

A mes parents, mon épouse et ma fille,
A tous mes freres et soeurs et mes amis.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Atomique, Moléculaire et Optique (Unité PAMO) de l'Université catholique de Louvain sous la direction de Bernard Piraux. C'est donc en priorité à lui que j'adresse mes plus vifs remerciements pour l'attention qu'il a portée à mon travail tout au long de ces années. Il a toujours été le premier témoin de mes doutes et à chaque fois, il a su m'apporter son soutien constant aussi bien scientifique qu'amical. C'est grâce à son aide que j'ai pu mener ce travail à son terme. Il a fait preuve d'une totale disponibilité pour les nombreuses questions que j'ai pu lui poser. Après de lui, j'ai beaucoup appris, en particulier la rigueur dans le travail. Bernard, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également les professeurs Philippe Antoine de l'unité PAMO et Henri Bachau du CELIA (Centre Lasers Intenses et Applications) de l'Université Bordeaux I, pour les discussions enrichissantes que nous avons eues. Comme Bernard, vous m'avez guidé dans la réalisation de ce travail et vous m'avez appris à développer mon intuition de chercheur quand il a fallu analyser des résultats physiques. Merci à vous deux !

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Laurence Malegat, Peter Lambropoulos et Robin Shakeshaft pour les nombreuses discussions et échanges que nous avons eues.

C'est également l'occasion de remercier les membres du jury pour leur lecture attentive et leurs commentaires constructifs sur mon travail. Merci donc aux Professeurs Philippe Antoine, Bernard Piraux, Laurence Malegat, Henri Bachau, Xavier Urbain, Pierre Defrance, Jean-Marc Gérard, Charles Joachain, Peter Lambropoulos et Andreas Buchleitner.

Merci aux membres de l'unité PAMO pour leur accueil, à Nicole Coisman pour son aide dans toutes les démarches administratives. Merci aussi à Marc Daman et Bernard Van Renterghem pour leurs multiples interventions concernant les problèmes liés au fonctionnement des machines. A tous mes collègues assistants. Je suis fier et

heureux d'avoir partagé avec vous mon travail d'assistant d'abord en première candidature en sciences biologiques à Louvain-la-Neuve et en première candidature de médecine à Woluwé.

Un saut de quelques années en arrière me ramène au Centre de Physique Atomique Moléculaire et Optique Quantique (CEPAMOQ) à Douala au Cameroun. C'est là que j'ai obtenu mon D.E.A. sous la direction du Professeur Moïse Kwato Njock. C'est lui qui a guidé mes premiers pas dans le domaine de la recherche scientifique. Moïse, tu as été le témoin de mes premières angoisses et doutes, tu m'as appris à être persévérant. Je ne trouverai jamais les mots assez justes pour te dire merci. C'est également l'occasion de remercier Ousmanou Motapon et Robert Mbiake qui m'ont encadré pendant mon D.E.A. au CEPAMOQ. Je ne peux pas oublier le Professeur Maurice Tchuenta et toute sa famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté pendant mon D.E.A au Cameroun.

Ces années de thèse auraient été très difficiles si je n'avais pas rencontré des amis avec qui j'ai partagé le quotidien. Je pense notamment aux amis de longues dates Fernand Tcheuko Nazi, Honorine Ngon Sany, Alain Talom, Emmanuel Tefouet, Séverin Koumene, Elvis Keleko, Marcel Ngoko, Hugues Tetchou, ..., et aussi à ceux que j'ai rencontré ici en Belgique : Elie Nkadji, Gabriel Mondie, Je ne peux pas oublier "les grands frères" Laurent Mbumbia, Guy Fokou, Gilbert Tchinda pour tous les conseils qu'ils m'ont donnés depuis mon arrivée en Belgique. Que tous ceux qui m'ont soutenu et dont les noms ne figurent pas ici ne se sentent pas oubliés. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Pour finir, à l'incertitude et l'espoir qui guident ma vie.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte et formulation générale du problème . . .	1
1.2	Structure de la thèse	8
	Références	11
2	Approche spectrale pour la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps	13
2.1	Introduction	13
2.2	Degrés de liberté du système	14
2.3	Expression du hamiltonien du système	15
2.4	Fonction d'onde	16
2.5	Méthode spectrale	18
2.5.1	Solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps	18
2.5.2	Développement de la partie spatiale de la fonction d'onde sur la base de fonctions sturmiennes	21
2.5.3	Formulation matricielle de l'équation de Schrödinger	27
2.5.4	Etats liés et quelques résonances dans l'hélium et dans l'ion H^-	35
2.5.5	Etats du continuum	42
2.6	Conclusion	59
	Références	60
3	Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps	63

3.1	Introduction	63
3.2	Equation de Schrödinger dépendante du temps . . .	64
3.3	Calcul des observables	70
3.3.1	Calcul des probabilités de simple et double ionisation par la méthode de la matrice J . .	71
3.3.2	Section efficaces	72
3.3.3	Projection sur les fonctions d'onde non cor- rélées du simple et double continuum	77
3.3.4	Projection du paquet d'onde final sur un pro- duit de deux fonctions coulombiennes	79
3.4	Résultats	82
3.4.1	Photoionisation simple et double de l'hélium et l'ion H^-	82
3.5	Conclusion	113
	Références	115
4	Etude de la double ionisation de l'hélium par absorp- tion de deux photons	119
4.1	Introduction	119
4.2	Etude de la simple ionisation à deux photons	120
4.3	Sections efficaces totales de double ionisation à deux photons	123
4.3.1	Effets de corrélation dans l'état final	128
4.3.2	Comment ces corrélations sont-elles prises en compte dans d'autres théories ?	129
4.3.3	Conclusions concernant les résultats théoriques	130
4.4	Distribution en énergie : rôle des corrélations radiales	132
4.5	Analyse des distributions angulaires : rôle des corré- lations angulaires	133
4.5.1	Comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature	136
4.6	Mécanisme de double ionisation proposé	145
4.7	Etude de la distribution des moments de l'ion résiduel He^{++}	147
4.8	Etude du processus séquentiel	153
4.9	Influence de la symétrie de l'état final	154
4.10	Conclusion	157
	Références	159

5	Etude de la double ionisation à deux photons de l'hélium à l'échelle attoseconde	161
5.1	Introduction	161
5.2	Approches théoriques	163
5.2.1	Présentation du modèle	164
5.3	Distribution en énergie des électrons	166
5.3.1	Cas des impulsions à dérive de fréquence. . .	173
5.3.2	DIADP de l'hélium au dessus du seuil de double ionisation à un photon.	176
5.3.3	Distribution angulaire pour le processus de DIADP de l'hélium	177
5.3.4	Détection des ion He^{++}	180
5.4	Processus pompe-sonde	181
5.5	Conclusion	188
	Références	191
6	Conclusion	193
	Références	198
A	Système des unités Atomiques	199
B	Technique de la matrice de Jacobi	203
B.1	introduction	203
B.2	Aspects essentiels de la méthode de la matrice de Jacobi	204
B.3	Construction des fonctions du simple continuum . .	215
	Références	221
C	Etude des systèmes à trois électrons : application à l'ion He^- et au lithium	223
C.1	Introduction	223
C.2	Généralités sur les systèmes atomiques à trois électrons	223
C.3	Hamiltonien et fonctions d'onde d'un système à trois électrons	224
C.3.1	Structure électronique	224
C.3.2	Fonction d'onde d'espace	226
C.3.3	Fonction d'onde de spin	226
C.4	Application à l'ion négatif de l'hélium (He^-)	229
C.4.1	Approche théorique	229

C.4.2	Approche numérique : mise en oeuvre . . .	232
C.4.3	Quelques résultats préliminaires	240
C.4.4	Energie de l'état fondamental du lithium . .	246
C.5	Conclusion	249
	Références	250

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte et formulation générale du problème

Le problème coulombien à trois corps est un des problèmes fondamentaux de la physique théorique qui, à ce jour, reste non résolu. Son étude pose des difficultés complexes tant sur le plan de la mécanique classique que celui de la mécanique quantique. Son importance repose sur le fait qu'il établit un pont entre la dynamique d'une seule particule et celle d'un système formé d'un grand nombre de particules. L'exemple type d'un système coulombien à trois corps est celui de l'atome d'hélium. Malgré son apparente simplicité, un noyau chargé positivement et deux électrons, sa dynamique classique est non intégrable donnant lieu à une structure de l'espace des phases composée de zones régulières et chaotiques [1]. Cette non-intégrabilité est directement liée aux corrélations électroniques. Il est important de préciser que la notion de corrélations électroniques revêt plusieurs sens. Dans le cas présent, nous entendons par corrélations électroniques, celles qui sont engendrées par le terme de répulsion coulombienne entre les deux électrons du système. Cette interaction qui est de longue portée et singulière peut conduire à des échanges d'énergie importants entre les électrons. Sur le plan quantique, on sait que pour un système composé de deux électrons indépendants, le spectre en énergie contient deux séries de Rydberg dont les énergies sont données en unités atomiques (u.a.) par

$$E_{indep} = -\frac{2}{N^2} - \frac{2}{n^2}, N, n = 1, 2, \dots, \infty. \quad (1.1)$$

En fait, ce spectre se compose de séries de Rydberg $-2/n^2$ pour un électron, convergeant chacune dans la limite $n \rightarrow \infty$ vers un seuil de simple ionisation pour $-2/N^2$ fixé. Ces seuils de simple ionisation encore appelés canaux de simple ionisation convergent eux-mêmes dans la limite $N \rightarrow \infty$ et $n \rightarrow \infty$ vers le seuil de double ionisation $E = 0$. On obtient dans ces conditions une double accumulation de niveaux lorsqu'on s'approche du seuil de double ionisation, ce qui se traduit par une augmentation très importante de la densité spectrale. La présence des corrélations électroniques conduit à un déplacement de l'énergie du niveau fondamental depuis -4 u.a. jusqu'à -2.9037 u.a. ainsi qu'au couplage des différents canaux de simple ionisation. En conséquence, les différents niveaux électroniques doublement excités acquièrent un temps de vie fini. En d'autres termes, le spectre de l'atome devient formellement continu et hautement structuré au dessus du premier seuil de simple ionisation. Insistons sur le fait que l'origine de l'autoionisation est la même que celle qui cause la non-intégrabilité sur le plan classique à savoir le terme de répulsion coulombienne entre les électrons.

La présence d'un champ électromagnétique extérieur rend ce problème coulombien à trois corps plus complexe encore. En particulier, le champ couple les états de moment angulaire total différent et détruit la conservation de l'énergie totale (durée finie des impulsions). En d'autres termes, l'interaction de l'atome d'hélium avec un champ extérieur permet d'explorer des zones très étendues de l'espace de Hilbert et les différents simples et doubles continus. Comme en l'absence du champ, les corrélations électroniques jouent à nouveau un rôle déterminant dans ce contexte. L'effet de ces dernières a été observé dans une expérience de double ionisation de l'hélium à partir de son état fondamental par un champ laser basse fréquence et très intense [2]. La figure 1.1 présente les taux de production des ions He^+ et He^{++} en fonction de l'intensité du laser. Ces résultats sont comparés aux valeurs théoriques (courbes en tirets et trait continu) obtenues sur base d'un modèle à électrons indépendants. On observe qu'autour de l'épaule présente dans la courbe de double ionisation, le taux de production des ions deux fois chargés He^{++} est de 5 à 6 ordres de grandeurs plus élevé que ce que prévoit le modèle des électrons indépendants. Cet énorme effet des corrélations électroniques a été interprété en terme du modèle

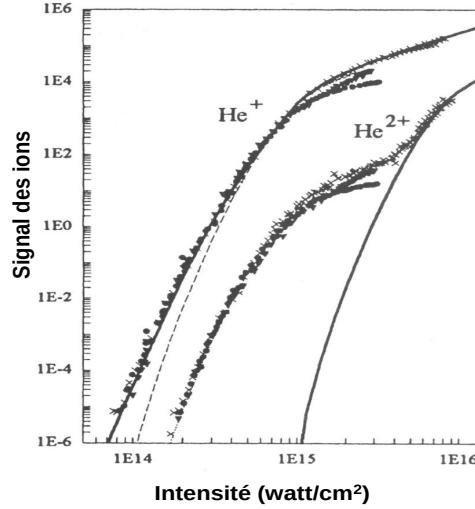


FIG. 1.1 – Taux de production des ions simplement chargés (He^+) et doublement chargés (He^{++}) lors de l'ionisation de l'atome d'hélium par des impulsions laser de 780 nm. L'atome d'hélium est supposé dans son état fondamental et ces taux sont représentés en fonction de l'intensité du champ laser. Les points sont les données expérimentales de Walker et al [2]. Les courbes représentent les résultats théoriques obtenus sur base du modèle des électrons indépendants pour la simple ionisation (tirets) et la double ionisation (trait continu).

suivant. Sous l'effet du champ extérieur, un des électrons est libéré de l'attraction du noyau par effet tunnel à travers la barrière de potentiel créé par la superposition de ce champ extérieur et le champ coulombien pour une phase donnée du champ laser. L'électron émis se meut alors comme une charge libre dans le champ électrique oscillant du laser jusqu'au moment où ce dernier change de signe. Cet électron revient alors vers le ion résiduel avec lequel il effectue une collision conduisant à l'éjection du second électron. Il faut toutefois souligner que ce modèle simple qui permet de rendre compte de manière relativement précise des résultats expérimentaux n'est pas en mesure d'expliquer la géométrie de la fragmentation. Ceci suggère que la structure électronique de l'atome joue un rôle important.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le rôle des corrélations électroniques lors de l'ionisation double de l'hélium dans son état fondamental par deux photons XUV. Jusqu'à présent, seule l'ionisation double à un photon de l'hélium a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques. Sur le plan expérimental, les sections efficaces totales et différentielles absolues ont été mesurées. Les résultats ont été reproduits par de nombreuses approches théoriques. Ces dernières ont permis de confirmer que le mécanisme de double ionisation à un photon repose sur l'absorption du photon par un des électrons de l'atome, l'éjection du second se produisant à la suite d'une ou de plusieurs collisions avec le premier. Dans la limite des très hautes fréquences, ce mécanisme se réduit au "shakeoff" de l'atome : un des électrons absorbe le photon et est éjecté très rapidement. Ce soudain départ du premier électron provoque un changement brusque de la charge nucléaire effective "vue" par le second électron ce qui entraîne l'éjection de ce dernier [3]. En termes de collision, le "shakeoff" du second électron est la conséquence d'une collision douce avec le premier. Il est important de souligner que dans le cas présent, les corrélations électroniques jouent à nouveau un rôle déterminant puisqu'en l'absence de ces dernières, la probabilité d'ionisation double est identiquement nulle.

Le fait de considérer les transitions à deux photons introduit une complexité supplémentaire dans le problème (les états finaux sont à présent de symétries S et D) et donne lieu à de nouveaux processus. Ainsi, l'ionisation double à deux photons de l'hélium peut être soit directe ou séquentielle. Par séquentiel, nous entendons qu'un des électrons absorbe d'abord un photon, ce qui conduit à son éjection. En présence du champ, l'ion résiduel va se relaxer sur son état fondamental et ensuite absorber le second photon, donnant lieu à l'éjection du second électron. Il est important de signaler que l'émission du second électron n'est possible que si la fréquence des photons est supérieure au seuil d'ionisation de l'ion He^+ soit 2.0 u.a. Ce processus est schématisé sur la figure 1.2 (b). Lors du processus direct (représenté sur la figure 1.2 (a)), les deux électrons sont émis "simultanément" c'est-à-dire pendant un intervalle de temps inférieur au temps nécessaire à la relaxation de l'ion résiduel. Jusqu'à présent, seule l'ionisation double séquentielle a été étudiée sur le plan théorique [4]. En étudiant la distribution en

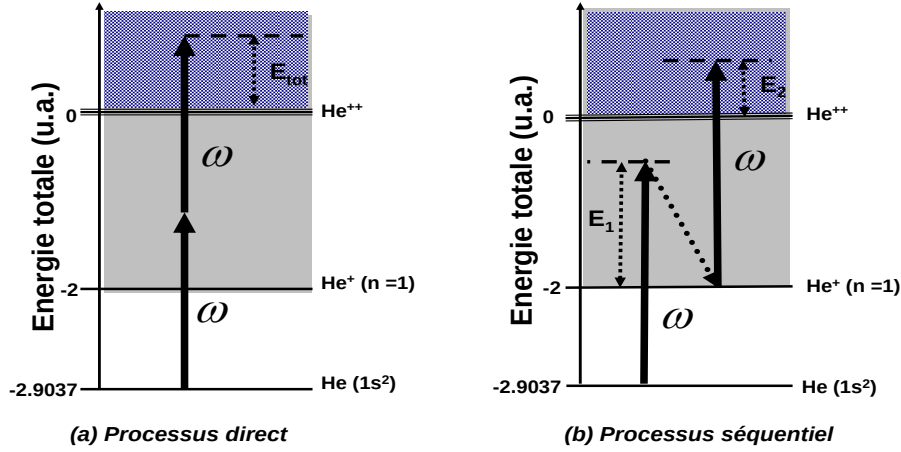


FIG. 1.2 – Schéma des différents processus d'ionisation de l'hélium par absorption de deux photons.

