentant les électrons dans le cas du continuum en s'intéressant à la fonction d'onde décrivant l'électron éjecté dans le champ de deux centres coulombiens qui sera utilisée pour le calcul de la section efficace multiplement différentielle de la simple ionisation dissociative et non-dissociative de H_2 et de Li_2.

CHAPITRE III

L'ionisation simple non-dissociative d'un système diatomique à deux électrons actifs par impact d'électron rapide

I- Introduction :

Les progrès récents réalisés en matière de techniques de détection multiple en coïncidence ont relancé de façon significative l'intérêt pour des études aussi fondamentales que l'ionisation simple non-dissociative de molécules diatomiques par impact d'électrons. En effet, la détection en coïncidence des électrons éjectés et diffusés ainsi que l'un des deux protons de la voie finale 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 émergeants permet d'étudier la dépendance des sections efficaces triplement différentielles en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule cible.

Dans ce chapitre, nous étudierons théoriquement l'ionisation simple non-dissociative de H_2 et de Li_2 dans le cadre d'une transition verticale de l'état électronique fondamental $^1\Sigma_g^+$ de H_2 et de Li_2, respectivement, vers la premier état non-dissociatif $^2\Sigma_g^+$ de H_2^+ et de Li_2^+.

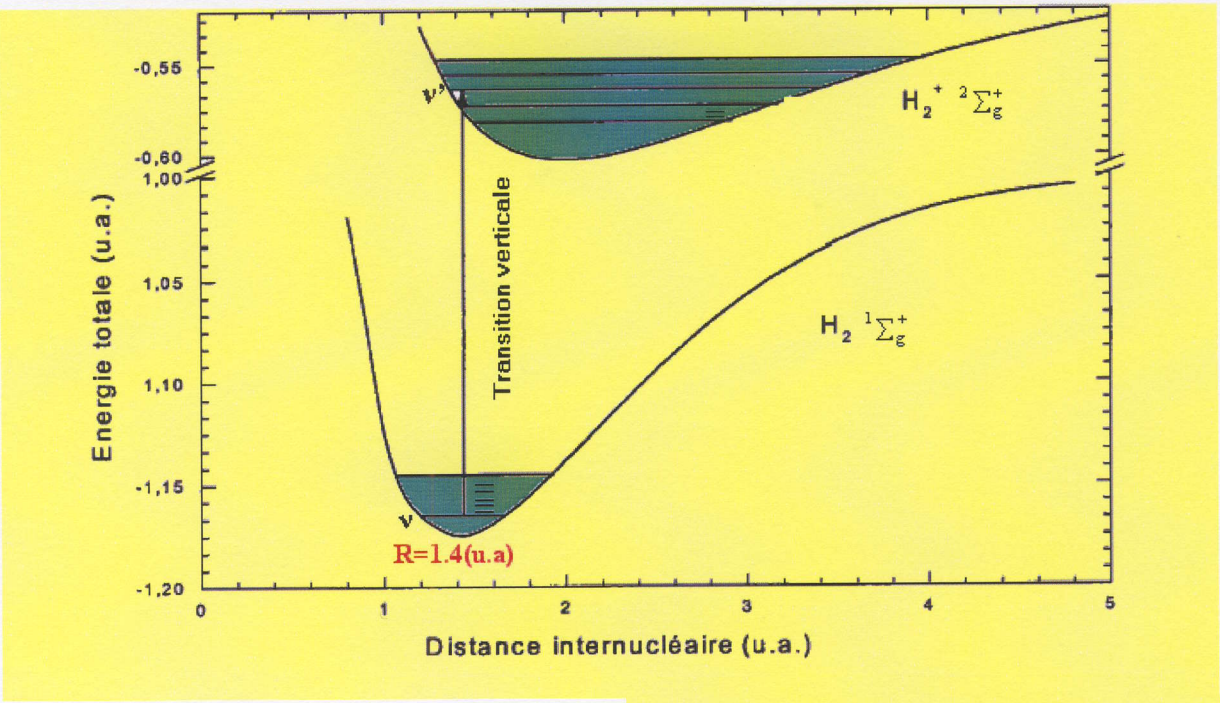
Nous allons présenter notre approche pour la détermination des éléments de matrice de transition correspondants et donc la construction des fonctions propres de H_2, Li_2, H_2^+, Li_2^+, et la fonction du continuum décrivant l'électron éjecté.

Nous présenterons ensuite les résultats théoriques obtenus pour la section efficace multiplement différentielle de la molécule H_2 et de Li_2 que nous confronterons aux résultats expérimentaux existants. Nous étudierons la variation des sections efficaces en fonction des angles de diffusion, d'éjection et du module du moment de transfert $\vec{K}$, ainsi qu'en fonction de l'orientation de la molécule, ce qui permettra de connaître les directions privilégiées de l'ionisation.

II- Description du modèle théorique :

Notre étude se limite aux cas coplanaires asymétriques (voir chapitre I). Nous appliquons la première approximation de Born comme nous l'avons vu précédemment pour le calcul de l'élément de matrice de transition et donc des sections efficaces multiplement différentielles.

II-1 Elément de matrice de transition électronique (principe de Franck-Condon) :



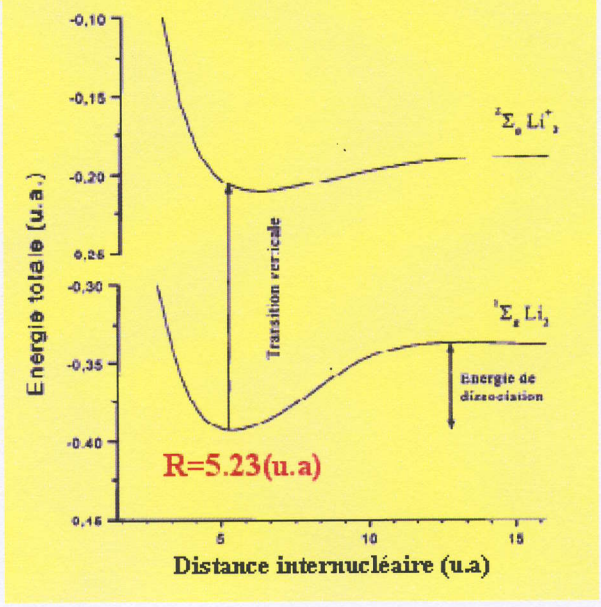


Schéma1 : représentant la transition la plus probable (principe de Franck-Condon) pour la réaction d'ionisation simple non-dissociative des molécules H_2 et Li_2.

Le principe de Franck-Condon illustré sur le schéma (1), est l'approximation qu'une transition électronique est plus susceptible de se produire sans changement des positions des noyaux. Ainsi peut-on considérer qu'une molécule peut être ionisée sans que sa distance internucléaire n'ait eu le temps de changer. On a alors affaire à une transition dite verticale.

En tenant compte de la structure moléculaire et dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler les mouvements de rotation et de vibration, la sommation $\sum_{moy} \int \left|T_{fi}\right|^2$ dans l'expression des sections efficaces (voir chapitre I) s'écrit :

$$\sum_{moy} \int \left|T_{fi}\right|^2 = \sum_{moy} \int \left|\left\langle \Phi_f \left| V \right| \Phi_i \right\rangle\right|^2 \qquad \text{(III-1)}$$

avec :

$$\begin{aligned} \Phi_i &= \Psi_i^e \psi_v(R) Y_J^M(\hat{R}) \\ \Phi_f &= \Psi_f^e \psi_{v'}(R') Y_{J'}^{M'}(\hat{R}') \end{aligned} \qquad \text{(III-2)}$$

$\vec{R}$ est le vecteur internucléaire défini dans le repère de la molécule, et puisque nous sommes dans le cas d'une transition verticale : $R = R'$ et $\hat{R} \neq \hat{R}'$.

Soit $T_{fi}^e(\vec{R}) = \left\langle \Psi_f^e \left| V \right| \Psi_i^e \right\rangle$ l'élément de matrice électronique, l'expression (III-1) devient :

$$\sum_{moy} \int \left|T_{fi}\right|^2 = \sum_{\substack{v'J'M' \\ moy}} \left|\left\langle \psi_{v'}(R) Y_{J'}^{M'}(\hat{R}') \left| T_{fi}^e(\vec{R}) \right| \psi_v(R) Y_J^M(\hat{R}) \right\rangle\right|^2 \qquad \text{(III-3)}$$

La sommation porte sur tous les états finaux de rotation *J'M'* et de vibration *v'* de chaque état électronique. De même, la moyenne se réfère aux rotations *JM* et aux vibrations *v* de l'état électronique initial.

Pour un état de vibration *v'* donné, cette équation peut être mise sous la forme :

$$\begin{aligned} \sum_{moy} \int \left|T_{fi}\right|^2 &= \sum_{moy} \sum_{J'M'} \left|\left\langle Y_{J'}^{M'}(\hat{R}') \right| \int R^2 dR \psi_{v'}^*(R) T_{fi}^e(\vec{R}) \psi_v(R) \left| Y_J^M(\hat{R}) \right\rangle\right|^2 \\ &= \sum_{moy} \sum_{J'=0}^{\infty} \sum_{M'=-J'}^{J'} \left\langle Y_J^M(\hat{R}) \left| T_{fi}^{ve}(\vec{R}) \right| Y_{J'}^{M'}(\hat{R}') \right\rangle \left\langle Y_{J'}^{M'}(\hat{R}') \left| T_{fi}^{ve}(\vec{R}) \right| Y_J^M(\hat{R}) \right\rangle \end{aligned} \qquad \text{(III-4)}$$

avec :

$$T_{fi}^{ve}(\vec{R}) = \int R^2 dR \zeta_{v'}^*(R) T_{fi}^e(\vec{R}) \zeta_v(R) \qquad \text{(III-5)}$$

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

$$\sum_{J'=0}^{\infty}\sum_{M'=-J'}^{J'} Y_{J'}^{M'}(\hat{R}')Y_{J'}^{M'}(\hat{R}) = \delta(\hat{R}'-R) \qquad \text{(III-6)}$$

l'équation (III-4) devient:

$$\sum_{moy}\int\left|T_{fi}\right|^2 = \sum_{moy}\left\langle Y_J^M(\hat{R})\right|\left|\int R^2 dR\zeta_{v'}^*(R)T_{fi}^e(\vec{R})\zeta_v(R)\right|^2\left|Y_J^M(\hat{R})\right\rangle \qquad \text{(III-7)}$$

De plus, les sections efficaces moyennées par rapport aux rotations sont indépendantes de la distribution initiale de rotation, donc pour un nombre quantique J donné, tous les états M correspondants sont équiprobables. Ce qui donne :

$$\sum_{moy}\int\left|T_{fi}\right|^2 = \frac{1}{2J+1}\sum_{M=-J}^{J}\left\langle Y_J^M(\hat{R})\right|\left|\int R^2 dR\zeta_{v'}^*(R)T_{fi}^e(\vec{R})\zeta_v(R)\right|^2\left|Y_J^M(\hat{R})\right\rangle \qquad \text{(III-8)}$$

Sachant que les harmoniques sphériques vérifient la relation:

$$\sum_{M=-J}^{J} Y_J^M(\hat{R})Y^{*M}{}_J(\hat{R}) = \frac{2J+1}{4\pi} \qquad \text{(III-9)}$$

l'équation (III-8) devient simplement :

$$\sum_{moy}\int\left|T_{fi}\right|^2 = \frac{1}{4\pi}\left|\int R^2 dR\zeta_{v'}^*(R)T_{fi}^e(\vec{R})\zeta_v(R)\right|^2 \qquad \text{(III-10)}$$

En tenant compte de la sommation sur les niveaux vibratoires finaux et du fait que toutes les cibles diatomiques de notre étude sont dans leur état fondamental :

$$\sum_{moy}\int\left|T_{fi}\right|^2 = \frac{1}{4\pi}\left|T_{fi}^e(\vec{R})\right|^2\sum_{v'}\left|\int R^2 dR\zeta_{v'}^*(R)\zeta_v(R)\right|^2 \qquad \text{(III-11)}$$

et en utilisant la règle de somme suivante sur les fonctions d'ondes vibratoires orthonormées:

$$\sum_{v'}\left|\int R^2 dR\zeta_{v'}^*(R)\zeta_v(R)\right|^2 = 1 \qquad \text{(III-12)}$$

on obtient finalement :

$$\sum_{moy}\int\left|T_{fi}\right|^2 = \frac{1}{4\pi}\left|T_{fi}^e(\vec{R})\right|^2 \qquad \text{(III-13)}$$

Il est intéressant de remarquer que la sommation sur tous les valeurs initiales M sont équivalentes à une intégration sur toutes les orientations moléculaires.

II-2 Données concernant la fonction d'onde électronique finale :

A l'état final, nous considérons que les électrons liés écrantent totalement la cible à l'instant où l'électron diffusé quitte la région de la collision, ce qui nous permet de décrire ce dernier par une onde plane.

L'électron éjecté qui est dans un état du continuum, se déplace dans le champ de deux noyaux fixés de charge Z_1 et Z_2 nous le décrivons par une onde à deux centres coulombiens TCC (voir chapitre précédent) :

$$\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_e.\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_a)\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_b) \qquad \text{(III-14)}$$

où :

$$\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_i) = \Gamma(1-i\alpha_i)e^{-\pi\alpha/2}\,{}_1F_1(i\alpha_i,1,-i(k_e r_i + \vec{k}_e\vec{r}_i)) \qquad \text{(III-15)}$$

avec : Γ est la fonction Gamma d'Euler, $\alpha_i = -\frac{Z_i}{k_e}$ est le paramètre de Sommerfeld.

Ce modèle tel qu'il est présenté ci-dessus pour évaluer numériquement les sections efficaces se révélant être particulièrement exigeant en termes de temps de calcul (intégration sur toutes les orientations moléculaires pour déterminer la section efficace triplement différentielle), nous introduisons alors la notion de charges effectives.

A l'issue de la réaction d'ionisation simple des cibles diatomiques biélectroniques, l'ion résiduel H_2^+ ou Li_2^+ peut être décrit dans son état fondamental $^2\Sigma_g^+$ par la fonction suivante (voir chapitre précédent équation (II-26)) :

$$\Psi_{ion}^{g} = \sum_{i=1}^{3} c_i\varphi_i^+ = c_1(e^{-\alpha_1 r_a} + e^{-\alpha_1 r_b}) + c_2(e^{-\alpha_2 r_a} + e^{-\alpha_2 r_b}) + c_3(r_a e^{-\alpha_2 r_a} + r_b e^{-\alpha_2 r_b}) \qquad \text{(III-16)}$$

Numériquement, nous calculons les coefficients c_i et les paramètresα_i, et nous trouvons (en unité atomique) :

Molécule	*R*	*État*	E_T	α_1	α_2	c_1	c_2	c_3
H_2^+	1,4	g	-0,5602	1,617	3,175	0,82149	-0,34924	-0,34713
Li_2^+	5,23	g	-0,2072	0,8	1,175	0,72067	-1,02521	-0,0000261

La fonction d'onde décrivant l'état du système dans la voie de sortie peut être décrite par le produit des trois fonctions mentionnées ci-dessus :

$$\Psi_f^e = \frac{e^{i\vec{k}_s.\vec{r}_0}}{(2\pi)^{3/2}}\Psi_{ion}(\vec{r}_2)\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1) \qquad \text{(III-17)}$$

avec $\vec{r}_0$, $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ sont les vecteurs position des électrons diffusé, éjecté et résiduel.

II-3 Données concernant la fonction d'onde électronique initiale :

A l'état initial, le système est constitué d'un électron incident de haute énergie (2-4 keV) et d'une cible diatomique dans son état lié moléculaire fondamental immobile dans le repère du laboratoire (schéma (2)). Par conséquent, nous pouvons décrire 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 Ψ^e_{cible} construite par le modèle des particules indépendantes.

La fonction d'onde électronique Ψ^e_i du système s'écrit alors comme :

$$\Psi_i^e = \frac{e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}}{(2\pi)^{3/2}} \Psi^e_{cible}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \qquad \text{(III-18)}$$

Ψ^e_{cible} s'écrit sous la forme suivante (voir chapitre précédent) :

$$\Psi^e_{cible} = \psi(1)\psi(2) = \sum_{j=1}^{6} A_i \Phi_j(1,2) \qquad \text{(III-19)}$$

Après calcul, les coefficients A_i, les paramètres β_i et la valeur d'énergie pour H_2 et Li_2 sont (en unité atomique) :

Molécule	R	E_T	β_1	β_2	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
H_2	1,4	-1,13475	1,1	0,9	-3,226	-3,206	-0,3757	-3,062	0,3599	-0,0432
Li_2	5,23	-0,3964	2,7	0,7	0,0826	0,02823	-0,0316	-0,00682	-0,00131	0,00756

II-4 Calcul de la section efficace multiplement différentielle :

Nous sommes maintenant en mesure de présenter sous forme analytique l'élément de matrice de transition nécessaire à l'évaluation des sections efficaces multiplement différentielles d'ionisation.

L'élément de matrice de transition pour une cible diatomique à deux électrons s'écrit [Schulz (1973)] :

$$\left|T^e_{fi}(\theta_R, \varphi_R)\right|^2 = \frac{1}{2}\left|(2f - g - h)\right|^2 + \frac{3}{2}\left|(g - h)\right|^2 = 2\left|f\right|^2 \qquad \text{(III-20)}$$

Dans les cas asymétriques les termes d'échange g et de capture h sont négligeables devant le terme direct f (f>>g>>h) :

$$f(\vec{k}_e,\vec{k}_s)=\frac{1}{(2\pi)^3}\left\langle \Psi_{ion}(\vec{r}_2)\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1)e^{i\vec{k}_s\cdot\vec{r}_0}\left|V\right|\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}_0}\right\rangle \qquad \text{(III-21)}$$

le terme d'échange s'écrit :

$$g(\vec{k}_e,\vec{k}_s)=f(\vec{k}_s,\vec{k}_e) \qquad \text{(III-22)}$$

le terme de capture :

$$h(\vec{k}_e,\vec{k}_s)=\frac{1}{(2\pi)^3}\left\langle \Psi_{ion}(\vec{r}_0)\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1)e^{i\vec{k}_s\cdot\vec{r}_2}\left|V\right|\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}_0}\right\rangle \qquad \text{(III-23)}$$

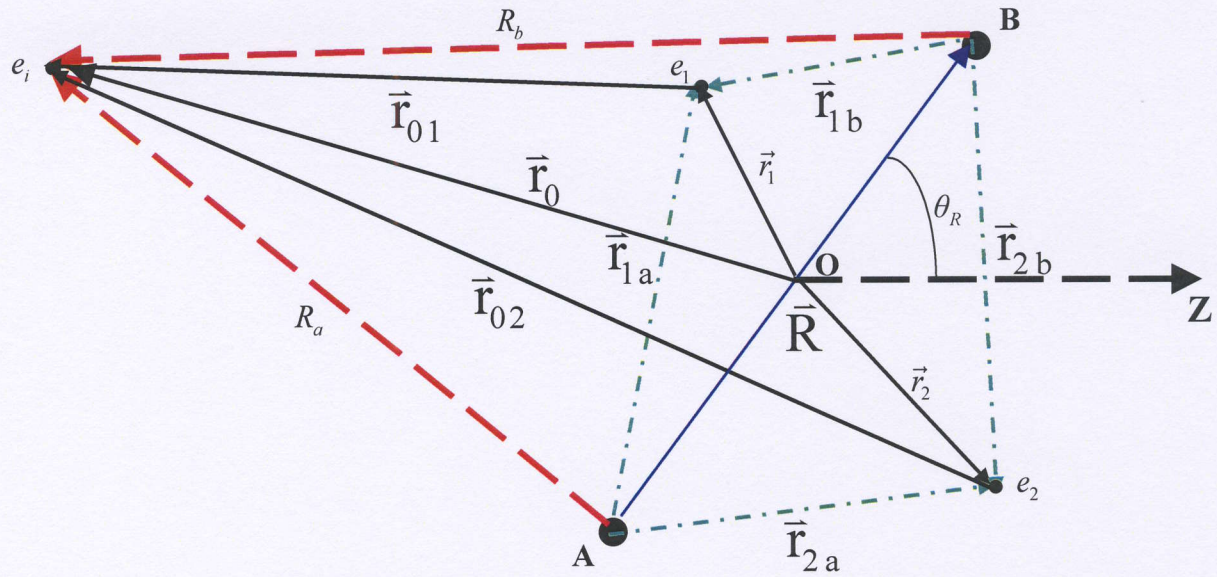


Schéma 2 : décrivant le système de collision dans la voie d'entrée. Les noyaux sont désignés par A et B. θ_R est l'angle polaire entre l'axe Z du laboratoire et l'axe internucléaire.

Le calcul du terme direct f présente une grande difficulté numérique à cause de la double fonction hypergéométrique dans la fonction de l'électron éjecté (III-15). En partant du fait que ce dernier sera ionisé préférentiellement à proximité de l'un des deux noyaux, nous supposons que l'électron résiduel va écranter l'autre centre moléculaire.

Ainsi l'intégrale correspondant à l'élément de matrice de transition peut être calculée en considérant deux fonctions du continuum à centres effectifs différents.

Sous ces conditions, nous pouvons poser $\alpha_i = 0$ dans la fonction $\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_a)$ ou $\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_b)$ lorsque le pic de la fonction d'onde de l'état initial est centrée au voisinage du noyau A ou B.

En définitive, cela revient à prendre $\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_a)=1$ ou $\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_b)=1$ dans l'équation de l'électron éjecté.

Il en résulte que la fonction $\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r})$ se réduit simplement a :

$$\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r})=\frac{e^{i\vec{k}_e.\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}}\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_i)\quad (i=a,b) \qquad \text{(III-24)}$$

Le choix du centre A ou B pour la fonction d'onde $\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_i)$ 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.

En utilisant la relation de Bethe :

$$\int\frac{\exp(i\vec{K}.\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{a}|}d\vec{r}=4\pi\frac{\exp(i\vec{K}.\vec{a})}{K^2} \qquad \text{(III-25)}$$

et en intégrant sur les coordonnées de l'électron incident, le terme direct f s'écrit en remplaçant le potentiel V par son expression (équation (II-25)) :

$$\begin{aligned} f=\frac{1}{2\pi^2}\Big\langle\Psi_{ion}(\vec{r}_2)\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1)\Big|&\frac{(e^{i\vec{K}\vec{r}_1}+e^{i\vec{K}\vec{r}_2})}{K^2}\\ &-(e^{i\vec{K}\vec{R}/2}+e^{-i\vec{K}\vec{R}/2})\left[\frac{1}{K^2}+\frac{(Z_N-1)}{(K^2+\alpha^2)}+\frac{2\beta\gamma}{(K^2+\gamma^2)^2}\right]\Big|\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Big\rangle \end{aligned} \qquad \text{(III-26)}$$

Avec cette relation nous avons calculé la section efficace triplement et quintuplement différentielle, les détails du calcul et les méthodes d'intégration sont exposés dans les annexes A, B, C, D et E.

III- Résultats et discussions :

III-1 Ionisation (e,2e) de la molécule H_2 :

III-1-1 Etude de la section efficace triplement différentielle (SETD) :

Nous allons dans ce paragraphe évaluer la validité de la description théorique proposée pour nos calculs, en menant une comparaison directe de nos résultats de la section efficace triplement différentielle avec ceux expérimentaux réalisés par Chérid et al (1989).

Nous avons représenté sur la figure (1) la variation de la SETD en fonction de l'angle d'éjection pour les angles de diffusion fixés à $\theta_s=1.0°,1.5°$ et $3.0°$ respectivement. Les

énergies d'incidence et d'éjection sont prises égales à 4087eV et 20eV conformément à l'expérience. Nous observons que les résultats obtenus avec nos fonctions (trait continu) sont en bon accord avec les mesures absolues de Chérid et al (1989) ; Nous observons dans la région de recul un excellent accord, qui peut être attribué à la qualité de notre fonction d'onde électronique de l'ion moléculaire H_2^+ . Lorsque nous augmentons l'angle de diffusion $\theta_s = 3°$, où le paramètre d'impact est plus petit, nous observons toujours un bon accord avec les mesures expérimentales.

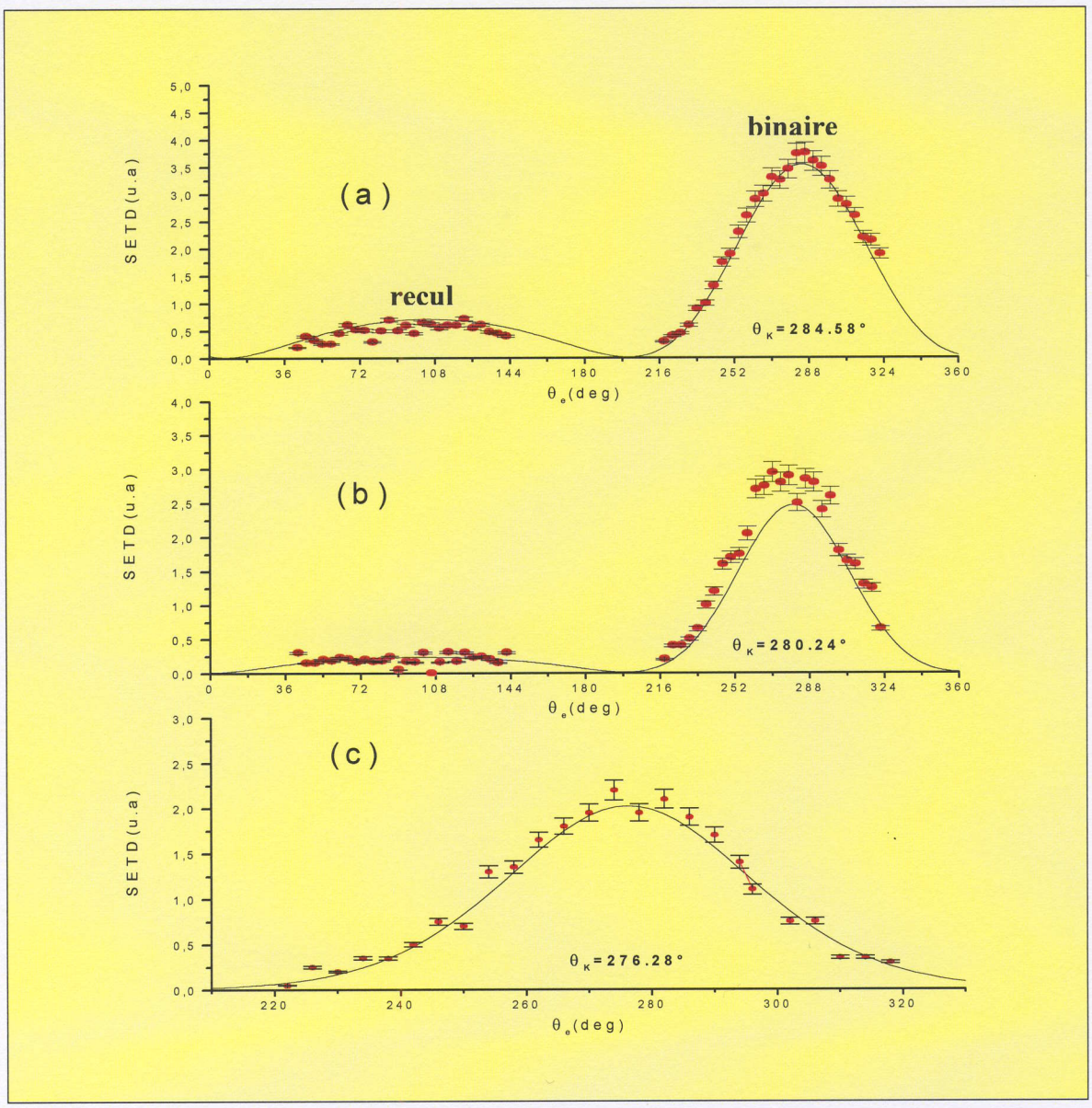


Figure1: variation de la SETD de l'ionisation de H_2 en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s = 1.0°(a), 1.5°(b)$ et $3.0°(c)$.

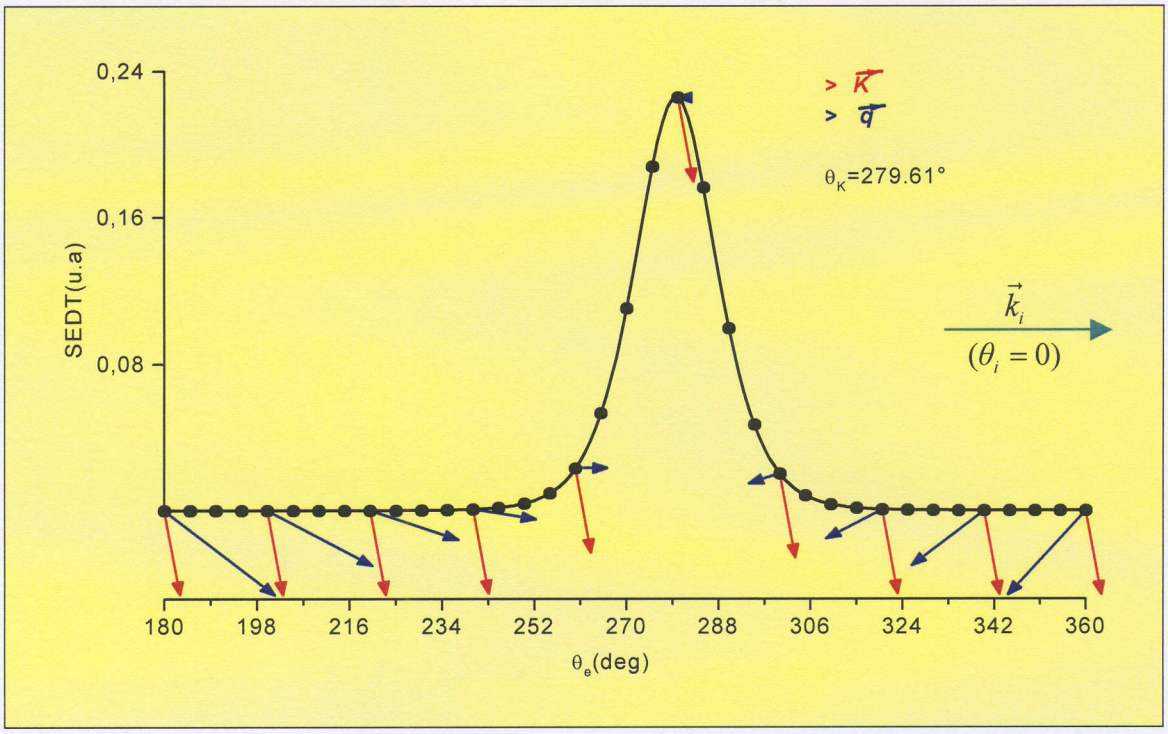


Figure 2: variation de la SETD de l'ionisation de H_2 en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4168\text{eV}$ et $E_e = 100\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 8.9°$.

Sur la figure (2) nous avons représenté la variation de la SETD 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 l'angle de diffusion $\theta_s = 8.9°$. Nous avons également tracé sous forme de vecteur la variation du moment de transfert $\vec{K}$ ainsi que le moment de recul $\vec{q}$. Pour $\theta_e = \theta_K = 279.61$, le moment de recul $\vec{q}$ égal à zéro correspond au cas le plus probable $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{k}_e$ donc à la région de Bethe.