énergie des électrons émis, Bachau et Lambropoulos [5] ont montré que l'ionisation double séquentielle peut avoir lieu en l'absence des corrélations dans les états intermédiaires et finaux. Pour des durées d'impulsion suffisamment longues, l'ion résiduel a le temps de se relaxer sur son état fondamental. Dans ce cas, la double ionisation séquentielle à deux photons peut être assimilée à une succession de deux processus d'ionisation indépendants : une ionisation simple de l'hélium suivie de celle de l'ion He^+ . En conséquence, la probabilité de double ionisation est proportionnelle au carré de la durée de l'impulsion laser. Les deux électrons éjectés emportent respectivement des énergies E_1 et E_2 telles que

$$E_1 = E_{He} - E_{He^+(1s)} + \omega \quad (1.2)$$

$$E_2 = E_{He^+(1s)} + \omega. \quad (1.3)$$

Le spectre en énergie des électrons émis est donc structuré. Il présente en effet deux pics aux positions E_1 et E_2 . La distance entre les deux pics (voir figure 1.3) que nous appelons énergie d'interaction diélectronique (E_{int}) n'est rien d'autre que l'énergie due aux

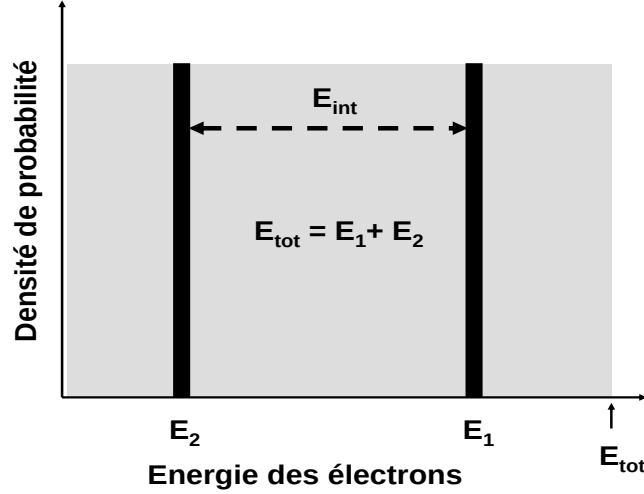


FIG. 1.3 – Spectre à un électron pour un processus séquentiel de double ionisation à deux photons de l'hélium.

corrélations électroniques dans l'état fondamental :

$$E_{int} = E_1 - E_2 = E_{He} - 2E_{He^+(1s)} \approx 1.1 \text{ u.a.} \quad (1.4)$$

Remarquons que si on néglige les corrélations électroniques dans l'état initial, le spectre en énergie présentera un seul pic à la position $E_1 = E_2 = E_{He^+(1s)} + \omega$. Il est également important de noter que lors du processus séquentiel, c'est le premier électron éjecté qui emporte toute l'énergie d'interaction diélectronique. En effet, on peut écrire

$$E_1 = E_{He^+(1s)} + \omega + E_{int}. \quad (1.5)$$

Lorsque l'énergie des photons est inférieure à 2.0 u.a., le processus de double ionisation à deux photons de l'hélium est direct : l'ion résiduel n'a pas le temps de se relaxer. Les deux électrons qui sont éjectés "simultanément" se partagent l'énergie d'interaction diélectronique. La probabilité de double ionisation est cette fois proportionnelle à la durée de l'impulsion. Il est instructif de mentionner que lorsque l'énergie des photons est supérieure à 2.0 u.a., il existe toujours une composante du processus direct (malgré la dominance

du processus séquentiel) dans le spectre en énergie qui se superpose à la composante séquentielle. Compte tenu de ses considérations, la question fondamentale que nous posons dans ce travail, est de savoir **quel est le rôle spécifique des corrélations électroniques dans le mécanisme de double ionisation directe lorsque la fréquence des photons est inférieure à 2.0 u.a.** Pour répondre à cette question, nous résolvons l'équation de Schrödinger dépendante du temps à l'aide d'une méthode de type spectral qui prend en compte les corrélations électroniques aussi bien dans l'état fondamental que dans les états intermédiaires et finaux du système.

Par ailleurs, on peut également explorer les corrélations électroniques dans le domaine temporel à l'aide d'impulsions électromagnétiques ultracourtes. A l'énergie d'interaction diélectronique, on peut associer un temps de corrélation défini par

$$\tau_{corr} = 2\pi/E_{int}. \quad (1.6)$$

Pour l'hélium dans son état fondamental, τ_{corr} est de l'ordre de 140 attosecondes (10^{-18} s). Ce temps de corrélation n'est rien d'autre que le temps de relaxation de l'ion résiduel He^+ sur son état fondamental après ejection de premier electron. Lorsque l'énergie des photons est plus grande que 2.0 u.a., et que la durée de l'impulsion est supérieure à ce temps de corrélation, le processus de double ionisation est essentiellement séquentiel. Quand la durée des impulsions est de l'ordre ou inférieure à ce temps de corrélation, Piraux *et al.* [4] ont montré que les deux pics présents dans la distribution en énergie des électrons se rapprochent tout en s'élargissant. Dans ces conditions, la distinction entre processus séquentiel et direct perd son sens puisque l'ion He^+ produit lors de la première ionisation, n'a plus le temps de se relaxer complètement sur son état fondamental.

On génère actuellement en laboratoire des impulsions dont la durée est plus courte que 250 attosecondes [6]. Toutefois, leur caractérisation reste encore très difficile et leur intensité trop faible pour envisager une expérience dans laquelle les électrons seraient détectés. Nous nous sommes donc posés la question suivante : **Dans ce contexte, est-il possible d'envisager une expérience, dans laquelle on détecte les ions, qui fournisse une information**

sur certains des paramètres (intensité, durée, etc ...) qui caractérisent l'impulsion attoseconde ? Pour répondre à cette question, nous avons travaillé avec un modèle fondé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre le plus bas et dans lequel la corrélation est présente uniquement dans l'état initial.

1.2 Structure de la thèse

Notre dissertation se compose de cinq chapitres et trois annexes.

Dans le **chapitre 2**, nous présentons l'outil théorique permettant de calculer le spectre en énergie d'un système coulombien à trois corps (états liés et états simplement ou doublement excités). Cet outil repose sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à l'aide d'une méthode spectrale. Cette dernière consiste à développer les fonctions radiales sur une base de fonctions de carré sommable. Les durées de vie des états doublement excités s'obtiennent à l'aide d'une rotation complexe du hamiltonien. Cette méthode a été initialement développée par Gérard Lagmago Kamta [7]. Nous y avons apporté des améliorations et l'avons généralisée à des systèmes coulombiens à quatre corps (voir Annexe C). Nous utilisons ensuite la méthode de la matrice de Jacobi pour générer les fonctions d'onde de diffusion multicanaux représentant le simple continuum du système. Pour tester la précision de ces fonctions, nous calculons les sections efficaces de photoionisation de l'hélium et de l'ion H^- (avec et sans excitation du système résiduel). Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

Le **chapitre 3** est consacré à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour décrire l'interaction de notre système coulombien à trois corps avec une impulsion électromagnétique. La propagation dans le temps s'effectue à l'aide d'une méthode du type "Runge-Kutta" à pas variable. La difficulté majeure de toutes les approches théoriques visant au calcul des probabilités de double ionisation est liée à l'ignorance des expressions asymptotiques des fonctions d'onde associées au double continuum. Pour contourner cette difficulté, nous calculons les probabilités de double

ionisation en soustrayant les probabilités de simple ionisation de celles d'ionisation totale. Cette procédure est testée en détail dans le cas de l'ionisation double à un photon de l'hélium et de l'ion H^- .

Dans le **chapitre 4**, nous étudions la double ionisation à deux photons de l'hélium. Les sections efficaces totales et les distributions angulaires dans la région où le processus est direct sont présentées et discutées en détail. Le rôle des corrélations électroniques est clairement mis en évidence ainsi que le mécanisme de double ionisation dans la zone directe. Pour valider ou invalider le mécanisme proposé, nous montrons que la signature de ce dernier est présente dans la mesure de la distribution des moments des ions He^{++} .

Dans le **chapitre 5**, nous revenons sur le problème de la dynamique des électrons à l'échelle attoseconde. Nous développons d'abord un modèle fondé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre le plus bas. Nous mettons en évidence l'existence d'un régime transitoire dans lequel la probabilité d'ionisation double à deux photons, en fonction de la durée de l'impulsion, s'écarte significativement de ce qu'on attend pour un processus direct pur (comportement linéaire) ou pour un processus séquentiel pur (comportement quadratique). Nous considérons ensuite des processus pompe-sonde avec des impulsions dont l'une seulement est ultracourte.

Nous terminons ce travail par une conclusion qui retrace le contenu de notre thèse et présentons les perspectives envisagées. Dans l'**Annexe A**, nous faisons des rappels sur le système des unités atomiques que nous utilisons, sauf avis contraire, dans cette dissertation. Dans l'**Annexe B**, nous présentons plus en détail la technique de la méthode de la matrice de Jacobi. Dans l'**Annexe C**, nous généralisons notre méthode spectrale à des systèmes à trois électrons actifs (Li et He^-). Cette généralisation nous permet d'affirmer que la méthode spectrale que nous utilisons est la plus appropriée pour le traitement des états hautement excités des systèmes complexes à deux électrons ou plus.

Ce travail de thèse a fait l'objet de quatre publications :

1. **"Theory of multiphoton single and double ionization of two-electron systems driven by short-wavelength electric fields : an ab initio treatment"**

E. Fomouuo, G. Lagmago Kamta, G. Edah et B. Piroux,
Phys. Rev. A **74**, 063409, (2006).

2. **"Dynamics of two-photon double ionization of helium at the attosecond scale"**

E. Fomouuo, S. Laulan, H. Bachau et B. Piroux,
J. Phys. B **39**, S427, (2006).

3. **"Attosecond timescale analysis of the dynamics of two-photon double ionization of helium"**

E. Fomouuo, Ph. Antoine, H. Bachau et B. Piroux,
accepté pour publication dans *New Journal of Physics* (2007).

4. **"Evidence of highly correlated electrons dynamics in two-photon double ionization of helium"**

E. Fomouuo, Ph. Antoine, B. Piroux, L. Malegat, H. Bachau et R. Shakeshaft,
accepté pour publication dans *Journal of Physics B comme Fast Track Communication* (2008).

et deux soumises pour publication :

1. **"($2\gamma, 2e$) total and differential cross section calculations for helium with photon energies from 40 eV to 50 eV"**

E. Fomouuo, H. Bachau et B. Piroux,
soumis à *Journal of Physics B*.

2. **"Two-photon double ionization of helium : a new experimental lower bound of the total cross section"**

Ph. Antoine, E. Fomouuo, B. Piroux, T. Shimizu, H. Hasegawa, Y. Nabekawa et K. Midorikawa,
soumis à *Physical Review A*.

Références

- [1] Richter K., Tanner G. et Wintgen D., *Phys. Rev. A* **48**, 4182, (1993).
- [2] Walker B., Sheehy B., DiMauro L. F., Agostini P., Schafer K. J. et Kulander K. C., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1227, (1994).
- [3] Zhong-jian T. and Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **47**, R3487, (1993).
- [4] Piraux B., Bauer J., Laulan S. et Bachau H., *Eur. Phys. J. D* **26**, 7, (2003).
- [5] Bachau H. et Lambropoulos P., *Phys. Rev. A* **44**, R9, (1991).
- [6] Kienberger R. *et al.*, *Nature* **427**, 817, (2004); Goulielmakis E. *et al.*, *Science* **305**, 1267, (2004); Sansone G. *et al.*, *Science* **314**, 443, (2006); Schultze M. *et al.*, *New J. Phys.* **9**, 243, (2007);
- [7] Lagmago Kamta G., Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (1999).

Chapitre 2

Approche spectrale pour la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous considérons les systèmes atomiques à deux électrons en l'absence d'un champ électromagnétique. Le modèle le plus simple d'un tel système est l'hélium. Il est bien établi qu'un tel système n'admet pas de solution analytique à cause des interactions entre les électrons. En théorie, pour déterminer les énergies et les fonctions propres associées à ces systèmes, il faut recourir à des méthodes fondées sur des approximations. Très souvent, le spectre est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger sur une base finie de fonctions de carré sommable. On distingue deux types de base : les bases explicitement corrélées (EC) dans lesquelles la distance inter-électronique r_{12} est utilisée explicitement comme variable spatiale et les bases de type interaction de configuration (IC) pour lesquelles les fonctions de base sont des combinaisons linéaires symétriques ou antisymétriques des fonctions monoélectroniques. La technique ici présentée est une méthode spectrale de type IC dans laquelle la partie radiale de la fonction d'onde est décrite par des fonctions sturmiennes et la partie angulaire par les harmoniques bipolaires. Dans la première partie du chapitre, nous présentons les

caractéristiques générales d'un système à deux électrons. Ensuite les calculs de structure et les résultats très précis pour l'énergie de quelques états simplement et doublement excités obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger avec notre approche spectrale. Dans la deuxième partie, nous donnons une brève description (une présentation plus détaillée se trouve en annexe B) de la méthode de la matrice de Jacobi (MMJ). Cette technique permet de construire des fonctions d'onde associées au simple continuum qui tiennent compte des corrélations électroniques et qui ont un comportement asymptotique correct. Dans la dernière partie, nous testons la précision et la qualité de ces fonctions du simple continuum construites avec la MMJ en présentant quelques résultats pour les sections efficaces de photoionisation (avec ou sans excitation de l'ion résiduel) de l'hélium et de l'ion H^- .

2.2 Degrés de liberté du système

Considérons le problème général à trois corps dans lequel chacune des particules peut être repérée par un vecteur $\vec{r}_i$, $i=1,2,3$ dans l'espace des coordonnées à trois dimensions. En fonction de la position du référentiel du laboratoire par rapport aux différentes particules, le problème est décrit complètement avec neuf coordonnées (9D) ou six coordonnées (6D). Lorsque le repère du laboratoire (RDL) est placé en un point quelconque de l'espace, il faudra nécessairement neuf coordonnées pour décrire le problème. Par contre, si l'origine du RDL est confondue avec le centre de masse du système, le nombre de coordonnées nécessaires passe de neuf à six. Ceci est justifié dans la mesure où l'impulsion totale est conservée suite à l'invariance par translation des coordonnées $\vec{r}_i$. Très souvent on fait appel à l'approximation de la masse infinie du noyau (MIN) encore appelée approximation adiabatique. Elle consiste à considérer dans le cas d'un système atomique par exemple, que la masse du noyau est infiniment grande comparée à celle d'un électron ; le centre de masse est alors confondu avec le noyau. Le mouvement des électrons peut donc être découplé de celui du noyau ce qui permet d'éliminer certains termes de l'équation de Schrödinger. Dans l'approximation MIN, les coordonnées $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ des deux électrons suffisent pour décrire complètement la partie spatiale du système.

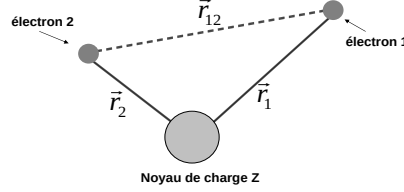


FIG. 2.1 – Schéma d'un système atomique à deux électrons.

2.3 Expression du hamiltonien du système

Le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger (problème aux valeurs propres) d'un système constitué d'un noyau de masse M contenant Z protons et de deux électrons de masse m . Chaque électron est repéré par rapport au noyau par un vecteur $\vec{r}_i$, $i=1,2$. $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ est la distance inter-électronique. Le traitement théorique d'un tel système exige avant tout la connaissance de son opérateur hamiltonien. Dans l'approximation non relativiste, le hamiltonien total du système est donné par

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_1\vec{\nabla}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right), \quad (2.1)$$

où μ est la masse réduite du système électron-noyau définie par

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (2.2)$$

et ϵ_0 , la permittivité du vide. Les deux premiers termes du hamiltonien (2.1) sont associés à l'énergie cinétique des deux électrons. Le troisième

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_1\vec{\nabla}_2$$

est un terme de polarisation. Les trois autres

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r_1}, \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r_2} \quad \text{et} \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

sont associés à l'énergie potentielle : les deux premiers représentent l'interaction coulombienne entre le noyau et les deux électrons. Ils caractérisent la force d'attraction exercée par la charge Ze du noyau sur les électrons. Le dernier représente l'interaction électron-électron. La fonction d'onde $\Phi(q_1, q_2)$ décrivant la dynamique des deux électrons obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\{H - E\}\Phi(q_1, q_2) = 0 \quad (2.3)$$

où q_1 et q_2 sont les coordonnées d'espace-spin associées aux deux électrons. Dans l'approximation MIN, $\mu \simeq m$ et le terme de polarisation disparaît dans l'expression (2.1). Le hamiltonien du système prend alors la forme simplifiée

$$H = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.4)$$

Dans le système d'unité atomique (voir annexe A), il devient

$$H = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (2.5)$$

soit encore

$$H = H_0 + U, \quad (2.6)$$

avec

$$H_0 = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right), \quad \text{et} \quad U = \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.7)$$

2.4 Fonction d'onde

Le hamiltonien 2.5 est indépendant du spin des électrons. Dès lors, toute fonction d'onde du système $\Phi(q_1, q_2)$ peut s'écrire comme un produit de deux fonctions :

$$\Phi(q_1, q_2) = \Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(1, 2). \quad (2.8)$$

Dans l'expression ci-dessus, $\Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction d'onde spatiale ; elle décrit les deux électrons dans l'espace des configurations. Le second terme $\chi(1, 2)$ décrit l'état de spin des électrons et est appelé fonction d'onde de spin. Pour les systèmes à deux électrons que nous étudions (ceci n'est pas forcément vrai pour les systèmes à plus de deux électrons) la partie spatiale et la partie spinorielle de la fonction d'onde (2.8) ont une symétrie bien définie. Ainsi, on notera $\Phi_{space}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ les *fonctions d'onde spatiales symétriques* c'est-à-dire celles qui vérifient la relation

$$\Phi_{space}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = +\Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.9)$$

Elles décrivent les états "**para**" de l'hélium. Celles obéissant à la relation

$$\Phi_{space}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.10)$$

sont appelées *fonctions d'onde spatiales antisymétriques* et seront notées $\Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Ces dernières décrivent les états "**ortho**" de l'hélium. En ce qui concerne la partie de spin, les états possibles sont :

- le singulet antisymétrique $|0 \ 0\rangle$ correspondant à un spin total $S = 0$ et sa projection $M_s = 0$ sur l'axe de quantification

$$|0 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+- \rangle - |-+ \rangle), \quad (2.11)$$

- le triplet symétrique correspondant à un spin total $S = 1$ et aux trois valeurs des projections sur l'axe z $M_S = 1, 0, -1$:

$$\begin{aligned} |1 \ 1\rangle &= |++ \rangle, \\ |1 \ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+- \rangle + |-+ \rangle), \\ |1 \ -1\rangle &= |-- \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Pour obtenir les fonctions d'onde totales, on combine les deux fonctions spatiales $\Phi_{space}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ avec les quatre fonctions de spins ci-dessus, en respectant le principe de Pauli. En d'autres termes, si la fonction spatiale est symétrique (respectivement antisymétrique), alors, à cette dernière il faut associer une fonction de spin antisymétrique (respectivement symétrique) pour obtenir un

état physique antisymétrique comme le veut le principe de Pauli. Il y a donc quatre combinaisons possibles. La fonction d'onde spatiale "para" sera associée à l'état de spin "singulet"

$$\Phi_1(q_1, q_2) = \Phi_{space}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |0 \ 0 \rangle \quad (2.13)$$

et la fonction d'espace "ortho" à l'un des trois états "triplet" de spin :

$$\begin{aligned} \Phi_2(q_1, q_2) &= \Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |1 \ -1 \rangle, \\ \Phi_3(q_1, q_2) &= \Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |1 \ 0 \rangle, \\ \Phi_4(q_1, q_2) &= \Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |1 \ 1 \rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.5 Méthode spectrale

2.5.1 Solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

Pour résoudre l'équation de Schrödinger (2.3) indépendante du temps nous utilisons une méthode spectrale. Elle consiste à développer la fonction d'onde spatiale $\Phi_{space}(\vec{x})$ sur une base tronquée de N fonctions $\{\chi_i(\vec{x})\}_{i=1}^N$:

$$\Phi_{space}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\vec{x}). \quad (2.15)$$

où $\vec{x}$ représente les positions des deux électrons. Soit $R_N(\vec{x})$ le résidu défini par

$$R_N(\vec{x}) = (H - E)\Phi_{space}(\vec{x}). \quad (2.16)$$

Pour calculer les coefficients c_i du développement (2.15), il faut annuler le résidu (2.16). Cette opération consiste à écrire que le produit scalaire de ce résidu avec des fonctions d'essai $\varphi_\beta(\vec{x})$ est nul [1] :

$$\langle R_N | \varphi_\beta \rangle = \int w R_N(\vec{x}) \varphi_\beta(\vec{x}) d\vec{x} = 0, \quad \beta = 1, 2, \dots, N. \quad (2.17)$$

où w est le poids associé aux fonctions d'essai. Si les fonctions d'essai sont les mêmes que les fonctions de base, on dit que la méthode spectrale est de type *Galerkin* dans laquelle le résidu est en moyenne nul. Par contre si les fonctions d'essai sont des produits des fonctions delta ($\Pi_{i=1}^2 \delta(\vec{x}_i - \vec{x})$) et $w = 1$, la méthode est de type *collocation*. Dans cette dernière variante, on force le résidu R_N à s'annuler uniquement en certains points $\vec{x}_i$ appelés *point de collocation*. Cette méthode est similaire à la méthode de grille sauf que dans ce cas, le choix des points de collocation n'est pas arbitraire ; ces points sont directement liés au choix des fonctions d'essai. Dans la plupart des cas, les N points de collocation sont des abscisses d'une quadrature de Gauss ; très souvent, cette propriété conduit à une convergence très rapide (exponentielle) en terme du nombre de points [2]. Puisque la fonction d'onde est développée sur une base, résoudre l'équation de Schrödinger (2.3) revient tout simplement à résoudre un problème aux valeurs propres généralisé

$$HC = ESC, \quad (2.18)$$

où $\mathbf{C}$ est un vecteur dont les composantes sont les c_i , c'est-à-dire les composantes de la fonction $\Phi_{space}(\vec{x})$ sur la base. Sur cette base, les éléments de matrice de H et S sont respectivement

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \quad \text{et} \quad S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \quad (2.19)$$

Dans notre cas, nous utilisons une méthode spectrale de Galerkin. A ce stade, on distingue d'une part, les bases IC pour lesquelles les fonctions de base sont des combinaisons linéaires antisymétriques des fonctions monoélectroniques et d'autre part, les bases explicitement corrélées (EC) qui contiennent explicitement la distance inter-électronique r_{12} comme coordonnée spatiale. Dans le cas des bases EC, deux types de fonctions ont été utilisés : d'une part, les fonctions de Hylleraas [3] de forme $r_1^k r_2^m r_{12}^n e^{-\alpha r_1} e^{-\beta r_2}$ où k , m et n sont des entiers positifs, α et β des paramètres non-linéaires, et d'autre part, les fonctions sturmiennes en coordonnées périmétriques [4, 5] : $u = -r_1 + r_2 + r_{12}$, $v = r_1 - r_2 + r_{12}$ et $w = r_1 + r_2 - r_{12}$. En général, les méthodes EC décrivent très bien les fonctions d'onde pour les petites distances inter-électroniques, notamment l'état fondamental et quelques états simplement et doublement excités. Cependant, ce type de méthode n'est pas efficace pour décrire les états asymétriquement excités car ils impliquent de grandes valeurs de r_{12} .

Pour ces états, les valeurs propres convergent lentement [6, 7] : la taille des matrices nécessaires pour une bonne description est gigantesque limitant de ce fait la technique aux petites valeurs du moment angulaire total L ($L = 0, 1$). Toutefois, dans le cas des fonctions sturmiennes en coordonnées périmétriques, la matrice associée au hamiltonien a une structure bande et tous ses éléments peuvent être calculés analytiquement [8].

Contrairement aux méthodes EC, les techniques IC peuvent facilement être appliquées aux systèmes plus complexes à plus de deux électrons. De plus, les éléments de matrice sont assez simples à évaluer. La méthode IC est fondée sur le développement en multipôles de l'interaction électron-électron :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=-q}^q \frac{4\pi}{2q+1} \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} Y_{q,p}^*(\hat{r}_1) Y_{q,p}(\hat{r}_2) \quad (2.20)$$

où $r_{<} = \min(r_1, r_2)$, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$; $Y_{q,p}(\hat{r})$ est une harmonique sphérique. La principale différence entre les différentes méthodes IC réside dans le choix des fonctions de base à utiliser dans les calculs : fonctions de Slater [9, 10, 11, 12], B-splines [13], fonctions hydrogénoïdes [14, 15, 16]. Très souvent, on décrit la partie angulaire à l'aide des harmoniques bipolaires qui couplent les moments cinétiques individuels λ et l des deux électrons pour un moment angulaire total L donnée. En pratique, dans l'optique de prendre en compte les effets de corrélation, on inclut plusieurs configurations angulaires (λ, l) qui vont se coupler au moment angulaire q du développement en onde partielles (2.20). Par conséquent, la qualité des résultats dans une méthode IC dépend du nombre de fonctions radiales et du nombre de configurations angulaires utilisées. En général pour les méthodes IC et indépendamment du type de fonctions radiales utilisées, les valeurs propres convergent lentement en fonction du nombre de fonctions radiales et du nombre de configurations angulaires pris en compte dans les calculs. Cette convergence lente, qui est particulièrement marquée dans le cas du fondamental est due au fait que le développement (2.15) ne vérifie pas la condition de "*cusp*" de Kato [17]. En effet pour un système à deux électrons, le hamiltonien possède trois singularités : $r_1 = 0$, $r_2 = 0$ et $r_{12} = 0$. Les deux premières sont masquées dans une approche IC du fait de l'utilisation explicite de r_1 et r_2 comme coordonnées. La faible

convergence radiale des méthodes IC est due à la troisième singularité car le potentiel $1/r_{12}$ possède des dérivées discontinues en $r_1 = r_2$. Pour les états excités fortement asymétriques (EEFA) où l'un des électrons est dans un état très excité tandis que l'autre est dans un état faiblement excité, le recouvrement entre les nuages électroniques des deux électrons est très faible. Dans ce cas, les techniques IC convergent plus rapidement et donnent de bons résultats. En dépit du fait que les méthodes EC sont généralement préférées pour leur convergence rapide et pour leur précision, nous avons choisi d'utiliser la méthode IC pour deux raisons essentielles :

1. Nous démontrons qu'en construisant de manière adéquate le développement (2.15), la technique IC peut être l'une des meilleures techniques *ab initio* pour décrire les EEFA.
2. Dans le cadre de l'étude de l'ionisation par impact de photons, cette méthode s'avère être la plus appropriée pour le calcul des différents observables.

La description des états EEFA a été depuis longtemps un véritable défi en physique atomique. Les méthodes variationnelles donnent d'excellents résultats seulement pour les états faiblement excités, mais pas pour les EEFA. Les difficultés rencontrées dans la description des EEFA sont dues au fait que pour ces états, il existe deux régions bien distinctes de l'espace auxquelles est associée la distribution de probabilité : une région proche du noyau pour l'électron interne et une région loin du noyau pour l'électron éloigné. Pour qu'une fonction décrive efficacement un tel état, il faut que la base sur laquelle elle est développée couvre correctement ces deux régions de l'espace. La technique IC que nous présentons ici permet de surmonter cette difficulté en combinant à la fois la structure de la méthode IC et les propriétés des fonctions sturmiennes.

2.5.2 Développement de la partie spatiale de la fonction d'onde sur la base de fonctions sturmiennes

Pour décrire entièrement l'état d'un système à deux électrons, il reste à déterminer ses fonctions d'onde spatiales puisque les fonctions d'onde de spin pour un tel système sont bien connues. Nous

écrivons la partie spatiale de ces fonctions sous la forme

$$\Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{LM} \sum_{\lambda, l} \sum_s \sum_{\nu, n} \alpha_{\nu n}^{\lambda l} \phi_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM} \mathcal{A} F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.21)$$

où

$$F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1)}{r_1} \Lambda_{\lambda l}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \frac{S_{n, l}^{\kappa_s}(r_2)}{r_2}, \quad (2.22)$$

et $\mathcal{A} = (1 + \epsilon P_{21})/\sqrt{2}$ est l'antisymétriseur pour deux particules identiques. Les lettres grecques κ , ν , λ et μ représentent respectivement le paramètre non linéaire, les nombres quantiques radial, orbital et magnétique associés à l'électron 1 tandis que les lettres romaines k_s , n , l et m sont les mêmes paramètres pour l'électron 2. ϵ est le paramètre de symétrie, il prend les valeurs $+1$ pour les états singulets et -1 pour les états triplets. P_{21} est l'opérateur de permutation qui échange ν avec n et λ avec l et ce pour tenir compte de l'indiscernabilité des deux électrons. Le paramètre $\alpha_{\nu n}^{\lambda l}$ défini par

$$\alpha_{\nu n}^{\lambda l} = 1 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1\right) \delta_{\nu n}^{\lambda l} \quad (2.23)$$

contrôle les éventuelles redondances qui pourraient survenir dans la base à cause de l'échange. Pour les éviter, on impose dans l'expression (2.21) la contrainte $\lambda \leq l$ et si $\lambda = l$ alors $\nu \leq n$. La partie radiale des fonctions de base est décrite par un produit de deux fonctions sturmiennes $S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r)$. L'indice ν de ces fonctions est tel que $\nu \geq \lambda + 1$. La partie angulaire est décrite par les harmoniques bipolaires définies par

$$\begin{aligned} \Lambda_{\lambda l}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= \sum_{\mu, m} (-1)^{\lambda-l+M} \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} \lambda & l & L \\ \mu & m & -M \end{pmatrix} \\ &\times Y_{\lambda, \mu}(\hat{r}_1) Y_{l, m}(\hat{r}_2) \end{aligned} \quad (2.24)$$

où les fonctions $Y_{\lambda, \mu}(\hat{r})$ désignent les harmoniques sphériques et $\hat{r} \equiv (\theta, \phi)$ les coordonnées angulaires des électrons. Ces harmoniques bipolaires satisfont la relation d'orthogonalité suivante :

$$\int d\hat{r}_1 \int d\hat{r}_2 \Lambda_{\lambda' l'}^{L' M' *}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \Lambda_{\lambda l}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{l' l} \delta_{L' L} \delta_{M' M}. \quad (2.25)$$

On montre facilement que la fonction d'onde (2.21) est également une fonction propre de P_{21} , L^2 et L_z . Les coefficients $\phi_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM}$ sont

calculés en résolvant l'équation aux valeurs propres du hamiltonien H . D'autre part, la fonction d'onde (2.21) possède une parité bien définie puisqu'elle est fonction propre de l'opérateur parité Π . On sait que sous l'action de l'opérateur Π , les coordonnées spatiales (r, θ, ϕ) deviennent $(r, \pi - \theta, \pi + \phi)$. D'après la définition des harmoniques sphériques [18], on aura

$$\Pi Y_{l,m}(\theta, \phi) = Y_{l,m}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (2.26)$$

Il s'ensuit que $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ a pour parité $(-1)^l$. On déduit alors que les harmoniques bipolaires apparaissant dans l'expression (2.21) ont une parité $(-1)^{(\lambda+l)}$. Pour que la fonction d'onde $\Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ait une parité bien définie pour un moment angulaire total L et sa projection M , chaque couple de moment angulaire apparaissant dans le développement (2.21) doit vérifier la relation

$$(-1)^{(\lambda+l)} = (-1)^L. \quad (2.27)$$

Il est instructif de mentionner que la relation (2.27) n'est valable que dans le cadre de l'approximation dipolaire lors des transitions photoniques. Dans le développement (2.21), les valeurs prises par L sont telles que $L_{min} \leq L \leq L_{max}$, avec $L_{min} \geq 0$. Sa projection M est telle que $|M| \leq L$. Dans la suite, nous considérons l'interaction de l'atome avec un champ électrique polarisé linéairement. Si l'état initial de cet atome est un état S, on peut poser $M = 0$ dans tous nos calculs. Pour chaque valeur de L , plusieurs couples de moments angulaires des électrons (λ, l) tels que $0 \leq \lambda \leq \lambda_>$ et $0 \leq l \leq l_>$ peuvent être sélectionnés. La seule condition qui leur est imposée est de satisfaire la relation (2.27). Pour chaque couple (λ, l) , on a la possibilité d'utiliser plusieurs ensembles de fonctions sturmiennes, chacune d'elles étant associée à un couple de paramètres non linéaires (κ_s, k_s) , $s = 1, 2, \dots, N_s$. En clair, à chacune des N_s valeurs de s est associé un ensemble de fonctions sturmiennes $S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1)$ et $S_{n, l}^{k_s}(r_2)$ avec $\nu = \lambda + \nu_<, \lambda + \nu_< + 1, \dots, \lambda + \nu_>$ et $n = l + n_<, n = l + n_< + 1, \dots, n = l + n_>$. $\lambda + \nu_<$ et $\lambda + \nu_>$ (resp. $l + n_<$ et $l + n_>$) sont les bornes inférieure et supérieure qui encadrent les valeurs prises par le paramètre ν (resp. n) des sturmiennes.