Sur la figure (3), nous avons tracé la variation de la SETD en fonction du module du moment de transfert $\vec{K}$ pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4168\text{eV}$ et $E_e = 100\text{eV}$ pour le cas (a) et pour les cas (b), (c) $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, ces conditions cinématiques ont été choisies de manière à mener une comparaison directe avec les mesures expérimentales de Chérid et al (1989). Pour le cas (a), la valeur de l'angle d'éjection et prise égale à l'angle du moment de transfert et pour les cas (b) et (c), la valeur

de l'angle d'éjection est fixée à $\theta_e = 285°$ et $135°$, respectivement, ce qui correspond au

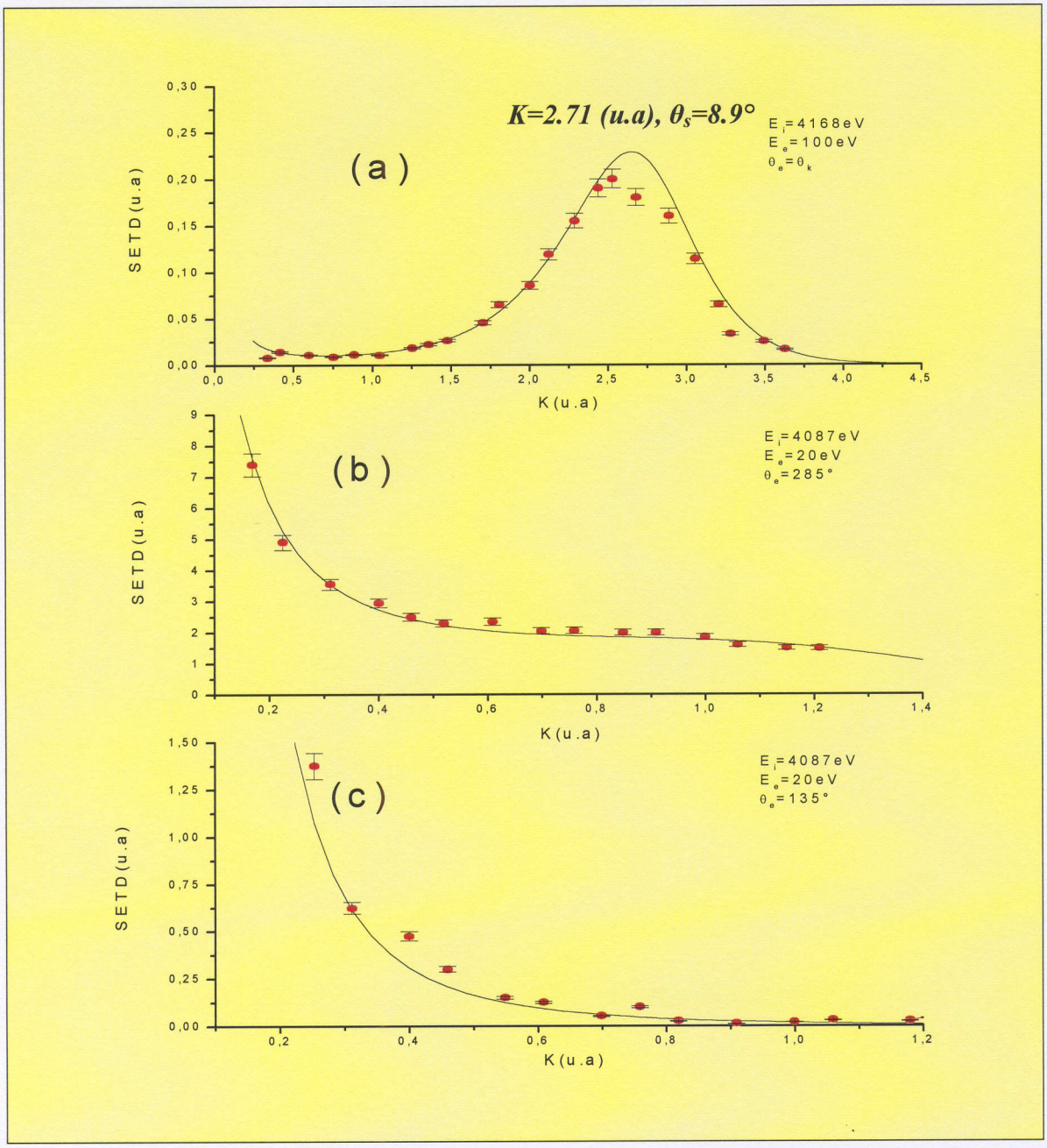


Figure 3 : variation de la SETD de l'ionisation de H_2 en fonction du module du moment de transfert $\vec{K}$ pour différentes énergies et pour différente direction d'éjection. (a) $E_i = 4168\text{eV}$, $E_e = 100\text{eV}$, $\theta_e = \theta_k$,(b) $E_i = 4087\text{eV}$, $E_e = 20\text{eV}$, $\theta_e = 285°$,(c) $E_i = 4087\text{eV}$, $E_e = 20\text{eV}$, $\theta_e = 135°$.

cas binaire et de recul. Nous remarquons sur la figure (3.a) a l'exception d'un léger décalage au niveau des grands moments de transfert, le bon accord avec les mesures expérimentales de la SETD, illustre une nouvelle fois la bonne qualité de nos fonctions d'onde, le maximum est obtenu comme prévu pour un angle de diffusion égale à 8.9° qui correspond exactement au

moment de transfert *K=2.71(u.a)*, où le moment de recul $\vec{q}$ est nul c'est à dire $\vec{K} = \vec{k}_e$. Pour le cas binaire (figure 3.b) nous observons un bon accord sur toute la gamme de valeurs du moment de transfert. Concernant la situation de recul présentée sur la figure (3.c), on remarque que les résultats théoriques sous-évaluent les valeurs expérimentales lorsque $K \leq 0.8 u.a$ ce qui correspond en termes d'angle de diffusion à $\theta_s \leq 2.5°$.

III-1-2 Variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion :

Sur les figures (4.a) à (4.d), nous avons représenté la variation de la 5DCS, en fonction de l'angle de diffusion variant de 0° à 180° pour différentes orientations fixes de l'axe moléculaire. Nous choisissons de restreindre notre étude à la situation coplanaire, où la molécule et les directions des électrons incident, éjecté et diffusé sont dans un même plan ; ainsi, l'orientation de la molécule sera simplement repérée par l'angle θ_R avec $\varphi_R = 0°$. Nous étudierons les orientations correspondant aux situations particulières $\theta_R = 0°$, 45°, 90°, 135° et nous convenons de choisir la direction d'éjection toujours parallèle à celle du transfert $\vec{K}$.
Nous pouvons clairement distinguer deux régions sur les figures (4.a) à (4.d), selon que les valeurs de l'angle de diffusion sont faibles ou élevées, pour $0° \leq \theta_s \leq 20°$ et $20° \leq \theta_s \leq 180°$, respectivement.

Pour les grands angles de diffusion, la 5DCS prend des valeurs relativement faibles et décroît au fur et à mesure que l'angle de diffusion augmente. Les oscillations présentées dans cette région 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, ce qui s'explique par la forme de la fonction d'onde à deux centres coulombiens décrivant l'électron éjecté dans la voie de sortie qui, par sa nature, mélange les effets des deux centres diffuseurs.
Il est également intéressant de remarquer, dans cette région, le caractère de symétrique de la 5DCS autour de la direction de diffusion correspondant à l'orientation de l'axe internucléaire. Ainsi, sur la figure (4.c) et (4.d), nous observons cette symétrie pour $\theta_s = 90°$ et $\theta_s = 135°$, respectivement.

Pour les faibles valeurs de l'angle de diffusion et quelle que soit l'orientation moléculaire considérée, au voisinage de $\theta_s = 4°$, nous avons un extrêmum qui correspond à la

région de Bethe où le moment de recul de la cible $\vec{q}$ s'annule, c'est à dire où $\vec{k}_e = \vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$.

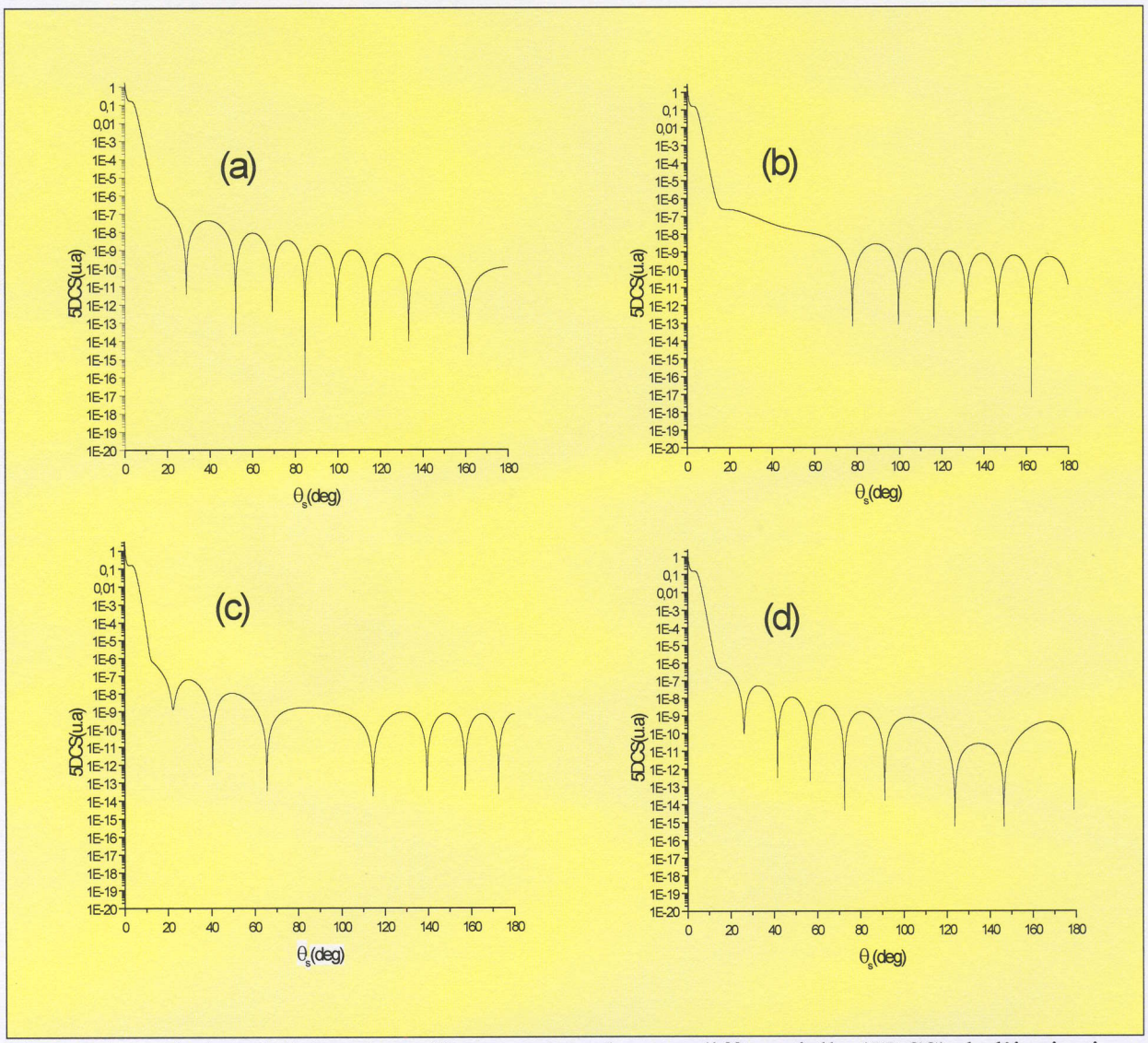


Figure 4 : variation de la section efficace quintuplmenet différentielle (5DCS) de l'ionisation **de** H_2 en fonction de l'angle de diffusion θ_s pour les orientations moléculaire $\theta_R = 0°$, $\theta_R = 45°$, $\theta_R = 90°$ et $\theta_R = 135°$ (cas(a) à (d)). Les énergies des électrons incident et éjecté sont fixées respectivement à 4087eV et 20eV. La direction d'éjection est prise parallèle à celle du moment de transfert $\vec{k}_e \parallel \vec{K}$.

Pour bien visualiser le comportement de la 5DCS dans la région des faibles angles de diffusion, nous avons représenté sur la figure (5) la variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion θ_s compris entre 0° et 20° pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4168\text{eV}$ et $E_e = 100\text{eV}$, respectivement, et pour différentes orientations de la molécule $\theta_R = 0°$, 45°, 90°, 135°. Nous observons l'extremum pour $\theta_s = 8.9°$, qui correspond à la

région de Bethe donc insensible à l'orientation de la molécule qui ne se manifeste qu'aux faibles angles de diffusion $\theta_s < 5.0°$.

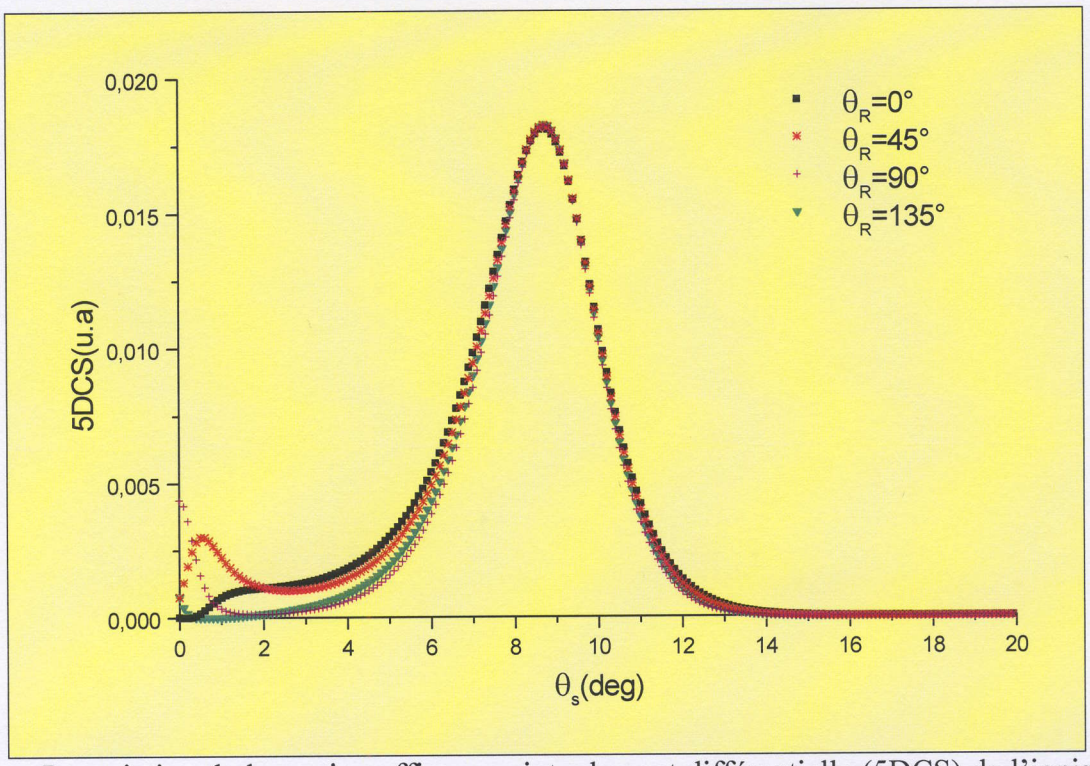


Figure 5 : variation de la section efficace quintuplmenet différentielle (5DCS) de l'ionisation **de** H_2 en fonction de l'angle de diffusion θ_s pour les orientations moléculaires $\theta_R = 0°$, $\theta_R = 45°$, $\theta_R = 90°$ et $\theta_R = 135°$ (cas(a) à (d)). Les énergies des électrons incident et éjecté sont fixées respectivement à 4168eV et 100eV. La direction d'éjection est prise parallèle à celle du moment du transfert.

III-1-3 La SETD et la 5DCS en fonction de l'orientation de la molécule :

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de l'orientation de la molécule sur le processus d'ionisation.

Sur la figure (6) nous avons représenté la variation de la section efficace quintuplement différentielle 5DCS en fonction de l'angle d'éjection θ_e et l'angle polaire θ_R pour $E_i = 4087\text{eV}$, $E_e = 20\text{eV}$ et $\theta_s = 1.0°$. Nous avons essayé par ce graphe de déterminer les orientations privilégiées de la molécule qui permettent la détection la plus probable de l'électron éjecté ; sur le graphe on constate que les directions : $\theta_R \approx 0°,180°$ donnent les valeurs les plus élevées de la section efficace et qu'elles correspondent à la région de Bethe avec $\theta_e = \theta_K = 284.58°$, les directions intermédiaires, vers 90° et 270°, donnent des minima.

Sur la figure (7) la section efficace quintuplement différentielle 5DCS est exprimée en fonction de l'angle polaire θ_R et de l'angle azimutal φ_R dans le cas où $\vec{K} = \vec{k}_e$ $(\theta_s = 4.0°)$. On remarque d'autres directions privilégiées de la molécule pour la détection de l'électron éjecté pour ce nouveau cas particulier. Pour le cas de $\varphi_R = 0.0°$, les valeurs $\theta_R \approx 90°, 280°$ donnent les valeurs les plus élevées.

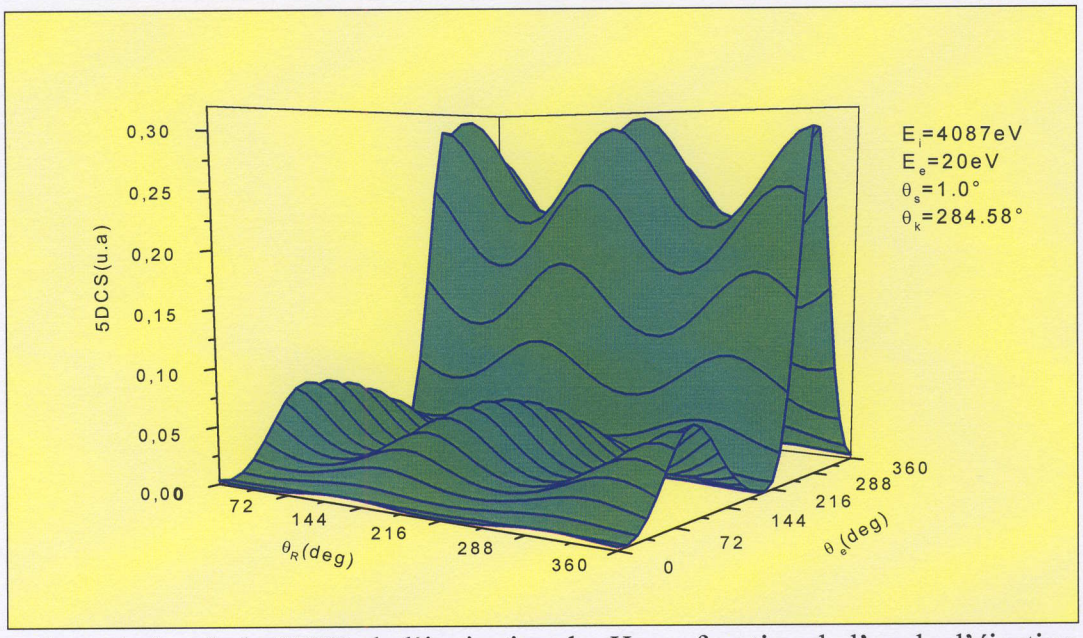


Figure 6 : variation de la SETD de l'ionisation de H_2 en fonction de l'angle d'éjection θ_e et l'angle polaire θ_R pour $E_i = 4087\text{eV}$, $E_e = 20\text{eV}$ et $\theta_s = 1.0°$.

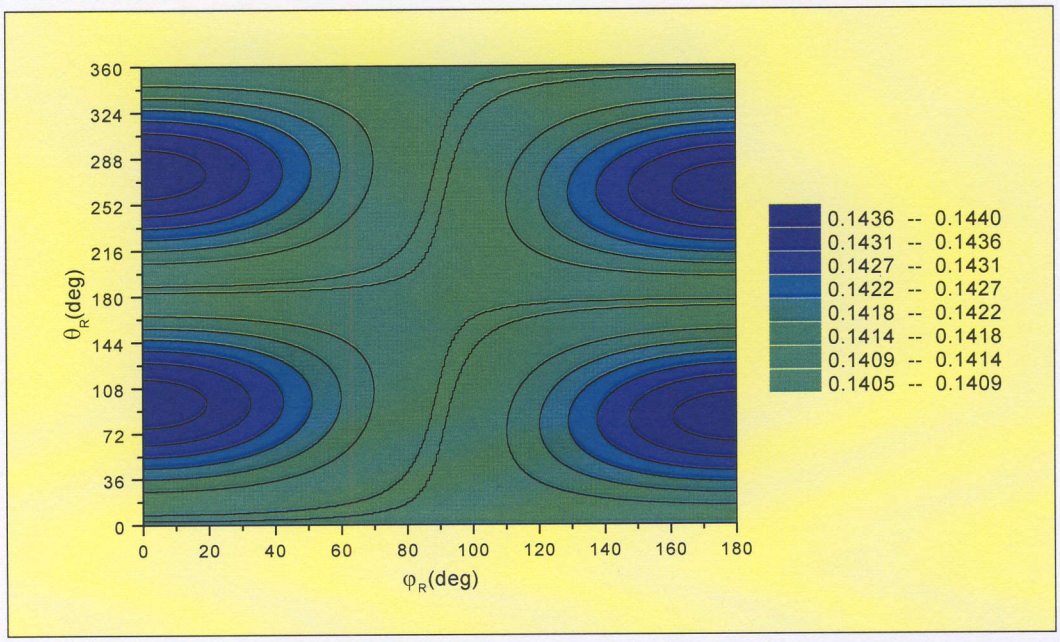


Figure 7 : variation de la 5DCS de l'ionisation de H_2 en fonction de l'angle polaire θ_R et de l'angle azimutal φ_R pour $E_i = 4087\text{eV}$, $E_e = 20\text{eV}$ et pour $\vec{K} = \vec{k}_e$.

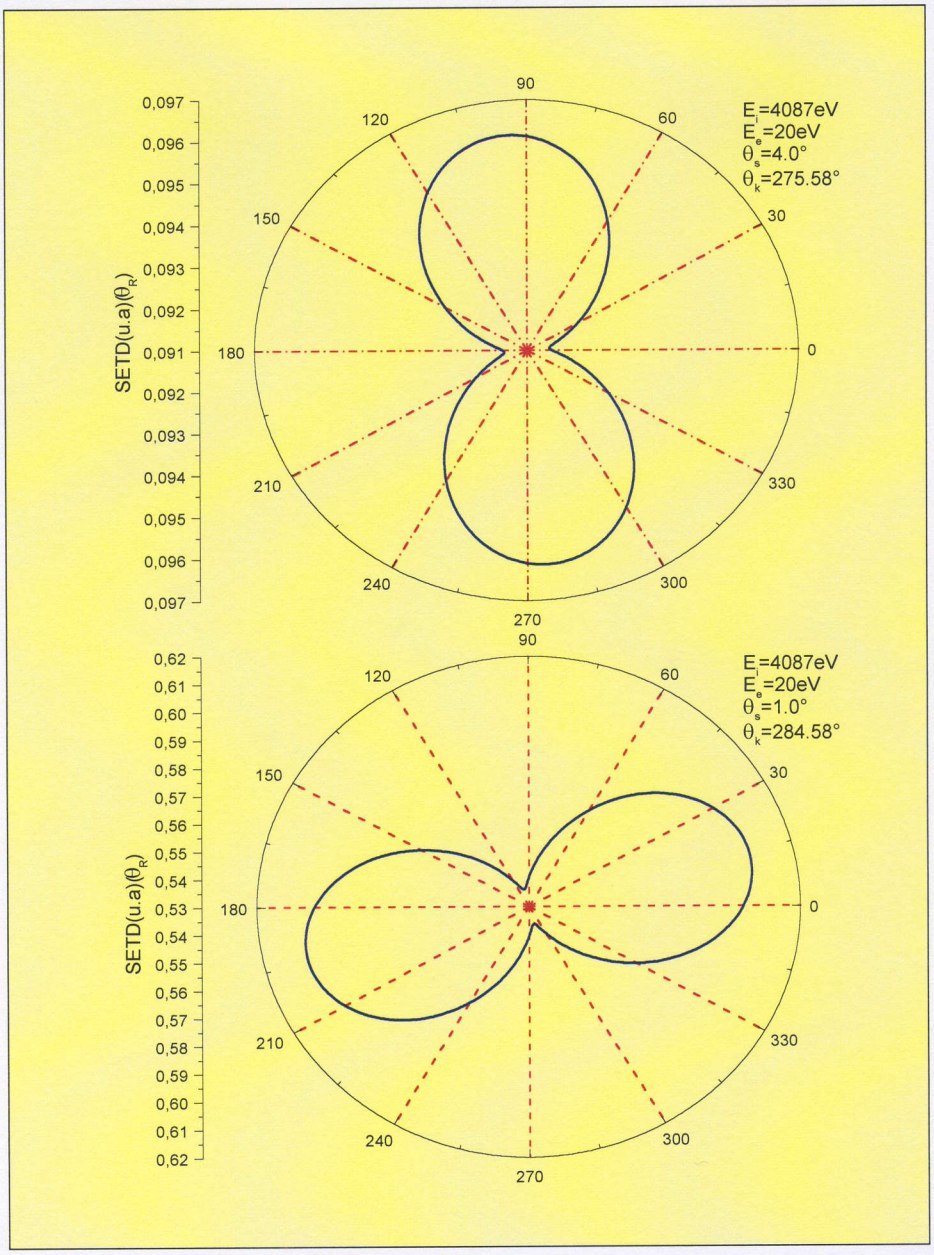


Figure 8 : variation de la SETD de l'ionisation de H_2 en fonction de l'angle polaire θ_R (intégration sur toutes les directions de l'électron éjecté) pour $E_i = 4087\text{eV}$, $E_e = 20\text{eV}$ et pour $\theta_s = 1.0°,\ 4.0°$.

Sur la figure (8) nous avons représenté la SETD en fonction de l'angle polaire θ_R pour des énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour $\theta_s = 4.0°$ (figure 8.a), et $\theta_s = 1.0°$ (figure 8.b). Nous avons calculé la section efficace en intégrant sur toutes les directions de θ_e. Nous observons dans le cas de $\theta_s = 4.0°$ que l'ionisation est plus probable quand la molécule est orientée parallèlement au moment du

transfert . Dans le cas de $\theta_s = 1.0°$ nous observons que les orientations de l'axe moléculaire perpendiculaire à $\vec{K}$ contribuent fortement à la probabilité de l'ionisation.

Cette différence de comportement peut être due au termes $e^{i\vec{K}\vec{R}}$ et $e^{i\vec{k}_e\vec{R}}$ que nous rencontrons dans l'expression de la section efficace multiplement différentielle (Annexe A). On peut également dire que quand nous considérons toutes les orientations de l'éjection nous voyons que $\theta_R = 95°$ a la contribution la plus importante dans le premier cas ($\theta_s = 4.0°$) et $\theta_R = 15°$ donne la contribution la plus importante dans le deuxième cas ($\theta_s = 1.0°$).

III-2 Ionisation (e,2e) de la molécule Li_2 :

Les diverses situations que nous avons étudiées pour la molécule de H_2 ont révélé un bon accord entre nos résultats et ceux de différentes mesures expérimentales obtenues pas Chérid et al (1989). Ceci vérifie la validité de notre procédure de calcul et permet ainsi d'étendre nos approche pour la molécule Li_2.

Vu la complexité du système diatomique, nous avons considéré la molécule Li_2 comme une cible à deux électrons actifs semblable à la molécule H_2 et nous avons modélisé le potentiel dû aux électrons du cœur ($1s^2$) de chaque centre Li (voir chapitre II).

Comme précédemment avec la molécule H_2, nous allons présenter et analyser quelques cas pour des situations cinématiques variées.

Sur la figure (9), nous avons présenté la variation de la SETD en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour des énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, l'angle de diffusion est fixé à $\theta_s = 1.0°$ (figure 9.a) et $\theta_s = 3.0°$ (figure 9.b). Nous remarquons un comportement analogue à celle concernant la molécule H_2, nous avons deux pics : un pic binaire qui se trouve dans la direction du moment transféré $\vec{K}$, et le pic de recul qui se trouve dans la direction opposée. En augmentant l'angle de diffusion l'éjection dans la direction opposée à $\vec{K}$ devient peu probable.

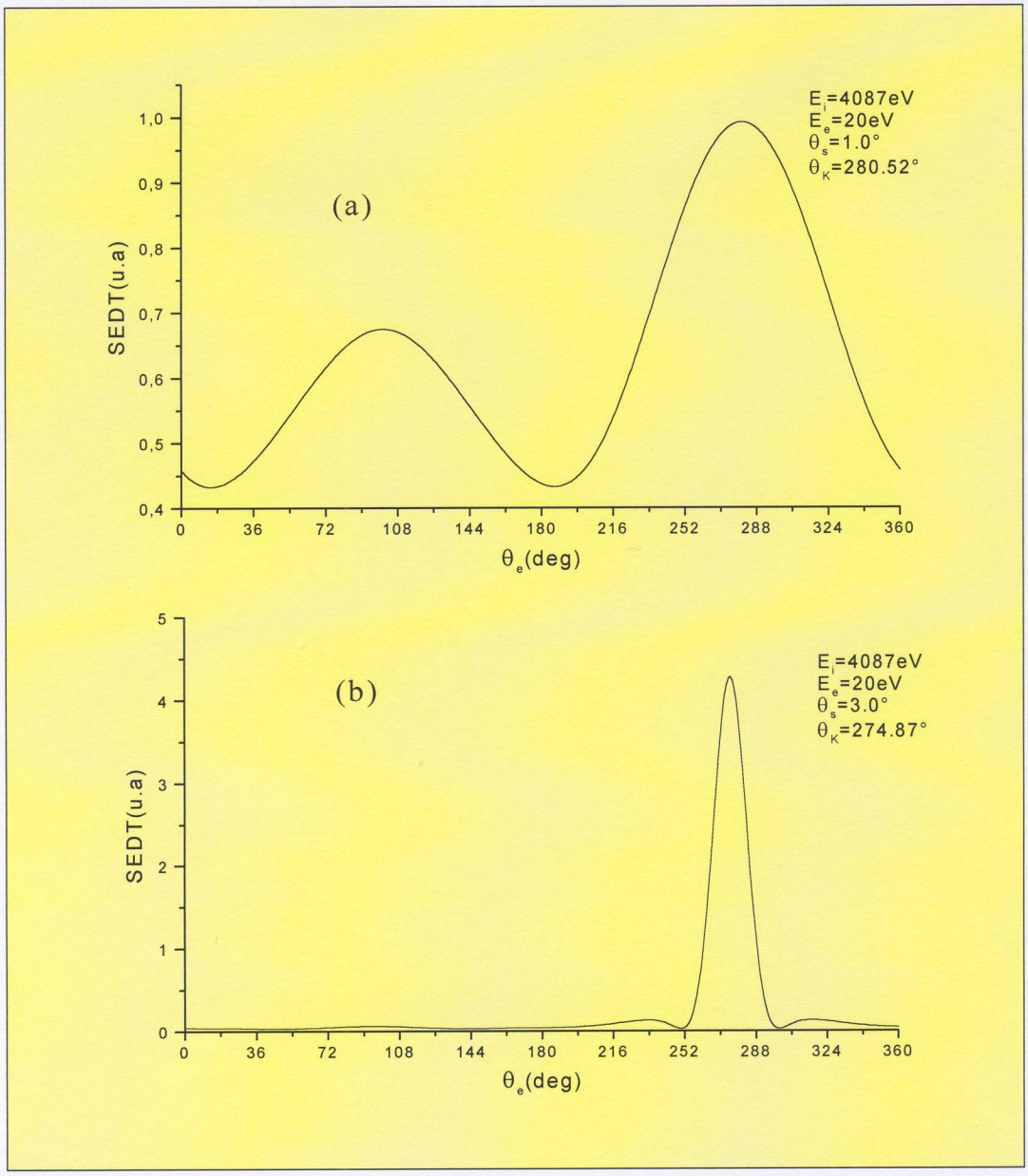


Figure 9: variation de la SETD de l'ionisation de Li_2 en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s = 1.0°(a)$, et $3.0°(b)$.

Sur la figure (10) nous représentons la variation de la SETD en fonction de l'angle d'éjection, pour une énergie d'incidence égale à 4087eV et celle d'éjection égale à 20eV , pour la situation $K = k_e$ ($\theta_s = 4.0°$), un maximum est observé pour $\theta_e = \theta_K$ donc dans la région de Bethe qui correspond à $\vec{K} = \vec{k}_e$.

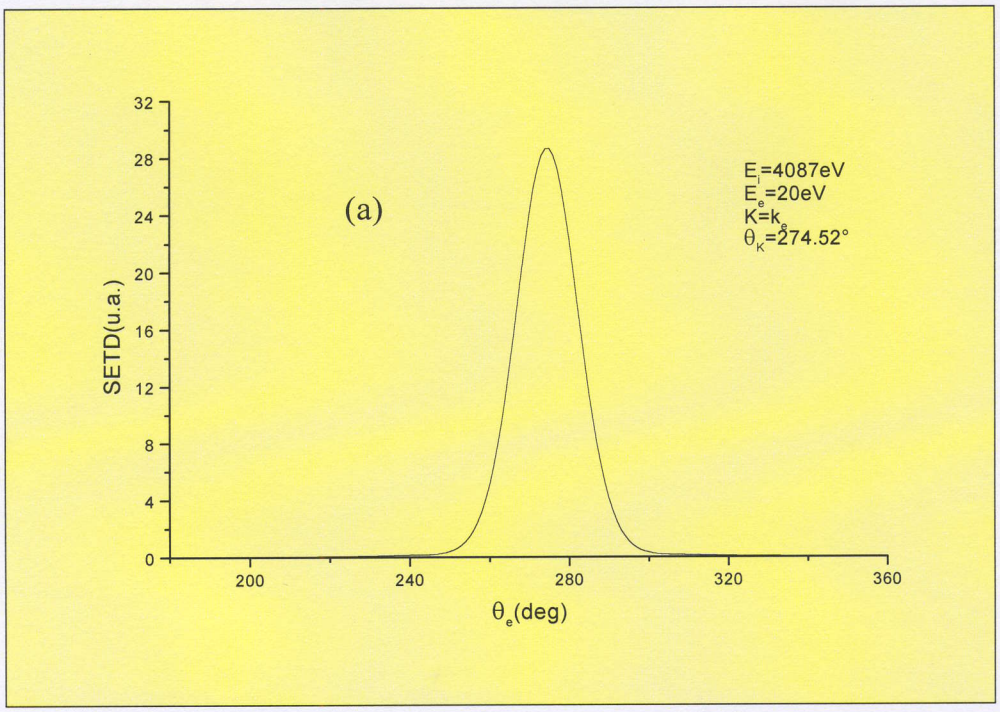


Figure 10: variation de la SETD de l'ionisation de Li_2 en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$ et pour $K = k_e$.

Sur la figure (11) nous représentons la SETD en fonction du module du moment de transfert $\vec{K}$ pour une énergie d'incidence et d'éjection égale à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement. Le maximum est observé comme prévu pour *K=1.21 u.a* qui correspond à $\theta_s = 4.0°$.

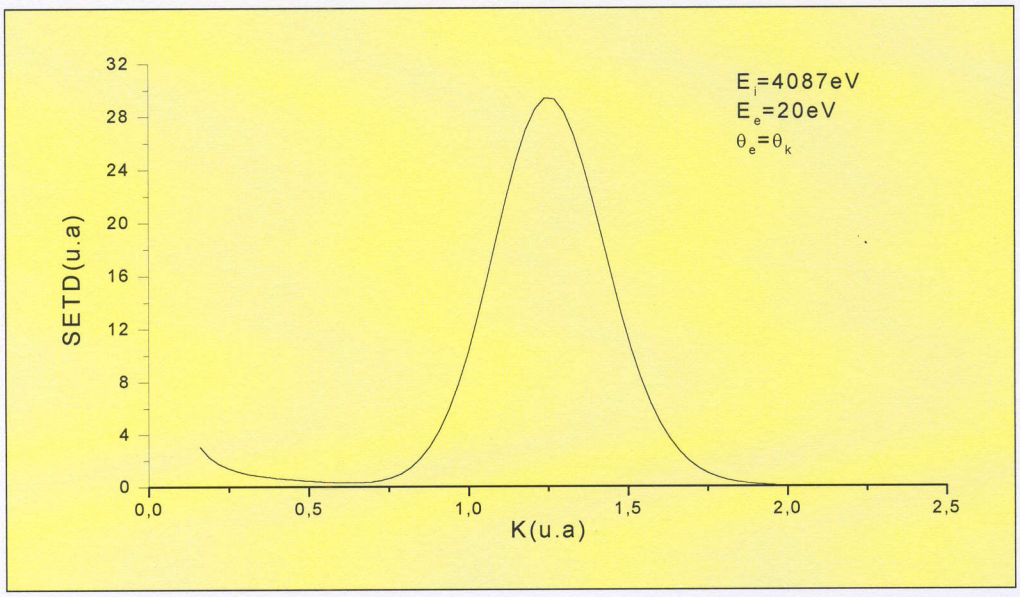


Figure 11: variation de la SETD de l'ionisation de Li_2 en fonction du module du moment de transfert $\vec{K}$ pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, la direction d'éjection est pris parallèle à la direction du moment de transfert.