Les fonctions sturmiennes

Les fonctions sturmiennes sont solutions d'un problème aux valeurs propres de Sturm-Liouville [19] de type

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{\kappa^2}{2} \right\} S_{\nu,\lambda}^\kappa(r) = 0, \quad (2.28)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$S_{\nu,\lambda}^\kappa(0) = 0, \quad \text{et} \quad S_{\nu,\lambda}^\kappa(\infty) = 0 \quad (2.29)$$

κ est un paramètre réel positif encore appelé *paramètre non linéaire*, ν et λ sont des entiers positifs tels que $\nu \geq \lambda + 1$ et Z un paramètre qui vaut $\kappa\nu$. On remarque assez facilement que l'équation (2.28) décrit le mouvement radial d'un électron d'énergie $E = -\kappa^2/2 = -Z^2/2\nu^2$ dans le champ d'un noyau de charge Z . On peut donc réécrire l'équation (2.28) sous la forme

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{2r^2} - \frac{\kappa\nu}{r} + \frac{\kappa^2}{2} \right\} \frac{S_{\nu,\lambda}^\kappa(r)}{r} = 0, \quad (2.30)$$

Les fonctions sturmiennes sont de carré sommable et forment une base complète et discrète de l'espace de Hilbert $L^2([0, \infty[; dr)$. La base des fonctions sturmiennes permet de discrétiser le continuum à un électron. De plus, pour certains choix du paramètre non linéaire ($\kappa = Z/\nu$), ces fonctions coïncident exactement avec les états hydrogénoïdes. Ces fonctions ont été utilisées très souvent en physique. Par exemple, Clark et Taylor [20], Delande et Gay [21] ont utilisé des sturmiennes pour étudier le comportement des atomes dans un champ magnétique intense ; Broad [16], Pont et Shakeshaft [22, 23, 24, 25] pour étudier l'ionisation des atomes, Lagmago [26] pour l'étude des EEFA et les états de Rydberg. Dans la littérature, on rencontre plusieurs définitions des fonctions sturmiennes. Elles diffèrent soit par leur comportement à l'origine (r^λ) ou $r^{(\lambda+1)}$ ou par leur normalisation. Dans notre cas, nous utilisons les mêmes définition et normalisation que Pont et Shakeshaft [22] : nos fonctions sturmiennes sont normalisées à l'unité et ont un comportement en $r^{(\lambda+1)}$ à l'origine. En résolvant l'équation différentielle (2.30) avec les conditions initiales (2.29), on obtient

$$\begin{aligned} S_{\nu,\lambda}^\kappa(r) &= N_{\nu,\lambda}^\kappa r^{\lambda+1} e^{-\kappa r} L_{\nu-\lambda-1}^{2\lambda+1}(2\kappa r) \\ &= \tilde{N}_{\nu,\lambda}^\kappa r^{\lambda+1} e^{-\kappa r} {}_1F_1(-(\nu-\lambda-1); 2\lambda+2; 2\kappa r) \end{aligned} \quad (2.31)$$

où $L_{\nu_r}^\alpha(x)$ est le polynôme de Laguerre de degré $\nu_r = \nu - \lambda - 1$. (ν_r est donc le nombre de noeuds de la fonction sturmiennne) et ${}_1F_1$ la fonction hypergéométrique confluyente (de Kummer) [27, 28]. Les constantes $N_{\nu,\lambda}^\kappa$ et $\tilde{N}_{\nu,\lambda}^\kappa$ sont ajustées de façon que les fonctions (2.31) vérifient la condition de normalisation

$$\langle S_{\nu,\lambda}^\kappa | S_{\nu,\lambda}^\kappa \rangle = \int_0^\infty S_{\nu,\lambda}^{\kappa*}(r) S_{\nu,\lambda}^\kappa(r) dr = 1. \quad (2.32)$$

On obtient alors

$$N_{\nu,\lambda}^\kappa = \sqrt{\frac{\kappa}{\nu}} (2\kappa)^{\lambda+1} \left[\frac{(\nu - \lambda - 1)!}{(\nu + \lambda)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.33)$$

et

$$\tilde{N}_{\nu,\lambda}^\kappa = \sqrt{\frac{\kappa}{\nu}} \frac{(2\kappa)^{\lambda+1}}{(2\lambda + 1)!} \left[\frac{(\nu + \lambda)!}{(\nu - \lambda - 1)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.34)$$

Les fonctions sturmiennes obéissent aux relations d'orthogonalité suivantes :

$$\langle S_{\nu',\lambda}^\kappa | \frac{1}{r} | S_{\nu,\lambda}^\kappa \rangle = \int_0^\infty S_{\nu',\lambda}^{\kappa*}(r) \frac{1}{r} S_{\nu,\lambda}^\kappa(r) dr = 0, \text{ si } \nu' \neq \nu, \quad (2.35)$$

$$\langle S_{\nu,\lambda'}^\kappa | \frac{1}{r^2} | S_{\nu,\lambda}^\kappa \rangle = \int_0^\infty S_{\nu,\lambda'}^{\kappa*}(r) \frac{1}{r^2} S_{\nu,\lambda}^\kappa(r) dr = 0, \text{ si } \lambda' \neq \lambda. \quad (2.36)$$

En pratique, il est plus commode de calculer les fonctions sturmiennes à partir de fonctions hypergéométriques confluentes. Nous utilisons un algorithme stable développé par Huens [29], basé sur la relation de récurrence des hypergéométriques :

$$\begin{aligned} (a + b - 1) {}_1F_1(-a; b; z) + [-2(a - 1) - b + z] {}_1F_1(-a + 1; b; z) \\ + (a - 1) {}_1F_1(-a + 2; b; z) = 0. \end{aligned} \quad (2.37)$$

De la relation de récurrence ci-dessus, on obtient facilement celle des fonctions sturmiennes :

$$\begin{aligned} \sqrt{\nu(\nu - \lambda - 1)(\nu + \lambda)} S_{\nu,\lambda}^\kappa - 2\sqrt{\nu - 1}(\nu - 1 - \kappa r) S_{\nu-1,\lambda}^\kappa \\ + \sqrt{(\nu - 2)(\nu - \lambda - 2)(\nu + \lambda - 1)} S_{\nu-2,\lambda}^\kappa = 0. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Intéressons-nous à présent à quelques propriétés de sturmiennes en fonctions des paramètres ν et κ . Sur la figure 2.2, nous présentons

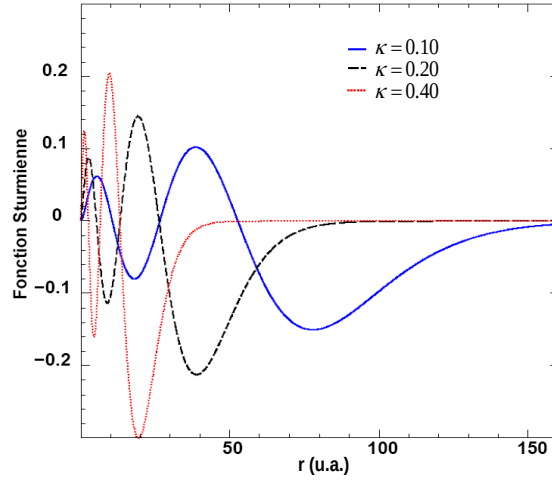


FIG. 2.2 – Fonctions sturmiennes $S_{\nu,\lambda}^{\kappa}(r)$ pour différentes valeurs de κ , λ et ν fixées.

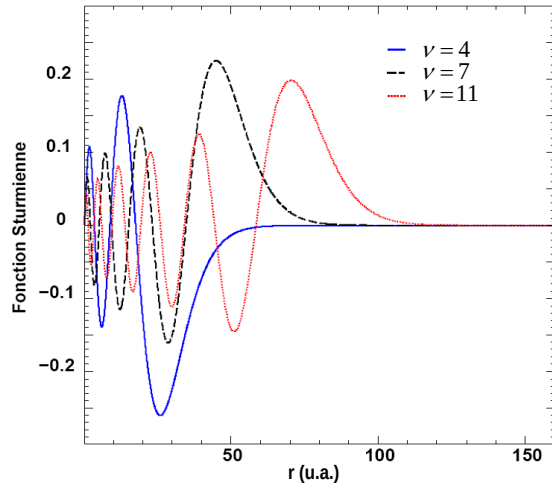


FIG. 2.3 – Fonctions sturmiennes $S_{\nu,\lambda}^{\kappa}(r)$ pour différentes valeurs de κ , λ et ν fixées.

les courbes des fonctions sturmiennes pour trois valeurs du paramètre non linéaire κ . $\nu = 5$ et $\lambda = 1$. A partir de cette figure, il nous est donné de constater que la fonction sturmienne s'étend beaucoup plus dans l'espace lorsque κ diminue et son amplitude diminue : on conclut que la paramètre κ joue le rôle de facteur de dilatation. La figure 2.3 montre le tracé des fonctions sturmiennes pour $\kappa = 0.3$ et $\lambda = 1$. Cette figure montre que l'amplitude des sturmiennes diminue lorsque ν croît. Par contre, le nombre de noeuds ainsi que l'extension spatiale de la sturmienne augmentent avec ν . Ces propriétés des sturmiennes sont très importantes lors de la construction des fonctions de base dans notre technique IC. Par exemple, si on veut construire une fonction ayant une grande (resp. petite) extension spatiale, on a intérêt à utiliser de petites (resp. grandes) valeurs de κ et de grandes (resp. petites) valeurs du paramètre ν .

2.5.3 Formulation matricielle de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger pour le problème à deux électrons que nous nous proposons de résoudre ici est

$$\{H_0 + U - E\} \Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0. \quad (2.39)$$

En multipliant à gauche l'équation (2.39) par $\mathcal{A}F_{\kappa'_s k'_s \nu' n'}^{\lambda' l' L' M'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, on obtient après intégration dans tout l'espace, l'équation matricielle

$$\sum_{LM} \sum_{\lambda, l} \sum_s \sum_{\nu, n} \alpha_{\nu n}^{\lambda l} \left\{ H_{0 \kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} + U_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} - E S_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} \right\} = 0 \quad (2.40)$$

où les intégrales

$$H_{0 \kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \mathcal{A} F_{\kappa'_s k'_s \nu' n'}^{\lambda' l' L' M'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^* H_0 \mathcal{A} F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l L M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.41)$$

$$S_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \mathcal{A} F_{\kappa'_s k'_s \nu' n'}^{\lambda' l' L' M'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^* \mathcal{A} F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l L M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.42)$$

et

$$U_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \mathcal{A} F_{\kappa'_s k'_s \nu' n'}^{\lambda' l' L' M'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \mathcal{A} F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l L M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.43)$$

représentent respectivement les éléments de matrice du hamiltonien du modèle indépendant H_0 , S la matrice de recouvrement et U l'interaction coulombienne entre les deux électrons. Ainsi donc, résoudre l'équation de Schrödinger sur la base des fonctions sturmiennes est équivalent à résoudre le problème aux valeurs propres généralisées

$$\{H_0 + U\} \Psi = ES\Psi, \quad (2.44)$$

où Ψ est un vecteur dont les composantes sont les coefficients de la fonction d'onde $\Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sur la base. La matrice S est réelle, symétrique et définie positive. Celle de H est aussi réelle et symétrique lorsque les paramètres non linéaires sont réels et complexe symétrique lorsque ces paramètres non linéaires sont complexes. L'évaluation des éléments de matrice (2.41) et (2.42) donne

$$S_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} = \left\{ \begin{aligned} &< S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | S_{n, l}^{k_s} > \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{l' l} \\ &+ \epsilon[(\nu, \lambda, \kappa_s) \rightleftharpoons (n, l, k_s)] \end{aligned} \right\} \delta_{L' L} \delta_{M' M}, \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} H_{0 \kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} = & \left\{ \left((\kappa_s \nu - Z) < S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | \frac{1}{r} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | S_{n, l}^{k_s} > \right. \right. \\ & - \frac{\kappa_s^2 + k_s^2}{2} < S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | S_{n, l}^{k_s} > \\ & + (\kappa_s n - Z) < S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | \frac{1}{r} | S_{n, l}^{k_s} > \left. \right) \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{l' l} \\ & + \epsilon[(\nu, \lambda, \kappa_s) \rightleftharpoons (n, l, k_s)] \left. \right\} \delta_{L' L} \delta_{M' M}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

où

$$< S_{\nu, \lambda'}^{\kappa} | \frac{1}{r} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa} > \equiv \int_0^\infty S_{\nu, \lambda'}^{\kappa *} (r) \frac{1}{r} S_{\nu, \lambda}^{\kappa} (r) dr \quad (2.47)$$

et

$$< S_{\nu, \lambda'}^{\kappa} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa} > \equiv \int_0^\infty S_{\nu, \lambda'}^{\kappa *} (r) S_{\nu, \lambda}^{\kappa} (r) dr. \quad (2.48)$$

Dans ces expressions, la quantité $\epsilon[(\nu, \lambda, \kappa_s) \rightleftharpoons (n, l, k_s)]$ signifie que pour obtenir le terme d'échange, il faut permuter ν avec n , λ avec

l et κ_s avec k_s . Dans le cas où on utilise un seul paramètre non linéaire c'est-à-dire $\kappa_s = k_s$, ces intégrales peuvent être évaluées analytiquement. Lorsque plusieurs paramètres non linéaires sont pris en compte, on utilise la quadrature de Gauss-Laguerre [26, 27] qui dans le cas présent, donne des résultats exacts (pour autant que le nombre de points soit suffisant) car toutes les intégrales à évaluer sont simplement des produits de polynômes avec des exponentielles décroissantes. Cette remarque reste vraie pour le terme d'interaction $U_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M}$. Pour évaluer ce terme, on remplace dans (2.43) l'interaction $1/r_{12}$ par le développement en multipôle (2.20). On obtient

$$U_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} = \sum_{q=0}^{\infty} \left\{ \mathcal{R}_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' \lambda l q} \mathcal{A}_{\lambda' l' \lambda l}^{L' M' L M q} + \epsilon[(\nu, \lambda, \kappa_s) \rightleftharpoons (n, l, k_s)] \right\} \quad (2.49)$$

où la partie radiale est donnée par

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' \lambda l q} &= \int_0^\infty \int_0^\infty S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s *}(r_1) S_{n', l'}^{k'_s *}(r) \\ &\quad \times \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1) S_{n, l}^{k_s}(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (2.50)$$

et la partie angulaire par

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\lambda' l' \lambda l}^{L' M' L M q} &= \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{p=-q}^q \int_0^\infty \int_0^\infty \Lambda_{\lambda' l'}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)^* \\ &\quad \times Y_{q,p}^*(\hat{r}_1) Y_{q,p}(\hat{r}_2) \Lambda_{\lambda l}^{L M}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2, \end{aligned} \quad (2.51)$$

soit encore

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\lambda' l' \lambda l}^{L' M' L M q} &= (-1)^{\lambda' + \lambda + L} [(2\lambda' + 1)(2\lambda + 1)(2l' + 1)(2l + 1)]^{1/2} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \lambda' & q & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & q & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} \lambda & l & L \\ l' & \lambda' & q \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Sur le plan numérique, l'évaluation de l'intégrale double (2.50) requiert plus d'attention. En effet, afin d'éviter la propagation des

erreurs d'arrondi qui détériorent la précision des résultats, il est nécessaire de réécrire l'intégrale (2.50) comme suit :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' \lambda l q} &= \int_0^\infty dr_2 S_{n', \nu'}^{k'_s}(r_2) S_{n, l}^{k_s}(r_2) r_2^q \int_{r_2}^\infty dr_1 S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s}(r_1) \\
 &\quad \times S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1) \frac{1}{r_1^{q+1}} \\
 &+ \int_0^\infty dr_1 S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s}(r_1) S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1) r_1^q \int_{r_1}^\infty dr_2 S_{n', \nu'}^{k'_s}(r_2) \\
 &\quad \times S_{n, l}^{k_s}(r_2) \frac{1}{r_2^{q+1}}. \tag{2.53}
 \end{aligned}$$

Il faut remarquer que l'expression ci-dessus n'est pas le développement conventionnel qui consiste à écrire

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' \lambda l q} &= \int_0^\infty dr_1 S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s}(r_1) S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1) \frac{1}{r_1^{q+1}} \int_0^{r_1} dr_2 S_{n', \nu'}^{k'_s}(r_2) \\
 &\quad \times S_{n, l}^{k_s}(r_2) r_2^q \\
 &+ \int_0^\infty dr_1 S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s}(r_1) S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1) r_1^q \int_{r_1}^\infty dr_2 S_{n', \nu'}^{k'_s}(r_2) \\
 &\quad \times S_{n, l}^{k_s}(r_2) \frac{1}{r_2^{q+1}}. \tag{2.54}
 \end{aligned}$$

Pour utiliser la quadrature de Gauss-Laguerre, on est obligé de transformer l'intégrale interne sur r_2

$$\int_0^{r_1} dr_2 S_{n', \nu'}^{k'_s}(r_2) S_{n, l}^{k_s}(r_2) r_2^q \tag{2.55}$$

par la différence entre une intégrale de 0 à ∞ et une intégrale de r_1 et ∞ . Dans ces conditions, l'intégrale (2.54) devient une somme de trois termes. En général, deux de ces trois termes sont très proches et se détruisent exactement, introduisant de ce fait de sérieuses erreurs d'arrondi. Par contre, le développement (2.53) est très stable numériquement car dans ce cas, on additionne deux termes qui sont à peu près du même ordre de grandeur et de même signe. Nous avons vérifié que même pour de grandes valeurs du paramètre n des sturmiennes ($n \approx 150$), le calcul des éléments de matrices $\mathcal{R}_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' \lambda l q}$ avec la formule (2.53) est exact dans la limite de la précision de l'ordinateur. Signalons, pour clore cette partie, que

pour une valeur du moment angulaire L , la matrice du hamiltonien H est pleine à cause du terme d'interaction $1/r_{12}$ qui couple les différents moments angulaires des électrons individuels. Par contre, la matrice de recouvrement S a une structure bloc-diagonale, chaque bloc étant associé à un couple de moment angulaire (λ, l) . Chaque bloc peut contenir un ou plusieurs sous-blocs. Chaque sous-blocs correspond à un ensemble de paramètres non linéaires donné. En clair, le nombre de sous-blocs par couple de moments angulaires (λ, l) est égal au nombre d'ensembles de paramètres non linéaires sélectionnés pour ce couple de moments angulaires. Enfin, l'utilisation de plusieurs ensembles de paramètres non linéaires rend la base *numériquement surcomplète* en ce sens que la matrice de recouvrement, qui en principe, est définie positive, ne l'est plus et possède des valeurs propres proches de 0. Ceci est une conséquence du fait que les ordinateurs représentent les nombres avec une précision finie. Par conséquent, sur le plan numérique, il y a perte de la dépendance linéaire des fonctions de base. Nous reviendrons sur cette question dans la partie concernant l'implémentation numérique de l'équation de Schrodinger.

Rotation complexe du hamiltonien

La méthode de la rotation complexe a été largement utilisée pour déterminer les résonances en physique atomique, en chimie et en physique nucléaire [30, 31, 32]. Le fil conducteur de cette technique est le prolongement analytique du hamiltonien dans le plan complexe moyennant la transformation des coordonnées radiales

$$r \rightarrow re^{i\theta} \quad (2.56)$$

où θ est l'angle de rotation. $e^{i\theta}$ est appelé *facteur d'échelle*. Par conséquent, le nouveau hamiltonien $\mathbf{H}(\theta)$ obtenu après cette transformation est complexe symétrique, mais il n'est plus hermitien. Ses valeurs propres ainsi que ses vecteurs propres sont complexes. Les éléments de matrices de $\mathbf{H}(\theta)$ se déduisent facilement de ceux de H :

$$U_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M}(\theta) = e^{-i\theta} U_{\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda l L M} \quad (2.57)$$

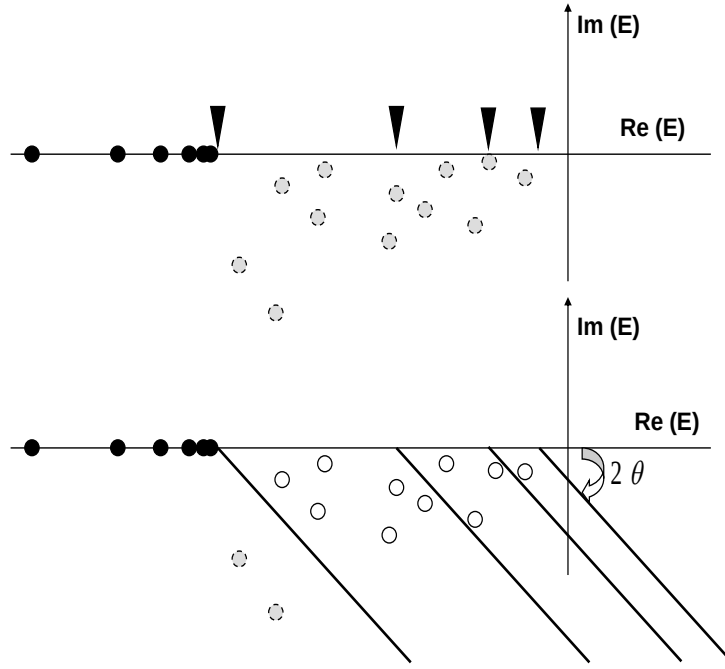


FIG. 2.4 – Spectre de $\mathbf{H}(\theta)$ dans le plan complexe. La figure du haut montre le spectre du hamiltonien $\mathbf{H}(\theta = 0)$. Les triangles indiquent les points de branchement des continus (traits gras sur la figure du bas). Les cercles pleins correspondent aux états discrets du système, tandis que les cercles en trait pointillé sont les résonances cachées. La figure du bas montre le spectre du hamiltonien $\mathbf{H}(\theta)$: les continus sont tournés d'un angle 2θ dans le demi-plan complexe inférieur. Les états discrets sont restés sur l'axe réel, certaines résonances sont maintenant découvertes ; elles correspondent aux états propres de $\mathbf{H}(\theta)$ d'énergie complexe. Les cercles en trait pointillé indiquent les résonances n'apparaissant pas dans le spectre de $\mathbf{H}(\theta)$, mais susceptibles d'apparaître si on augmente θ .

tandis que

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}_{0\kappa'_s k'_s \nu' n' \kappa_s k_s \nu n}^{\lambda' l' L' M' \lambda L M}(\theta) = & \left\{ \left((\kappa_s \nu - Z e^{i\theta}) < S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | \frac{1}{r} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | S_{n, l}^{k_s} > \right. \right. \\
 & - \frac{\kappa_s^2 + k_s^2}{2} < S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | S_{n, l}^{k_s} > \\
 & + (\kappa_s n - Z e^{i\theta}) < S_{\nu', \lambda'}^{\kappa'_s} | S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s} > < S_{n', l'}^{k'_s} | \frac{1}{r} | S_{n, l}^{k_s} > \left. \right) e^{-2i\theta} \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{l' l} \\
 & \left. + \epsilon[(\nu, \lambda, \kappa_s) \rightleftharpoons (n, l, k_s)] \right\} \delta_{L' L} \delta_{M' M}.
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

La figure 2.4 présente le spectre du hamiltonien complexe $\mathbf{H}(\theta)$. Ce spectre est essentiellement constitué des éléments suivants :

1. Les énergies des états liés qui sont situées sur l'axe réel. Elles ne sont pas affectées par la rotation complexe du hamiltonien
2. Les coupures à partir de chaque seuil de simple ionisation représentant les énergies des états du continuum. Elles sont tournées d'un angle de 2θ dans le sens horloger.
3. Des valeurs propres complexes et discrètes $E = E_{res}$ attribuées aux résonances. Elles apparaissent dans le demi-plan inférieur droit dès que θ est supérieur à $\frac{1}{2} \text{Arg}(E_{res})$. Ces valeurs propres sont telles que $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$ où E_r est la position de la résonance et Γ sa largeur.

Résolution numérique de l'équation de Schrödinger

Comme nous l'avons signalé plus haut, l'utilisation de plusieurs ensembles de paramètres non linéaires rend la base *numériquement surcomplète* en ce sens que la matrice de recouvrement S n'est plus définie positive. En effet, certaines valeurs propres de S sont proches de zéro (en fait, elles deviennent plus petites que la précision de la machine). Cette situation est source de problèmes numériques car pour résoudre l'équation de Schrödinger, on est obligé d'inverser la matrice de recouvrement. La technique que nous avons adoptée pour contourner ce problème peut se résumer en deux étapes :

1. On définit un paramètre de coupure ϵ_c de l'ordre de 10^{-12} . Toutes les valeurs propres de la matrice de recouvrement en

dessous de cette valeur ϵ_c sont rejetées. Cette opération entraîne la réduction de la taille des matrices S de recouvrement et H du hamiltonien

2. On redéfinit le problème au valeur propres avec la nouvelle matrice de H que l'on résoud en utilisant des algorithmes se trouvant dans les bibliothèques LAPACK et BLAS.

Pour plus de détails, supposons que n soit la taille des matrices H et S . Soit T la matrice orthogonale qui diagonalise la matrice de recouvrement S ($TT^t = 1$) et s une matrice diagonale dont les termes diagonaux sont les valeurs propres de la matrice de recouvrement S , on a

$$T^t S T = s. \quad (2.59)$$

Si p est le nombre de valeurs propres de S plus grandes que ϵ_c , après avoir réjeté les $n - p$ valeurs propres inférieures à la valeur de coupure ϵ_c , les tailles de la matrice T qui contient les vecteurs propres de S , et de la matrice diagonale s sont respectivement $(n \times p)$ et $(p \times p)$. Soit D la matrice $(n \times p)$ définie par

$$D = T s^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.60)$$

on démontre aisément que D satisfait les relations

$$D^t D = s^{-1}, \quad D^t S D = \mathbf{1} \quad (2.61)$$

où $\mathbf{1}$ est la matrice unité. On peut dès lors réécrire le problème aux valeurs propres (2.44) de manière suivante :

$$\tilde{H} \tilde{\Psi} = E \tilde{\Psi}, \quad (2.62)$$

où

$$\tilde{H} = D^t H D, \quad \tilde{\Psi} = D^{-1} \Psi. \quad (2.63)$$

$\tilde{H}$ est une matrice carrée de taille p et $\tilde{\Psi}$ un vecteur de même taille. En diagonalisant $\tilde{H}$ par les techniques standards, on obtient les valeurs propres et les vecteurs propres du système à deux électrons. Par une simple transformation $\Psi = D \tilde{\Psi}$, on détermine les composantes des vecteurs propres sur la base sturmienne initiale. Cependant, le nombre de valeurs et vecteurs propres de la matrice de recouvrement, qui sont éliminés, peut parfois être très grand (environ 10% du nombre total). Il est possible que certains vecteurs

propres parmi ceux qui ont été éliminés soient déterminants dans les calculs des énergies propres du système. Au lieu d'éliminer certains vecteurs propres, nous ajoutons à la matrice S initiale une matrice diagonale R dont les éléments sont aléatoires et très petits (de l'ordre de 10^{-13} ou 10^{-14} , ce qui correspond à peu près à la précision de la machine quand on travaille en double précision) :

$$S' = S + R \quad (2.64)$$

On diagonalise ensuite cette nouvelle matrice de recouvrement S' et on utilise ses vecteurs propres pour régénérer la nouvelle base et calculer la nouvelle matrice $\tilde{H}$. Il faut signaler que les vecteurs propres de S' diffèrent très peu de ceux de S : en utilisant le théorème de Wielandt-Hoffman [33], Li et Shakeshaft [34] ont montré que si le plus grand des éléments de la matrice diagonale R est de l'ordre de 10^{-13} , alors

$$|v'^t S v' - v^t S v| \approx 10^{-13} \sqrt{n} \quad (2.65)$$

où v' et v sont respectivement les vecteurs propres normalisés de S' et S . n est la dimension de ces vecteurs. La relation (2.65) indique clairement que la différence entre v' et v est très faible. Avec cette nouvelle procédure, aucun des vecteurs propres de S n'est rejeté ce qui améliore significativement les résultats.

2.5.4 Etats liés et quelques résonances dans l'hélium et dans l'ion H^-

Afin de montrer l'efficacité de la méthode développée ici, nous l'utilisons pour déterminer les énergies de l'état fondamental et de quelques états simplement et doublement excités pour l'hélium et l'ion H^- . La table (2.1) illustre la convergence de l'état fondamental de l'hélium et de l'ion H^- en fonction de nombre de couples de moments angulaires. Dans le cas présent, un seul ensemble (κ, N_1, k, N_2) de paramètres non linéaires est utilisé pour chaque système : (2.0,40,2.0,40) pour l'hélium et (1.0,40,1.0,40) pour l'ion H^- . En principe, l'augmentation du nombre de couples de moments angulaires dans la base doit aller de paire avec l'augmentation du nombre de fonctions sturmiennes N_1 et N_2 car les fonctions correspondant aux grandes valeurs du moment angulaire possèdent une

TAB. 2.1 – *Convergence de l'énergie de l'état fondamental en unité atomique (u.a.) de l'hélium et de l'ion H^- en fonction du nombre de paires de moments angulaires. La taille indique ici le nombre de fonctions de base c'est-à-dire la dimension de la matrice du hamiltonien du système. Les résultats de référence (en gras) ont été tirés de [35].*

(λ, l)	Taille	He $-E$	H^- $-E$
(0,0)	465	2.87902797	0.51449614
(1,1)	930	2.90051386	0.52658410
(2,2)	1395	2.90276209	0.52743744
(3,3)	1860	2.90331321	0.52762391
(4,4)	2325	2.90350682	0.52768618
(5,5)	2790	2.90358925	0.52771215
(6,6)	3255	2.90362816	
(7,7)	6560	2.90366100	
		2.9037243770	0.5277510165

plus grande extension spatiale. Il faut donc inclure dans la base des fonctions sturmiennes ayant des grandes valeurs de l'indice n . Cependant, même pour les grandes valeurs de N_1 et N_2 considérées dans ces calculs, la convergence de l'énergie du fondamental reste faible puisque notre méthode IC ne vérifie pas la condition de *cusp* de Kato [17]. En dépit de cela, nous avons obtenu une convergence remarquable (5 chiffres corrects), largement suffisante pour envisager l'étude de l'interaction de ces systèmes avec un champ électromagnétique. De plus, nos résultats pour l'ion H^- sont en très bon accord avec ceux de Venuti et Decleva [36] qui utilisent une méthode IC avec des B-splines pour fonctions radiales de base. Avec une base formée de 50 B-splines par couple de moments angulaires et 25 couples, ils ont obtenu 7 chiffres significatifs sur l'énergie du fondamental. Dans le tableau (2.2), nous étudions la convergence de l'énergie des états 4^3F et 8^3K de l'hélium en fonction du nombre de paires de moments angulaires. Nos valeurs sont comparées aux résultats très précis de Drake [35]. Avec une base de 144 vecteurs

TAB. 2.2 – Convergence de l'énergie en unité atomique (u.a.) des états 4^3F et 8^3K de l'hélium en fonction du nombre de paires de moments angulaires. La taille indique ici le nombre de fonctions de base c'est-à-dire la dimension de la matrice du hamiltonien du système. Les résultats de référence (en gras) ont été tirés de [35].

4^3F			8^3K		
(λ, l)	taille	$-E$	(λ, l)	taille	$-E$
(0,3)	24	2.031250032	(0,7)	24	2.00781249999999
(1,2)	48	2.031252292	(1,6)	48	2.00781250587708
(1,4)	72	2.031255100	(1,8)	72	2.00781251256536
(2,3)	96	2.031255117	(2,5)	96	2.00781251256693
(2,5)	120	2.031255143	(2,7)	120	2.00781251256816
(3,4)	144	2.031255144	(2,9)	144	2.00781251257019
(3,6)	168	2.031255145	(3,4)	168	2.00781251257019
-2.03125516840324			-2.00781251257023		

et 7 paires de moments angulaires, nous atteignons une précision de l'ordre de 10^{-8} pour l'énergie de l'état 4^3F et 10^{-13} pour l'état 8^3K . On conclut alors que la précision et la convergence des résultats augmentent significativement lorsque l'état étudié devient de plus en plus asymétrique. Signalons cependant que contrairement au calcul précédent de l'énergie du fondamental, où le même paramètre non linéaire a été utilisé pour décrire les deux électrons, nous avons dans ce cas, considéré pour chaque couple de moments angulaires l'ensemble (2,0,2,0.4,12) pour l'état 4^3F et (2,0,2,0.17,12) pour 8^3K . Les deux électrons sont donc décrits par des paramètres non linéaires différents. Il en est de même pour le nombre de fonctions sturmiennes considérées par électron. Ces choix sont motivés par le fait que dans ces états, les deux électrons ne sont plus équivalents : l'un est plus proche du noyau que l'autre. C'est donc dire que ces deux électrons "voient" des charges effectives différentes.