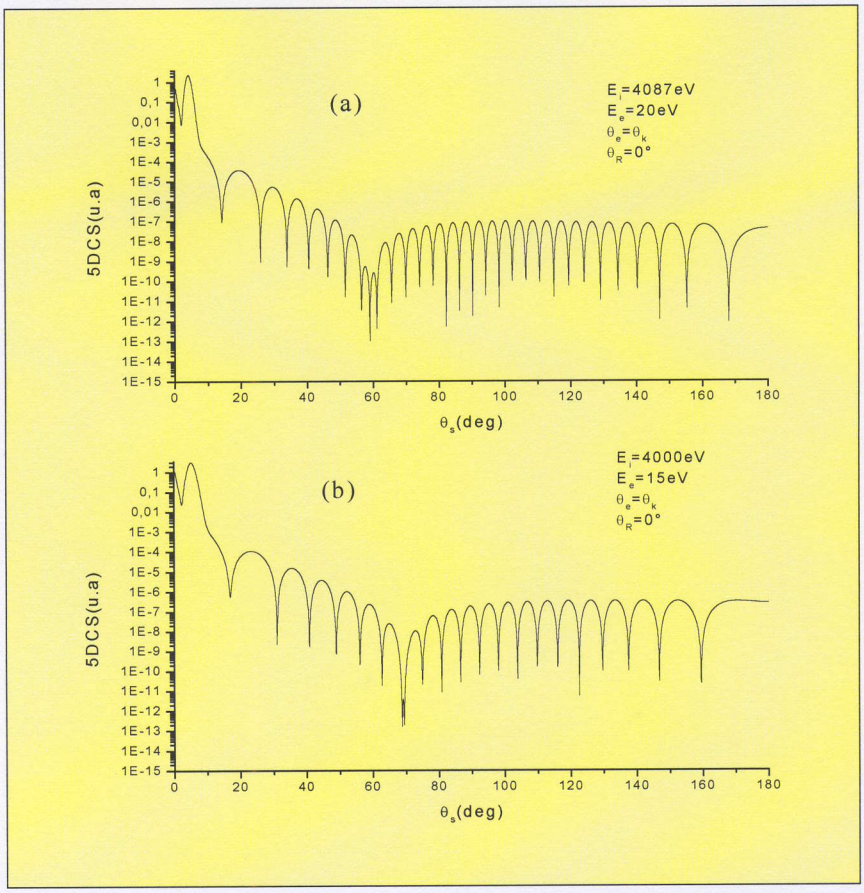


Figure 12 : variation de la section efficace quintiplemenet différentielle (5DCS) de l'ionisation de Li_2 en fonction de l'angle de diffusion θ_s pour l'orientation moléculaire $\theta_R = 0°$. Les énergies des électrons incident et éjecté sont fixées respectivement à 4087eV, 20eV (figure 12.a) et à 4000eV, 15eV (figure 12.b). La direction d'éjection est prise parallèle à celle du moment du transfert.

Pour une orientations moléculaire $\theta_R = 0.0°$, les figures (12.a) et (12.b) représentent la variation de la 5DCS en fonction de l'angle de diffusion θ_s. Nous pouvons distinguer comme pour le cas de la molécule H_2 deux régions, selon que les valeurs de l'angle de diffusion soient faibles ou élevés ; pour $0° \leq \theta_s \leq 20°$ et $20° \leq \theta_s \leq 180°$, respectivement. On peut remarquer aussi que dans tous l'intervalle $0° \leq \theta_s \leq 180°$ le nombre d'oscillation est plus grand que celui qu'on avait avec la cible H_2, il passe de 8 (figure 4.a) à 30 ici ce qui fait un facteur de 3.7 qui correspond exactement au rapport des distances internucléaires d'équilibre des deux molécules; R=1.4(u.a) pour H_2 et R=5.23(u.a) pour Li_2.

IV- Conclusion :

Après avoir présenté les fonctions d'onde décrivant les états finaux et initiaux nous avons présenté l'approche que nous avons utilisé pour la détermination de la section efficace quintuplement différentielle dans le cadre de la première approximation de Born.

En l'absence des résultats expérimentaux sur Li_2, nous avons vérifié notre procédure en reproduisant des résultats de la section efficace de l'ionisation (e,2e) effectuée sur la molécule H_2 et pour lesquels l'expérience existe [Chérid et al(1989)]. Ensuite, nous avons présenté quelques résultats théoriques de la section efficace concernant des situations intéressantes de l'ionisation (e,2e) de Li_2 et nous avons constaté un comportement similaire a celui de H_2 .

L'interprétation de nos résultats nous permet de dire que nos modèles théoriques sont valables et surtout l'appropriation du modèle de l'onde à deux centres coulombiens pour décrire l'électron éjecté pour la réaction de l'ionisation simple avec des cibles diatomiques biélectroniques.

Comme résultats importants, nous avons remarqué que les deux centres (deux noyaux) jouent des rôles analogues à deux centres diffuseurs d'Young dans les expériences d'interférence en optique. Nous avons également constaté la contribution de l'orientation de la molécule dans la probabilité de l'ionisation.

CHAPITRE IV

Les effets de corrélation dans les collisions inélastiques entre électron et molécules diatomiques

I- Introduction :

L'étude de la double excitation d'un système atomique ou moléculaire à deux électrons est l'un des problèmes importants de la physique atomique [Tanner et al (2000)]. La compréhension de la corrélation électron-électron au-delà du modèle des particules indépendantes a été le sujet d'un grand nombre de publications.

L'ionisation-excitation et la double ionisation des deux électrons peuvent être considérées comme une double excitation. Dans le cas de l'ionisation-excitation d'un système atomique[Dogan et al (2002)], comme l'hélium, des techniques spectroscopiques et de détection des électrons sont nécessaires pour la mesure des sections efficaces correspondantes, alors que pour l'espèce diatomique dissociative, comme l'hydrogène ou le lithium diatomique, la détection spectroscopique n'est pas nécessaire dans le cas d'une détection en coïncidence de l'électron éjecté et du proton émergeant [Ullrich et al (2003)].

Notre but, ici, est d'étudier théoriquement l'ionisation dissociative de H_2 et de Li_2 dans le cas d'une transition verticale et de montrer les particularités de ce processus par rapport à l'ionisation simple non dissociative [Weck et al (2000)].

Nous allons montrer dans ce processus d'ionisation excitation que la corrélation gauche-droite joue un rôle crucial dans la détermination des sections efficaces.

II- Concept de corrélation électronique :

La fonction d'onde d'essai de l'état fondamental $^1\Sigma_g$ de la cible diatomique avec deux électrons actifs peut être donnée par des combinaisons de produit comme:

$$\Psi_1^g(1,2) = \psi_g(\vec{r}_1)\psi_g(\vec{r}_2) \qquad \text{(IV-1)}$$

et :

$$\Psi_2^g(1,2) = \psi_u(\vec{r}_1)\psi_u(\vec{r}_2) \qquad \text{(IV-2)}$$

un bon compromis entre l'efficacité et la simplicité relative des calculs peut être trouvé par :

$$\Psi_{cible}(1,2) = C_1\Psi_1^g(1,2) + C_2\Psi_2^g(1,2) \qquad \text{(IV-3)}$$

Calculons la probabilité pour trouver un électron seul dans une région de l'espace;
Nous allons choisir:

$$\Psi_1^g(1,2) = \frac{1}{2}\left[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\right] \qquad \text{(IV-4)}$$

$$\Psi_2^g(1,2) = \frac{1}{2}\left[-1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\right] \qquad \text{(IV-5)}$$

On divise l'espace en deux régions, gauche et droite. La probabilité de trouver un seul électron à gauche (et un seul à droite) est donnée par:

$$\int_{V_A} d\vec{r}_1 \int_{V_B} d\vec{r}_2 \left|\Psi_{cible}(1,2)\right|^2 + \int_{V_B} d\vec{r}_1 \int_{V_A} d\vec{r}_2 \left|\Psi_{cible}(1,2)\right|^2 = 2\int_{V_A} d\vec{r}_1 \int_{V_B} d\vec{r}_2 \left|\Psi_{cible}(1,2)\right|^2 \qquad \text{(IV-6)}$$

(V_A est la région gauche, V_B est la région droite).
En tenant compte de:
$1s_a \approx 0$ dans la région B et $1s_b \approx 0$ dans la région A,
on obtient pour la probabilité de trouver un électron dans la région de gauche, et un autre dans celle de droite :

$$2\int_{V_A} d\vec{r}_1 \int_{V_B} d\vec{r}_2 \left|\Psi_{cible}(1,2)\right|^2 = 2\frac{1}{2}\int_{V_A} d\vec{r}_1 \left|1s_a(1)\right|^2 \int_{V_B} d\vec{r}_2 \left|1s_b(2)\right|^2 = 1 \qquad \text{(IV-7)}$$

par contre:

$$2\int_{V_A} d\vec{r}_1 \int_{V_B} d\vec{r}_2 \left|\Psi_1^g(1,2)\right|^2 = 2\int_{V_A} d\vec{r}_1 \int_{V_B} d\vec{r}_2 \left|\Psi_2^g(1,2)\right|^2 = \frac{1}{2} \qquad \text{(IV-8)}$$

La fonction d'onde (IV-1) à un caractère liant, après l'ajout de la fonction (IV-2) qui a un caractère anti-liant on obtient la fonction (IV-3). On dit qu'on a (mieux) tenu compte de la corrélation gauche-droite en rajoutant la deuxième configuration, ce qui réduit la probabilité de trouver les électrons ensemble (les électrons s'évitent).

III- Etude de l'influence de la corrélation gauche-droite dans l'ionisation-excitation:

Dans le chapitre précédent nous avons étudié l'ionisation simple non-dissociative de H_2 et de Li_2 et nous avons validé nos modèles de fonctions propres des états initial et final en comparant nos résultats théoriques aux résultats expérimentaux. Pour la description de l'état fondamental de la cible nous avons utilisé l'équation (II-34) qui ne contient pas la corrélation gauche-droite.

L'accord que nous observons nous permet de dire que la corrélation gauche-droite a une influence faible sur l'ionisation simple non-dissociative, puisqu'elle est produite par l'interaction directe de l'électron incident avec l'électron qui sera ionisé.

Dans ce qui suit nous allons étendre notre étude à l'ionisation dissociative. Dans ce cas le deuxième électron de l'ion résiduel est excité vers un état électronique d'énergie plus élevée, cette excitation est due à l'éjection du premier électron et à la production soudaine d'un trou. Si nous admettons que les deux électrons actifs sont complètement indépendants, alors il ne pourrait y avoir aucune raison pour que l'ion résiduel subisse une quelconque excitation après l'éjection de l'un d'entre eux. Nous utilisons donc la méthode de calcul que nous avons développés pour l'ionisation simple mais en utilisant des fonctions d'onde de cible contenant la corrélation.

Nous présentons, dans ce paragraphe, les résultats sous forme de comparaison entre les sections efficaces obtenues avec la fonction de la cible ne contenant pas la corrélation (II-34) d'une part et avec une fonction de la cible contenant la corrélation de type (IV-3) d'autre part.

III-1 Calcul de l'élément de matrice de transition d'une ionisation-excitation:

L'élément de matrice de transition sera calculé de la même manière que dans la cas non-dissociatif qui est donné par l'équation (III-20):

$$\left|T_{fi}^{e}(\theta_R,\varphi_R)\right|^2 = 2\left|f\right|^2 \qquad \text{(IV-9)}$$

le terme direct f est donné après calcul approprié par l'équation (III-26):

$$f = \frac{1}{2\pi^2}\left\langle \Psi_{ion}^{u}(\vec{r}_2)\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1)\right|\frac{(e^{i\vec{k}\vec{r}_1}+e^{i\vec{k}\vec{r}_2})}{K^2}$$
$$-(e^{i\vec{k}\vec{R}/2}+e^{-i\vec{k}\vec{R}/2})\left[\frac{1}{K^2}+\frac{(Z_N-1)}{(K^2+\alpha^2)}+\frac{2\beta\gamma}{(K^2+\gamma^2)^2}\right]\left|\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right\rangle \qquad \text{(IV-10)}$$

Comme dans le cas non-dissociatif les électrons incident et diffusé sont décrits par des ondes plane, et l'électron éjecté par une onde à deux centres coulombiens (voir chapitre précédent).

III-1-1 Fonction d'onde de l'ion résiduel à l'état excité $^2\Sigma_u$:

L'ion résiduel à l'issue de la réaction de la simple ionisation peut se trouver dans son premier état excité $^2\Sigma_u$. En procédant de la même manière que celle utilisée pour calculer la fonction d'onde décrivant l'ion à l'état fondamental (voir chapitre précédent), la fonction d'onde décrivant H_2^+ ou Li_2^+ à l'état excité s'écrit, voir équation (II-26) :

$$\Psi_{ion}^{u} = \sum_{i=1}^{3} c_i\varphi_i^{+} = c_1(e^{-\alpha_1 r_a}-e^{-\alpha_1 r_b})+c_2(e^{-\alpha_2 r_a}-e^{-\alpha_2 r_b})+c_3(r_a e^{-\alpha_2 r_a}-r_b e^{-\alpha_2 r_b}) \qquad \text{(IV-11)}$$

avec la méthode de calcul détaillée dans le chapitre II on a : (en unité atomique)

Molécule	*R*	*État*	E_T	α_1	α_2	c_1	c_2	c_3
H_2^+	1,4	u	0,1026	1,14	1,12	-16,8808	17,4938	-0,8968E-06
Li_2^+	5,23	u	-0,1121	1,55	0,47	-0,515848	0,232425	-0,59391E-04

III-1-2 Fonction d'onde de la cible:

Nous considérons pour H_2 deux types de fonctions empruntées à la littérature et pour Li_2 la fonction d'onde de type (II-34), donc nous avons deux cas à étudier :

Cas1 :

- La cible est décrite par la fonction (II-34) de même type que (IV-1) (ionisation excitation de H_2 et de Li_2) .

Cas 2 :

- La cible est décrite par une fonction du type (IV-3) (ionisation excitation de H_2).

En faisant référence à [McLean et al (1960)] la molécule d'hydrogène à l'état fondamental peut être décrite par les fonctions suivantes:

- Coulson :

$$\Psi(R,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = N(R)[1s\sigma_g(1)1s\sigma_g(2)] \qquad \text{(IV-12)}$$

- Nordsieck :

$$\Psi(R,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = N(R)[1s\sigma_g(1)1s\sigma_g(2) - 2p\sigma_u(1)2p\sigma_u(2)] \qquad \text{(IV-13)}$$

- Weinbaum :

$$\Psi(R,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = N_1(R)[1s\sigma_g(1)1s\sigma_g(2)] + N_2(R)[2p\sigma_u(1)2p\sigma_u(2)] \qquad \text{(IV-14)}$$

avec : $\chi\sigma_g, \chi\sigma_u = 2^{-\frac{1}{2}}(\chi(1) \pm \chi(2))$ si $\chi = 1s$ ou $2p$.

La première fonction (IV-12) est du même type que la fonction (IV-1), les deux autres sont du type (IV-3) donc on peut utiliser l'une de ces deux dernières pour le deuxième cas.

III-2 Résultats et discussions :

III-2-1 Ionisation-excitaion de H_2 et Li_2 (absence de corrélation):

Dans cette partie nous allons présenter nos résultats de section efficace obtenus pour les molécules de H_2 et de Li_2 dans les cas de l'ionisation dissociative (1er cas), pour donner une idée de l'allure et du comportement de la section efficace en l'absence de la corrélation gauche-droite.

Sur les figures (1) et (2) nous avons présenté la variation de la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection θ_e et ce pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour les angles d'éjection $\theta_s = 1.0°$ et $\theta_s = 4.0°$. Les figures (1.a) et (2.a) présentent la SETD pour la molécule H_2 et (1.b) et (2.b) présentent la SEDT pour la molécule Li_2.

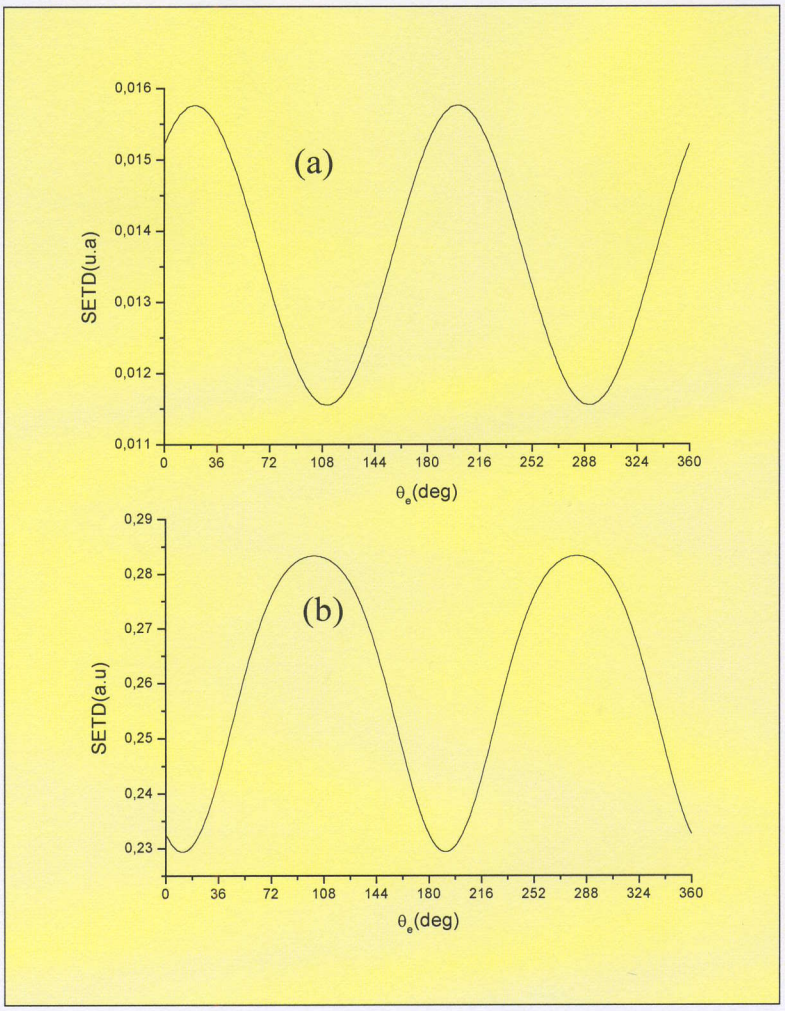


Figure 1: variation de la SETD de l'ionisation dissociatif de H_2 (a) et de Li_2 (b) en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 1.0°$.

Sur ces figures, nous observons que la SETD a un comportement sinusoïdal, différent de celui du cas non-dissociatif(figure (1) du chapitre précedent) où on avait le cas favorable dans la région de Bethe correspondant a $\vec{q} = \vec{0}$. Ce comportement peut être expliqué par le fait que dans le cas non-dissociatif l'énergie était absorbée principalement par l'électron éjecté tandis qu'elle est partagée par les deux électrons de la cible; celui éjecté et celui restant sur l'ion résiduel dans la cas dissociatif.

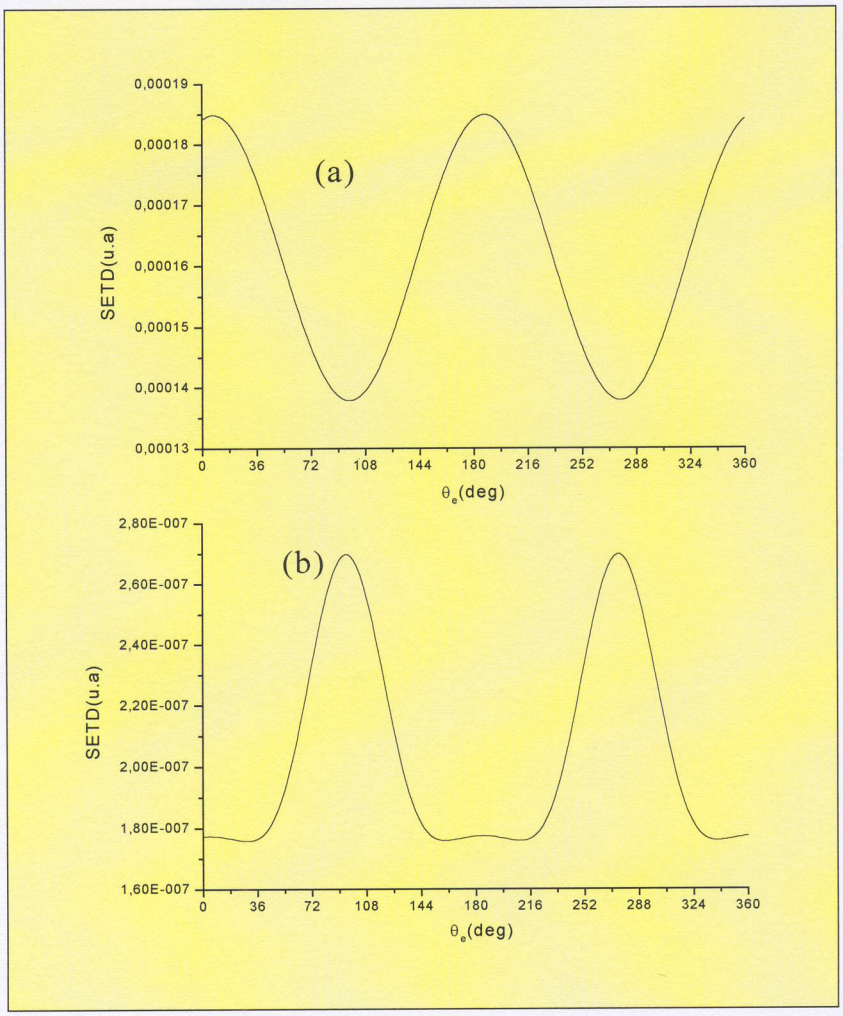


Figure 2: variation de la SETD de l'ionisation dissociatif de H_2 (a) et de Li_2 (b) en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 4.0°$.

Une vue globale du comportement sinusoïdal de la SETD est observée sur la figure 3 où nous avons présenté la variation de la SETD en fonction de l'angle d'éjection θ_e et de l'angle de diffusion θ_s pour les mêmes énergies d'incidence et d'éjection que les figures (1) et (2). La section efficace décroît très rapidement avec l'angle de diffusion.

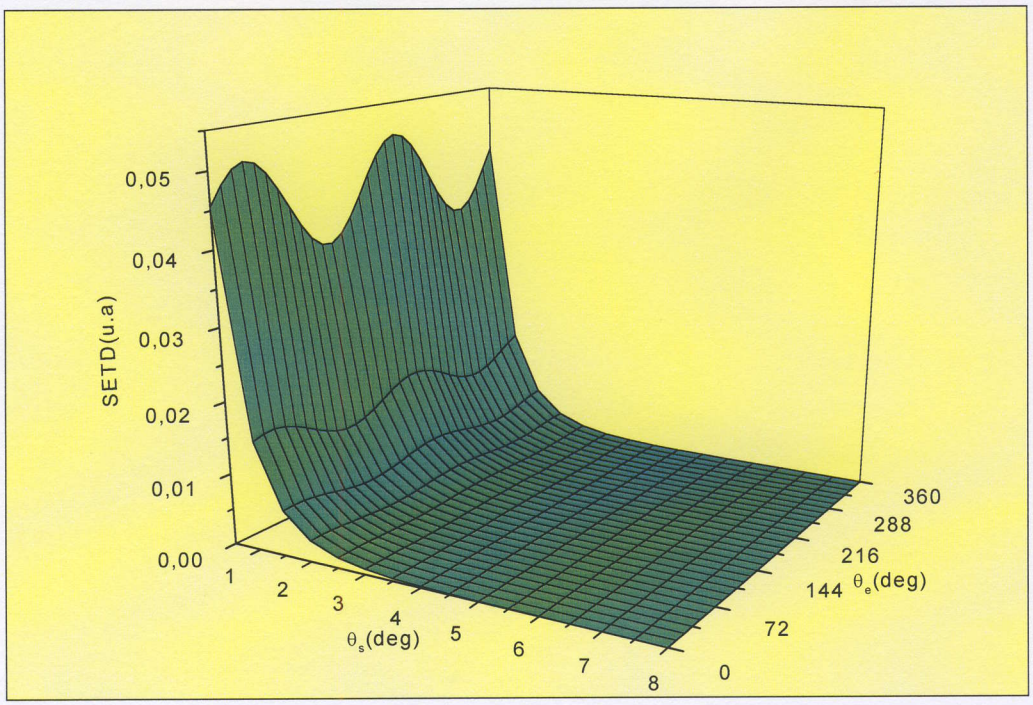


Figure 3: variation de la SETD de l'ionisation dissociative de la molécule H_2 en fonction de l'angle d'éjection θ_e et de l'angle de diffusion θ_s pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement.

Sur la figure (4) et pour les mêmes données cinématiques que les figures précédentes nous avons tracé la variation de la SETD en fonction du moment du transfert $\vec{K}$, nous observons que la section efficace varie d'une façon analogue à celle du cas non-dissociatif (figure (3.b) chapitre précédent)

Sur la figure (5) nous avons présenté la variation de la SETD en fonction de l'énergie d'incidence et de l'éjection pour un angle de diffusion $\theta_s = 1.0°$ et pour une direction d'éjection $\vec{k}_e$ perpendiculaire au moment de transfert $\vec{K}$, qui semble être une direction favorable pour le processus dissociatif. Il est évident sur cette figure que le processus d'ionisation dissociatif est optimal quand la valeur de l'énergie incidente est autour de 1.5keV et la valeur de l'énergie d'éjection est inférieure à 20eV.

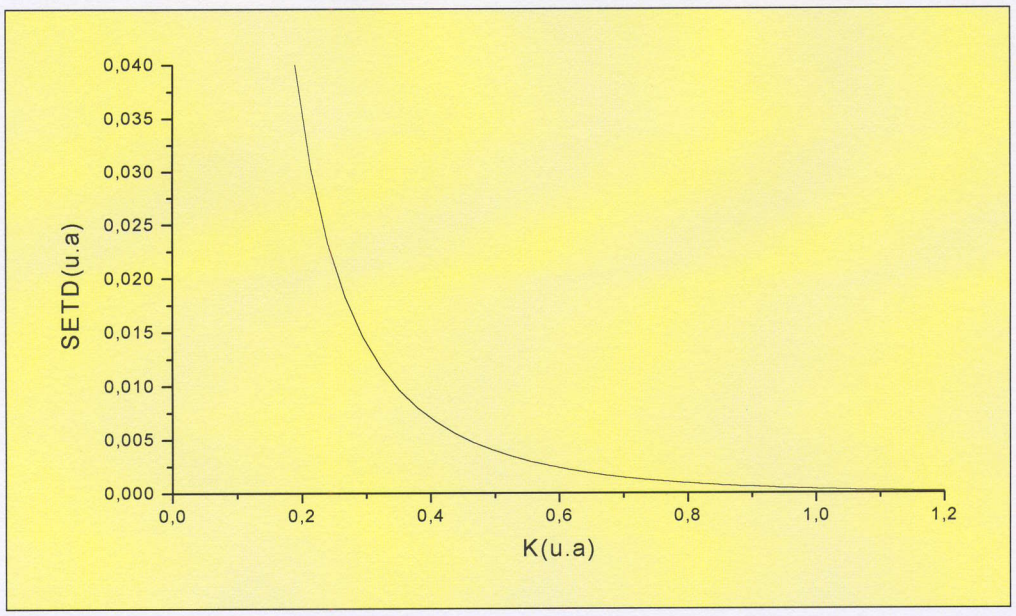


Figure 4: variation de la SETD de l'ionisation dissociative de la molécule H_2 en fonction du module du moment de transfert $\vec{K}$ pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de d'éjection $\theta_e = \theta_K = 277.4°$.

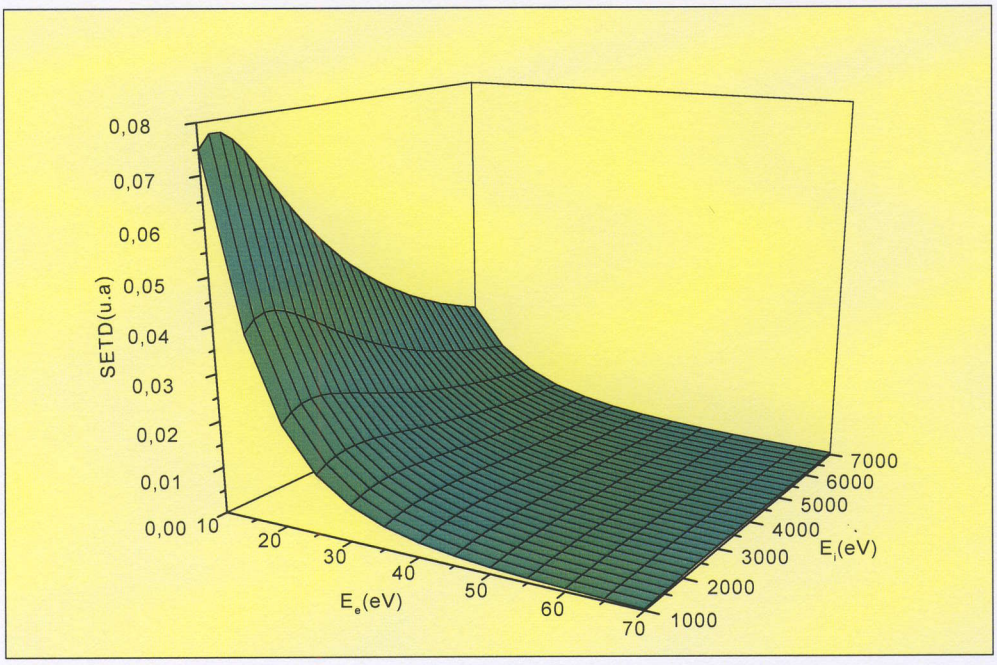


Figure 5: variation de la SETD de l'ionisation dissociative de la molécule H_2 en fonction de l'énergie d'incidence E_i et l'énergie d'éjection E_e dans le cas où $\vec{K}$ est perpendiculaire à $\vec{k}_e$, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 1.0°$.

Pour observer l'effet de l'alignement de la molécule diatomique, nous étudierons sur la figure (6) la variation de la section efficace quintuplement différentielle pour un petit angle de diffusion $\theta_s = 1.0°$ en fonction de l'angle d'éjection θ_e et de l'angle polaire θ_R, pour des

énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement. Nous observons que pour une orientation donnée de l'axe internucléaire la variation de la section efficace quintuplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection présente une structure sinusoïdale semblable à la variation de la SETD. La variation par rapport à l'orientation θ_R prouve que le processus peut avoir lieu préférentiellement quand la molécule est orientée dans la direction $\theta_R \approx 110°$ donc dans le cas où les directions suivant θ_R et θ_K sont parallèles ($\theta_K = 291.24°$), où l'électron sortant est éjecté perpendiculairement au moment de transfert $\vec{K}$, $\theta_e \approx 20°$ ou $\theta_e \approx 200°$. Il est a noter que le pic de l'éjection se déplace vers la gauche donc vers les petits angles θ_e avec l'angle θ_R.

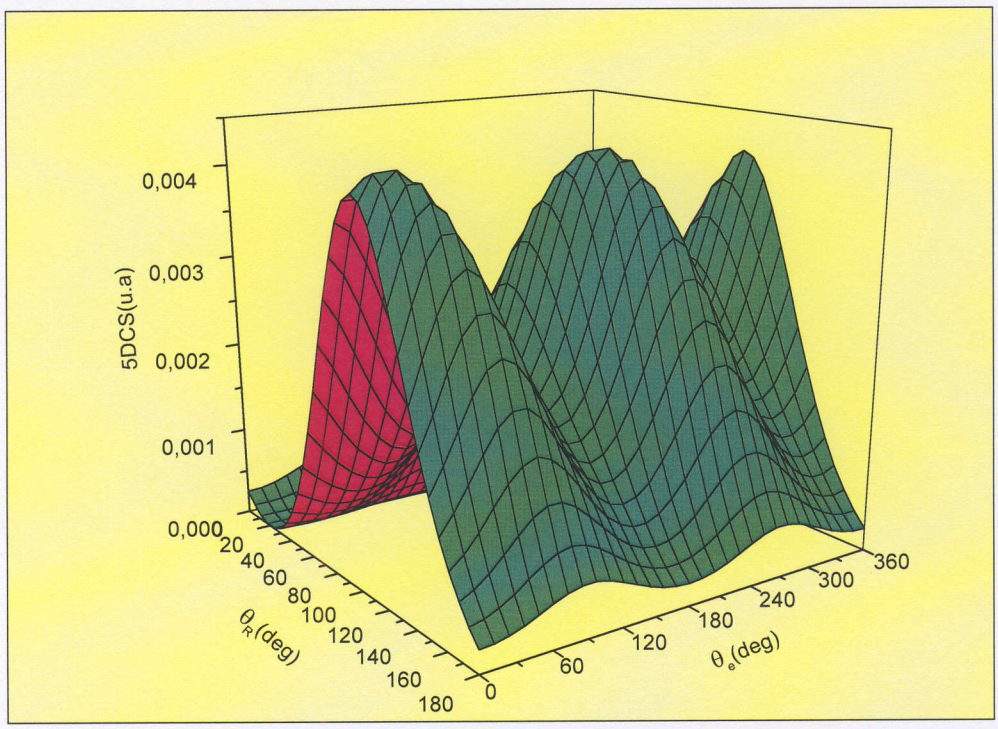


Figure 6: variation de la section efficace quintuplement différentielle de l'ionisation dissociative de la molécule H_2 en fonction de l'angle d'éjection θ_e et de l'angle polaire θ_R pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 1.0°$.