TAB. 2.3 – *Energies en u.a. des trois premiers états simplement excités de l'hélium pour $L = 7$. Les résultats de référence (en gras) sont tirés de [35].*

n	$-E$	n	$-E$
8	2.00781251257020	8	2.0078125125702293
9	2.00617284909629	9	2.0061728490963298
10	2.00500000738827	10	2.0050000073883759

Compte tenu des propriétés des fonctions sturmiennes, l'électron le plus éloigné sera mieux décrit par des fonctions sturmiennes ayant une petite valeur du paramètre non linéaire. Quant au plus proche, les fonctions sturmiennes ayant une grande valeur du paramètre non linéaire sont mieux adaptées pour sa description.

Par ailleurs, l'utilisation de plusieurs ensembles de paramètres non linéaires par couple de moment angulaire permet d'améliorer la description des états simplement et doublement excités avec des bases de petite taille. A titre illustratif, nous présentons dans les tableaux 2.3 et 2.4 les 50 premiers états simplement excités correspondant à la valeur du moment angulaire total $L = 7$ de l'hélium. Pour ces calculs, nous avons considéré 7 paires de moments angulaires et 4 ensembles de paramètres non linéaires par paire : $(2,10,0.2,50)$, $(2,10,0.09,50)$, $(2,10,0.04,60)$, et $(2,10,0.02,60)$. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la littérature suffisamment de résultats pour pouvoir comparer avec les nôtres. Drake [35] a calculé avec une grande précision les énergies des trois premiers états simplement excités ($n = 8, 9$ et 10), aidé en cela d'une méthode variationnelle et des fonctions explicitement corrélées de types Hylleraas. Ses résultats sont présentés en gras dans le tableau 2.3. L'accord entre ses résultats et les nôtres est parfait : tous les chiffres coïncident. Au dessus de $n = 10$, nous avons testé la précision de nos résultats en étudiant leur stabilité en fonction de N_1 et N_2 . Tous les résultats présentés dans le tableau 2.4 ont au moins 10 chiffres stables, ce qui signifie que les valeurs de N_2 considérées

TAB. 2.4 – Suite de la Table 2.3 : Energies en u.a. des 47 états suivants
simplement excités de l'hélium pour $L = 7$.

n	$-E$	n	$-E$
11	2.00413223717662	35	2.00040816347356
12	2.00347222679722	36	2.00038580266060
13	2.00295858355916	37	2.00036523027144
14	2.00255102340278	38	2.00034626055087
15	2.0022222468987	39	2.00032873124877
16	2.00195312705554	40	2.00031250013960
17	2.00173010553539	41	2.00029744212801
18	2.00154321134408	42	2.00028344683247
19	2.00138504280678	43	2.00027041655393
20	2.00125000108211	44	2.00025826456815
21	2.00113378778711	45	2.00024691367864
22	2.00103305867120	46	2.00023629498818
23	2.00094518030416	47	2.00022634684952
24	2.00086805619116	48	2.00021701397005
25	2.00080000056386	49	2.00020824664031
26	2.00073964547280	50	2.00020000007186
27	2.00068587150577	51	2.00019223382341
28	2.00063775550570	52	2.00018491130597
29	2.00059453068501	53	2.00017799934821
30	2.00055555588461	54	2.00017146782063
31	2.00052029166162	55	2.00016528930985
32	2.00048828152192	56	2.00015943882037
33	2.00045913707084	57	2.00015389211468
34	2.00043252617865		

TAB. 2.5 – *Energies (E) et largeurs (Γ) en u.a. des états triplets de la série de Rydberg $(N, k)_n = (2, 1)_n$ de l'hélium.*

n	Bürgers <i>et al</i> [40]		Nos résultats	
	$-E$	$-\Gamma/2$	$-E$	$-\Gamma/2$
3	0.602577505	0.3325(-5)	0.60257748303	0.3296(-5)
4	0.548840858	0.1547(-5)	0.54884085388	0.1533(-5)
5	0.528413972	0.771(-6)	0.52841397047	0.7639(-6)
6	0.518546375	0.428(-6)	0.51854637470	0.4247(-6)
7	0.513046496	0.260(-6)	0.51304649599	0.2578(-6)
8	0.509672798	0.169(-6)	0.50967279751	0.1675(-6)
9	0.507456056	0.116(-6)	0.50745605604	0.1146(-6)
10	0.505922151	0.82(-7)	0.50592215145	0.8153(-7)
11			0.50481701598	0.5991(-7)
12			0.50399459389	0.4564(-7)
13			0.50336609531	0.3547(-7)
14			0.50287502900	0.2804(-7)
15			0.50248406749	0.2252(-7)
16			0.50216774456	0.1834(-7)
17			0.50190820492	0.1513(-7)
18			0.50169262936	0.1262(-7)
19			0.50151162186	0.1063(-7)
20			0.50135816858	0.9033(-8)
21			0.50122694821	0.7735(-8)
22			0.50111386461	0.6670(-8)
23			0.50101572323	0.5788(-8)
24			0.50093000308	0.5052(-8)
25			0.50085469322	0.4432(-8)

dans ces calculs sont suffisamment grandes pour décrire correctement l'électron le plus éloigné du noyau.

A présent, testons notre méthode sur les états doublement excités. Afin de reproduire avec précision les positions et les largeurs des états autoionisants, il y a nécessité d'utiliser une base plus grande. Dans le tableau 2.5, nous présentons les énergies et les largeurs des états triplets S doublement excités appartenant à la série de Rydberg en dessous du seuil $N = 2$. Pour identifier ces états, nous utilisons la nomenclature $(N, k)_n$ [37, 38, 39] dans laquelle l'indice N représente le nombre quantique principal de l'électron appartenant à l'ion He^+ lorsque l'autre électron est ionisé. L'indice n est le nombre quantique principal associé à l'électron éloigné. Lorsque l'un des électrons est très loin du noyau (dans un état très excité) et l'autre plus proche du noyau c'est-à-dire dans un état faiblement excité, ce dernier peut être décrit en bonne approximation par un état Stark. Pour cette raison, on introduit un troisième nombre dans la nomenclature : il s'agit du nombre quantique parabolique k qui prend les valeurs $-N + 1, -N + 2, -N + 3, \dots, N - 1$. k est alors lié à l'angle entre les positions $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ des deux électrons. Rappelons que pour calculer les positions et les largeurs de ces états autoionisants, nous utilisons la rotation complexe du hamiltonien, ce qui est équivalent à travailler dans une base sturmienne où le paramètre non linéaire est complexe. Dans notre cas, l'angle θ de rotation complexe vaut 0.2 rad. L'accord entre nos résultats obtenus en une seule diagonalisation sur la base des fonctions sturmiennes et les valeurs très précises de Bürgers et co-auteurs [40] calculées avec des bases EC est excellent. Même pour les faibles valeurs de n pour lesquelles la condition de *cusp* de Kato limite la convergence lorsqu'on utilise les bases IC, nous avons obtenu une précision remarquable sur nos résultats (de l'ordre de 10^{-7}).

Rappelons que l'utilisation de plusieurs ensembles de paramètres non linéaires par couple de moment angulaire est un ingrédient essentiel pour obtenir des résultats précis. Lorsque n augmente, les résultats deviennent plus précis si bien que pour $n \geq 6$, la précision passe de 10^{-7} à plus de 10^{-9} . Signalons cependant que dans le cas des états singulets, l'influence de la condition de *cusp* de Kato est plus importante. Par conséquent, les résultats sont un peu moins

TAB. 2.6 – Parties réelle et imaginaire des énergies (E) en u.a. de quelques états doublement excités de la symétrie S appartenant aux séries de Rydberg $(N, k)_n = (2, 1)_n$ et $(4, -1)_n$ de l'hélium.

			Bürgers <i>et al</i> [40]		Nos résultats	
N	k	n	$-Re(E)$	$-Im(E)$	$-Re(E)$	$-Im(E)$
2	1	2	0.777867636	0.002270	0.77787	0.002268
2	1	6	0.517641112	0.000057	0.51764	0.000057
2	1	10	0.505759104	0.000010	0.50576	0.000010
4	-1	4	0.168261328	0.001086	0.16826	0.001081
4	-1	10	0.130160039	0.000060	0.13017	0.000067
4	-1	16	0.1269944	0.000017	0.12699	0.000155

précis [41] (on perd un chiffre significatif). Dans le tableau 2.6, nous présentons quelques états singulets autoionisants appartenant à deux séries distinctes de Rydberg dont les seuils sont respectivement $N = 2$ et $N = 4$. Ces deux groupes de résultats ont été obtenus en une seule diagonalisation et avec une base relativement petite : la taille de notre base est deux fois plus petite que celle utilisée par Bürgers et co-auteurs [40] pour générer les résultats de référence. De plus, ces derniers utilisent une base explicitement corrélée. Nos résultats s'accordent très bien avec les leurs, avec une précision de l'ordre de 10^{-5} .

2.5.5 Etats du continuum

En résolvant le problème aux valeurs propres généralisé (2.39), on obtient les états liés et des états du continuum. Comme on utilise une base finie de fonctions de carré sommable, ces états ne sont pas en réalité de vrais états du continuum mais des *pseudoétats* normalisés à 1, représentant le continuum dans un espace fini. Ces états sont en réalité, des combinaisons linéaires des vrais états du conti-

num. Les valeurs propres inférieures au premier seuil de simple ionisation $E \leq -2$ u.a. sont attribuées aux états liés. Pour des valeurs propres comprises entre -2 u.a. et 0 u.a., les *pseudoétats* qui leur sont associés appartiennent au simple continuum. Par contre au dessus de 0 u.a., il est impossible de dire si le *pseudoétat* associé est un état du simple ou bien du double continuum. En d'autres termes, chaque *pseudoétat* d'énergie $E > 0$ est nécessairement un mélange des états de simple et du double continuum, ce qui veut donc dire que simple et double continua sont enchevêtrés. En fait, chaque valeur de l'énergie totale $E > 0$ est dégénérée. Il est important de rappeler que les fonctions du simple et du double continuum diffèrent par leur comportement asymptotique qui malheureusement ne peut pas être reproduit avec une base finie. Rappelons également que les vrais états du continuum sont normalisés sur des fonctions delta soit dans l'espace des impulsions $\vec{k}$,

$$\int \psi_{c,\vec{k}_1}^*(\vec{x}) \psi_{c,\vec{k}_2}(\vec{x}) d\vec{x} = \delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \quad (2.66)$$

ou dans l'espace des énergies.

$$\int \psi_{c,k_1}^*(\vec{x}) \psi_{c,k_2}(\vec{x}) d\vec{x} = \delta(\epsilon_1 - \epsilon_2) \delta(\Omega_1 - \Omega_2), \quad (2.67)$$

avec $\epsilon_i = k_i^2/2$ et $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i)$, $i = 1, 2$. Ω_1 et Ω_2 représentent les coordonnées angulaires des deux électrons dans l'espace des impulsions. Les problèmes sus évoqués font partie des difficultés auxquelles on doit faire face si on souhaite calculer des probabilités de simple et double ionisation suite à l'interaction du système avec un champ électromagnétique. En principe, les solutions du continuum de l'équation de Schrödinger sont des fonctions de diffusion multivoies. Pour évaluer avec précision une fonction du continuum, Il faut dès lors tenir compte correctement du couplage de toutes ces voies ou canaux entre eux. L'origine de ce couplage vient de l'interaction entre les deux électrons $1/r_{12}$. Supposons dans un premier temps que l'énergie du système est telle que $-2 < E < 0$. Dans ces conditions, les canaux correspondant à la double ionisation sont fermés et les fonctions d'ondes qui leur sont associées décroissent exponentiellement à l'infini tandis que les fonctions d'onde associées aux canaux de simple ionisation ont un comportement asymptotique d'onde sortante. Pour générer des fonctions du simple continuum,

nous utilisons la **méthode de la Matrice de Jacobi** encore appelée **méthode de la matrice J**. Nous présentons ici uniquement les aspects essentiels de cette technique. Nous renvoyons le lecteur en annexe B où les détails de calcul sur la méthode de la matrice J sont présentés. C'est une méthode algébrique (les coefficients des fonctions d'onde sont obtenus en résolvant un système de N équations à N inconnues) qui a été largement utilisée pour résoudre des problèmes de physique atomique et nucléaire [42, 43, 44]. Sa structure dans l'espace des fonctions est analogue à celle de la matrice R dans l'espace des configurations. Dans la théorie de la matrice R, le potentiel $\tilde{V}$ donné par :

$$\tilde{V} = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}, \quad (2.68)$$

où r_2 décrit l'électron éjecté, reste confiné dans une boîte de rayon R c'est-à-dire ($\tilde{V}(r) = 0$ pour $r \geq R$), alors que dans la méthode de la matrice J, ce potentiel est confiné dans une boîte limitée par la N^{ime} fonction de base : ($\tilde{V}_{nm} = 0$ pour $n, m \geq N$). Cette technique exploite les propriétés du hamiltonien et des fonctions de base : les fonctions de base doivent être choisies de manière à donner une structure tridiagonale au hamiltonien indépendant H_0 :

$$H_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_i}{r_i} \right\}, \quad Z_1 = Z \text{ et } Z_2 = Z - 1. \quad (2.69)$$

En d'autres termes, pour le potentiel coulombien dont il est question ici, le hamiltonien indépendant H_0 est résolu analytiquement sur la base de fonctions sturmiennes. L'idée centrale de cette technique consiste à séparer l'espace des fonctions en deux zones : une zone *interne* et une zone dite *asymptotique*. Dans la zone *interne*, le hamiltonien du problème à deux corps est diagonalisé sur la base des fonctions sturmiennes similaire à celle utilisée pour effectuer la propagation dans le temps. Notons que dans le cadre de la méthode de la matrice J, on utilise un seul ensemble de paramètres non linéaires dans la base. Dans la zone *asymptotique*, on suppose que l'électron éjecté se meut dans un potentiel "écranté". L'état final du système est équivalent à celui d'un processus de diffusion d'un électron par l'ion He^+ . Dans un processus de diffusion, l'ion résiduel peut se retrouver soit sur l'état fondamental, soit dans un état

excité, ou même être ionisé. Chaque état de l'ion résiduel définit *un canal d'ionisation*. En diagonalisant le hamiltonien de l'ion résiduel sur une base de fonctions sturmiennes, on obtient des états liés et les pseudoétats du problème à un électron. Il est important de signaler qu'à cause de la finitude de la base, seuls les premiers états seront correctement décrits. En outre, les valeurs propres porteront en plus de l'indice n (nombre quantique principal), l'indice l du moment angulaire correspondant car la troncature de la base entraîne la levée de dégénérescence des états coulombiens. La fonction d'onde dans cette zone doit être construite de manière à reproduire le comportement asymptotique correct d'une fonction de simple continuum. Pour cela, il est nécessaire de compléter la base des fonctions sturmiennes utilisées dans la zone interne. En clair, la fonction d'onde dans la zone asymptotique est développée sur les fonctions sturmiennes qui n'ont pas été utilisées dans la zone interne. Compte tenu des informations précédentes, la fonction d'onde multivoies pour un canal d'ionisation Γ donné et une énergie totale E est :

$$\begin{aligned} \Theta_{\Gamma}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = & \sum_j b_{j,\Gamma}^{L,M}(E) \Psi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ & + \sum_{\Gamma'} \sum_{n'=N}^{\infty} \Phi_{n'}^{\Gamma'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f_{n',\Gamma'}^{L,M}(E) \end{aligned} \quad (2.70)$$

où les coefficients $b_{j,\Gamma}^{L,M}(E)$ et $f_{n',\Gamma'}^{L,M}(E)$ sont à déterminer. Les canaux Γ sont les canaux d'ionisation décrits par un ensemble de cinq nombres quantiques : $\Gamma = (\tilde{\nu}, \lambda, l; L, M)$. $\tilde{\nu}$ et λ sont respectivement le nombre quantique principal et orbital de l'électron de He^+ . l est le moment angulaire de l'électron éjecté ; L et M sont respectivement le moment angulaire total et sa projection sur l'axe de quantification. La fonction d'onde (2.70) contient deux termes : le premier

$$\Theta_{\Gamma}^{inner,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = \sum_j b_{j,\Gamma}^{L,M}(E) \Psi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.71)$$

décrit la fonction d'onde de diffusion dans la zone interne. Il est développé sur les fonctions propres du hamiltonien total $\Psi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ obtenues après diagonalisation de ce dernier sur la base finie de fonctions sturmiennes :

$$\Psi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\lambda \leq l} \sum_{\nu, n} \psi_{\nu, n, j}^{\lambda, l, L, M} F_{\nu, n}^{\lambda, l, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.72)$$

où les $F_{\nu,n}^{\lambda,l,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les fonctions de base définies par

$$F_{\nu,n}^{\lambda,l,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 + \epsilon P_{21}}{\sqrt{2}} S_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa}(r_1) S_{\tilde{n},l}^{\kappa}(r_2) \Lambda_{\lambda,l}^{L,M}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (2.73)$$

avec $\nu, n = 1, 2, \dots, N-1$, $\tilde{\nu} = \nu + \lambda$ et $\tilde{n} = n + l$. Le second terme,

$$\Theta_{\Gamma}^{asympt,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = \sum_{\Gamma'} \sum_{n'=N}^{\infty} \Phi_{n'}^{\Gamma'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f_{n',\Gamma'}^{\Gamma\Gamma}(E) \quad (2.74)$$

reproduit le comportement asymptotique exact d'une fonction d'onde de diffusion. Il est développé dans un premier temps sur tous les canaux d'ionisation considérés pour évaluer la fonction d'onde dans la voie Γ et ensuite, sur l'indice radial $n' \geq N$ des fonctions sturmiennes associées à l'électron éjecté qui n'ont pas été utilisées dans la zone interne. Les fonctions de base de la zone asymptotique sont données par

$$\Phi_{\nu,n}^{\lambda,l,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 + \epsilon P_{21}}{\sqrt{2}} \chi_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa}(r_1) S_{\tilde{n},l}^{\kappa}(r_2) \Lambda_{\lambda,l}^{L,M}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (2.75)$$

où $\chi_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa}(r_1)$ est une fonction propre de He^+ obtenue avec la base tronquée de $N-1$ sturmiennes comme dans la zone interne.