En conclusion, nous avons exposé les résultats sur de l'ionisation dissociative des molécules H_2 et Li_2 obtenus avec la même procédure de calcul que pour l'ionisation non-dissociative.

La variation de la section efficace en fonction de θ_e qui présente dans le cas de l'ionisation simple non-dissociative deux pics significatifs, le pic de recul et le pic de Bethe, présente également deux pics mais d'égal amplitude s'apparentant à un comportement sinusoïdal.

III-2-2 L'effet de la corrélation gauche-droite dans l'ionisation excitation de H_2 :

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus en utilisant la fonction d'onde définie par Weinbaum (McLean et al (1960)) pour décrire la cible d'hydrogène au lieu de la fonction décrite par l'équation (II-34).

On a alors :

$$\Psi^{e}_{cible} = c[1s_a(1)1s_b(2)+1s_b(1)1s_a(2)]+[1s_a(1)1s_a(2)+1s_b(1)1s_b(2)] \qquad \text{(IV-15)}$$

avec : $1s=(\alpha^3/\pi)^{1/2}e^{-\alpha r}$ $(\alpha=1.193)$ et c=3.9.

III-2-2-1 La zone interdite de la section efficace non dissociative :

Sur la figure (7) nous avons présenté la variation de la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection θ_e, et ce pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s = 1°(a)$, $1.5°(b)$ et $3°(c)$. Pour $\theta_s = 1°(a)$ et $1.5°(b)$ le comportement de la SETD est semblable à celui de l'ionisation simple non-dissociative. Les situations les plus probables sont encore pour $\vec{k}_e$ parallèle ou anti-parallèle à $\vec{K}$. A partir de $\theta_s = 3.0°$ on voit apparaître un creux dans le pic de Bethe pour spécifier le processus d'ionisation-excitation, il est dû à la compétition entre l'ionisation et l'excitation.

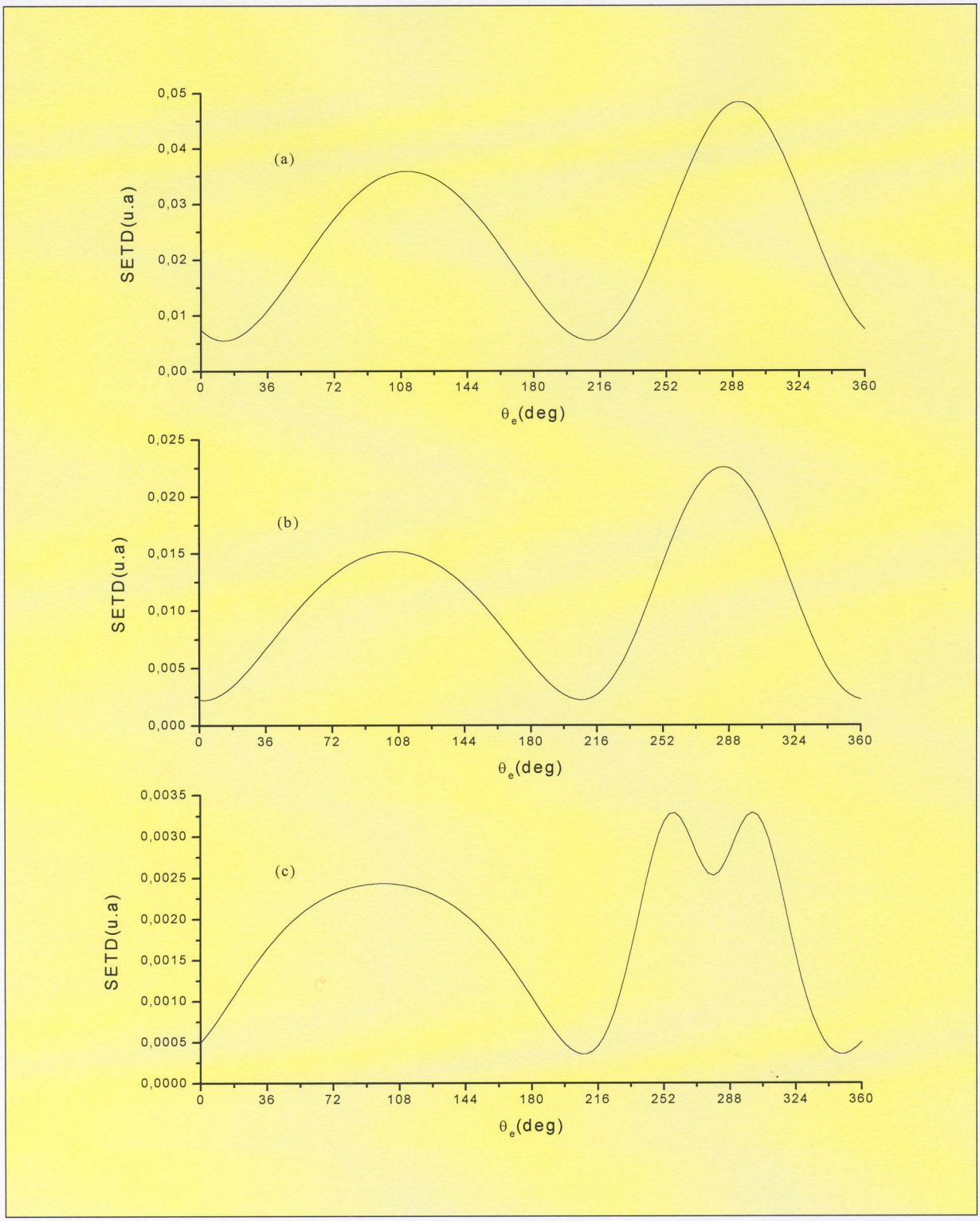


Figure 7: variation de la SETD de l'ionisation dissociative pour la molécule de H_2 en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour les angles de diffusion $\theta_s = 1°(a),\ 1.5°(b)$ et $3°(c)$.

Sur les figures (8.a) et (8.b) la SETD est représentée en fonction de l'angle d'éjection θ_e et pour les énergies d'incidence et d'éjection égales à $E_i = 4168\text{eV}, E_e = 100\text{eV}$ $(\theta_s = 8.9°)$ (figure (8.a)) et $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$ $(\theta_s = 4.0°)$ (figure (8.b)), respectivement, on peut remarquer plus clairement la zone interdite qui apparaît dans la région de Bethe.

.

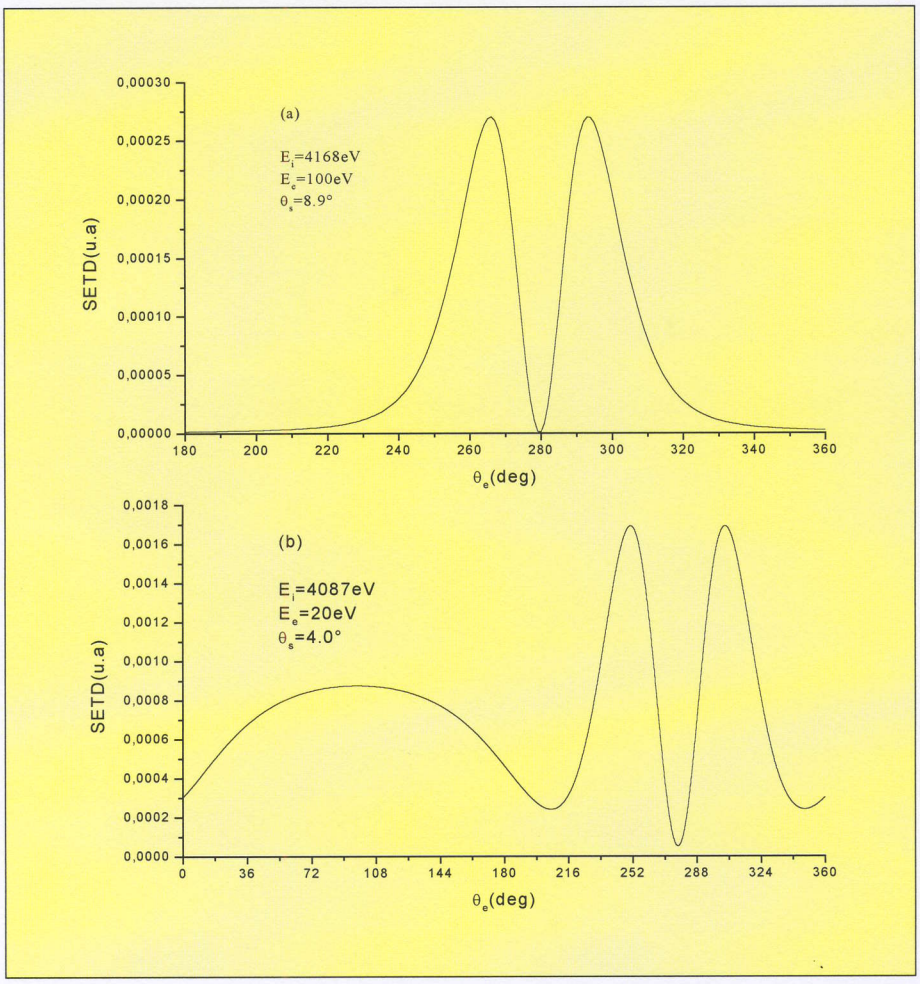


Figure 8 : variation de la SETD de l'ionisation dissociative pour la molécule de H_2 en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4168\text{eV}, E_e = 100\text{eV}$ $(\theta_s = 8.9°)$ figure (8.a) et $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$ $(\theta_s = 4.0°)$ figure (8.b).

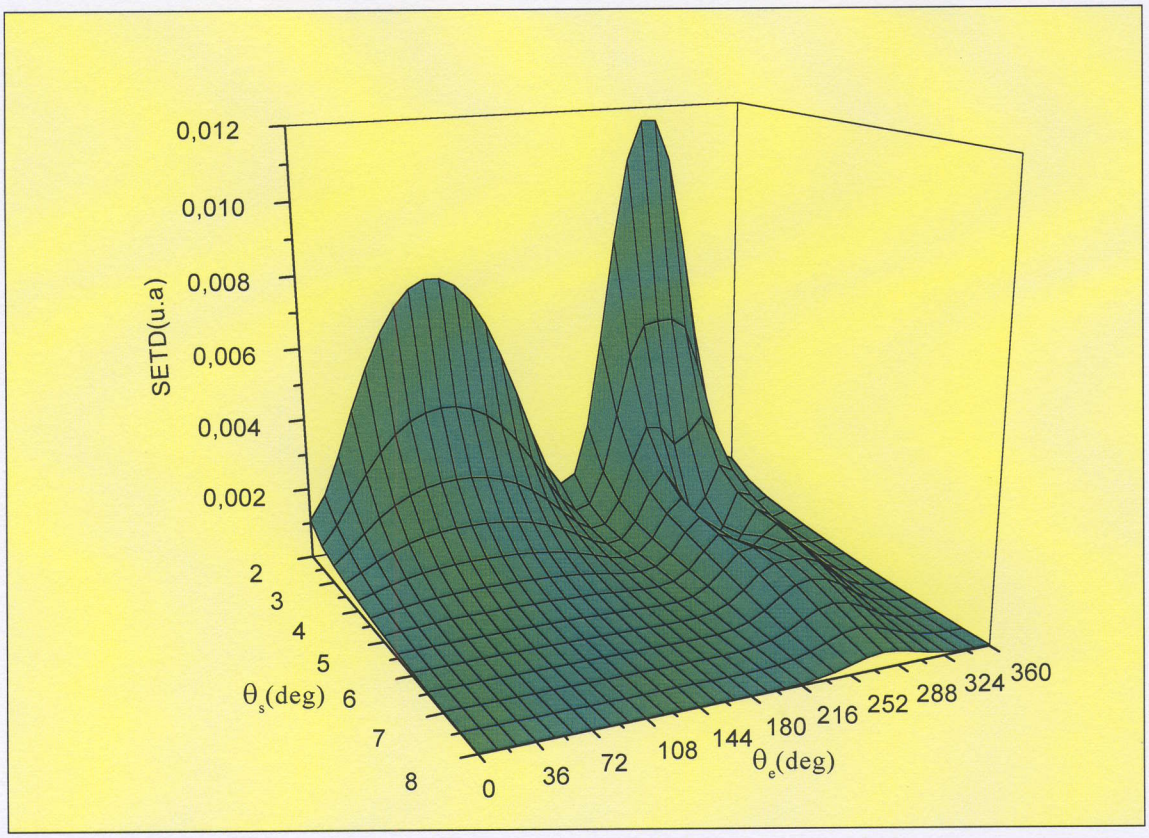


Figure 9 : variation de la SETD de l'ionisation dissociative pour la molécule de H_2 en fonction de l'angle d'éjection θ_e et l'angle de diffusion θ_s pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$.

Une vue globale de la SETD en fonction de l'angle d'éjection θ_e et l'angle de diffusion θ_s est représentée sur la figure (9). Dans la région de petites valeurs de θ_s la cible diatomique se comporte comme une cible atomique, produisant les pics habituels de la section efficace. Ceci est dû au fait que le paramètre d'impact de l'électron incident est très grand et la nature moléculaire de la cible n'est pas très importante. La spécificité du processus d'ionisation-excitation apparaît le plus évidemment dans la zone interdite autour de $\theta_s = 4.0°$ et de $\theta_e = 277.41°$.

III-2-2-2 La détection du proton émergent :

L'évolution des techniques de détection en coïncidence des particules émergeantes dans les collisions ionisantes augmente l'intérêt de l'étude théorique de détection du proton émergent.

La détection d'un des deux protons permet, si l'explosion coulombienne est rapide, de remonter directement à l'orientation qu'avait la cible au moment de la collision, la détection

des électrons en coïncidence avec le proton permet de mesurer les sections efficaces différentielles en fonction de l'orientation de la molécule donc en fonction de θ_R.

Sur la figure (10), nous avons tracé la variation de la section efficace quintuplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour l'angle de diffusion $\theta_s = 4.0°$ et pour deux orientations particulières de l'axe internucléaire, une parallèle figure (10.a) et une perpendiculaire figure (10.b) au vecteur moment de transfert. Les deux courbes montrent une structure d'interférence dû à l'aspect diatomique de la cible dans l'orientation donnée, globalement la section efficace est plus faible dans le cas (a : $\vec{R} // \vec{K}$) que dans le cas (b : $\vec{R} \perp \vec{K}$).

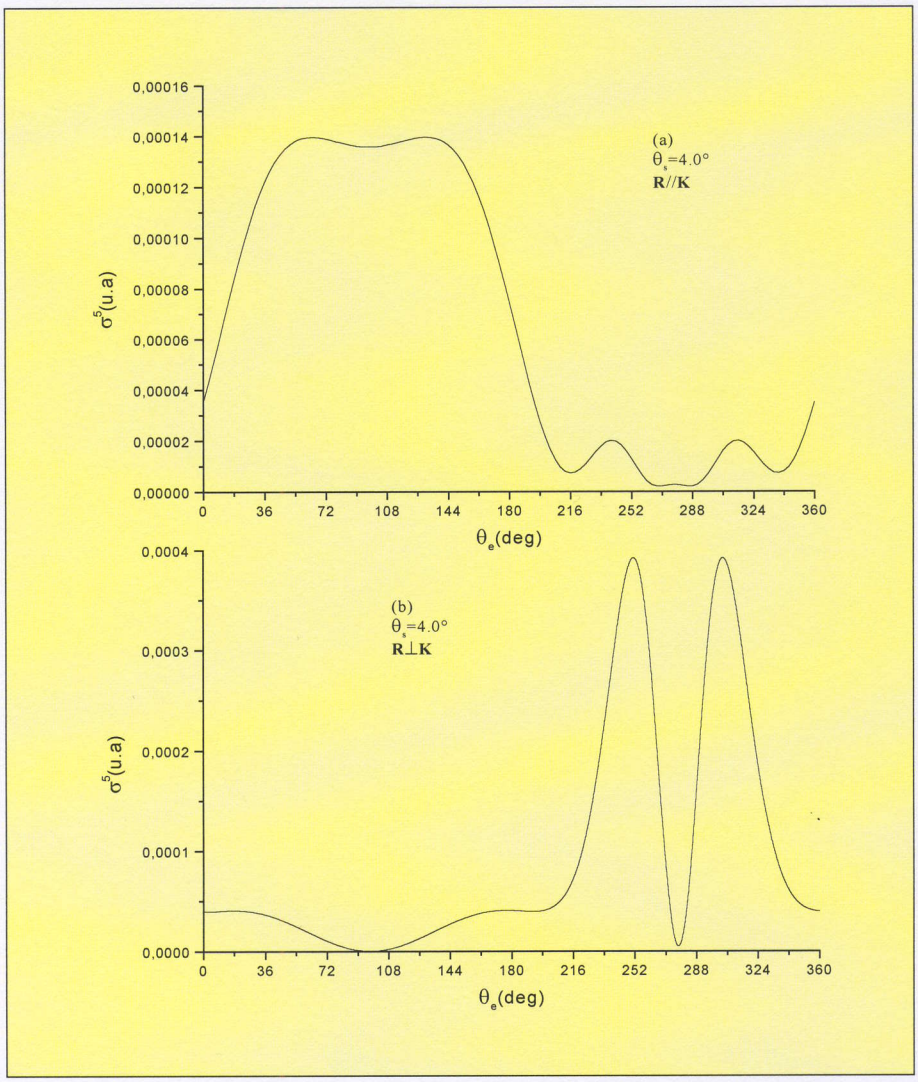


Figure 10: variation de la section efficace quintuplement différentielle de l'ionisation dissociative de la molécule H_2 en fonction de l'angle d'éjection θ_e pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 4.0°$. La molécule est orientée de façon que $\vec{R}$ soit parallèle cas (a) ou perpendiculaire cas (b) à $\vec{K}$.

Sur la figure (11), nous avons présenté la SETD en fonction de l'angle polaire $\theta_R(\varphi_R = 0)$ pour des énergies d'incidence et d'éjection égales à, $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour $\theta_s = 1.0°$ (figue 11.a) , et $\theta_s = 4.0°$ (figue 11.b). Nous avons calculé la section efficace en intégrant sur toutes les directions de $\vec{k}_e$, et comme on peut le constater, l'orientation privilégiée de la molécule est celle parallèle au moment de transfert $\vec{K}$.

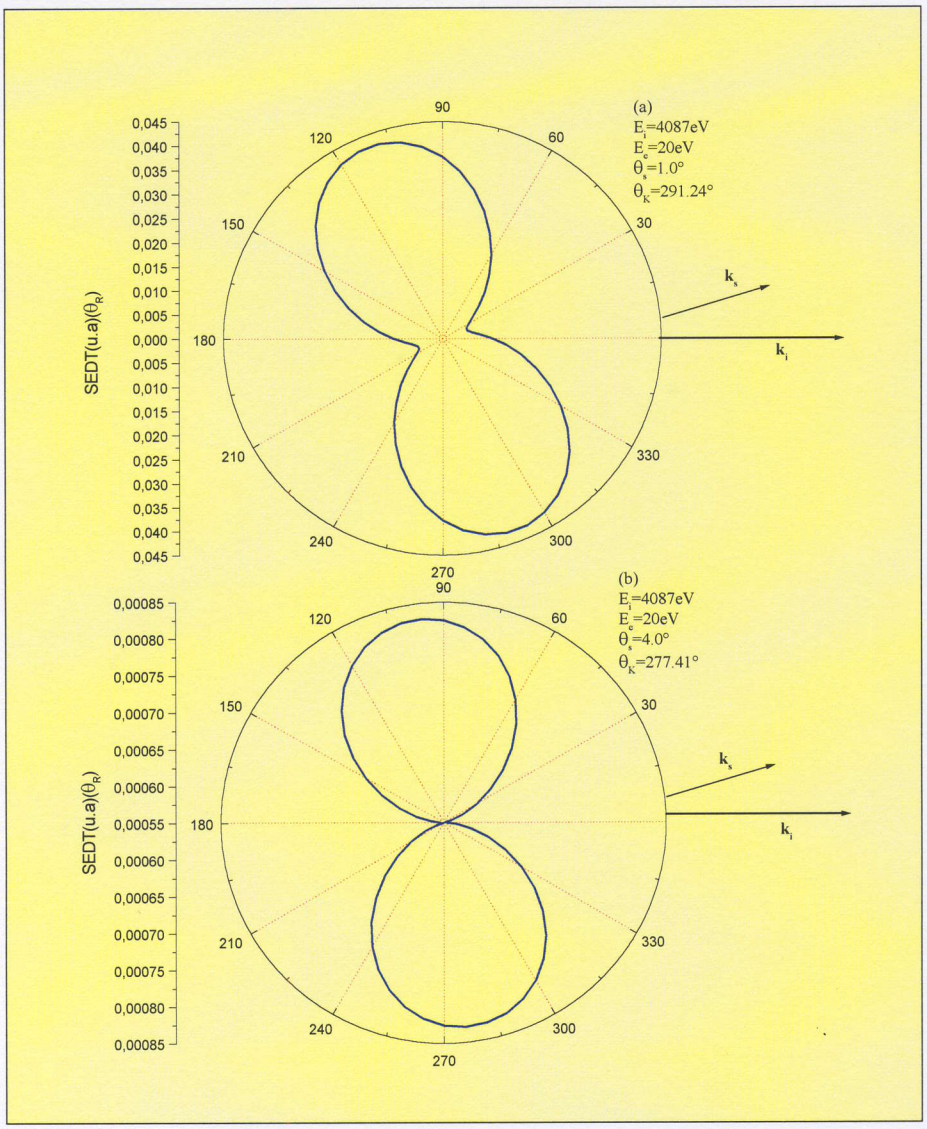


Figure 11 : variation de la SETD de l'ionisation dissociative en fonction de l'angle polaire θ_R (intégration sur toutes les directions de l'électron éjecté) pour $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$ et pour $\theta_s = 1.0°, 4.0°$.

L'orientation de l'axe moléculaire, comme on l'a vu sur les figures (10) et (11), joue un rôle dans la variation de la section efficace. Sur les figures (12.a) (et 12.b) nous présentons la section efficace quintuplement différentielle pour le cas dissociatif et non dissociatif, respectivement, pour les mêmes données cinématiques que les figures (10) et (11).

Sur la figure (12.b) qui représente le cas non-dissociatif, la section efficace ne dépend pas de l'orientation de l'axe internucléaire donc quelle que soit l'orientation de la molécule on a toujours la situation la plus probable dans la direction du moment de transfert, par contre pour le cas dissociatif représenté sur la figure (12.a) on voit que la section est piquée cers 0° et 180°, donc la direction de l'axe internucléaire joue un grand rôle ce qui nous permet de dire que l'axe de la molécule peut être interprétée comme représentant une direction privilégiée pour l'excitation vers les différents états électroniques dissociatifs.

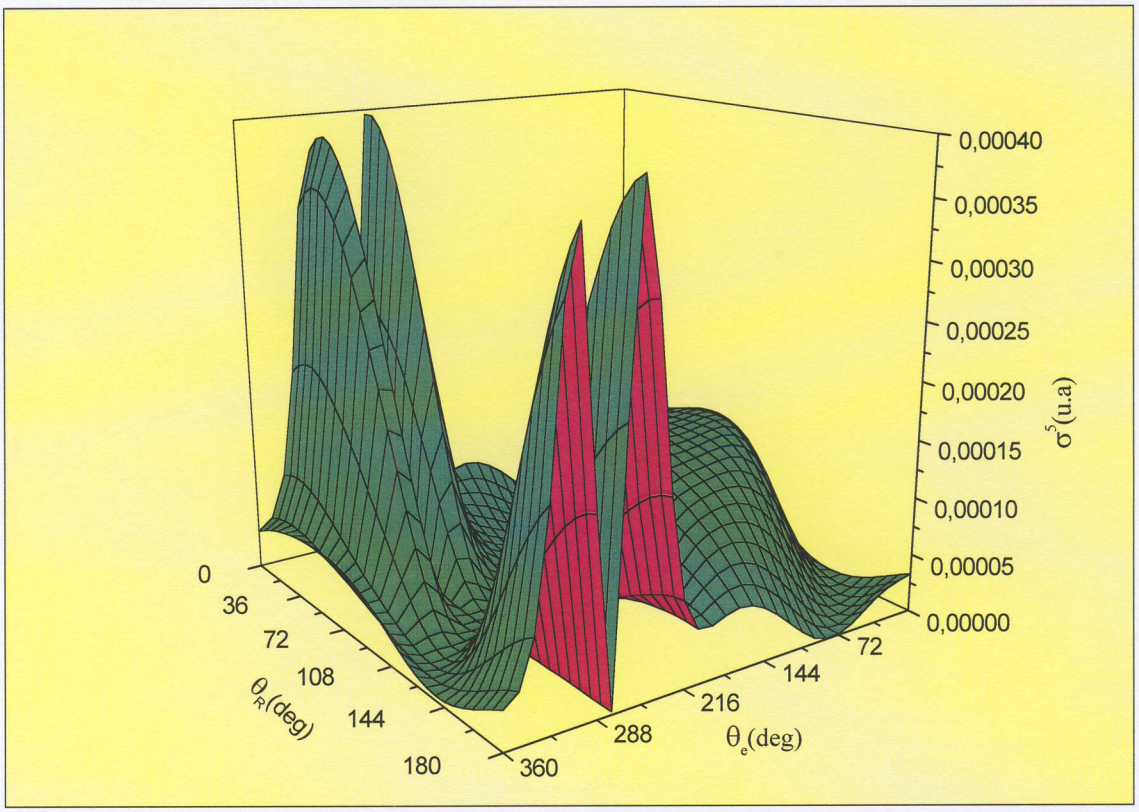


Figure 12.a : variation de la section efficace quintuplement différentielle de l'ionisation dissociative en fonction de l'angle d'éjection θ_e et de l'angle polaire θ_R pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}$ et $E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 4.0°$.

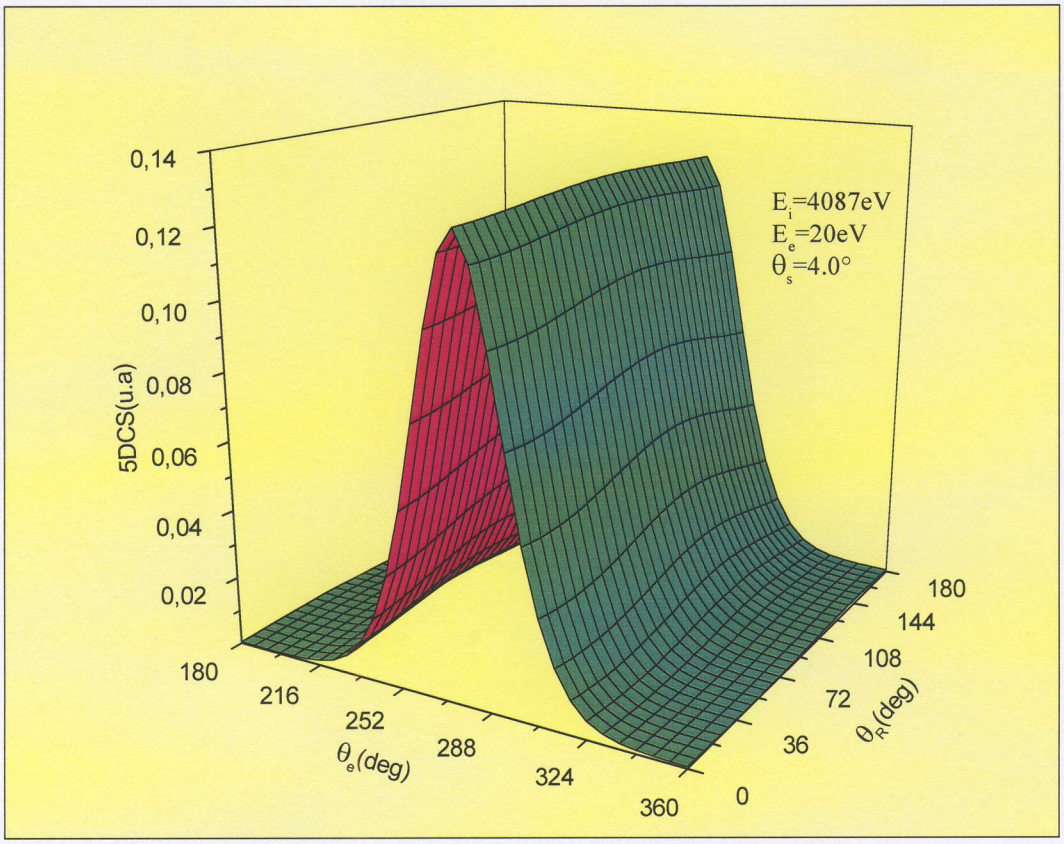


Figure 12.b : identique à la figure (12.a) pour le cas non-dissociatif.

III-3-3 Résultats affirmant l'effet de corrélation:

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons présenter les section efficaces obtenues par Serov et al (2005) pour l'ionisation excitation de la molécule H_2. Dans leur modèle, ils utilisaient des fonctions propres exactes pour la description de l'ion résiduel Ψ_{ion} et pour l'électron éjecté $\chi_e(\vec{k},\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger électronique (II-29) à deux centre intervient directement dans les deux types de situations, à savoir :

- La détermination des niveaux d'énergie des états liés : ce sont les valeurs propres du spectre discret de l'hamiltonien.
- La détermination des sections efficaces de collisions : celles-ci se déduisent de la forme asymptotique des fonctions propres relatives aux états du continuum.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, nous utilisons les coordonnées sphéroïdales(voir chapitre II), ce qui nous permet d'écrire l'équation électronique de H_2^+ de la façon suivante:

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[\left(\lambda^2-1\right)\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda}\right]+\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right]$$
$$+\frac{\lambda^2-\mu^2}{\left(\lambda^2-1\right)\left(1-\mu^2\right)}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}+\left[2R\lambda+\frac{R^2k^2}{4}\left(\lambda^2-\mu^2\right)\right]\Psi=0 \qquad \text{(IV-16)}$$

elle peut être séparée en trois équations ; en écrivant la fonction d'onde d'un état lié sous la forme suivante :

$$\Psi_{ion}(k,\lambda,\mu,\varphi)=\mathrm{X}(k,\lambda)S(k,\mu)\Phi(\varphi) \qquad \text{(IV-17)}$$

on obtient donc :

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-B\Phi \qquad \text{(IV-18)}$$

La fonction angulaire $S_{ml}(k,\mu)$:

$$\frac{d}{d\mu}\left[\left(1-\mu^2\right)\frac{dS}{d\mu}\right]+\left(-\frac{m^2}{\left(1-\mu^2\right)}-\frac{R^2k^2}{4}\mu^2+A\right)S_{ml}=0 \qquad \text{(IV-19)}$$

La fonction radiale $X_{ml}(k,\lambda)$:

$$\frac{d}{d\lambda}\left[\left(\lambda^2-1\right)\frac{dX}{d\lambda}\right]+\left(-\frac{m^2}{\left(\lambda^2-1\right)}+2R\lambda+\frac{R^2k^2}{4}\lambda^2-A\right)X_{ml}=0 \qquad \text{(IV-20)}$$

avec : $\left|X_{ml}(k,1)\right|<\infty \quad 1\le\lambda\le\infty$

$\left|X_{ml}(k,\lambda)_{\lambda\to\infty}\right|\to 0$

$\left|S_{ml}(k,\pm1)\right|<\infty \quad -1\le\mu\le1$

A et B étant des constantes de séparation.

Un grand nombre de travaux traitant ces équations existe parmis lesquels citons : Baber et Hassé (1935), Bates et Al (1953), Hadinger et Al (1996).

Finalement, on obtient la fonction d'onde décrivant l'électron éjecté dans le continuum peut être écrite sous la forme d'un développement en onde partielle :

$$\chi_e(\vec{k},\vec{r})=\frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}i^l e^{-i\Delta_l}X_{ml}(k,\lambda)S^*_{ml}(k,\mu)S_{ml}(k,\cos(\theta_k)) \qquad \text{(IV-21)}$$

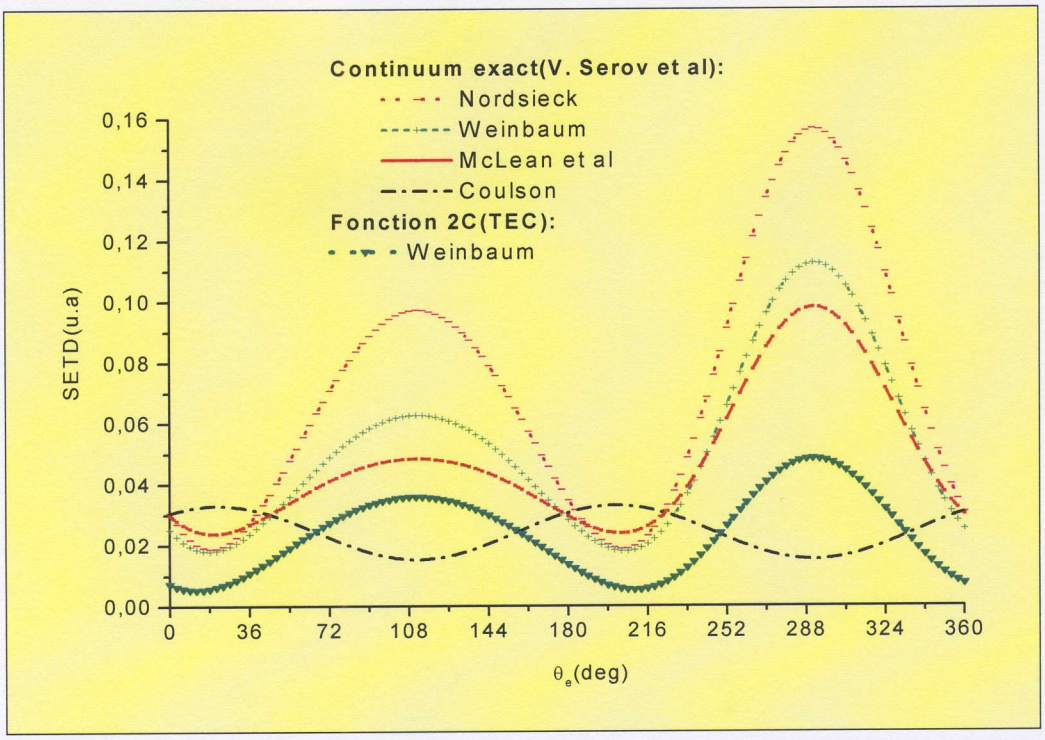


Figure 13.a : variation de la SETD de l'ionisation dissociative pour la molécule H_2 en fonction de l'angle d'éjection pour les énergies d'incidence et d'éjection $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$, respectivement, et pour l'angle de diffusion $\theta_s = 1.0°$.