$$\chi_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa}(r_1) = \sum_{\mu=1}^{N-1} D_{\mu,\nu}^{\lambda} S_{\mu,\lambda}^{\kappa}(r_1). \quad (2.76)$$

Il faut remarquer ici que l'indice radiale n des sturmiennes varie de N à ∞ et $\nu < N$. Par conséquent, la condition $\lambda \leq l$ qu'il faut respecter dans l'expression (2.72) pour éviter les redondances n'a plus de raison d'être car les deux fonctions radiales sont complètement différentes. Pour déterminer les coefficients $b_{j,\Gamma}^{L,M}(E)$ et $f_{n',\Gamma'}^{\Gamma\Gamma}(E)$ du développement (2.70), on force la fonction de diffusion $\Theta_{\Gamma}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E)$ à être solution de l'équation de Schrödinger dans tout l'espace :

$$\{H - E\} \Theta_{\Gamma}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = 0. \quad (2.77)$$

En considérant pour les fonctions $\Theta_{\Gamma}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E)$ un comportement asymptotique en terme de la matrice de transition T (voir annexe), on obtient pour les coefficients $f_{n',\Gamma'}^{\Gamma\Gamma}(E)$ l'expression suivante :

$$f_{n',\Gamma'}^{\Gamma\Gamma}(E) = R_{n',\Gamma'}(E - \epsilon_{\tilde{\nu}',\lambda'}) \delta_{\Gamma\Gamma} - Q_{n',\Gamma'}(E - \epsilon_{\tilde{\nu}',\lambda'}) T_{\Gamma\Gamma} \quad (2.78)$$

où $\epsilon_{\tilde{\nu}', \lambda'}$ est l'énergie de l'électron de He^+ . $R_{n', l'}(\epsilon)$ sont les coefficients du développement de la fonction coulombienne régulière sur la base sturmienne. $Q_{n', l'}(\epsilon)$ sont les coefficients du développement de la fonction coulombienne sortante (pour les voies ouvertes) ou d'une fonction coulombienne dont le comportement asymptotique est une exponentielle décroissante (pour les voies fermées) sur les fonctions sturmiennes. Un canal Γ' décrit par les paramètres $(\tilde{\nu}', \lambda', l'; L', M')$ est dit ouvert si $\epsilon = E - \epsilon'_{\tilde{\nu}', \lambda} > 0$. Par contre si $\epsilon < 0$, le canal Γ' est fermé et dans ce cas, seul le deuxième terme de la relation (2.78) contribue puisque la voie Γ est ouverte dès le départ. Lorsque la voie Γ' est ouverte, les coefficients $T_{\Gamma'\Gamma}$ sont à un facteur près, ceux de la matrice de transition T . Lorsque l'énergie totale du système E est inférieure au seuil de double ionisation ($E < 0$), tous les canaux associés à la double ionisation sont fermés. Toutefois, leur contribution dans le calcul des éléments de matrice de transition $T_{\Gamma'\Gamma}$ est non négligeable et doit être prise en compte dans les calculs pour avoir une bonne convergence. Lorsque E devient positif, ces canaux s'ouvrent progressivement et contribuent de façon significative au calcul des éléments de la matrice T . Il est important de signaler que dans la zone asymptotique et dans ces canaux, l'un des électrons est décrit par une onde coulombienne et l'autre par un *pseudoétat* de l'ion résiduel He^+ . Ce type d'approximation est utilisé dans la méthode *Convergent Close-Coupling* (CCC) [45]. Toutefois, dans le cas de la méthode CCC, un électron est décrit par une fonction coulombienne de $Z = 2$ dans tout l'espace alors que dans notre cas, cette approximation n'est faite que dans la zone asymptotique. La fiabilité de cette technique pour le calcul des probabilités et des sections efficaces est liée à la précision avec laquelle les fonctions de diffusion multivoies sont calculées. Dans ce contexte, il est donc impératif de tester la précision de la méthode de la matrice J.

Application de la méthode de la matrice J à l'étude de la photoionisation de l'ion H^-

Nous analysons dans un premier temps la photoionisation de l'ion négatif H^- pour les énergies de photons en dessous et au dessus du seuil de double ionisation. Les résultats des sections efficaces

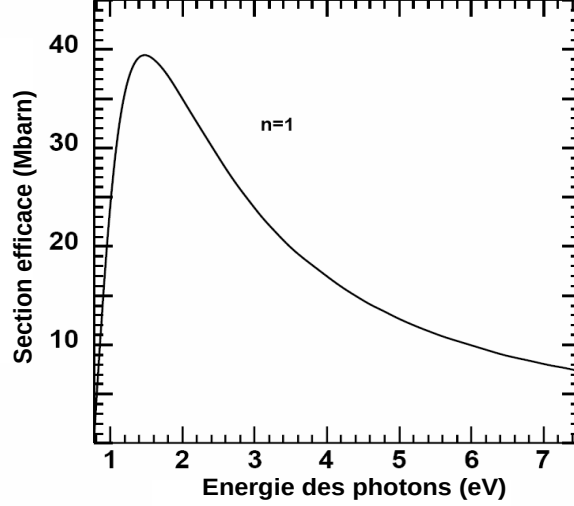


FIG. 2.5 – Section efficace partielle de simple ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon juste au dessus de seuil $n = 1$.

sont comparés à ceux obtenus par des techniques sophistiquées. Les sections partielles d'ionisation par absorption d'un photon de l'ion H^- où l'atome d'hydrogène se retrouve dans un état décrit par les nombres quantiques $\tilde{\nu}$ et λ sont données par

$$\sigma^{\tilde{\nu},\lambda} = \frac{2}{3}\pi^2\alpha \sum_l F_{\Gamma}^G \quad (2.79)$$

où α est la constante de structure fine et F_{Γ}^G la force d'oscillateur en jauge longueur ($G \equiv L$) ou en jauge vitesse ($G \equiv V$). Ces forces d'oscillateurs sont définies par

$$F_{\Gamma}^L = 2\omega | \langle \Psi_{1S}^{0,0} | \vec{\epsilon} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) | \Theta_{\Gamma} \rangle |^2, \quad (2.80)$$

$$F_{\Gamma}^V = \frac{2}{\omega} | \langle \Psi_{1S}^{0,0} | \vec{\epsilon} \cdot (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2) | \Theta_{\Gamma} \rangle |^2. \quad (2.81)$$

Dans ces expressions, ω est la fréquence du photon. On suppose également que le champ électrique est polarisé dans une direction définie par le vecteur unitaire $\vec{\epsilon}$. $\Psi_{1S}^{0,0}$ est l'état fondamental de l'ion H^- obtenu en diagonalisant le hamiltonien (2.5) (avec $Z = 1$) sur la base finie de fonctions sturmiennes et Θ_{Γ} une fonction du continuum de symétrie P associée au canal Γ et évaluée avec la méthode

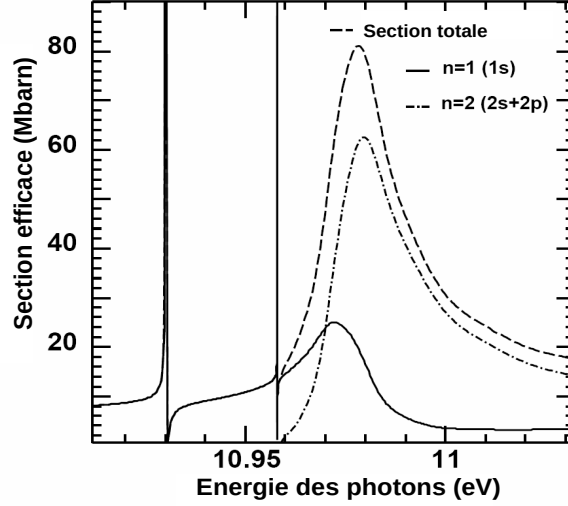


FIG. 2.6 – Section efficace partielle de simple ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon près du seuil $n = 2$. L'atome d'hydrogène résiduel est dans l'état fondamental ($1s$) ou dans l'un des états excités $2s$ et $2p$.

de la matrice J . Dans un premier temps, nous considérons des photons dont les énergies sont en dessous du seuil de double ionisation. Les caractéristiques de la base que nous avons utilisée pour l'implémentation numérique sont les suivantes : un seul et même paramètre non linéaire pour les deux électrons et pour chaque paire de moments angulaires : $\kappa = 0.9$. Pour $L = 0$, 7 paires de moments angulaires $[(0, 0), (1, 1), \dots, (6, 6)]$ sont utilisées. $1 \leq \nu \leq 50$ et $1 \leq n \leq 50$. Dans ces conditions, la taille de la base est de 8925 et l'énergie du fondamental obtenue est -0.52773 u.a. en bon accord avec la valeur -0.527751016544306 u.a. obtenue par Drake [35]. Pour $L = 1$, nous avons utilisé 6 paires de moments angulaires $[(0, 1), (1, 2), \dots, (5, 6)]$; $1 \leq \nu \leq 50$ et $1 \leq n \leq 50$. La taille de la base dans la zone interne est de 15000 et le nombre de canaux pris en compte dans l'évaluation de la fonction Θ_Γ est 540.

Les figures 2.5 et 2.6 montrent les sections efficaces partielles d'ionisation par absorption d'un photon au dessus du seuil $n = 1$ et au voisinage de seuil $n = 2$. Dans le premier cas, l'atome d'hydrogène résiduel est dans son état fondamental $1s$ tandis que dans

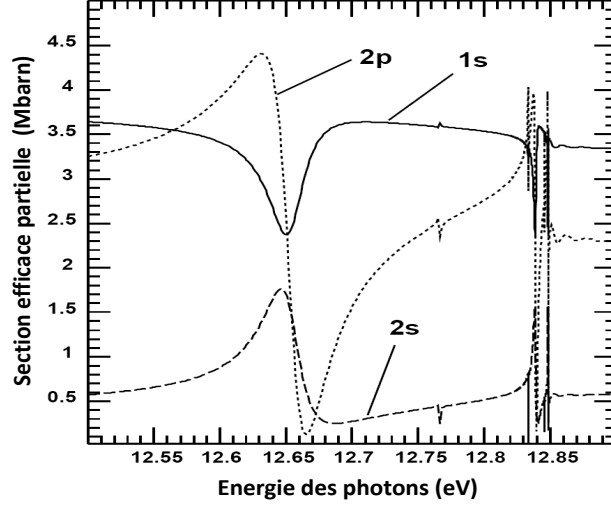


FIG. 2.7 – Section efficace partielle de simple ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon près du seuil $n = 3$. L'atome d'hydrogène résiduel est dans l'état fondamental ($1s$) ou dans l'un des états excités $2s$ et $2p$.

le second cas, il est soit dans l'état fondamental ou dans les états excités $2s$ et $2p$. Juste en dessous du seuil $n = 2$, la section partielle ($1s$) présente une résonance appelée *résonance de Feshbach* à la position 10.93020 eV suivie d'une deuxième plus fine à 10.958002 eV. Cette deuxième résonance est connue comme étant une résonance dipolaire [46]. Elle est due au couplage dipolaire entre les états dégénérés $2s$ et $2p$ de l'atome d'hydrogène [47]. Autour de la position 10.98 eV, toutes les sections partielles présentent un maximum (résonance de forme). Nous avons vérifié que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de Venuti et Decleva [36] en dessous et au dessus de seuil $n = 2$. Ces derniers utilisent une méthode de type IC avec des B-splines comme fonctions radiales de base. Toutefois, nous avons noté quelques légères différences au dessus du seuil $n = 2$ entre nos sections partielles et les leurs (moins de 1%). En fait, au dessus du seuil $n = 2$, le continuum devient multivoies et en même temps, les états de l'hydrogène atomique résiduel sont dégénérés. Cette dégénérescence induit un potentiel à longue portée $1/r^2$ responsable de la sensibilité des sections efficaces dans les différents canaux d'ionisation. Pour accroître la précision de nos résultats,

il faut tenir compte correctement de ce potentiel à longue portée dans la technique de la matrice J . A ce niveau, deux possibilités peuvent être explorées : soit on augmente la taille de la base qui permet de décrire la zone interne, soit on introduit une troisième région appelée *région intermédiaire* dans la méthode de la matrice J entre la région interne et la région asymptotique [48]. Dans cette zone intermédiaire, on considère les deux premiers termes du développement multipolaire (2.20). Dans le cas présent, nous avons choisi d'agrandir la dimension de la base. En considérant 4 paires de moments angulaires et 70 fonctions sturmiennes par électron (ce qui donne une taille de base de 19600), nous avons un accord de 3 chiffres avec les résultats de Venuti et Decleva [36]. La figure 2.7 présente les sections partielles d'ionisation par absorption d'un photon près du seuil $n = 3$. Nos résultats s'accordent également avec ceux de Venuti et Decleva [36]. En particulier, nous avons vérifié que la structure très compliquée des sections partielles lorsqu'on s'approche de ce seuil (autour de la position 12.85 eV) est bien reproduite par notre technique.