Comme résultats, sur les figures (13.a) et (13.b) la section efficace triplement différentielle est représentée en fonction de l'angle d'éjection θ_e, pour les énergies d'incidence et d'éjection respectivement égales à $E_i = 4087\text{eV}, E_e = 20\text{eV}$ et en fixant $\theta_s = 1.0°$ (figure (13.a)) et $\theta_s = 4.0°$ (figure (13.b)).

Pour les deux figures les sections efficaces sont calculées en décrivant la cible diatomique à l'état fondamental par trois fonctions contenant la corrélation gauche-droite (Nordsiek, Weinbaum et Mclean et al) et une sans corrélation (Coulson), et pour comparaison nous avons ajouté une courbe représentant notre calcul avec le fonction de Weinbaum comme fonction décrivant la cible et la fonction à deux centres coulombiens pour décrire l'électron éjecté.

Notre conclusion après analyse de ces graphes est que la section efficace de l'ionisation dissociative a le même comportement pour les fonctions qui contiennent la corrélation gauche-droite caractérisée par l'apparition de la zone interdite, et un comportement sinusoïdal différent pour la fonction d'onde de type (IV-1) "Coulson".

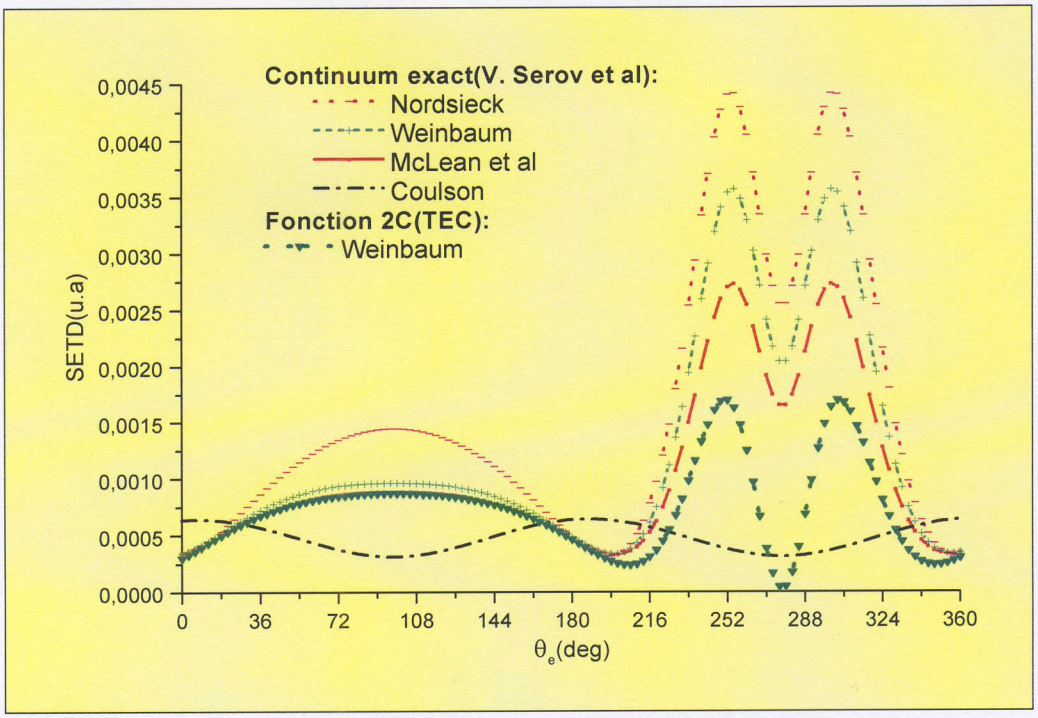


Figure 13.b : identique à la figure (23.a) dans le cas de $\theta_s = 4.0°$

IV- Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié théoriquement l'ionisation dissociative d'un système diatomique comme une transition verticale entre l'état fondamental $^1\Sigma_g$ da la cible et le premier état excité $^2\Sigma_u$. Nous avons mis en évidence la nécessité de l'introduction de la corrélation gauche-droite dans le processus de l'ionisation excitation de la molécule H_2 en utilisant des fonctions d'onde corrélées pour la description de l'état électronique de la cible. Nous avons également mis en évidence les directions favorables de l'émergence des protons, qui nous permettra de mieux comprendre les mécanismes des processus simultanés d'ionisation et de dissociation.

CHAPITRE V

Calcul de la section efficace multiplement différentielle pour la création d'une couche K creuse du lithium atomique par impact d'électron rapide

I- Introduction :

Le processus (e,3e) qui consiste à une détection en coïncidence de trois électrons émergeants dans la cas d'une double ionisation d'une cible atomique ou moléculaire par impact d'électron a été étudié théoriquement d'abord par Byron F. W. et al (1967), Tweed R. J. (1973,1992), Neudatchin V. G. et al (1977), Smirnov Yu F et al (1978) et plus tard par Dal Cappello et Le Rouzo (1991) et Joulakian et al (1992,1993) pour apporter l'appui théorique aux premières expériences réalisées par Lahmam-Bennani A. et al (1989,1992), Ford M. et al (1995).

Ces dernières années, des efforts expérimentaux intenses [Dorn A. et al (2001), Bolognesi P et al (2003), Van Boeyen R W et al (2004) et Takahashi M. et al (2004)] ont été faits pour surmonter les difficultés techniques dans le but d'améliorer la résolution en énergie pour la détermination de la section efficace multiplement différentielle du processus (e,3e). Ces dernières années ont été également propice au développement des approches théoriques de la double ionisation en générale [Jones S. et al (2005), Bouri C. et al (2006), Kheifets A. S. et al (2004) et Fiori M. et al (2006)] et de la double ionisation par impact d'électron en particulier [Chuluunbaatar O. et al (2006), Elazzouzi S. et al (2005), Ritu D et al (2006) et Takahashi et al (2004)].

La double ionisation du lithium atomique par impact d'électron a été très rarement étudiée [Huang M. T. et al (2002), Ghosh D. et al (2003) et Bradley J. et al (2004)]. Ces dernières années, un certain nombre de travaux au sujet de la structure électronique du lithium atomique ont été présentés. Les états creux du lithium ont été le sujet des calculs de base par Conneely M. J. et al (2000), Madsen L. B. (2003) et Roy A. K. (2004). La production de ces états creux par des projectiles chargés rapides a été étudiée par Nagy L. et al (2000) et Tanis J. A. et al (2000). Par application du modèle de demi collision, Pattard T. et al (2001) ont étudié l'éclatement complet du lithium par des photons. Pindzola M. S. et al (2005) ont étudié la double auto-ionisation des états creux du lithium. L'ionisation multiple du lithium a été étudiée par Colgan J. (2005) dans le cadre de l'approximation Eikonal pour une gamme étendue des énergies d'impact.

Dans ce chapitre, nous étudions la double ionisation du lithium dans le cas des collisions rapides pour deux états finaux distincts. Dans le premier cas, les électrons 1s et 2s sont éjectés de l'atome, laissant l'ion résiduel dans l'état $Li^{2+}(1s)$ avec un potentiel d'ionisation de 81.01eV que nous appellerons processus (a). Dans le second, deux électrons 1s sont éjectés, ayant pour résultat un état creux métastable $Li^{2+}(2s)$ avec un potentiel d'ionisation de 172.82eV auquel nous nous référons comme processus (b). La conservation d'énergie nous permet de distinguer ces deux processus, car la différence entre leurs potentiels d'ionisation est beaucoup plus grande que la résolution en énergie des dispositifs expérimentaux, qui peut atteindre 4eV. Notre but est d'observer, par la comparaison des sections efficaces calculées, la corrélation électronique dans la cible qui est la cause principale de la double ionisation dans les collisions rapides.

II- Calcul de la section efficace multiplement différentielle (e,3e) :

II-1 Processus de la double ionisation (e,3e):

Dans le premier chapitre, on a défini la section efficace différentielle d'un processus (e,3e) de double ionisation par impact électronique, caractérisé par la réaction suivante :

$$e_i^-(\vec{k}_i) + A \rightarrow A^{++} + e_s^-(\vec{k}_s) + e_1^-(\vec{k}_1) + e_2^-(\vec{k}_2)$$

où A et A^{++} représentent, respectivement, la cible qui est l'atome du lithium avec trois électrons actifs et l'ion résiduel qui pourra être dans deux états distincts caractérisant les deux processus étudiés (a) ou (b).

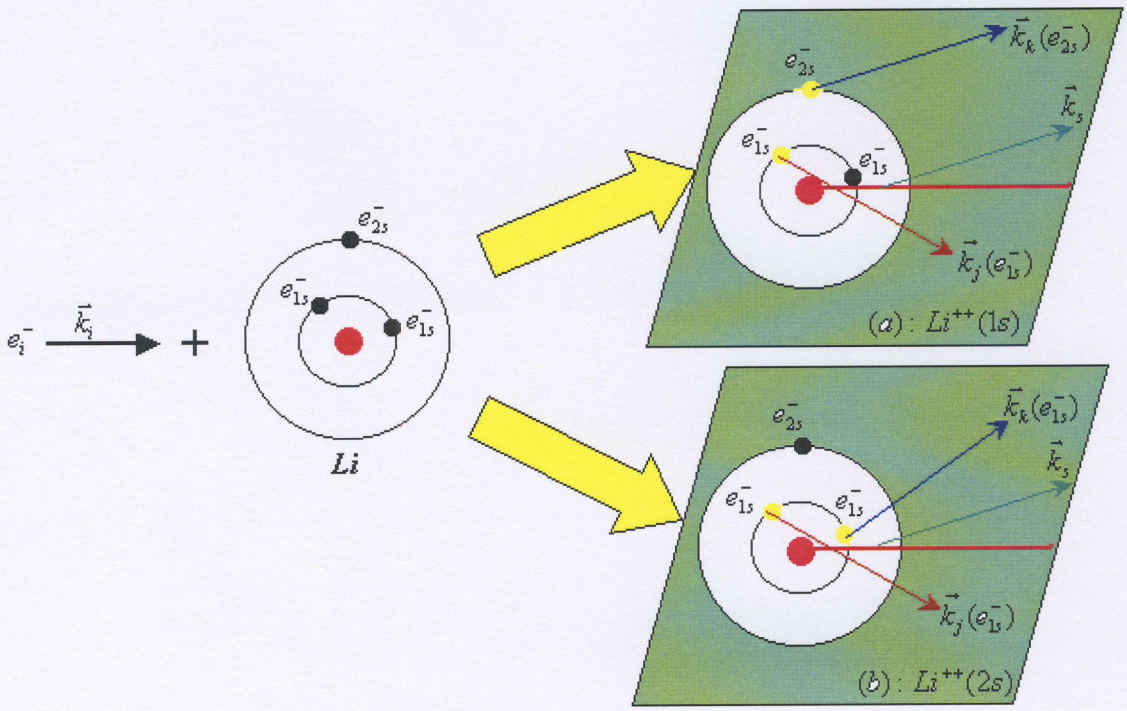


Schéma 1: présentation des processus (a) et (b)

$\vec{k}_i, \vec{k}_s, \vec{k}_j$ et $\vec{k}_k$ représentent, respectivement, les moments des électrons incident, diffusé et les deux éjectés (i, j=1, 2). Dans le cas particulier de la géométrie coplanaire, les électrons sont observés dans le plan de collision défini par les électrons incident et diffusé (géométrie coplanaire).

II-2 Procédure de calcul de la MDCS (e,3e), description des trois électrons actifs du lithium atomique :

La section efficace multiplement différentielle associée a la réaction de la double ionisation s'écrit (voir chapitre I) :

$$\sigma^{(8)} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_1 k_2}{k_i} \left|T_{fi}\right|^2 \qquad \text{(V-1)}$$

L'évaluation de l'élément de matrice T_{fi} a été également abordée dans le premier chapitre. Le calcul repose à la fois sur la description de l'état électronique initial et final du système, c'est-à-dire :

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \qquad \text{(V-2)}$$

La double ionisation par impact d'électron rapide d'un système atomique de trois électrons comme le lithium exige la construction des fonctions d'onde des états initial et final impliquant quatre électrons actifs. Par conséquent, pour la simplicité et afin d'éviter des expressions longues, notre étude sera faite dans le cadre de la première approximation de Born. Ainsi le mouvement des électrons de la cible peut être séparé du mouvement du projectile, une telle approximation est raisonnable dans le cas ou l'énergie de l'électron incident est suffisamment grande devant celle des électrons de la cible.

Nous négligeons tous les effets d'échange et de post-collision entre l'électron incident, diffusé et la cible atomique. Cela nous permettra d'éviter les calculs lourds en considérant la fonction totale du système comme un simple produit de la fonction d'onde de l'électron incident et de la fonction d'onde décrivant l'atome seul à l'état initial et celle de l'électron diffusé et l'ion résiduel à l'état final.

Les états initial et final du système peuvent être donnés par :

$$\Psi_i(\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \chi_i(\vec{k}_i,\vec{r}_0)\Phi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) \qquad \text{(V-3.a)}$$

et:

$$\Psi_f(\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \chi_s(\vec{k}_s,\vec{r}_0)\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) \qquad \text{(V-3.b)}$$

$\chi_i(\vec{k}_i,\vec{r}_0)$ et $\chi_s(\vec{k}_s,\vec{r}_0)$ représentent, respectivement, la fonction d'onde de l'électron incident et diffusé pour le même état de spin individuel. $\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2$ et $\vec{r}_3$ indiquent respectivement les positions de l'électron incident et des trois électrons de la cible supposée au repos durant la collision.

II-2-1 Etat initial $\Phi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$:

La fonction d'onde de l'état initial des électrons du lithium cible pour un état de doublet avec un spin total S=1/2 et les deux composantes $M_s = \pm 1/2$ s'écrit comme un produit "spin-orbitales" d'une fonction d'espace et une de spin :

$$\Phi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{\rho\mu\upsilon} \varphi_i(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)\chi_s^{M_s}(\rho,\mu,\upsilon) \qquad \text{(V-4)}$$

La somme se fait sur toutes les permutations possibles (ρ,μ,υ) des indices (1,2,3) des trois électrons. La fonction d'espace $\varphi_i(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)$ s'écrit sous la forme :

$$\varphi_i(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)=\frac{\kappa}{\sqrt{2}}\left[\psi_i(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)+\psi_i(\vec{r}_\mu,\vec{r}_\rho,\vec{r}_\upsilon)\right] \qquad \text{(V-5)}$$

avec :

$$\kappa=\begin{cases}1 & \neq \\ & \psi_i(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon) \quad \psi_i(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\upsilon,\vec{r}_\mu) \\ 1/\sqrt{2} & =\end{cases}$$

La fonction de spin de l'état initial pour un état doublet est donnée pour les deux cas $M_s=+1/2$ et $M_s=-1/2$ par :

$$\chi_{1/2}^{1/2}(\rho\mu\upsilon)=S_s(\rho,\mu)\alpha(\upsilon)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\rho)\beta(\mu)-\beta(\rho)\alpha(\mu)\right]\alpha(\upsilon) \qquad \text{(V-6)}$$

$$\chi_{1/2}^{-1/2}(\rho\mu\upsilon)=S_s(\rho,\mu)\beta(\upsilon)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(\rho)\beta(\mu)-\beta(\rho)\alpha(\mu)\right]\beta(\upsilon) \qquad \text{(V-7)}$$

Les $\alpha(\rho)$ et $\beta(\rho)$ représentent les fonctions usuelles de spin individuel de l'électron ρ.

II-2-2 Etat final $\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$:

A l'état final, deux des trois électrons de l'atome du lithium sont éjectés. L'état doublet qui correspond aux trois électrons peut être construit par deux combinaisons satisfaisant aux relations suivantes [Schulz M. (1973)] :

$$S^2\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=1/2(1/2+1)\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) \qquad \text{(V-8)}$$

et :

$$S_z\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=M_s\Phi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) \qquad \text{(V-9)}$$

La première combinaison est une fonction désignée par l'indice supérieur (S). Elle décrit la situation où les deux électrons éjectés dans le continuum ont deux projections de spins opposés. Elle est donnée par :

$$\Phi_f^s(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\sum_{\rho\mu\upsilon}\left[\varphi_f^s(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)\chi_s^{M_s}(\rho,\mu,\upsilon)\right] \qquad \text{(V-10)}$$

avec :

$$\varphi_f^s(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_f(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)+\psi_f(\vec{r}_\mu,\vec{r}_\rho,\vec{r}_\upsilon)\right] \qquad \text{(V-11)}$$

La seconde fonction désignée par l'indice supérieur (T), décrit les deux électrons du continuum dans le cas où ils ont des spins parallèles. Elle s'écrit :

$$\Phi_f^T(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\sum_{\rho\mu\upsilon}\left[\varphi_f^T(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)\gamma_s^{M_s}(\rho,\mu,\upsilon)\right] \qquad \text{(V-12)}$$

avec :

$$\varphi_f^T(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_f(\vec{r}_\rho,\vec{r}_\mu,\vec{r}_\upsilon)-\psi_f(\vec{r}_\mu,\vec{r}_\rho,\vec{r}_\upsilon)\right] \qquad \text{(V-13)}$$

Les deux fonctions de spin γ sont données par :

$$\begin{aligned}\gamma_{1/2}^{1/2}(\rho\mu\upsilon)&=\beta(\rho)S_{T_1}(\mu,\upsilon)-\alpha(\rho)S_{T_0}(\mu,\upsilon)\\&=\frac{1}{\sqrt{3!}}\left[2\beta(\rho)\alpha(\mu)\alpha(\upsilon)-\sqrt{2}\left[\alpha(\mu)\beta(\upsilon)+\beta(\mu)\alpha(\upsilon)\right]\alpha(\rho)\right]\end{aligned} \qquad \text{(V-14)}$$

pour $M_s=+1/2$, et :

$$\begin{aligned}\gamma_{1/2}^{-1/2}(\rho\mu\upsilon)&=\alpha(\rho)S_{T_{-1}}(\mu,\upsilon)-\beta(\rho)S_{T_0}(\mu,\upsilon)\\&=\frac{1}{\sqrt{3!}}\left[2\alpha(\rho)\beta(\mu)\beta(\upsilon)-\sqrt{2}\left[\alpha(\mu)\beta(\upsilon)+\beta(\mu)\alpha(\upsilon)\right]\beta(\rho)\right]\end{aligned} \qquad \text{(V-15)}$$

pour $M_s=-1/2$.

II-2-3 Matrice de transition:

Après la définition des états initial et final, nous sommes en mesure de calculer la section efficace multiplement différentielle donnée par l'équation (V-1). Les fonctions de spins sont orthonormales $\left\langle\chi_{1/2}^{M}\middle|\chi_{1/2}^{M'}\right\rangle=\delta_{MM'}$ et $\left\langle\gamma_{1/2}^{M}\middle|\gamma_{1/2}^{M'}\right\rangle=\delta_{MM'}$. Ceci permet d'écrire la section efficace sous la forme suivante :

$$\sigma^{(8)}=(2\pi)^4\frac{k_1k_2k_s}{k_i}\left[|T_S|^2+|T_T|^2\right] \qquad \text{(V-16)}$$

T_S et T_T représentent, respectivement, les éléments de matrice des cas (S) et (T) qui s'écrivent dans le cadre de l'approximation de Born :

$$T_S=\left\langle\chi_s(\vec{k}_s,\vec{r}_0)\Phi_f^s\middle|V\middle|\chi_i(\vec{k}_i,\vec{r}_0)\Phi_i\right\rangle \qquad \text{(V-17)}$$

$$T_T = \left\langle \chi_s(\vec{k}_s, \vec{r}_0)\Phi_f^T \middle| V \middle| \chi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_0)\Phi_i \right\rangle \qquad \text{(V-18)}$$

le potentiel V représente l'interaction entre l'électron incident et la cible :

$$V = -\frac{3}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} + \frac{1}{r_{03}} \qquad \text{(V-19)}$$

$r_{0i} = |\vec{r}_0 - \vec{r}_i|$, $i = 1,2,3$ est la distance entre l'électron incident et l'un des électrons de la cible. En considérant que les deux électrons, incident et diffusé, sont décrits par deux ondes planes et en utilisant la relation de Bethe :

$$\int d\vec{r} \frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_\rho|} = 4\pi \frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}_\rho}}{k^2} \qquad \text{(V-20)}$$

les deux éléments de matrice T_S et T_T peuvent être décrits, en intégrant sur $\vec{r}_0$, par (voir annexe (F)) :

$$T_S = \frac{-1}{2\pi^2\sqrt{2}K^2} \left\langle \psi_{f123} \middle| -3 + e^{i\vec{K}.\vec{r}_1} + e^{i\vec{K}.\vec{r}_2} + e^{i\vec{K}.\vec{r}_3} \middle| \psi_{i123} + \psi_{i132} - 2\psi_{i321} \right\rangle \qquad \text{(V-21)}$$

$$T_T = \frac{-\sqrt{3}}{2\pi^2\sqrt{2}K^2} \left\langle \psi_{f123} \middle| -3 + e^{i\vec{K}.\vec{r}_1} + e^{i\vec{K}.\vec{r}_2} + e^{i\vec{K}.\vec{r}_3} \middle| \psi_{i123} - \psi_{i132} \right\rangle \qquad \text{(V-22)}$$

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

Les indices ρ, μ sur les fonctions initiales $\psi_{i\rho\mu\upsilon}$ correspondent aux deux électrons de la couche K et υ à l'électron de la couche L, et pour les fonctions finales $\psi_{f\rho\mu\upsilon}$ l'indice ρ correspond à l'électron qui reste dans l'ion résiduel et les indices μ et υ aux deux électrons éjectés.

Les états initiaux $\psi_{i\rho\mu\upsilon}$ peuvent être décrits par un produit de trois orbitales Hartree-Fock données par Clementi et Roetti (1977) ou de produits corrélés comme ceux donnés par James et Coolidge (1936).

Les $\psi_{i\rho\mu\upsilon}$ décrits sous la forme d'un produit de trois orbitales sont donnés sous la forme suivante :

$$\psi_{i\rho\mu\upsilon} = \xi_{Li}(\vec{r}_\rho, 1s)\xi_{Li}(\vec{r}_\mu, 1s)\xi_{Li}(\vec{r}_\upsilon, 2s) \qquad \text{(V-23)}$$

avec :

$$\xi_{Li}(\vec{r}, 1s) = Y_0^0 \sum_{i=1}^{6} C_i e^{-\alpha_i r} \qquad \text{(V-24)}$$

$C_1 = 7.0138463,\ \alpha_1 = 2.4803$
$C_2 = 2.25307,\ \alpha_2 = 4.70710$
$C_3 = -5.0210059E-06,\ \alpha_3 = 0.35$
$C_4 = 4.4540563E-04,\ \alpha_4 = 0.66$
$C_5 = -1.6627688E-03,\ \alpha_5 = 1$
$C_6 = 0.0429,\ \alpha_6 = 1.735$

$$\xi_{Li}(\vec{r}, 2s) = Y_0^0 \sum_{i=1}^{6} D_i e^{-\alpha_i r} \qquad \text{(V-25)}$$

$D_1 = -1.12702$
$D_2 = -0.3235305$
$D_3 = 1.6904053E-04$
$D_4 = 0.4000519$
$D_5 = 0.1048121$
$D_6 = -0.4104118$

$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ harmonique sphérique.

L'état final $\psi_{f\rho\mu\upsilon}$ est décrit par un produit d'une fonction représentant l'électron dans l'ion résiduel et une fonction coulombienne (3C) décrivant les deux électrons éjectés :

$$\psi_{f\rho\mu\upsilon} = \xi_{Li^{++}}(\vec{r}_\rho)\zeta_{3C}(\vec{k}_1, \vec{r}_\mu, \vec{k}_2, \vec{r}_\upsilon) \qquad \text{(V-26)}$$

Selon le processus étudié l'électron restant est soit dans l'état (1s) processus (a : cas plein) soit dans l'état (2s) processus (b : cas creux) et il est décrit par les deux fonctions suivantes :

$$\xi_{Li^{++}}(\vec{r}_\rho, 1s) = 2 * 3^{3/2} e^{-3r} Y_0^0 \qquad \text{(V-27)}$$

pour le processus (a) et :

$$\xi_{Li^{++}}(\vec{r}_\rho, 2s) = \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} (2-3r) * e^{-\frac{3}{2}r} Y_0^0 \qquad \text{(V-28)}$$

pour le processus (b).

L'onde coulombienne (3C) connue sous le non de BBK, relative aux trois auteurs (Brauner, Briggs et Klar (1989)) est construite comme un produit de trois fonctions d'onde coulombiennes (3C). Ce type de fonctions satisfait aux conditions asymptotiques exactes du problème du double continuum coulombien (Merkuriev (1977), Garibotti et Miraglia (1980)) . Brauner et al (1989) ont été les premiers à utiliser ce type de fonction d'onde pour l'étude du processus (e,2e) de l'hydrogène atomique. Il a été aussi employé pour la description du processus de photo double ionisation (Pont et al (1966)), de la double ionisation par impact électronique (Joulakian et al (1992)).

La fonction (3C) s'écrit :

$$\zeta_{3C} = M e^{i(\vec{k}_1\vec{r}_\mu + \vec{k}_2\vec{r}_\upsilon)} \zeta(\vec{k}_1, \vec{r}_\mu, \vec{k}_2, \vec{r}_\upsilon) \qquad \text{(V-29)}$$

avec :

$$\begin{aligned}\zeta(\vec{k}_1, \vec{r}_\mu, \vec{k}_2, \vec{r}_\upsilon) = {}& {}_1F_1(i\alpha_\mu, 1, -(k_1 r_\mu + \vec{k}_1\vec{r}_\mu)) \times {}_1F_1(i\alpha_\upsilon, 1, -(k_2 r_\upsilon + \vec{k}_2\vec{r}_\upsilon)) \\ & \times {}_1F_1(i\alpha_{\mu\upsilon}, 1, -(k_{12} r_{\mu\upsilon} + \vec{k}_{12}\vec{r}_{\mu\upsilon}))\end{aligned} \qquad \text{(V-30)}$$

la constante M vaut:

$$M = (2\pi)^{-3} e^{-\frac{\pi}{2}(\alpha_\mu + \alpha_\upsilon + \alpha_{\mu\upsilon})} \Gamma(1 - i\alpha_\mu)\Gamma(1 - i\alpha_\upsilon)\Gamma(1 - i\alpha_{\mu\upsilon})$$

$\alpha_\mu = \alpha_\upsilon = \frac{-3}{k_i}, \alpha_{\mu\upsilon} = \frac{1}{2k_{12}}$ sont les paramètres de Sommerfeld et $\vec{k}_{12} = \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2}$.

Finalement nous sommes en mesure d'écrire sous forme d'intégrale les deux éléments de matrice T_S et T_T , soit :

$$T_S = \frac{-1}{2\pi^2\sqrt{2}K^2}\left[T_1 + T_2 - 2T_3\right] \qquad \text{(V-31)}$$

$$T_T = \frac{-\sqrt{3}}{2\pi^2\sqrt{2}K^2}\left[T_1 - T_2\right] \qquad \text{(V-32)}$$

avec :

$$T_1 = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_2,\vec{k}_2,\vec{r}_3) \left[-3+e^{i\vec{K}.\vec{r}_1}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_2}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_3}\right]\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_2,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_3,2s) \quad \text{(V-33)}$$

$$T_2 = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_2,\vec{k}_2,\vec{r}_3) \left[-3+e^{i\vec{K}.\vec{r}_1}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_2}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_3}\right]\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_3,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_2,2s) \quad \text{(V-34)}$$

$$T_3 = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_2,\vec{k}_2,\vec{r}_3) \left[-3+e^{i\vec{K}.\vec{r}_1}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_2}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_3}\right]\xi_{Li}(\vec{r}_3,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_2,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_1,2s) \quad \text{(V-35)}$$

qu'on peut écrire aussi sous la forme :

$$T_1 = \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_2,\vec{k}_2,\vec{r}_3)\xi_{Li}(\vec{r}_2,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_3,2s) \left\{\left[-3+e^{i\vec{K}.\vec{r}_2}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_3}\right]\int \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)d\vec{r}_1 + \left[e^{i\vec{K}.\vec{r}_1}\right]\int \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)d\vec{r}_1\right\} \quad \text{(V-36)}$$

$$T_2 = \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_2,\vec{k}_2,\vec{r}_3)\xi_{Li}(\vec{r}_2,2s)\xi_{Li}(\vec{r}_3,1s) \left\{\left[-3+e^{i\vec{K}.\vec{r}_2}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_3}\right]\int \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)d\vec{r}_1 + \left[e^{i\vec{K}.\vec{r}_1}\right]\int \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)d\vec{r}_1\right\} \quad \text{(V-37)}$$

$$T_3 = \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_2,\vec{k}_2,\vec{r}_3)\xi_{Li}(\vec{r}_2,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_3,1s) \left\{\left[-3+e^{i\vec{K}.\vec{r}_2}+e^{i\vec{K}.\vec{r}_3}\right]\int \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\xi_{Li}(\vec{r}_1,2s)d\vec{r}_1 + \left[e^{i\vec{K}.\vec{r}_1}\right]\int \xi^*_{Li^{++}}(\vec{r}_1)\xi_{Li}(\vec{r}_1,2s)d\vec{r}_1\right\} \quad \text{(V-38)}$$

Posons que :

$$IN_1(\vec{k},1s) = \int e^{i\vec{k}.\vec{r}}\xi^*_{Li^{++}}(\vec{r},1s)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)d\vec{r} \quad \text{(V-39)}$$

$$IN_2(\vec{k},1s) = \int e^{i\vec{k}.\vec{r}}\xi^*_{Li^{++}}(\vec{r},2s)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)d\vec{r} \quad \text{(V-40)}$$

$$IN_1(\vec{k},2s) = \int e^{i\vec{k}.\vec{r}}\xi^*_{Li^{++}}(\vec{r},1s)\xi_{Li}(\vec{r}_1,2s)d\vec{r} \quad \text{(V-41)}$$

$$IN_2(\vec{k},2s) = \int e^{i\vec{k}.\vec{r}}\xi^*_{Li^{++}}(\vec{r},2s)\xi_{Li}(\vec{r}_1,2s)d\vec{r} \quad \text{(V-42)}$$

$$IM_1(\vec{k}_1,\vec{k},\vec{k}_2,\vec{k}',1s,2s) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_2,2s)\left[e^{i\vec{k}.\vec{r}_1}+e^{i\vec{k}'.\vec{r}_2}\right] \quad \text{(V-43)}$$

$$IM_2(\vec{k}_1,\vec{k},\vec{k}_2,\vec{k}',2s,1s) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2)\xi_{Li}(\vec{r}_1,2s)\xi_{Li}(\vec{r}_2,1s)\left[e^{i\vec{k}.\vec{r}_1}+e^{i\vec{k}'.\vec{r}_2}\right] \quad \text{(V-44)}$$

$$IM_3(\vec{k}_1,\vec{k},\vec{k}_2,\vec{k}',1s,1s) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \zeta^*_{3C}(\vec{k}_1,\vec{r}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2)\xi_{Li}(\vec{r}_1,1s)\xi_{Li}(\vec{r}_2,1s)\left[e^{i\vec{k}.\vec{r}_1} + e^{i\vec{k}'.\vec{r}_2}\right] \quad \text{(V-45)}$$

ce qui nous permet d'écrire :

- Cas non creux (plein) :

$$\begin{aligned} T_1 = &\left[-3IM_1(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,2s) + IM_1(\vec{k}_1,\vec{K},\vec{k}_2,\vec{0},1s,2s)\right. \\ &\left. + IM_1(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{K},1s,2s)\right] IN_1(\vec{0},1s) + IM_1(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,2s)\, IN_1(\vec{K},1s) \end{aligned} \quad \text{(V-46)}$$

$$\begin{aligned} T_2 = &\left[-3IM_2(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},2s,1s) + IM_2(\vec{k}_1,\vec{K},\vec{k}_2,\vec{0},2s,1s)\right. \\ &\left. + IM_2(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{K},2s,1s)\right] IN_1(\vec{0},1s) + IM_2(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},2s,1s)\, IN_1(\vec{K},1s) \end{aligned} \quad \text{(V-47)}$$

$$\begin{aligned} T_3 = &\left[-3IM_3(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,1s) + IM_3(\vec{k}_1,\vec{K},\vec{k}_2,\vec{0},1s,1s)\right. \\ &\left. + IM_3(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{K},1s,1s)\right] IN_1(\vec{0},2s) + IM_3(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,1s)\, IN_1(\vec{K},2s) \end{aligned} \quad \text{(V-48)}$$

- Cas creux :

$$\begin{aligned} T_1 = &\left[-3IM_1(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,2s) + IM_1(\vec{k}_1,\vec{K},\vec{k}_2,\vec{0},1s,2s)\right. \\ &\left. + IM_1(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{K},1s,2s)\right] IN_2(\vec{0},1s) + IM_1(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,2s)\, IN_2(\vec{K},1s) \end{aligned} \quad \text{(V-49)}$$

$$\begin{aligned} T_2 = &\left[-3IM_2(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},2s,1s) + IM_2(\vec{k}_1,\vec{K},\vec{k}_2,\vec{0},2s,1s)\right. \\ &\left. + IM_2(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{K},2s,1s)\right] IN_2(\vec{0},1s) + IM_2(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},2s,1s)\, IN_2(\vec{K},1s) \end{aligned} \quad \text{(V-50)}$$

$$\begin{aligned} T_3 = &\left[-3IM_3(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,1s) + IM_3(\vec{k}_1,\vec{K},\vec{k}_2,\vec{0},1s,1s)\right. \\ &\left. + IM_3(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{K},1s,1s)\right] IN_2(\vec{0},2s) + IM_3(\vec{k}_1,\vec{0},\vec{k}_2,\vec{0},1s,1s)\, IN_2(\vec{K},2s) \end{aligned} \quad \text{(V-51)}$$

Ces intégrales sont calculées numériquement par la méthode de Gauss.

III- Résultats et discussions :

En l'absence de résultats expérimentaux et théoriques concernant l'étude de la double ionisation (e,3e) du lithium atomique pour les deux processus (a) et (b), nous avons étudié un grand nombre de situations typiques suivant des travaux sur la double ionisation (e, 3e) de l'hélium (Joulakian et Dal Cappello (1993)), dans le but d'exposer les situations optimales pour de futures expériences.

Nous avons d'abord fait les tests nécessaires pour voir si notre procédé satisfait les conditions de symétrie suivantes :

- $\sigma^{(8)}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)=\sigma^{(8)}(\vec{k}_2,\vec{k}_1)$;
- $\sigma^{(8)}(\varphi_1,\varphi_2)=\sigma^{(8)}(2\pi-\varphi_1,2\pi-\varphi_2)$ et
- La symétrie de rotation autour de la direction du moment de transfert $\vec{K}$.

Sur les figures (1), (2) et (3) nous avons présenté la MDCS (e,3e) du lithium atomique en fonction des énergies des deux électrons éjecté E_1 et E_2 qui varient entre 0eV et 30eV pour les deux cas de l'état final, plein et creux, de l'ion du lithium résiduel ; (a) : $Li^{2+}(1s)$, (b) : $Li^{2+}(2s)$. L'énergie de l'électron incident est fixée à 2keV et l'angle de diffusion à 3.0° pour trois situations optimales de direction de diffusion.

La première observation est que la probabilité d'éjection des deux électrons, un de la couche K (1s) et l'autre de la couche L (2s), d'une cible de lithium (figure 1a, 2a et 3a) est tout à fait appréciable, si nous la comparons à la double ionisation de l'hélium. Et qu'elle est 250 fois plus importante que la probabilité d'éjecter les deux électrons de la couche K (1s) (figure (1b), (2b) et (3b)).

Nous remarquons aussi sur ces trois figures et pour les deux processus (a) et (b) pour lesquelles la direction du premier électron éjecté $\vec{k}_1$ est prise parallèle au vecteur moment de transfert $\vec{K}$, que la MDCS augmente quand l'angle entre les deux électrons éjectés augmente, figure (1) : $\vec{k}_1 \| \vec{K}$ et $\vec{k}_2 \perp \vec{k}_1$, figure (2) : $\vec{k}_1 \| \vec{K}$ et $\widehat{(\vec{k}_2,\vec{k}_1)}=120°$, figure (3) : $\vec{k}_1 \| \vec{K}$ et $\vec{k}_2 \| (-\vec{k}_1)$.

Nous observons également que la double ionisation est plus probable pour des énergies d'éjection égales et autour de 10eV dans le cas (figure 3) ou $\vec{k}_1 \| \vec{k}$ et $\vec{k}_2 \| (-\vec{k}_1)$ c'est-à-dire que les directions d'éjection sont opposées. Cette situation disparaît pour les deux autres cas de diffusion où les deux électrons sont éjectés dans des directions non opposées (figure (1) et (2)), la MDCS est importante pour une énergie d'éjection du premier électron autour de 10eV et le deuxième autour de 15eV. Et pour tous les cas la MDCS décroît rapidement avec les énergies d'éjection E_1 et E_2 des deux électrons.

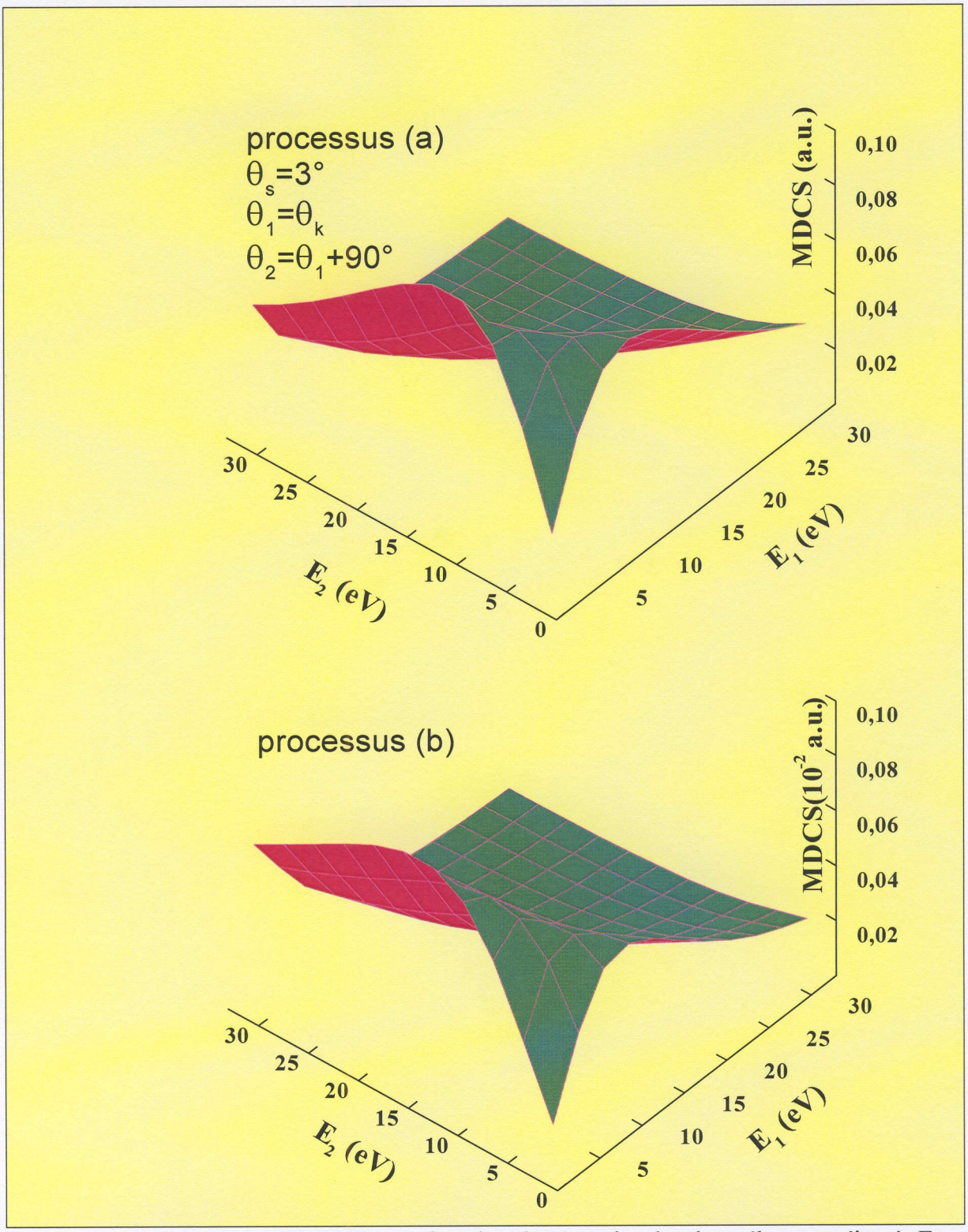


Figure 1 : la MDCS (e,3e) du lithium en fonction des énergies des deux électrons éjectés E_1 et E_2 pour les deux cas de l'état final de l'ion du lithium résiduel. (a) : $Li^{2+}(1s)$, (b) : $Li^{2+}(2s)$. L'énergie de l'électron incident est fixée à 2keV et l'angle de diffusion à 3.0°. Les deux électrons sortants sont éjectés avec $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $\vec{k}_2 \perp \vec{k}_1$.

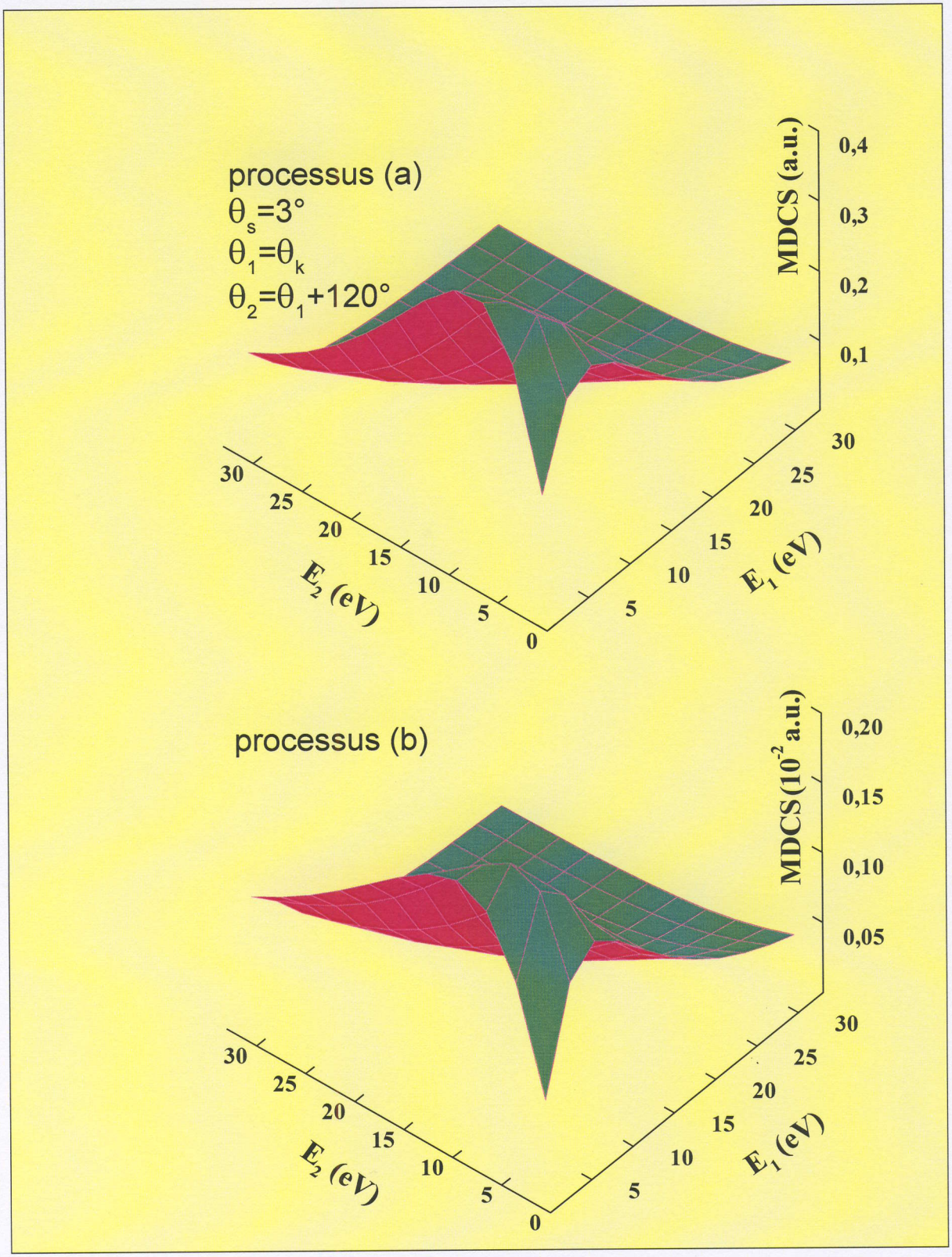


Figure 2 : identique à la figure 1 avec $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $(\widehat{\vec{k}_2, \vec{k}_1}) = 120°$.

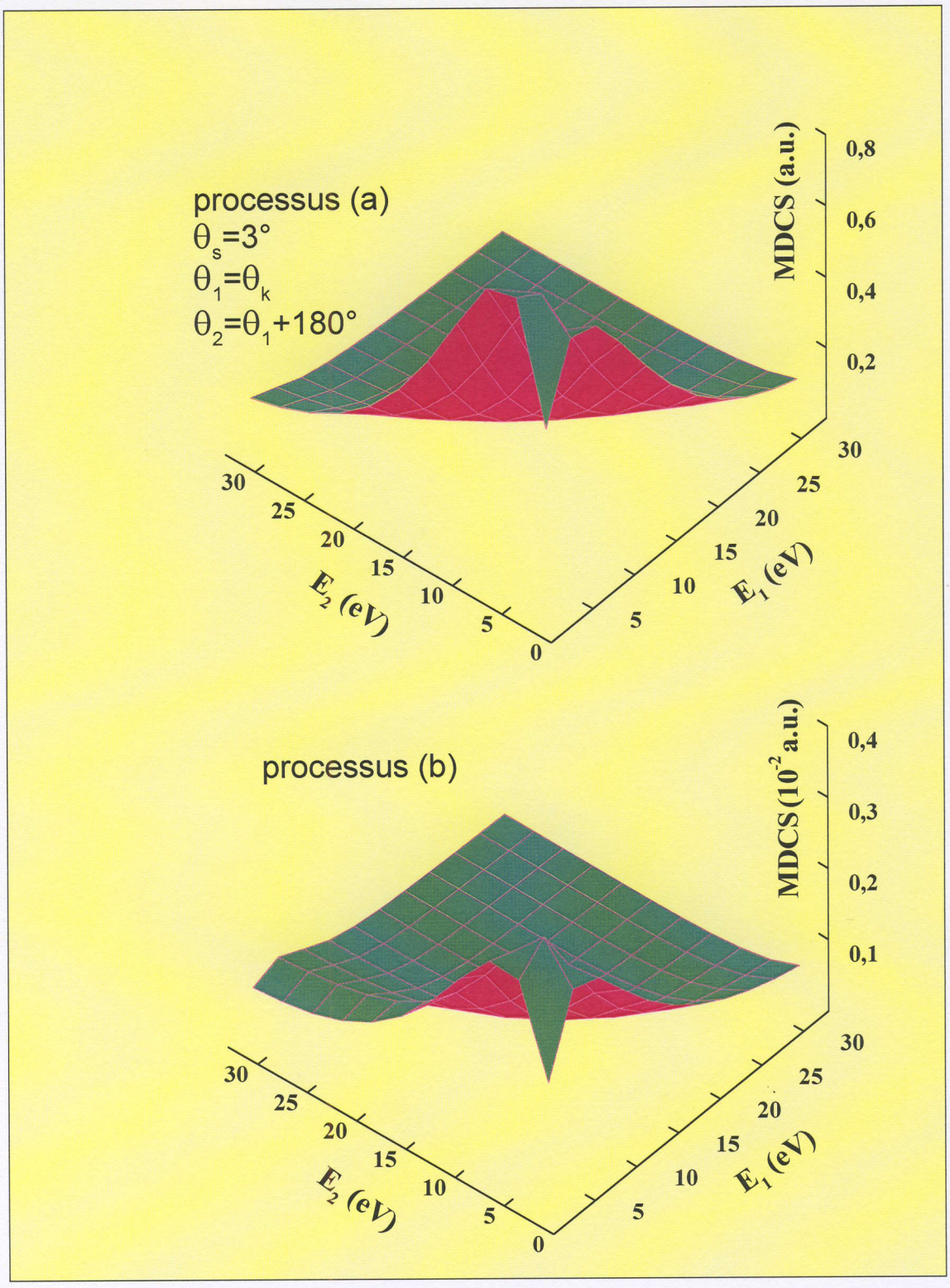


Figure 3 : identique à la figure 1 avec $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $\vec{k}_2 \parallel (-\vec{k}_1)$.

Sur la figures (4) nous avons tracé la variation de la MDCS (e,3e) en fonction des angles polaires θ_1 et θ_2 des électrons éjectés qui parcourent l'intervalle [0°,360°] pour les deux cas de l'état final de l'ion du lithium résiduel. (a) : $Li^{2+}(1s)$, (b) : $Li^{2+}(2s)$. L'énergie de l'électron incident est fixée à 2keV, l'angle de diffusion $\theta_s = 3.0°$ et les deux électrons sortants sont éjectés avec deux énergies égales E_1=E_2=15eV.

Tout d'abord, nous observons la symétrie $\sigma^{(8)}(\vec{k}_1,\vec{k}_2) = \sigma^{(8)}(\vec{k}_2,\vec{k}_1)$ qui est vérifiée, et que qualitativement, nous avons le même genre de structures que celles observées dans les expériences de Dorn et al (2001) sur des cibles d'hélium, où les deux électrons sont éjectés plus facilement dans les directions faisant 130 degrés.

La similitude dans la structure des courbes pour les deux cas (4a) et (4b) indique que les deux orbitales 1s et 2s réagissent de la même manière et bien que l'ionisation complète de la couche K soit beaucoup moins probable que l'ionisation d'un électron 2s et d'un électron 1s, les valeurs optimales pour les angles d'éjection sont tout à fait semblables. Ceci peut également être observé sur la figure (5) qui représente les mêmes variations que la figure 4 pour des valeurs inégales d'énergie d'éjection E_1=5eV et E_2=25eV.

Les deux figures (4) et (5) montrent aussi que l'éjection des deux électrons est impossible dés que l'on s'approche des situations θ_1=θ_2 (zone interdite).

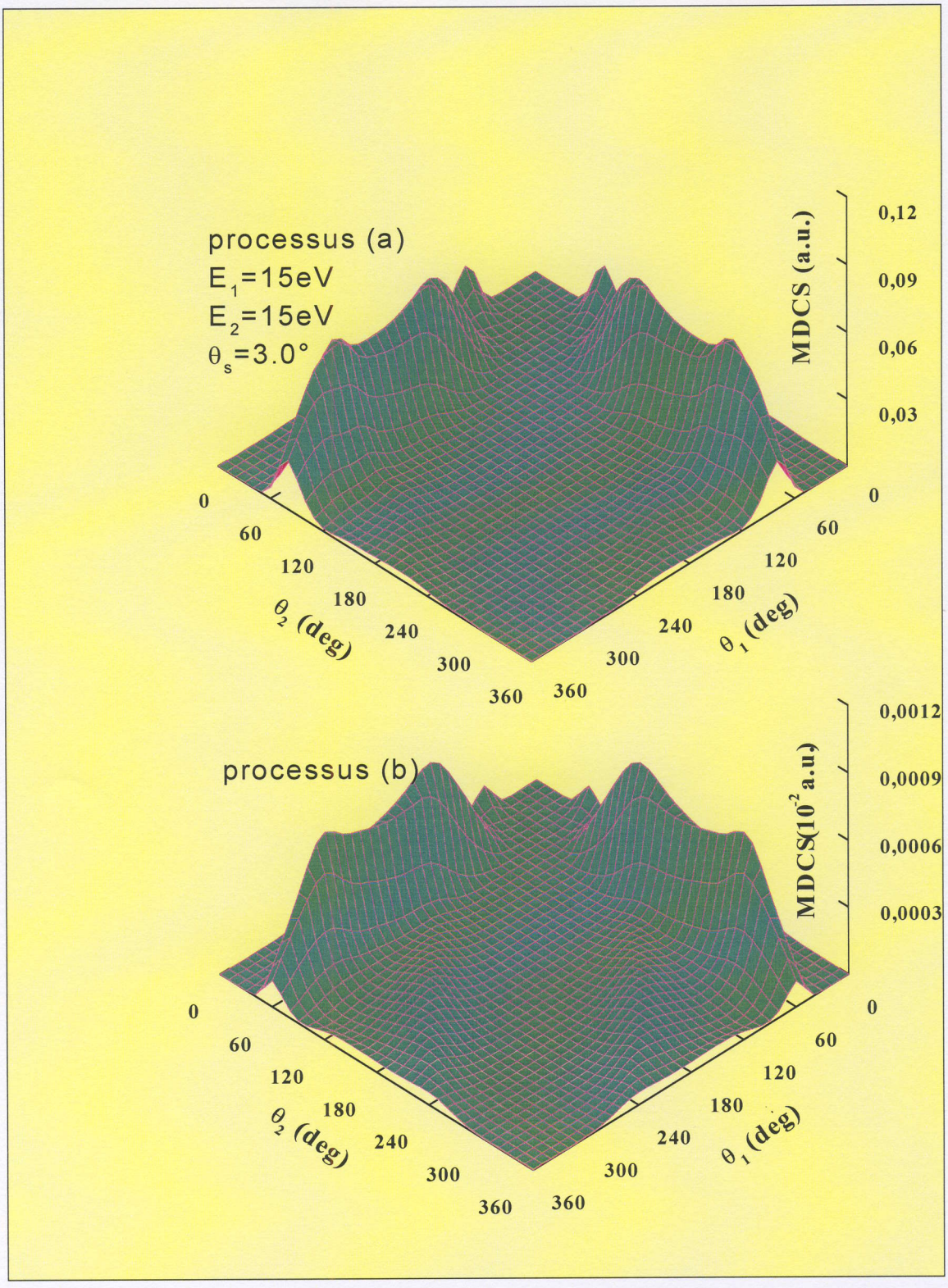


Figure 4 : la MDCS (e,3e) du lithium en fonction des angles polaires θ_1 et θ_2 pour les deux cas de l'état final de l'ion du lithium résiduel. (a) : $Li^{2+}(1s)$, (b) : $Li^{2+}(2s)$. L'énergie de l'électron incident est fixée à 2keV et les deux électrons sortants sont éjectés avec deux énergies égales E_1=E_2=15eV et l'angle de diffusion $\theta_s = 3.0°$.

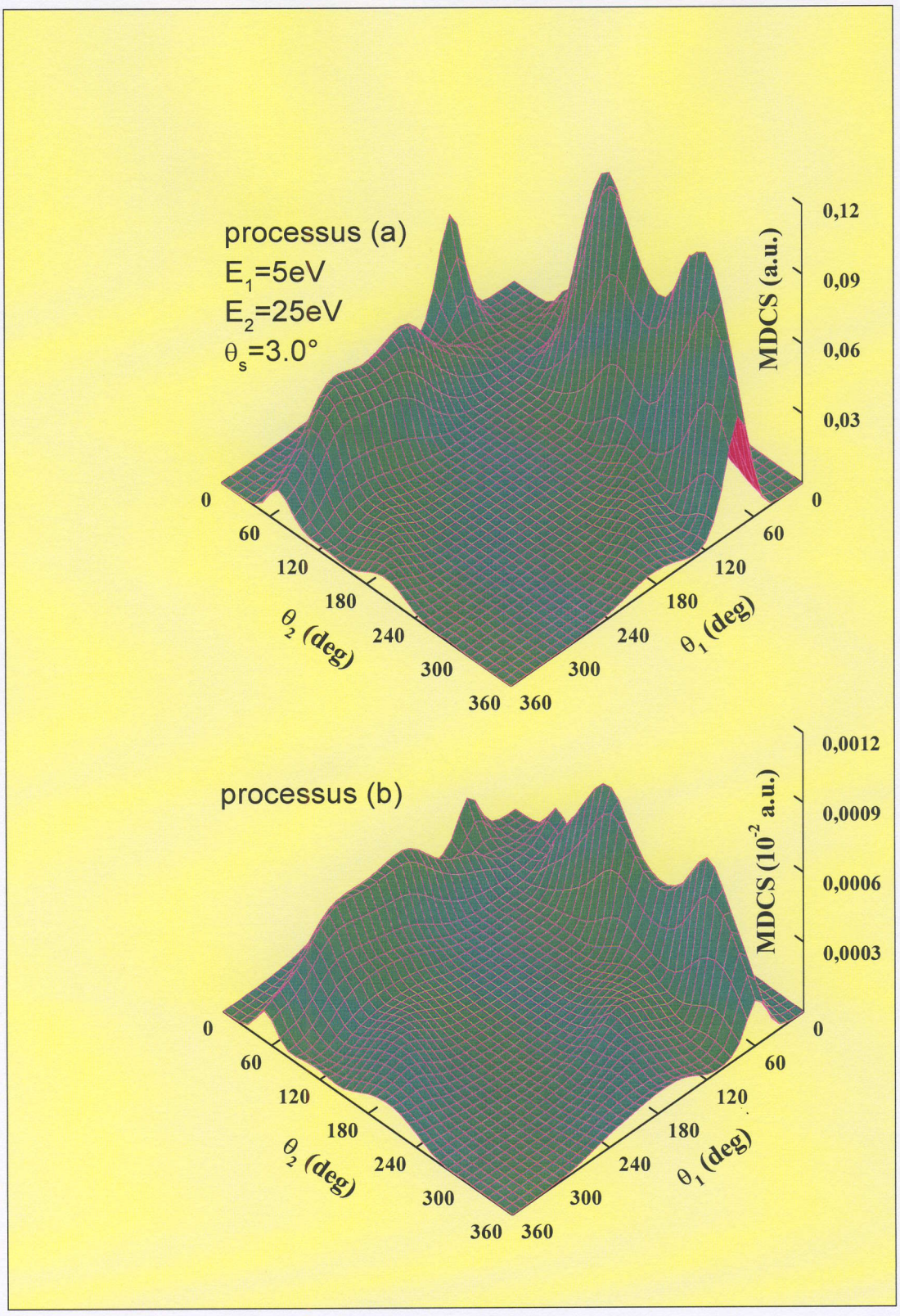


Figure 5 : identique à la figure 4 avec E_1=5eV et E_2=25eV.

Dans les réactions d'ionisation par impact d'électron, les mécanismes les plus intéressants sont observés en étudiant la variation de la section efficace multiplement différentielle en fonction de l'angle de diffusion.

Nos résultats particuliers sur les figures (6), (7), (8) et (9) de la MDCS en fonction de l'angle de diffusion seront commentés en utilisant l'équation de conservation de quantité de mouvement :

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{q} \qquad \text{(V-51)}$$

La MDCS est représentée avec une énergie d'incidence fixée à 2keV et pour des énergies d'éjection E_1 et E_2 égales à 15eV.

La première situation particulière sur la figure (6) présente le cas où $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $\vec{k}_2 = (-\vec{k}_1)$. La première observation est que le processus (a) est plus probable que le processus (b) pour les petits angles de diffusion (le maximum est pour le processus (a) autour de $\theta_s = 0.2°$). Cela peut être expliqué par le fait que l'électron incident n'interagit avec les deux électrons de la couche K qu'aux petits paramètres d'impact et donc il est diffusé avec un grand angle. On observe également un deuxième maximum autour de $\theta_s = 4.5°$ pour le processus (a) et autour de $\theta_s = 3.5°$ pour le processus (b), qui correspond a $\vec{k}_1 = \vec{K}$ et $\vec{k}_2 = (-\vec{q})$, situation similaire au pic de Bethe dans le cas de l'ionisation simple (e,2e).

Sur la figure (7) et pour le deuxième cas particulier correspondant à $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $\vec{k}_2 \perp \vec{k}_1$ on observe aussi les deux maxima autour de $\theta_s = 4.5°$ pour le processus (a) et autour de $\theta_s = 3.5°$ pour le processus (b).

Finalement les deux dernières figures (8) et (9) représentent la variation de la MDCS en fonction de l'angle de diffusion pour deux autres situations, $\vec{k}_1 \parallel \vec{k}_i, \widehat{(\vec{k}_2, \vec{k}_i)} = 120°$ (figure (8)) et $\vec{k}_1 \parallel (-\vec{K})$, $\vec{k}_2 \perp (\vec{K})$ (figure 9), pour lesquelles le $\vec{K}$ ne pourra jamais être égal à $\vec{k}_1$ donc des situations défavorables.

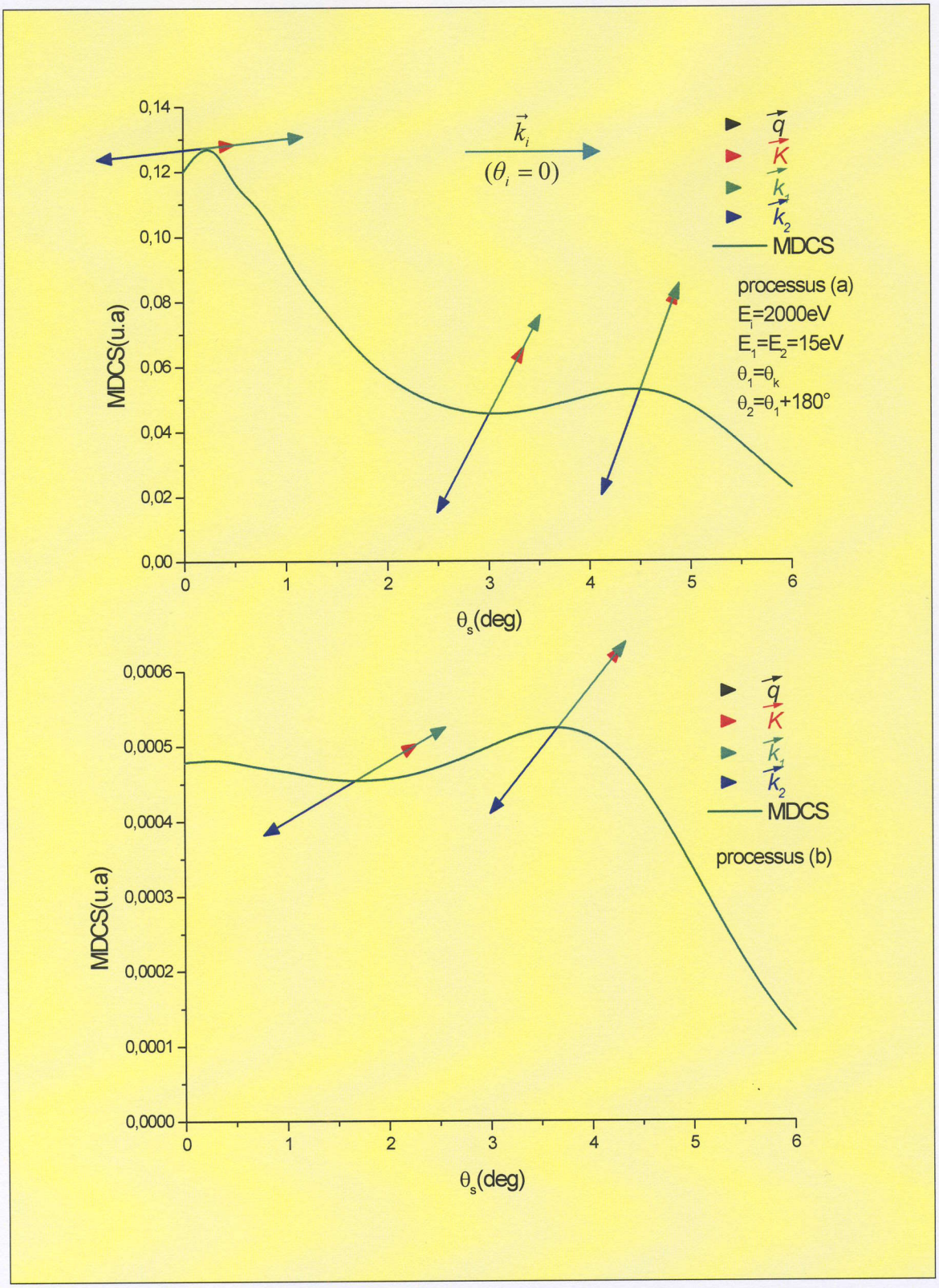


Figure 6 : la MDCS (e,3e) du lithium en fonction l'angle de diffusion θ_s pour les deux cas de l'état final de l'ion du lithium résiduel. (a) : $Li^{2+}(1s)$, (b) : $Li^{2+}(2s)$. L'énergie de l'électron incident est fixée à 2keV et les deux électrons sortants sont éjectés avec deux énergies égales E_1=E_2=15eV avec $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $\vec{k}_2 = (-\vec{k}_1)$.

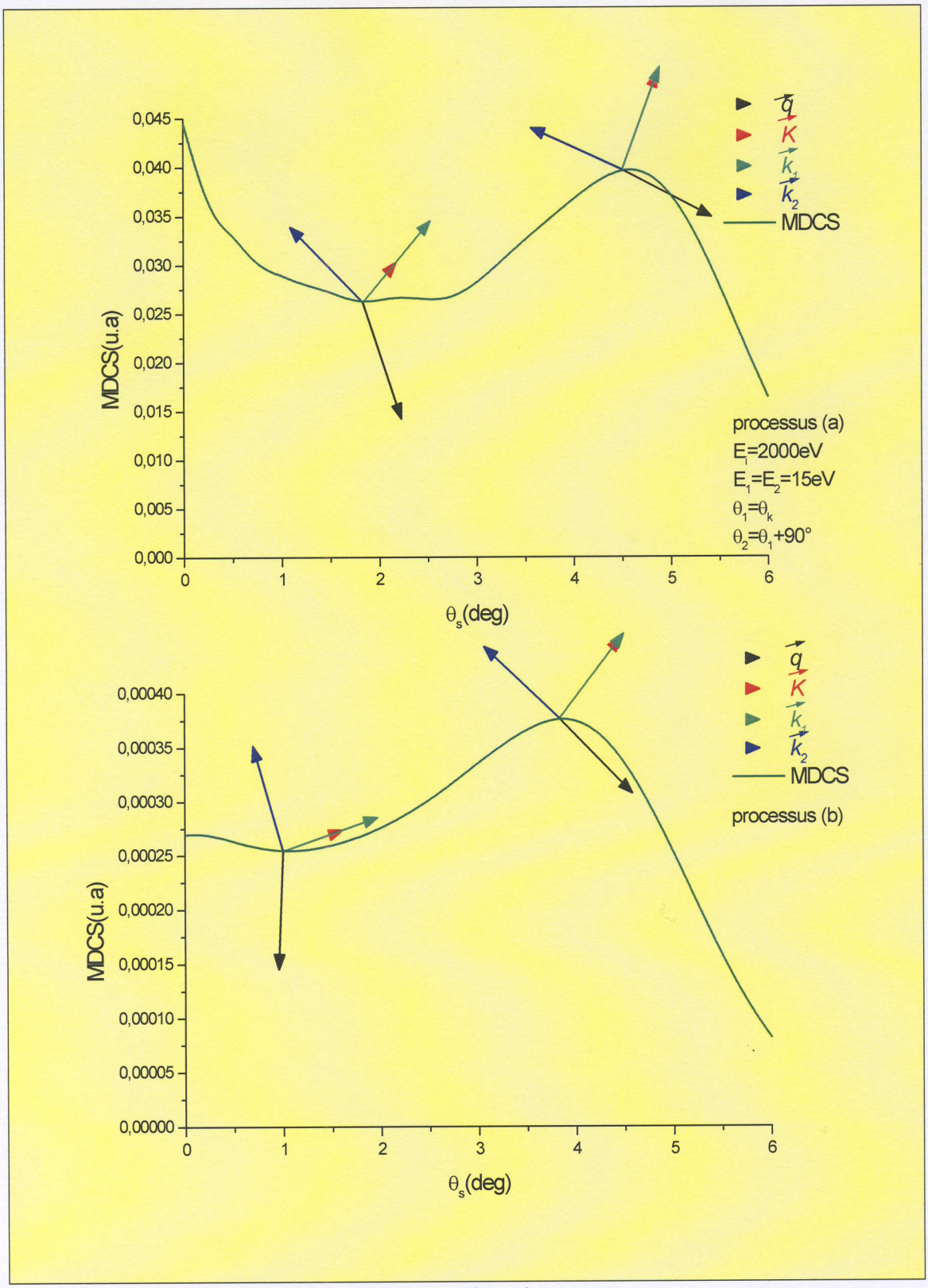


Figure 7 : identique à la figure 6 avec $\vec{k}_1 \parallel \vec{K}$ et $\vec{k}_2 \perp \vec{k}_1$.

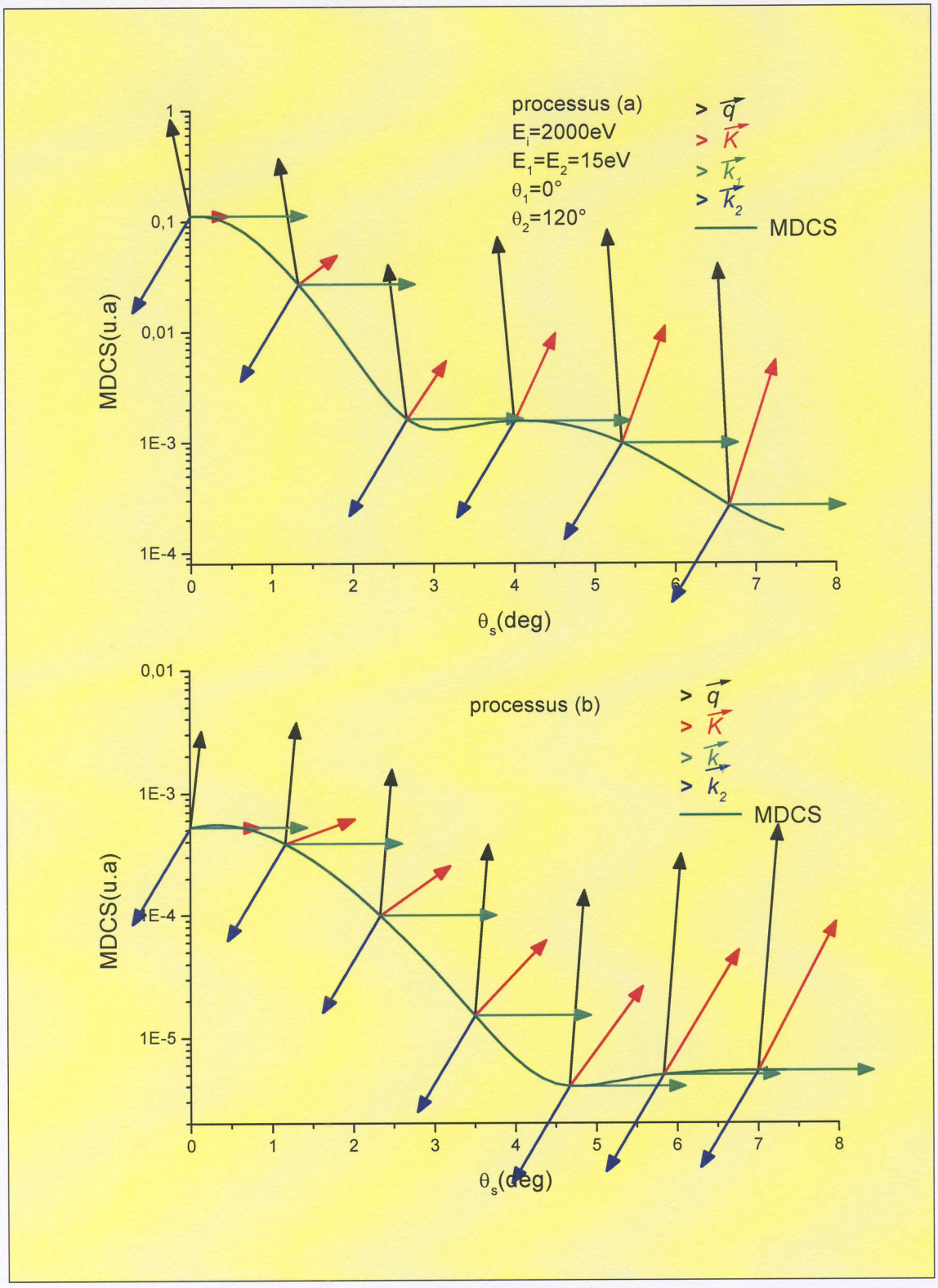


Figure 8 : identique à la figure 6 avec $\vec{k}_1 \parallel \vec{k}_i$ et $\widehat{(\vec{k}_2, \vec{k}_i)} = 120°$.

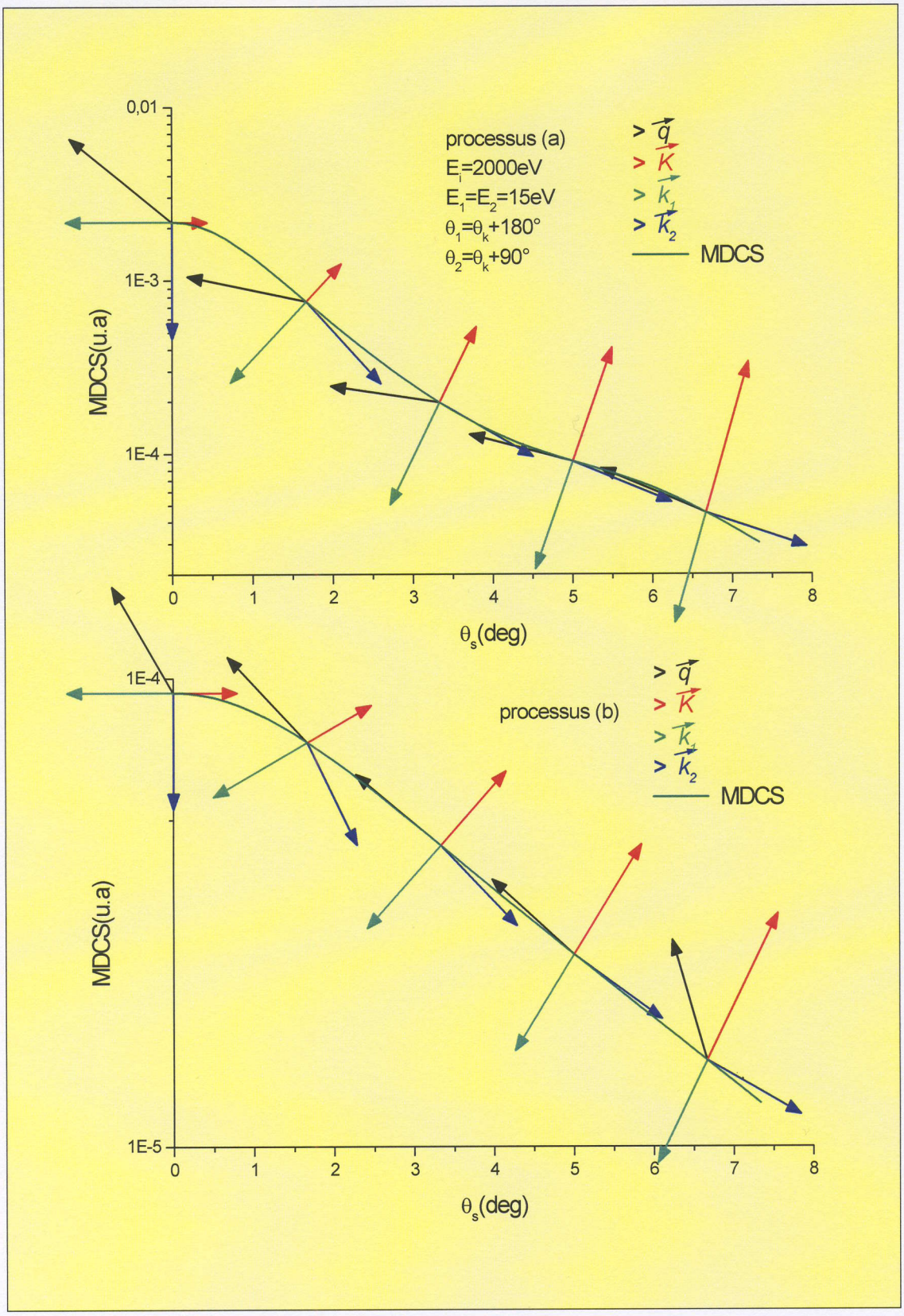


Figure 9 : identique à la figure 6 avec $\vec{k}_1 \parallel (-\vec{K})$ et $\vec{k}_2 \perp (\vec{K})$.

IV- Conclusion :

Dans ce chapitre, et avec l'objectif de fournir un appui théorique aux expérimentateurs pour l'étude de la double ionisation de lithium atomique, nous avons présenté notre procédure de calcul de la section efficace multiplement différentielle basée sur la description de quatre électrons à l'état initial et final.

Nous avons également présenté nos résultats de la variation de la section efficace sous forme de comparaison entre les deux processus étudiés (a) et (b), et dans plusieurs situations particulières que nous avons jugées intéressantes.

Nous avons présenté des figures en (3D) en fonction des énergies d'éjection qui font apparaître les domaines énergétiques pour lesquels le processus de la double ionisation est probable.

Les figures représentant la variation de la MDCS en fonction de l'angle de diffusion nous ont permis de mettre en évidence les situations de diffusion les plus probables.

Conclusion générale :

Ce travail a été consacré à l'étude de certains effets de corrélation dans l'ionisation dissociative (e,2e) de H_2 et la double ionisation (e,3e) de Li par impact d'électrons rapides. Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les notions théoriques de base pour l'étude des deux processus, la simple et la double ionisation. Nous avons donné dans le repère du laboratoire les expressions des sections efficaces qui sont reliées à la probabilité de transition P_{fi} exprimée en fonction de la matrice de transition T_{fi}.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié, tout d'abord, la structure moléculaire diatomique pour montrer la séparabilité des mouvements électronique et nucléaire dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Ensuite, nous avons déterminé par la méthode variationnelle les fonctions d'onde électroniques décrivant les molécules H_2 et Li_2 dans leur état fondamental $^1\Sigma_g$ et celles des ions moléculaires H_2^+ et Li_2^+ dans leur état fondamental $^2\Sigma_g$ et leur état excité $^2\Sigma_u$. Enfin, nous avons exposé les fonctions d'onde décrivant les électrons dans le continuum, notamment le modèle à deux centres coulombiens (TCC).

Pour vérifier la validité de nos fonctions d'onde électroniques, nous avons étudié dans le chapitre III, dans le cadre de l'approximation de Born, et dans un premier temps, l'ionisation simple non-dissociative de H_2 dans un cas coplanaire asymétrique. La notion de charges effectives a été utilisée pour la description de l'électron éjecté ce qui permet de simplifier le calcul de l'élément de matrice de transition. Un excellent accord a été obtenu entre nos résultats théoriques de la section efficace triplement et quintuplement différentielle et les mesures expérimentales de Chérid et al (1989). En l'absence de mesures expérimentales sur l'ionisation (e,2e) de la molécule Li_2 nous avons présenté les résultats théoriques concernant la section efficace triplement et quintuplement différentielle dans un domaine d'énergie de quelque keV et pour quelques situations favorables. Ces résultats seront utiles pour les premières mesures expérimentales.

Dans le chapitre 4, et après l'étude de l'ionisation dissociative de H_2 et de Li_2 en procédant de la même manière que pour l'ionisation non-dissociative, nous avons montré qu'il est nécessaire de prendre en considération la corrélation gauche-droite pour décrire

correctement la cible diatomique. L'apparition dans la variation de la section efficace triplement différentielle d'un trou centré sur le pic de Bethe est un résultat remarquable spécifique du processus de l'ionisation-excitation.

La double ionisation du lithium atomique, par impact d'électron rapide, qui résulte de la corrélation électronique, a été l'objet de l'étude que nous avons présenté dans le cinquième chapitre. Nous avons calculé la section efficace multiplement différentielle, dans le cadre de l'approximation de Born, pour la production d'un état creux $Li^{++}(2s)$. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la section efficace pour la production d'un état plein $Li^{++}(1s)$. Nous avons constaté que le processus de production de l' état fondamental de l'ion est plus probable que celui conduisant à la production d'un état excité (creux), même si leurs sections efficaces ont un comportement semblable.

Annexe A

Calcul de l'élément de matrice de transition T_{fi} de l'ionisation (e,2e) dissociative et non dissociative de H_2 et de Li_2 (Chapitre III et IV):

Dans cette annexe, nous allons écrire sous forme d'intégrale de base l'élément de matrice de transition T_{fi} de H_2 et de Li_2 qui s'exprime en fonction du terme direct f (voir chapitre III):

$$\left|T_{fi}^{e}(\theta_R,\varphi_R)\right|^2=\frac{1}{2}\left|(2f-g-h)\right|^2+\frac{3}{2}\left|(g-h)\right|^2=2\left|f\right|^2 \qquad \text{(A-1)}$$

le terme direct s'écrit (expression III-26) :

$$\begin{aligned} f=&\frac{1}{2\pi^2}\left\langle \Psi_{ion}^{g/u}(\vec{r}_2)\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1)\right|\frac{(e^{i\vec{K}\vec{r}_1}+e^{i\vec{K}\vec{r}_2})}{K^2}\\ &-(e^{i\vec{K}\vec{R}/2}+e^{-i\vec{K}\vec{R}/2})\left[\frac{1}{K^2}+\frac{(Z_N-1)}{(K^2+\alpha^2)}+\frac{2\beta\gamma}{(K^2+\gamma^2)^2}\right]\left|\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right\rangle \end{aligned} \qquad \text{(A-2)}$$

avec :

- $$\Psi_{ion}^{g/u}=\sum_{i=1}^{3}c_i\varphi_i^{\pm}=c_1(e^{-\alpha_1 r_{2a}}\pm e^{-\alpha_1 r_{2b}})+c_2(e^{-\alpha_2 r_{2a}}\pm e^{-\alpha_2 r_{2b}})+c_3(r_{2a}e^{-\alpha_2 r_{2a}}\pm r_{2b}e^{-\alpha_2 r_{2b}}) \qquad \text{(A-3)}$$

- $$\chi_e(\vec{k}_e,\vec{r}_1)=\frac{e^{i\vec{k}_e\cdot\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}}\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b}) \qquad \text{(A-4)}$$

$$\chi(\vec{k}_e,\vec{r}_{1i})=\Gamma(1-i\alpha)e^{-\pi\alpha/2}\,{}_1F_1(i\alpha,1,-i(k_e r_{1i}+\vec{k}_e\vec{r}_{1i}))$$

- $$\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\sum_{j=1}^{6}A_j\Phi_j(1,2) \qquad \text{(A-5)}$$

$$\Phi_1(1,2)=(e^{-\beta_1 r_{1a}}+e^{-\beta_1 r_{1b}})(e^{-\beta_1 r_{2a}}+e^{-\beta_1 r_{2b}})$$
$$\Phi_2(1,2)=(e^{-\beta_1 r_{1a}}+e^{-\beta_1 r_{1b}})(e^{-\beta_2 r_{2a}}+e^{-\beta_2 r_{2b}})+(e^{-\beta_2 r_{1a}}+e^{-\beta_2 r_{1b}})(e^{-\beta_1 r_{2a}}+e^{-\beta_1 r_{2b}})$$
$$\Phi_3(1,2)=(e^{-\beta_1 r_{1a}}+e^{-\beta_1 r_{1b}})(r_{2a}e^{-\beta_2 r_{2a}}+r_{2b}e^{-\beta_2 r_{2b}})+(r_{1a}e^{-\beta_2 r_{1a}}+r_{1b}e^{-\beta_2 r_{1b}})(e^{-\beta_1 r_{2a}}+e^{-\beta_1 r_{2b}})$$
$$\Phi_4(1,2)=(e^{-\beta_2 r_{1a}}+e^{-\beta_2 r_{1b}})(e^{-\beta_2 r_{2a}}+e^{-\beta_2 r_{2b}})$$
$$\Phi_5(1,2)=(e^{-\beta_2 r_{1a}}+e^{-\beta_2 r_{1b}})(r_{2a}e^{-\beta_2 r_{2a}}+r_{2b}e^{-\beta_2 r_{2b}})+(r_{1a}e^{-\beta_2 r_{1a}}+r_{1b}e^{-\beta_2 r_{1b}})(e^{-\beta_2 r_{2a}}+e^{-\beta_2 r_{2b}})$$
$$\Phi_6(1,2)=(r_{1a}e^{-\beta_2 r_{1a}}+r_{1b}e^{-\beta_2 r_{1b}})(r_{2a}e^{-\beta_2 r_{2a}}+r_{2b}e^{-\beta_2 r_{2b}})$$

I- L'ionisation non-dissociative de H_2 :

Sous forme d'intégrale le terme direct f s'écrit dans le cas de H_2 :

$$f_{H_2} = \frac{1}{2\pi^2(2\pi)^{3/2}K^2}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 (-2\cos(\frac{\vec{K}.\vec{R}}{2}) + e^{i\vec{K}\vec{r}_1} + e^{i\vec{K}\vec{r}_2})\Psi^{*g}_{ion}(\vec{r}_2) \qquad \text{(A-6)}$$
$$\Psi_{cible}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})$$

on l'écrit sous la forme suivante :

$$f_{H_2} = \frac{1}{2\pi^2(2\pi)^{3/2}K^2}[f_1 + f_2 + f_3] \qquad \text{(A-7)}$$

f_1, f_2 et f_3 sont donnés par:

$$f_1 = -2\cos(\frac{\vec{K}.\vec{R}}{2})*$$
$$\{(IR_1A_1 + IR_2A_2 + IR_3A_3)\int e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}(e^{-\beta_1 r_{1a}} + e^{-\beta_1 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1$$
$$+(IR_1A_2 + IR_2A_4 + IR_3A_5)\int e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}(e^{-\beta_2 r_{1a}} + e^{-\beta_2 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1 \qquad \text{(A-8)}$$
$$+(IR_1A_3 + IR_2A_5 + IR_3A_6)\int e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}(r_{1a}e^{-\beta_2 r_{1a}} + r_{1b}e^{-\beta_2 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1\}$$

$$f_2 = \{(IR_1A_1 + IR_2A_2 + IR_3A_3)\int e^{-i(\vec{k}_e-\vec{K})\vec{r}_1}(e^{-\beta_1 r_{1a}} + e^{-\beta_1 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1$$
$$+(IR_1A_2 + IR_2A_4 + IR_3A_5)\int e^{-i(\vec{k}_e-\vec{K})\vec{r}_1}(e^{-\beta_2 r_{1a}} + e^{-\beta_2 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1 \qquad \text{(A-9)}$$
$$+(IR_1A_3 + IR_2A_5 + IR_3A_6)\int e^{-i(\vec{k}_e-\vec{K})\vec{r}_1}(r_{1a}e^{-\beta_2 r_{1a}} + r_{1b}e^{-\beta_2 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1\}$$

$$f_3 = \{(IS_1A_1 + IS_2A_2 + IS_3A_3)\int e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}(e^{-\beta_1 r_{1a}} + e^{-\beta_1 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1$$
$$+(IS_1A_2 + IS_2A_4 + IS_3A_5)\int e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}(e^{-\beta_2 r_{1a}} + e^{-\beta_2 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1 \qquad \text{(A-10)}$$
$$+(IS_1A_3 + IS_2A_5 + IS_3A_6)\int e^{-i\vec{k}_e\vec{r}_1}(r_{1a}e^{-\beta_2 r_{1a}} + r_{1b}e^{-\beta_2 r_{1b}})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a})\chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b})d\vec{r}_1\}$$

posons comme intégrales de base :

$$A(\vec{k},n,m,\alpha,\beta) = \int e^{i\vec{k}\vec{r}} r_a^n e^{-\alpha r_a} r_b^m e^{-\beta r_b} d\vec{r} \qquad \text{(A-11)}$$

$$B(n,m,\alpha,\beta) = \int (r_a^n e^{-\alpha r_a} + r_b^n e^{-\alpha r_b})(r_a^m e^{-\beta r_a} + r_b^m e^{-\beta r_b})d\vec{r} \qquad \text{(A-12)}$$

$$C_n(k,\alpha) = \int r^n e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} e^{-\alpha r} d\vec{r} \qquad \text{(A-13)}$$

Les intégrales IR_i et IS_i peuvent s'écrire en fonction de ces intégrales de base en utilisant les expressions suivantes (voir schéma (2) chapitre III) :

$$\vec{R}_a = \vec{r}_0 + \frac{\vec{R}}{2},\ \vec{R}_b = \vec{r}_0 - \frac{\vec{R}}{2},\ \vec{r}_i = \vec{r}_{ia} + \frac{\vec{R}}{2} \text{ et } \vec{r}_i = \vec{r}_{ib} - \frac{\vec{R}}{2} \qquad \text{(A-14)}$$

On obtient :

$$IR_1 = c_1 B(0,0,\alpha_1,\beta_1) + c_2 B(0,0,\alpha_2,\beta_1) + c_3 B(1,0,\alpha_2,\beta_1) \qquad \text{(A-15)}$$

$$IR_2 = c_1 B(0,0,\alpha_1,\beta_2) + c_2 B(0,0,\alpha_2,\beta_2) + c_3 B(1,0,\alpha_2,\beta_2) \qquad \text{(A-16)}$$

$$IR_3 = c_1 B(0,1,\alpha_1,\beta_2) + c_2 B(0,1,\alpha_2,\beta_2) + c_3 B(1,1,\alpha_2,\beta_2) \qquad \text{(A-17)}$$

$$\begin{aligned} IS_1 = {} & c_1 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_0(K,\alpha_1+\beta_1) + A(\vec{K},0,0,\alpha_1,\beta_1) + A(\vec{K},0,0,\beta_1,\alpha_1) \right] \\ & + c_2 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_0(K,\alpha_2+\beta_1) + A(\vec{K},0,0,\alpha_2,\beta_1) + A(\vec{K},0,0,\beta_1,\alpha_2) \right] \\ & + c_3 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_1(K,\alpha_2+\beta_1) + A(\vec{K},1,0,\alpha_2,\beta_1) + A(\vec{K},0,1,\beta_1,\alpha_2) \right] \end{aligned} \qquad \text{(A-18)}$$

$$\begin{aligned} IS_2 = {} & c_1 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_0(K,\alpha_1+\beta_2) + A(\vec{K},0,0,\alpha_1,\beta_2) + A(\vec{K},0,0,\beta_2,\alpha_1) \right] \\ & + c_2 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_0(K,\alpha_2+\beta_2) + A(\vec{K},0,0,\alpha_2,\beta_2) + A(\vec{K},0,0,\beta_2,\alpha_2) \right] \\ & + c_3 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_1(K,\alpha_2+\beta_2) + A(\vec{K},1,0,\alpha_2,\beta_2) + A(\vec{K},0,1,\beta_2,\alpha_2) \right] \end{aligned} \qquad \text{(A-19)}$$

$$\begin{aligned} IS_3 = {} & c_1 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_1(K,\alpha_1+\beta_2) + A(\vec{K},0,1,\alpha_1,\beta_2) + A(\vec{K},1,0,\beta_2,\alpha_1) \right] \\ & + c_2 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_1(K,\alpha_2+\beta_2) + A(\vec{K},0,1,\alpha_2,\beta_2) + A(\vec{K},1,0,\beta_2,\alpha_2) \right] \\ & + c_3 \left[2\cos(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_2(K,\alpha_2+\beta_2) + A(\vec{K},1,1,\alpha_2,\beta_2) + A(\vec{K},1,1,\beta_2,\alpha_2) \right] \end{aligned} \qquad \text{(A-20)}$$

Pour les intégrales du type :

$$\int e^{-i\vec{k}_1\vec{r}_1} (r_{ia} e^{-\beta r_{ia}} + r_{ib} e^{-\beta r_{ib}}) \chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1a}) \chi^*(\vec{k}_e,\vec{r}_{1b}) d\vec{r}_1 \qquad \text{(A-21)}$$

on applique la notion de charge effective expliquée dans le chapitre III et on les calcule en fonction de l'intégrale de base suivante :

$$D_n(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha) = \int \frac{d\vec{r}}{r} r^n \, {}_1F_1(-i\alpha,1,i(\vec{kr}+kr)) e^{-i\vec{qr}} e^{-\lambda r} \qquad \text{(A-22)}$$

II- L'ionisation non-dissociative de Li_2 :

Le terme direct f_{Li_2} s'écrit :

$$f_{Li_2} = \frac{1}{2\pi^2(2\pi)^{3/2}K^2}\left\{f_1+f_2+f_3+[f_1\times K^2(\frac{(Z_N-1)}{(K^2+\alpha^2)}+\frac{2\beta\gamma}{(K^2+\gamma^2)^2})]\right\} \qquad \text{(A-23)}$$

Z_N=3, γ =7.9 β=10.3 et α=3.

III- L'ionisation dissociative de H_2 et de Li_2 :

La même procédure de calcul est appliquée pour le cas dissociatif dans lequel l'ion résiduel est décrit par la fonction $\Psi^u_{ion}(\vec{r}_2)$.

Dans le premier cas où la cible est décrite par la fonction (A-5) les intégrales IR_i sont égales à zéro et on aura des intégrales IS'_i remplaçant les intégrales IS_i.

$$\begin{aligned} IS'_1 = {} & c_1\left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2})C_0(K,\alpha_1+\beta_1)+A(\vec{K},0,0,\alpha_1,\beta_1)-A(\vec{K},0,0,\beta_1,\alpha_1)\right] \\ & + c_2\left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2})C_0(K,\alpha_2+\beta_1)+A(\vec{K},0,0,\alpha_2,\beta_1)-A(\vec{K},0,0,\beta_1,\alpha_2)\right] \\ & + c_3\left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2})C_1(K,\alpha_2+\beta_1)+A(\vec{K},1,0,\alpha_2,\beta_1)-A(\vec{K},0,1,\beta_1,\alpha_2)\right] \end{aligned} \qquad \text{(A-24)}$$

$$\begin{aligned} IS'_2 = {} & c_1\left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2})C_0(K,\alpha_1+\beta_2)+A(\vec{K},0,0,\alpha_1,\beta_2)-A(\vec{K},0,0,\beta_2,\alpha_1)\right] \\ & + c_2\left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2})C_0(K,\alpha_2+\beta_2)+A(\vec{K},0,0,\alpha_2,\beta_2)-A(\vec{K},0,0,\beta_2,\alpha_2)\right] \\ & + c_3\left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2})C_1(K,\alpha_2+\beta_2)+A(\vec{K},1,0,\alpha_2,\beta_2)-A(\vec{K},0,1,\beta_2,\alpha_2)\right] \end{aligned} \qquad \text{(A-25)}$$

$$
\begin{aligned}
IS_3' = c_1 & \left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_1(K, \alpha_1 + \beta_2) + A(\vec{K}, 0, 1, \alpha_1, \beta_2) - A(\vec{K}, 1, 0, \beta_2, \alpha_1) \right] \\
+ c_2 & \left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_1(K, \alpha_2 + \beta_2) + A(\vec{K}, 0, 1, \alpha_2, \beta_2) - A(\vec{K}, 1, 0, \beta_2, \alpha_2) \right] \\
+ c_3 & \left[2i\sin(\frac{\vec{K}\vec{R}}{2}) C_2(K, \alpha_2 + \beta_2) + A(\vec{K}, 1, 1, \alpha_2, \beta_2) - A(\vec{K}, 1, 1, \beta_2, \alpha_2) \right]
\end{aligned}
\qquad \text{(A-26)}
$$

Dans le deuxième cas où la cible est décrite par la fonction de Weinbaum, le terme direct f_{H_2} peut être exprimé facilement en fonction des intégrales de base citées ci-haut.

Annexe B

Calcul de l'intégrale $A(\vec{k},n,m,\alpha,\beta)$:

Nous cherchons à déterminer les expressions simplifiées des intégrales $A(\vec{k},n,m,\alpha,\beta)$ qui s'écrivent comme:

$$A(\vec{k},n,m,\alpha,\beta)=\int e^{i\vec{k}\vec{r}}r_a^n e^{-\alpha r_a}r_b^m e^{-\beta r_b}d\vec{r} \qquad \text{(B-1)}$$

pour cela nous déterminons d'abord l'expression de l'intégrale :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=\int e^{i\vec{k}\vec{r}}e^{-\alpha r_a}e^{-\beta r_b}d\vec{r} \qquad \text{(B-2)}$$

En utilisant la transformée de Bethe (Bethe et Salpeter 1957) pour les termes $e^{-\alpha r}$ qui s'écrit :

$$e^{-\alpha r}=\frac{1}{2\pi^2}(-\frac{\partial}{\partial\alpha})\int d\vec{q}\,\frac{e^{i\vec{q}\vec{r}}}{q^2+\alpha^2} \qquad \text{(B-3)}$$

L'intégrale $A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)$ devient :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=\int d\vec{r}\,\frac{1}{4\pi^4}\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta}\right)\int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2\,\frac{e^{i\vec{q}_1\vec{r}_a}e^{i\vec{q}_2\vec{r}_b}}{\left[q_1^2+\alpha^2\right]\left[q_2^2+\beta^2\right]}e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad \text{(B-4)}$$

En utilisant les relations liant les coordonnées $\vec{r}_a,\vec{r}_b$ *et* $\vec{r}$:

$$\vec{r}=\vec{r}_a+\frac{\vec{R}}{2}\ et\ \vec{r}=\vec{r}_b-\frac{\vec{R}}{2} \qquad \text{(B-5)}$$

on obtient :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=\frac{1}{4\pi^4}\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta}\right)\int d\vec{r}d\vec{q}_1 d\vec{q}_2\,\frac{e^{i(\vec{q}_1-\vec{q}_2)\frac{\vec{R}}{2}}}{\left[q_1^2+\alpha^2\right]\left[q_2^2+\beta^2\right]}e^{i(\vec{q}_1+\vec{q}_2+\vec{k})\vec{r}} \qquad \text{(B-6)}$$

L'identité suivante :

$$\int d\vec{r}e^{i(\vec{q}_1+\vec{q}_2+\vec{k})}=(2\pi)^3\delta(\vec{q}_1+\vec{q}_2-\vec{k}) \qquad \text{(B-7)}$$

permet d'écrire l'intégrale $A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)$ sous la forme :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=\frac{2}{\pi}\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta}\right)\int d\vec{q}\,\frac{e^{-i\vec{q}\vec{R}}e^{-i\vec{k}\frac{\vec{R}}{2}}}{\left[q^2+\alpha^2\right]\left[\left|\vec{q}+\vec{k}\right|^2+\beta^2\right]} \qquad \text{(B-8)}$$

qui peut être réécrite sous une forme plus simple en utilisant la transformée de Feynman (Abramovich et Stegun 1972) :

$$\frac{1}{\left[q^2+\alpha^2\right]\left[\left|\vec{q}+\vec{k}\right|^2+\beta^2\right]}=\int_0^1 dt\frac{1}{\left[\left|\vec{q}+t\vec{k}\right|^2+\mu^2\right]} \qquad \text{(B-9)}$$

où μ est défini par :

$$\mu^2=t(1-t)k^2+(1-t)\alpha^2+t\beta^2 \qquad \text{(B-10)}$$

l'intégrale $A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)$ devient alors :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=\frac{2}{\pi}\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta}\right)\int_0^1 dt\int d\vec{q}\frac{e^{-i\vec{q}\vec{R}}}{\left[\left|\vec{q}+t\vec{k}\right|^2+\mu^2\right]}e^{-i\vec{k}\frac{\vec{R}}{2}} \qquad \text{(B-11)}$$

En utilisant la transformée de Bethe, l'intégration sur la variable q donne :

$$\int d\vec{q}\frac{e^{-i\vec{q}\vec{R}}}{\left[\left|\vec{q}+t\vec{k}\right|^2+\mu^2\right]}=\frac{\pi^2}{\mu}e^{-(\mu R-it\vec{k}\vec{R})} \qquad \text{(B-12)}$$

A l'aide de cette équation, l'intégrale $A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)$ s'écrit :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=2\pi e^{-i\frac{\vec{k}\vec{R}}{2}}\int_0^1 dt\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta}\frac{e^{-(\mu R-it\vec{k}\vec{R})}}{\mu} \qquad \text{(B-13)}$$

et sachant que :

$$\frac{\partial\mu}{\partial\alpha}=\frac{\alpha(1-t)}{\mu} \qquad \frac{\partial\mu}{\partial\beta}=\frac{t\beta}{\mu}$$
$$\frac{\partial^2\mu}{\partial\alpha\partial\beta}=\frac{t\alpha\beta(t-1)}{\mu^3} \qquad \text{(B-14)}$$

on obtient :

$$A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta)=2\pi e^{-i\frac{\vec{k}\vec{R}}{2}}\int_0^1 dt e^{it\vec{k}\vec{R}}e^{-\mu R}\frac{\alpha\beta(1-t)t}{\mu^5}\left[(\mu R)^2+3\mu+3\right] \qquad \text{(B-15)}$$

on peut donc calculer les trois intégrales suivantes :

$$A(\vec{k},n,0,\alpha,\beta)=\int e^{i\vec{k}\vec{r}}r_a^n e^{-\alpha r_a}e^{-\beta r_b}d\vec{r}=(-1)^n\frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta) \qquad \text{(B-16)}$$

$$A(\vec{k},0,m,\alpha,\beta)=\int e^{i\vec{k}\vec{r}}e^{-\alpha r_a}r_b^m e^{-\beta r_b}d\vec{r}=(-1)^m\frac{\partial^m}{\partial\beta^m}A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta) \qquad \text{(B-17)}$$

$$A(\vec{k},n,m,\alpha,\beta)=\int e^{i\vec{k}\vec{r}}r_a^n e^{-\alpha r_a}r_b^m e^{-\beta r_b}d\vec{r}=(-1)^{n+m}\frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}\frac{\partial^m}{\partial\beta^m}A(\vec{k},0,0,\alpha,\beta) \qquad \text{(B-18)}$$

Annexe C

Calcul de l'intégrale B(n,m,α,β) :

Nous cherchons à déterminer une expression analytique des intégrales $B(n,m,\alpha,\beta)$ écrites sous la forme suivante :

$$B(n,m,\alpha,\beta) = \int (r_a^n e^{-\alpha r_a} + r_b^n e^{-\alpha r_b})(r_a^m e^{-\beta r_a} + r_b^m e^{-\beta r_b}) d\vec{r} \qquad \text{(C-1)}$$

calculons d'abord l'intégrale :

$$B(0,0,\alpha,\beta) = \int (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b})(e^{-\beta r_a} + e^{-\beta r_b}) d\vec{r} \qquad \text{(C-2)}$$

Pour en déterminer une expression analytique, nous avons recours aux coordonnées sphéroïdales (λ, μ, φ) décrites dans les chapitres précédents et qui sont définies à partir du module du vecteur internucléaire R.

Convenons également de définir les intégrales de base suivantes :

$$M_x(a) = \int x^2 e^{-ax} dx = \left[-\frac{x^2 e^{-ax}}{a} \right] + \frac{2}{a} \left\{ \left[-\frac{x e^{-ax}}{a} \right] + \left[-\frac{e^{-ax}}{a^2} \right] \right\} \qquad (x \equiv \lambda, \mu) \qquad \text{(C -3)}$$

$$N_x(a) = \int e^{-ax} dx = \left[-\frac{e^{-ax}}{a} \right] \qquad (x \equiv \lambda, \mu) \qquad \text{(C -4)}$$

C'est-à-dire, pour $x \equiv \lambda$ et $x \equiv \mu$, il vient respectivement,

$$N_\lambda(a) = \frac{e^{-a}}{a} \qquad \text{(C -5)}$$

$$M_\lambda(a) = N_\lambda(a) \frac{(a^2 + 2a + 2)}{a^2} \qquad \text{(C -6)}$$

$$N_\mu(a) = \frac{e^a}{a} - N_\lambda(a) = N_\mu(-a) \qquad \text{(C -7)}$$

$$M_\mu(a) = \frac{e^a (a^2 - 2a + 2)}{a^3} - M_\lambda(a) = M_\mu(-a) \qquad \text{(C -8)}$$

en introduisant les coordonnées sphéroïdales dans l'équation 1, puis en intégrant sur l'angle φ, l'intégrale $B(0,0,\alpha,\beta)$ peut alors s'écrire :

$$B(0,0,\alpha,\beta)=\frac{2\pi R^3}{8}\left\{\int\lambda^2 e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\lambda}d\lambda\int e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\mu}d\mu-\int\mu^2 e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\mu}d\mu\int e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)}d\lambda\right.$$
$$+\int\lambda^2 e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\lambda}d\lambda\int e^{-\frac{R}{2}(\alpha-\beta)\mu}d\mu-\int\mu^2 e^{-\frac{R}{2}(\alpha-\beta)\mu}d\mu\int e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)}d\lambda$$
$$+\int\lambda^2 e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\lambda}d\lambda\int e^{-\frac{R}{2}(\beta-\alpha)\mu}d\mu-\int\mu^2 e^{-\frac{R}{2}(\beta-\alpha)\mu}d\mu\int e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)}d\lambda \qquad \text{(C-9)}$$
$$\left.+\int\lambda^2 e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\lambda}d\lambda\int e^{-\frac{R}{2}(-\alpha-\beta)\mu}d\mu-\int\mu^2 e^{-\frac{R}{2}(-\alpha-\beta)\mu}d\mu\int e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)}d\lambda\right\}$$

Ce qui donne finalement, en utilisant les expressions (C-5) à (C-8) :

$$B(0,0,\alpha,\beta)=\frac{\pi R^3}{2}\left[M_\lambda\left(\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\right)\left\{N_\mu\left(\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\right)+N_\mu\left(\frac{R}{2}(\alpha-\beta)\right)\right\}\right.$$
$$\left.-N_\lambda\left(\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\right)\left\{M_\mu\left(\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\right)+M_\mu\left(\frac{R}{2}(\alpha-\beta)\right)\right\}\right] \qquad \text{(C -10)}$$

on peut donc calculer :

$$B(n,0,\alpha,\beta)=\int(r_a^n e^{-\alpha r_a}+r_b^n e^{-\alpha r_b})(e^{-\beta r_a}+e^{-\beta r_b})d\vec{r}=(-1)^n\frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}B(0,0,\alpha,\beta) \qquad \text{(C -11)}$$

$$B(0,m,\alpha,\beta)=\int(e^{-\alpha r_a}+e^{-\alpha r_b})(r_a^m e^{-\beta r_a}+r_b^m e^{-\beta r_b})d\vec{r}=(-1)^m\frac{\partial^m}{\partial\beta^m}B(0,0,\alpha,\beta) \qquad \text{(C -11)}$$

$$B(n,m,\alpha,\beta)=\int(r_a^n e^{-\alpha r_a}+r_b^n e^{-\alpha r_b})(r_a^m e^{-\beta r_a}+r_b^m e^{-\beta r_b})d\vec{r}=(-1)^{n+m}\frac{\partial^n}{\partial\alpha^n}\frac{\partial^m}{\partial\beta^m}B(0,0,\alpha,\beta) \qquad \text{(C -12)}$$

Annexe D

Calcul de l'intégrale $C_n(k,\alpha)$:

L'intégrale suivante est utile pour l'évaluation des éléments de matrice de transition pour l'ionisation simple dissociative et non-dissociative :

$$C_n(k,\alpha) = \int r^n e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} e^{-\alpha r} d\vec{r} \qquad \text{(D-1)}$$

cette intégrale a comme solution analytique la relation suivante :

$$C_n(k,\alpha) = \frac{4\pi}{k} \mathrm{Im}\left[\frac{(ik+\alpha)^{n+2}}{(k^2+\alpha^2)^{n+2}}\right](n+1)! \qquad \text{(D -2)}$$

En effet :

$$\begin{aligned}
C_n(k,\alpha) &= \int r^n e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} e^{-\alpha r} r^2 d\left(-\cos(\theta)\right) dr d\varphi \\
&= -2\pi \int r^{n+2} e^{-\alpha r} dr e^{\pm ikr\cos(\theta)} d\left(\cos(\theta)\right) \\
&= -2\pi \int r^{n+2} e^{-\alpha r} dr \frac{e^{\mp ikr} - e^{\pm ikr}}{\pm ikr} \\
&= \frac{4\pi}{k} \int r^{n+1} e^{-\alpha r} dr \sin(kr) \qquad \text{(D -3)} \\
&= \frac{4\pi}{k} \mathrm{Im} \int r^{n+1} e^{ikr-\alpha r} dr \\
&= \frac{4\pi}{k}(n+1)!\mathrm{Im}\left[\frac{1}{(\alpha - ik)}\right]^{n+2}
\end{aligned}$$

on peut donc calculer :

$$C_0(k,\alpha) = \int e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} e^{-\alpha r} d\vec{r} = \frac{8\pi\alpha}{\left(\alpha^2+k^2\right)^2} \qquad \text{(D -4)}$$

$$C_1(k,\alpha) = \int r e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} e^{-\alpha r} d\vec{r} = -8\pi \frac{k^2-3\alpha^2}{\left(\alpha^2+k^2\right)^3} \qquad \text{(D -5)}$$

$$C_2(k,\alpha) = \int r^2 e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} e^{-\alpha r} d\vec{r} = 96\pi \frac{\alpha\left(\alpha^2-k^2\right)}{\left(\alpha^2+k^2\right)^4} \qquad \text{(D -6)}$$

Annexe E

Calcul de l'intégrale $D_n(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha)$:

Déterminons l'expression de l'intégrale $D_n(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha)$ qui s'écrit :

$$D_n(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha) = \int \frac{d\vec{r}}{r} r^n \, {}_1F_1(-i\alpha,1,i(\vec{kr}+kr))e^{-i\vec{qr}}e^{-\lambda r} \qquad \text{(E-1)}$$

posons l'intégrale de Nordsieck (1954) suivant :

$$I(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha) = \int \frac{d\vec{r}}{r} \, {}_1F_1(-i\alpha,1,i(\vec{kr}+kr))e^{-i\vec{qr}}e^{-\lambda r} \qquad \text{(E-2)}$$

qui a pour solution :

$$I(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha) = 2\pi \frac{1}{a}\left[-\frac{a}{g}\right]^{-i\alpha} \qquad \text{(E-3)}$$

avec : $a = \frac{1}{2}\left[\lambda^2 + q^2\right]$ et $g = \vec{kq} + i\lambda\vec{k} - a$

on peut donc écrire l'intégrale $D_n(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha)$ sous la forme de dérivée de $I(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha)$:

$$D_n(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha) = (-1)^n \frac{d^n}{d\lambda^n} I(\vec{k},\vec{q},\lambda,\alpha) \qquad \text{(E-4)}$$

Annexe F

Evaluation des éléments de matrice T_s et T_T de la double ionisation du lithium atomique (Chapitre V) :

T_s et T_T représentent, respectivement, les éléments de matrice de transition des cas (S) et (T) (voir chapitre V), qui s'écrivent après intégration sur la direction de l'électron incident $\vec{r}_0$:

$$T_S = \frac{1}{2\pi^2 K^2}\left\langle \Phi_f^s \left| (-3 + \sum_{i=1}^{3} e^{i\vec{K}.\vec{r}_i}) \right| \Phi_i \right\rangle \qquad \text{(F-1)}$$

$$T_T = \frac{1}{2\pi^2 K^2}\left\langle \Phi_f^T \left| (-3 + \sum_{i=1}^{3} e^{i\vec{K}.\vec{r}_i}) \right| \Phi_i \right\rangle \qquad \text{(F-2)}$$

L'état initial $|\Phi_i\rangle$ s'écrit, voir (V-4):

$$|\Phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{\rho\mu\upsilon} |\varphi_{i\rho\mu\upsilon}\rangle |S_s(\rho,\mu)\alpha(\upsilon)\rangle \qquad \text{(F-3)}$$

avec : $|\varphi_{i\rho\mu\upsilon}\rangle = \frac{\kappa}{\sqrt{2}}\left[|\psi_{i\rho\mu\upsilon}\rangle + |\psi_{i\mu\rho\upsilon}\rangle\right]$

l'égalité $|\psi_{i\rho\mu\upsilon}\rangle = |\psi_{i\mu\rho\upsilon}\rangle$ nous permet d'écrire $|\Phi_i\rangle$ sous la forme :

$$|\Phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\left\{|\psi_{i123}\rangle |S_s(1,2)\alpha(3)\rangle + |\psi_{i312}\rangle |S_s(3,1)\alpha(2)\rangle + |\psi_{i231}\rangle |S_s(2,3)\alpha(1)\rangle\right\} \qquad \text{(F-4)}$$

I- L'élément de matrice T_s :

L'état final $|\Phi_f^s\rangle$ s'écrit voir (V-10) :

$$|\Phi_f^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{\rho\mu\upsilon} |\varphi_{f\rho\mu\upsilon}^s\rangle |\alpha(\rho)S_s(\mu,\upsilon)\rangle \qquad \text{(F-5)}$$

de la même façon que l'état initial on trouve:

$$|\Phi_f^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\left\{|\varphi_{f123}^s\rangle |\alpha(1)S_s(2,3)\rangle + |\varphi_{f312}^s\rangle |\alpha(3)S_s(1,2)\rangle + |\varphi_{f231}^s\rangle |\alpha(2)S_s(3,1)\rangle\right\} \qquad \text{(F-6)}$$

Donc :

$$T_s = \frac{1}{3\sqrt{2}}\left\{-\frac{1}{2}(\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i123}\rangle + \langle\varphi^s_{f312}|V|\psi_{i312}\rangle + \langle\varphi^s_{f231}|V|\psi_{i231}\rangle)\right.$$
$$-\frac{1}{2}\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i312}\rangle + \langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle + \langle\varphi^s_{f312}|V|\psi_{i123}\rangle \qquad \text{(F-7)}$$
$$\left.-\frac{1}{2}\langle\varphi^s_{f312}|V|\psi_{i231}\rangle + \langle\varphi^s_{f231}|V|\psi_{i312}\rangle - \frac{1}{2}\langle\varphi^s_{f231}|V|\psi_{i123}\rangle\right\}$$

sachant que :

$$\langle\alpha(\rho)S_s(\mu,\upsilon)|\alpha(\rho)S_s(\mu,\upsilon)\rangle = 1$$
$$\langle\alpha(1)S_s(2,3)|\alpha(3)S_s(1,2)\rangle = \langle\alpha(3)S_s(1,2)|\alpha(1)S_s(2,3)\rangle = -\frac{1}{2}$$
$$\langle\alpha(2)S_s(3,1)|\alpha(1)S_s(2,3)\rangle = \langle\alpha(1)S_s(2,3)|\alpha(2)S_s(3,1)\rangle = -\frac{1}{2} \qquad \text{(F-8)}$$
$$\langle\alpha(3)S_s(1,2)|\alpha(2)S_s(3,1)\rangle = \langle\alpha(2)S_s(3,1)|\alpha(3)S_s(1,2)\rangle = -\frac{1}{2}$$

l'expression (F-8) s'écrit encore sous la forme :

$$T_s = \frac{1}{3\sqrt{2}}\left\{-\frac{3}{2}\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i123}\rangle - \frac{1}{2}\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i312}\rangle + \langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle\right.$$
$$\left.+\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle - \frac{1}{2}\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i312}\rangle + \langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle - \frac{1}{2}\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i312}\rangle\right\} \qquad \text{(F-9)}$$

ce qui donne :

$$T_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\langle\phi^s_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle - \frac{1}{2}\langle\phi^s_{f123}|V|\psi_{i123}\rangle - \frac{1}{2}\langle\phi^s_{f123}|V|\psi_{i312}\rangle\right\} \qquad \text{(F-10)}$$

on peut écrire aussi :

$$\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle = \langle\psi_{f123}|V|\psi_{i231} + \psi_{i321}\rangle = 2\langle\psi_{f123}|V|\psi_{i231}\rangle \qquad \text{(F-11)}$$

$$\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i123}\rangle = \langle\psi_{f123}|V|\psi_{i123} + \psi_{i132}\rangle \qquad \text{(F-12)}$$

$$\langle\varphi^s_{f123}|V|\psi_{i312}\rangle = \langle\psi_{f123}|V|\psi_{i312} + \psi_{i213}\rangle \qquad \text{(F-13)}$$

Enfin on trouve:

$$T_S = \frac{-1}{\sqrt{2}}\langle\psi_{f123}|V|\psi_{i123} + \psi_{i312} - 2\psi_{i321}\rangle \qquad \text{(F-14)}$$

I- L'élément de matrice T_T :

L'état final $\left|\Phi_f^T\right\rangle$ s'écrit, voir (V-12) :

$$\left|\Phi_f^T\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\sum_{\rho\mu\upsilon}\left|\varphi_{f\rho\mu\upsilon}^T\right\rangle\left|\gamma(\rho\mu\upsilon)\right\rangle \qquad \text{(F-15)}$$

avec :

$$\left|\gamma(\rho\mu\upsilon)\right\rangle = \left|\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha(\rho)\beta(\mu)\beta(\upsilon) - \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\alpha(\mu)\beta(\upsilon)+\beta(\mu)\alpha(\upsilon)\right]\beta(\rho)\right\rangle \qquad \text{(F-16)}$$

on a alors :

$$\left|\Phi_f^T\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}}\left\{\left|\varphi_{f123}^T\right\rangle\left|\gamma(123)\right\rangle + \left|\varphi_{f312}^T\right\rangle\left|\gamma(312)\right\rangle + \left|\varphi_{f231}^T\right\rangle\left|\gamma(231)\right\rangle\right\} \qquad \text{(F-17)}$$

et sachant que :

$$\begin{aligned}
&\left\langle\gamma(312)\middle|\alpha(2)S_s(3,1)\right\rangle = \left\langle\gamma(123)\middle|\alpha(3)S_s(1,2)\right\rangle = -\frac{3}{2\sqrt{3}}\\
&\left\langle\gamma(231)\middle|\alpha(1)S_s(2,3)\right\rangle = \left\langle\gamma(123)\middle|\alpha(3)S_s(2,1)\right\rangle = -\frac{3}{2\sqrt{3}}\\
&\left\langle\gamma(312)\middle|\alpha(3)S_s(1,2)\right\rangle = \left\langle\gamma(123)\middle|\alpha(1)S_s(2,3)\right\rangle = 0\\
&\left\langle\gamma(312)\middle|\alpha(1)S_s(2,3)\right\rangle = \left\langle\gamma(123)\middle|\alpha(2)S_s(3,1)\right\rangle = \frac{3}{2\sqrt{3}}\\
&\left\langle\gamma(231)\middle|\alpha(3)S_s(1,2)\right\rangle = \left\langle\gamma(123)\middle|\alpha(2)S_s(3,1)\right\rangle = \frac{3}{2\sqrt{3}}\\
&\left\langle\gamma(231)\middle|\alpha(2)S_s(3,1)\right\rangle = \left\langle\gamma(123)\middle|\alpha(1)S_s(2,3)\right\rangle = 0
\end{aligned} \qquad \text{(F-18)}$$

on a :

$$T_T = \frac{-1}{2\sqrt{3!}}\left\{3\left\langle\varphi_{f123}^T\middle|V\middle|\psi_{i123}\right\rangle - \left\langle\varphi_{f123}^T\middle|V\middle|\psi_{i312}\right\rangle - \left\langle\varphi_{f312}^T\middle|V\middle|\psi_{i231}\right\rangle - \left\langle\varphi_{f231}^T\middle|V\middle|\psi_{i123}\right\rangle\right\} \qquad \text{(F-19)}$$

qu'on peut aussi écrire :

$$T_T = \frac{-1}{2\sqrt{3!}}\left\{3\left\langle\varphi_{f123}^T\middle|V\middle|\psi_{i123}\right\rangle - 3\left\langle\varphi_{f123}^T\middle|V\middle|\psi_{i312}\right\rangle\right\} \qquad \text{(F-20)}$$

donc :

$$T_T = \frac{-3}{2\sqrt{3!}}\left\{\left\langle\varphi_{f123}^T\middle|V\middle|\psi_{i123} - \psi_{i312}\right\rangle\right\} \qquad \text{(F-21)}$$

Enfin, on trouve :

$$T_T = -\sqrt{\frac{3}{2}}\left\{\left\langle \psi_{f123} \middle| V \middle| \psi_{i123} - \psi_{i132} \right\rangle\right\} \qquad \text{(F-22)}$$

Références :

A

- Abramovich M. and Stegun I. A., Handbook of Mathematic Functions, Dover, New York (1972).
- Alikacem A., thèse de doctorat, université de Lyon I (1983)
- Amaldi U., Egidi A., Marconero R. and Pizella G., *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1001 (1969)

B

- Baber W. G., Hassé H. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. **31**, 564 (1935)
- Bartschat K *J. Phys. B* **23**,981 (1990):
- Bates D. R., Ledsham K., Stewart A. L.: Philos. Trans. Roy. Soc. A **246**, 215 (1953)
- Bethe H. A., *Ann. Phys. Lpz.* **5**,325 (1930)
- Bethe H. A. and Salpeter E. E., "Quantum Mechanics of One and Two Electron Systems" (Springer Verlag) (1957)
- Bohr N., *Phil. Mag.* **25**,10 (1913)
- Bohr N., *Phil. Mag.* **30**,581 (1915)
- Bolognesi P., Jia C. C., Avaldi L., Lahmam-Bennani A., Kouzakov K. A. and Popov Yu V. *Phys.Rev.* A **67** 034701 (2003)
- Born M., *Z.Phys.* **37**, 863, (1926)
- Born M. and Oppenheimer J.R., *Ann. der Phys.*, **84**,457 (1927)
- Bouri C., Selles P., Malegat L. and Kwato Njock M. G. *Phys. Rev.* A **73** 022724 (2006)
- Bradley J., Lee S., McCartney M. and Crothers D. S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 3723 (2004)
- Brauner M., Briggs J. S. and Klar H., *J. Phys. B.:At. Mol. Opt.*, **22**,2265-87 (1989)
- Bray I. J. *Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **28** (1995)
- Bray I., Beck J. and Plottke C., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **32**, 4309 (1999)
- Burke P. G. and Berrington K. A. (ed) *Atomic and Molecular Processes : an R-Matrix Approach (Bristol : Institute of Physics Publishing)* (1993)
- Byron F. W. Jr. and Joachain. C. J. *Phys. Rev.* **164** 1 (1967)

C

- Chérid M., Lahmam-Bennani A., Zurales R.W., Lucchese R.R., Duguet A., Dal Cappello M.C. and Dal Cappello C., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **22**, 3483 (1989)
- Chuluunbaatar O., Joulakian B., K. Tsookhuu and S. V. Vinitsky *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 2607-2616 (2004)
- Chuluunbaatar O., Puzynin V., Vinitsky P. S., Popov Yu. V., Kouzakov K. A. and Dal Cappello C. *Phys. Rev.* A **74** 014703 (2006)
- Clementi E. and Roetti. C *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177 (1977)
- Colgan J., Pindzola M. S. and Robicheaux F. *Phys. Rev.* A **72** 022727 (2005)
- Conneely M. J. and Lipsky L. *Phys. Rev.* A **61** 032506 (2000)

D

- Dal Cappello M. C., Dal Cappello C., Tavard C., Cherid M., Lahmam-Bennani A. and Duguet A., *J. Physique* **50**, 207 (1989)
- Dal Cappello C. and Le Rouzo H. *Phys. Rev.* A **43** 1395 (1991)
- Dey S., Mc Carthy I. E., Teubner P. J. O and Weigold E., *Phys. Rev. Lett* **34**,782 (I975).
- Di Martino, R. Fantoni, A. Giardini-Guidoni and R. Tiribelli, *Phys. Lett.* 103A, **45** (1983)
- Dogan M. and Crowe A., *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **35** 2773-2781 (2002)
- 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-Bôcking H., Spielberger L, Ullrich J.,Unverzagt M. and Vogt T., *Phys. Rev. Lett* **77**,1024 (1996)
- Dorn A., Kheifets A., Schröter C. D., Najjari B., Höhr C., Moshammer R. and Ullrich J., 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3755 ; *Phys. Rev.* A **65** 032709 (2002)

E

- Ehrhardt H., Schulz M., Tekaat T. and Willmann K., *Phys. Rev. Lett.* **22**,89 (1969)
- Elazzouzi S., Dal Cappello D., Lahmam-Bennani A. and Catoire F. *J. Phys. B: At. Mol. Opt.Phys.* **38** 1391 (2005)
- El boudali F., thèse de doctorat, université de Metz (2001)

F

- Fiori M., Rocha A. B., Bielschowsky C. E., Jalbert G. and Garibotti C. R. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 1751 (2006)
- Ford M. J., Doering J. B., Moore J. H. and Coplan M. A., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 3137 (1995)
- Frost L. Freinstein P., Hesse S., Blask W., Baum G. and Raith W. 3rd European Conference on (e,2e) Collisions and Related Problems. Invited Papers and Progress Reports P; 295, Edited by Stefani G. (Rome CNR-IMAI) (1990)

G

- Garibotti C. R. and Miraglia J. E., *Phys. Rev.* A, **21**, 572-80 (1980)
- Garibotti C. R. and Miraglia J. E., *Phys.Rev. A*, **21**,572-80 (1980)
- Geltman S. and Hidalgo M. 8., *J. Phys. B* **7**, **831** (1974)
- Geltman S., *Phys. Rev.* **102**, 171-9, (1956)
- Ghosh D. and Sinha C. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 675 (2003)
- Goldberger M. L., and Watson K. M., " Collision Theory " (John Wiley & Sons, New York) (1975)

H

- Hadinger G., Aubert- Frécon M. and Hadinger G., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* ***29*** *2951-2962* (1996)
- Harris F. E., *Journal of Chemical Physics* **32** 3-18 (1960)
- Heisenberg W., Z. Naturforsh. 1, **608**, (1946)
- Huang M. T., Zhang L., Hasegawa S., Southworth S. H. and Young L. *Phys. Rev.* A **66** 012715 (2002)
- Hughes L. A. and Mc. Millan J. H., *Phy. Rev.* **39**,585 (1932)

J

- Jalin R., Hagemann R. and Botter R.: *J. Chem. Phys.* **59** 952 (1973)
- James H. M. and Coolidge A. S. *Phys. Rev.* **49** 688 (1936)
- Joachain J. C., Quantum Collision Theory, 6-1, North-Holland physics publishing, Amsterdam (1987, 1975)
- Jones S., Madison D. H. and Macek J. H. 2005 *Nucl. Instrum. Methods B* **241** 73

- Joulakian B., Dal Cappello C. and Brauner M., *J. Phys. B: At. Mol. opt. Phys.* **25**, 2863-2871 (1992)
- Joulakian B. and Dal Cappello C. *Phys. Rev.* A **47** 3788 (1993)

K

- Kheifets A. S. *Phys. Rev.* A **69** 032712 (2004)
- Kheifets A. S. and Bray I *Phys. Rev.* A **69** 050701 (2004)
- Klapisch M. Compt. *Phys. Commun* **2**, 239 (1971)

L

- Lahmam Bennani A., Dupré C. and Duguet A. *Phys. Rev. Lett.* **63** 1582 (1989)
- Lahmam Bennani A., Duguet A., Grisogono A. M. and Lecas M. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25** 2873 (1992)
- Lahmam-Bennani A., H. F. Wellenstein, A. Duguet and M. Rouault, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** No 1 121-130 (January 1983), *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** No 21 4089 (November 1983)
- Lahmam-Bennani A., H. F. Wellenstein, C. Dal Cappello , M. Rouault and A. Duguet, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16** No 12 2219-2230 (June 1983)
- Langmuir J. J. and Jones T., *Phys. Rev.* **31**,357 (1928)
- Lippmann B. A. and Schwinger J., *Phys. Rev.* **79**, 469, (1950)

M

- Madison D. H, Calhoun R.V. and Shelton W.N., *Phys. Rev* A**16**,552 (1977)
- Madsen L. B. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** R223 (2003)
- Massey H. S. W. and Mohr C. B. O., *Proc. Roy., Soc.* A. **140**, 613-36 (1933)
- McDowell R., Myercough V. P. and Peach G.: *Proc. Phys. Soc* **85**, 703 (1964)
- McLean A.D., Weiss A. and Yoshimine M. *Rev, of Modern Physics* **32**, 211-218 (1960)
- Merkuriev S. P., *Theor. Math. Phys.* **32**, 680, (1977)
- Messiah A., Mécanique quantique, Dunod (1995)
- Motassim A., thèse de doctorat, université de Metz (1999)

N

- Nagy L. and Fritzsche S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** L495 (2000)

- Neudatchin V. G., Smirnov Yu. F., Pavlitchenkov A. V. and Levin V. G. *Phys. Lett.* **64**A 31 (1977)
- Neudatchin V.G, Novoskol'tseva G.A and Smimov Yu. F., *Sov. Phys. JETP* **28**, 540 (1969)
- Nordsieck A., *Phys. Rev.* **93**, 785-78 (1954)

$\mathcal{P}$

- Pattard T. and Burgdorfer J. *Phys. Rev.* A **64** 042720 (2001)
- Peterkop R. K., *Izv. Aknd. Nauk. Lan. SSR* **9**, 79 (1960)
- Peterkop R. K., (In Physics of one and two electrons atoms), ed F. Boppand, H. Kleinppopen (North-Holland, Amestardam, 1969) p. 649.
- Pindzola M. S., Robichaux F. and Colgan J. *Phys. Rev.* A **72** 022709 (2005)
- Pindzola M. S., Robicheaux F. and Colgan J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** L127 (2006)
- Pluvinage P., *Ann. Phys. Paris* **5**, 145 (1950)
- Pluvinage P., *Phys. Radium* **12**,789 (1951)
- Pont M., Shakeshaft R., Maulbetsch F. and Briggs J. S., *Phys. Rev.* A **53**, 3671-4, (1996)

$\mathcal{R}$

- Ritu D., Roy A. C. and Dal Cappello C. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 955 (2006)
- Roy A. K. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 4369 (2004)
- Rudberg E.., *Proc. Roy. Soc. London* A**129**, 628 (1930)
- Rudge M. R. H. and Seaton M. J., *Proc. Phys. Soc.* **83**, 680 (1964).
- Rudge M. R. H. and Seaton M. J., *Proc. Phys. Soc.* A **283**, 262 (1965).

$\mathcal{S}$

- Schulz M., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **6**, 2580-99 (1973)
- Serov V. V. , Joulakian B., Derbov V. L. and Sergue I. V. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 2765-2773 (2005)
- Smirnov Yu. F., Pavlitchenkov A. V., Levin V. G. and Neudatchin V. G. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11** 3587 (1978)

$\mathcal{T}$

- Takahashi M., Watanabe N., Khajuria Y., Nakayama K., Udagawa Y. and Eland J. H. D. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141** 83 (2004)
- Tanis J. A., Chesnel J. Y., Frémont F., Hennecart D., Husson X., Lecler D., Cassimi A., Grandin J. P., Rangama J., Skogvall B., Sulik B., Bremer J. H. and Stolterfoht N. *Phys. Rev.* A **62** 032715 (2000)
- Tanner G., Richter K. and Rost J. M., *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 498-540
- Teller E. and Sahlin H. L., in Physical Chemistry-An Advanced Treatise, edited by Eyring H., Henderson D., and Jost W. (Academic, New York, 1970), Vol. V, pp. **35-124**.
- Tweed R. J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **6** 398 (1973)
- Tweed R. J. *Z. Phys.* D **23** 309 (1992)

$\mathcal{U}$

- Ullrich J., Moshammer R. , Dorn A., Dörner R., Schmidt L Ph H and Schmidt-Böcking H., *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463 (2003)

$\mathcal{V}$

- Van Boeyen R. W., Watanabe N., Doering J. P., Moore J. H. and Coplan M. A. *Phys. Rev. Lett.* **92** 223202 (2004)
- Veldre V. Ya., Damburg R. Ya., Peterkop R. K., Atomic Collisions (London : Butterworths 1966)

$\mathcal{W}$

- Walters H.R., ZhangX. and Whelan C.T., (e, 2e) & related processes, p.33-74, Edited by Whelan C.T., Walters H.R., Lahmam-Bennani A. and Ehrhardt H., Kluwer Academic Publishers (1993)
- Weck P. Joulakian B., Hanssen J., Fojon O.A. and Rivarola R.D., *Phys.Rev.* A **62** 0114701 (2000)
- Weck P., thèse de doctorat, université de Metz (2001)
- Weigold E., Hood S. T., McCarthy I. E. and Teubner P. J. O., *Phys. Lett.* **44** A, 531 (1973)
- Weigold E. and Mc carthy I. E., *Physics Reports C* **27** 275 (1976)

- Wetzel W. W., *Phys. Rev.* **44**, 25-30, (1933)

Z

- Zurales R. W. and Lucchese R.R., *Phys. Rev* A **35**,2852 (1987)
- Zurales R. W. and Lucchese R. R., *Phys. Rev* A **37**, 1176 (1988)

Résumé :

Les progrès récents réalisés en matière de techniques de détection en coïncidence ont relancé de façon significative l'intérêt pour des études fondamentales dans le domaine de l'ionisation dissociative de molécules diatomiques par impact d'électrons. En effet, la détection en coïncidence des électrons éjectés et diffusés nous renseigne sur la structure électronique et sur les mécanismes des processus simultanés d'ionisation et de dissociation. De plus, la détection de l'un des deux protons émergeants nous permet d'obtenir la variation de la section efficace multiplement différentielle en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule cible.

L'étude de la double excitation d'un système atomique ou moléculaire est l'un des problèmes de base de la physique atomique où la corrélation électron-électron joue un rôle très important. Notre but est d'étudier théoriquement deux processus particuliers de ce type.

I. L'ionisation dissociative de H_2 et de Li_2 considérée comme une transition verticale de l'état électronique fondamental $^1\sum_g^+$ de H_2 et de Li_2 vers le premier état dissociative $^2\sum_u^+$ de H_2^+ et de Li_2^+.

II. L'ionisation double de la couche K du lithium atomique en utilisant les fonctions d'onde corrélées dans la description du double continuum électronique.

Abstract :

Recent progress made in the coincidence detection of emerging particules from an inelastic collision has risen new interest for fundamental studies in the field of dissociative ionization of diatomic molecules by electron impact. The detection in coincidence of the ejected and the scattered electrons give information about the electronic structure and the mechanisms of the simultaneous processes of ionization and dissociation. Moreover, the detection of one of the two emerging protons enables us to obtain the variation of the multiplement differential cross section for a given orientation of the internuclear axis of the target.

The study of the double excitation of an atomic or molecular system is one of the basic problems of atomic physics, where the electron-electron correlation can be experimentally observed Our aim is to study theoretically two particular processes of this type.

I- The dissociative ionization of H_2 and Li_2 as a vertical transition from the fundamental electronic $^1\sum_g^+$ state of H_2 and Li_2 to the first dissociative $^2\sum_u^+$ state of H_2^+ and Li_2^+.

II- The double Ionization of the K-shell of atomic lithium by using the correlated wave functions for the description of the double electronic continuum.