Intéressons-nous à présent aux sections efficaces au dessus du seuil de double ionisation. Sur la figure 2.8, nous présentons les sections partielles de simple ionisation à un photon au dessus du seuil de double ionisation. Dans la littérature, très peu de résultats sont disponibles dans ce domaine de fréquences. Très récemment, Bouri et co-auteurs [49] ont produit des résultats très précis des sections efficaces de simple ionisation dans l'hélium (jusqu'au niveau d'excitation $n=50$) juste en dessous du seuil de double ionisation. Kheifets et Bray [50, 51] ont fait des calculs de sections efficaces de simple ionisation loin du seuil pour l'hélium et pour H^- . Toutefois, aucun des auteurs n'a isolé les sections partielles correspondant à un moment angulaire précis des états excités de l'ion ou de l'atome résiduels. Pour tester la précision de nos résultats, nous avons choisi d'utiliser la technique développée par Proulx et Shakeshaft [52] pour évaluer les sections efficaces partielles de l'ion H^- . Cette technique prend entièrement en compte les corrélations dans l'état final. Ils ont montré que l'amplitude de probabilité peut se mettre sous la forme

$$A_{fi}^{(\lambda)} = \sqrt{2} \left(\langle \phi_{\lambda,\nu} | \otimes \langle \psi_{l,\epsilon}^- | \right) \left(E_f^{(0)} - H + \frac{1}{r_{12}} \right) | F \rangle, \quad (2.82)$$

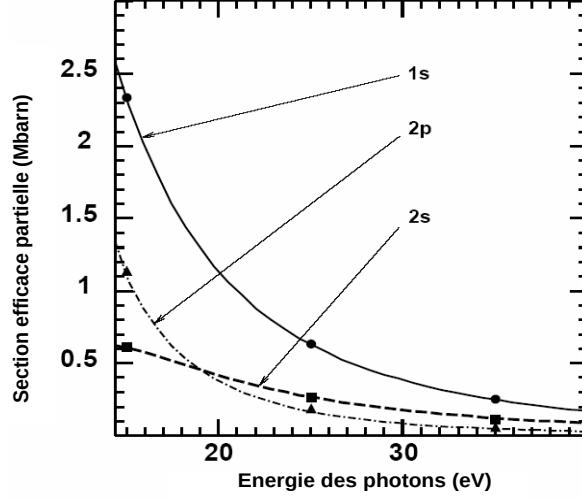


FIG. 2.8 – Section efficace partielle de simple ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon au dessus du seuil de double ionisation. L'atome d'hydrogène résiduel est dans l'état fondamental ($1s$) ou dans l'un des états excités $2s$ et $2p$. Les lignes correspondent à nos résultats obtenus par la méthode de la matrice J . Les points, carrés et triangles à 15, 25 et 35 eV sont les valeurs calculées par la méthode de Proulx et Shakeshaft.

avec

$$(E_i^{(0)} + \omega - H)|F\rangle = V_+|\psi_i\rangle. \quad (2.83)$$

$E_i^{(0)}$ et $E_f^{(0)}$ sont les énergies non perturbées de l'état initial et de l'état final respectivement tandis que $V_+ = \frac{1}{2}A_0\vec{e}_z \cdot (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2)$ décrit l'interaction de l'atome avec le champ électrique polarisé linéairement, représenté ici par l'amplitude du potentiel vecteur A_0 . La relation (2.82) est en principe exacte même si l'état final est représenté par un produit antisymétrisé d'un état lié hydrogénoïde représenté par les nombres quantiques ν et λ et d'une fonction coulombienne dont le comportement asymptotique est celui d'une onde entrante. Dans les figures 2.8 et 2.9, nous présentons les sections efficaces partielles de simple ionisation au dessus du seuil de double ionisation en fonction de l'énergie du photon. Ces calculs ont été menés avec la même base que précédemment : $\kappa = 0.9$, 7 couples de moment angulaires pour le bloc $L = 0$, 6 couples pour le bloc $L = 1$, $1 \leq \nu, n \leq 50$. Nos résultats s'accordent avec ceux obtenus avec la

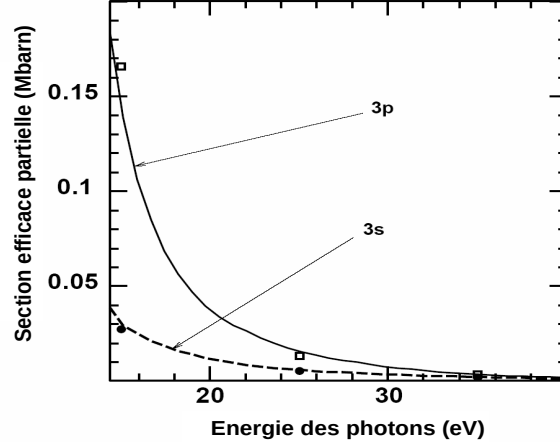


FIG. 2.9 — Section efficace partielle de simple ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon au dessus du seuil de double ionisation. L'atome d'hydrogène résiduel est dans les états excités $3s$ et $3p$. Les lignes correspondent à nos résultats obtenus par la méthode de la matrice J . Les points, carrés et triangles à 15, 25 et 35 eV sont les valeurs calculées par la méthode de Proulx et Shakeshaft.

formule (2.82). Toutefois, il existe quelques légères différences à 35 eV, qui sont dues à la petite taille de la base utilisée pour décrire les fonctions d'onde dans la zone interne dans notre approche matrice J . Signalons enfin pour clore cette partie que tous les résultats que nous avons présentés dans cette section sont indépendants de la jauge.

Application de la méthode de la matrice J à l'étude de la photoionisation de l'hélium

L'étude de la simple photoionisation de l'hélium a fait l'objet de nombreuses investigations tant sur le plan théorique qu'expérimental. Sur le plan théorique, la difficulté majeure réside, comme nous l'avons signalé plus haut, dans la description des états du continuum avec une base de fonctions de carré sommable. Dès lors, plusieurs approches théoriques ont été mises au point. Par exemple, Venuti et co-auteurs [53] ont fait des calculs très précis de photoionisation de l'hélium en dessous du seuil de double ionisation avec une mé-

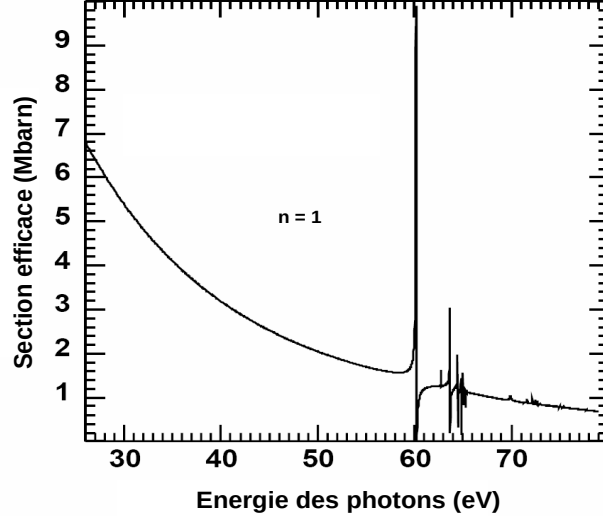


FIG. 2.10 – *Section efficace partielle de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en dessous du seuil de double ionisation. L'ion résiduel He^+ est dans l'état $n = 1$.*

thode de type IC. Dans cette approche, les fonctions multivoies du continuum s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger sur une base de fonctions B-splines. Nicolaïdes *et al.* [54] ont utilisé une méthode variationnelle combinée à une technique de type IC. Il est instructif de mentionner que la plupart des calculs ont été menés au dessus du seuil de double ionisation, dans le cadre de la double photionisation de l'hélium. Cette partie sera abordée dans le chapitre suivant. Les calculs que nous présentons dans cette section ont été obtenus avec une base dont les caractéristiques sont les suivantes : pour le moment angulaire $L = 0$, un seul paramètre non linéaire ($\kappa = 1.80$) est utilisé pour décrire chaque électron. 8 couples de moments angulaires $[(0,0), (1,1), \dots, (7,7)]$ sont pris en compte et pour chaque couple, nous avons considéré 40 fonctions de base ($1 \leq \nu, n \leq 40$). Dans ces conditions, l'énergie de l'état fondamental vaut -2.903667306600 u.a. à comparer avec la valeur "exacte" non relativiste -2.903724377034119598 u.a. obtenue par Schwartz [10].

Pour le moment angulaire total $L = 1$, nous utilisons également un seul paramètre non linéaire par couple de moments angulaires

TAB. 2.7 – *Section efficace totale de simple ionisation en jauge longueur (L) et vitesse (V) de l'hélium par absorption d'un photon en dessous du seuil $n = 2$. La quatrième colonne contient les résultats expérimentaux de Samson et al. [55] et les deux dernières ceux de Nicolaïdes et al. [54].*

Sections efficaces (en Mb)					
Energie du photon (eV.)	Nos résultats		Expérience (Réf. [55])	Nicolaïdes [54]	
	L	V		L	V
24.60	7.4010	7.4009	7.40	7.42	7.46
25.00	7.2091	7.2090	7.21	7.00	6.90
26.00	6.7856	6.7779	6.79	6.71	6.56
27.00	6.4123	6.4049	6.40	6.32	6.17
30.00	5.3854	5.3787	5.38	5.34	5.20
32.00	4.8038	4.7976	4.82	4.79	4.66
35.00	4.0973	4.0917	4.09	4.09	3.96
38.00	3.5070	3.5020	3.50	3.51	3.39
40.00	3.1835	3.1788	3.16	3.18	3.07
45.00	2.5213	2.5174	2.48	2.52	2.42
50.00	2.0425	2.0392	2.02	2.03	1.94
55.00	1.6766	1.6738	1.67	1.66	1.58

($\kappa = 2.0$) pour décrire chaque électron. $1 \leq \nu, n \leq 60$ et 3 couples de moments angulaires [(0,1), (1,2), (2,3)] sont pris en compte. Dans le tableau 2.7, nous présentons pour quelques valeurs de l'énergie totale, les sections efficaces d'ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en dessous du seuil $n = 2$ dans les jauges longueur et vitesse. Nos données sont comparées aux valeurs de Nicolaïdes [54] et aux mesures expérimentales de Samson [55]. Nos résultats, pratiquement indépendants de la jauge, s'accordent avec les valeurs expérimentales de Samson et co-auteurs [55]. D'autres valeurs théoriques, notamment celles de Venuti *et al.* [53], Bizau et Wulleumier [56], sont également en excellent accord avec les nôtres. Celles de Nicolaïdes calculées avec une méthode variationnelle combinée à une technique de type IC [54] sont moins précises. Sur les figures

TAB. 2.8 – *Section efficace partielle de simple ionisation en jauge longueur (L) et vitesse (V) de l'hélium par absorption d'un photon au dessus du seuil $n = 2$. L'ion résiduel est dans l'état 1s, 2s et 2p.*

Energie du photon (eV.)	Sections efficaces (en Mb)						
	Nos résultats			Venuti <i>et al.</i> [53]			Total
	1skp	2skp	2pks+2pkd	Total	1skp	2skp	
65.40 (L)	1.11582	0.025738	0.077203	1.219671	1.11587	0.025714	1.21878
(V)	1.11564	0.025718	0.077013	1.219073	1.11560	0.025704	1.21847
65.50	1.11159	0.026401	0.077463	1.215672	1.11154	0.026169	1.21477
	1.11129	0.026386	0.077201	1.215323	1.11127	0.026160	1.21445
66.00	1.09004	0.028561	0.076831	1.196523	1.08879	0.028085	1.19359
	1.08909	0.028511	0.076698	1.194322	1.08852	0.028077	1.19328
66.50	1.06733	0.029595	0.076320	1.175103	1.06648	0.029359	1.17207
	1.06701	0.029438	0.076195	1.172375	1.06621	0.029351	1.17175
67.00	1.04544	0.030410	0.075603	1.152810	1.04468	0.030270	1.15036
	1.04458	0.030308	0.075451	1.150691	1.04436	0.030263	1.15004
68.00	1.00341	0.031410	0.072647	1.107758	1.00242	0.031143	1.01607
	1.00268	0.031203	0.072501	1.105669	1.00215	0.031137	1.10575
69.00	0.96420	0.030700	0.065374	1.058658	0.96196	0.030173	1.05680
	0.96248	0.030677	0.064890	1.056678	0.96168	0.030168	1.05649
70.00	0.97020	0.031080	0.094040	1.097033	0.96844	0.030946	1.09337
	0.96942	0.030958	0.094012	1.094887	0.96815	0.030947	1.09302

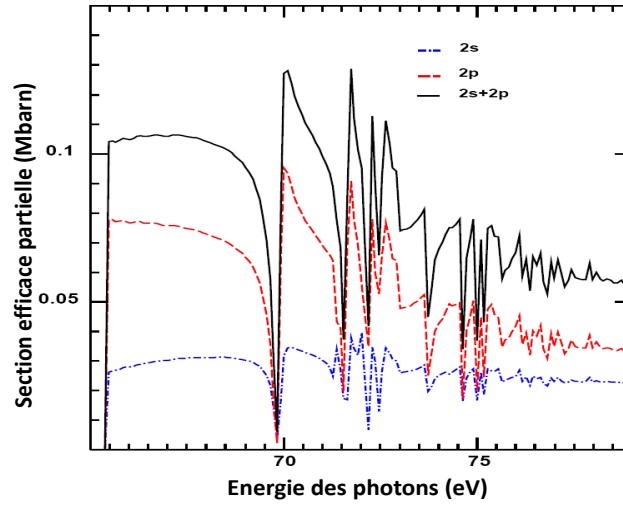


FIG. 2.11 – *Section efficace partielle de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en dessous du seuil de double ionisation. L'ion résiduel He^+ est dans les états excités $2s$ et $2p$.*

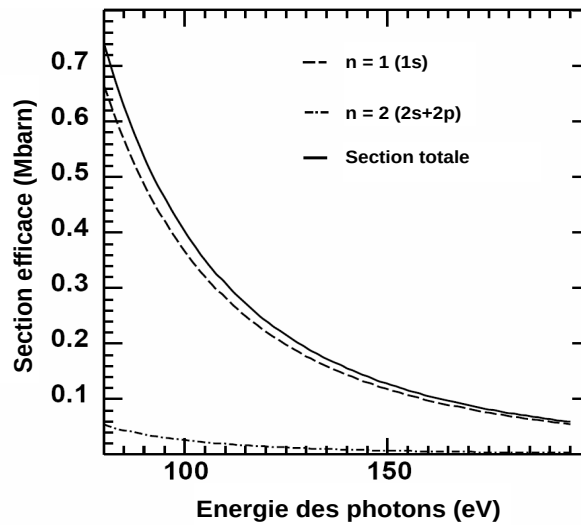


FIG. 2.12 – *Section efficace totale et partielle de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon au dessus du seuil de double ionisation. L'ion résiduel He^+ est dans les états $n = 1$ et $n = 2$.*

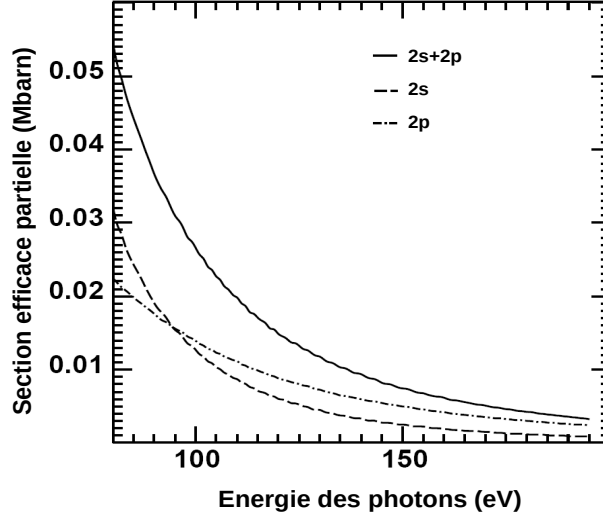


FIG. 2.13 – Section efficace partielle de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon au dessus du seuil de double ionisation. L'ion résiduel He^+ est dans les états excités $2s$ et $2p$.

2.10 et 2.11, nous présentons les sections efficaces partielles d'ionisation simple de l'hélium au voisinage des seuils $n = 2$ et $n = 3$. Pour mieux apprécier la précision des résultats obtenus avec notre technique, nous comparons dans le tableau 2.8 nos sections efficaces partielles où l'ion résiduel reste respectivement dans les états $1s$, $2s$ et $2p$ avec celles de Venuti *et al.* [53]. L'accord entre les différents résultats dans les deux jauges est remarquable : dans tous les cas, l'écart entre les valeurs de Venuti et les nôtres est inférieur à 1%. Avec une discrétisation plus fine sur l'énergie du photon, nous avons vérifié que la structure très complexe des sections efficaces partielles au dessus du seuil $n = 2$ est correcte. Sur les figures 2.12 et 2.13, nous présentons les sections efficaces partielles et la section totale de simple ionisation à un photon au dessus du seuil de double ionisation. L'ion résiduel reste dans les états $1s$, $2s$ et $2p$. Dans ce domaine de fréquences, plusieurs calculs ont été menés mais la plupart présentent seulement les sections totales. L'accord entre nos valeurs de la section totale et celles de Samson et co-auteurs [55], Bizau et Wuilleumier [56], Nicolaïdes et co-auteurs [54], est excellent. Quant aux sections partielles, la précision des résultats

a été testée soit en variant les paramètres non linéaires de la base, soit en augmentant la taille de la base. Dans les deux cas, les trois ou quatre premiers chiffres restent stables.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode spectrale de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système à deux électrons. Cette méthode qui est de type IC consiste à développer la fonction d'onde du système sur une base de fonctions sturmiennes. Contrairement à d'autres calculs utilisant les bases sturmiennes avec un seul paramètre non linéaire et un nombre fixe de fonctions sturmiennes par électron, notre technique offre la possibilité d'utiliser plusieurs paramètres non linéaires et un nombre différent de fonctions sturmiennes pour décrire chaque électron. La grande flexibilité de la base ainsi construite permet de décrire avec grande précision beaucoup d'états du système, notamment les états doublement excités symétriques ou fortement asymétriques avec une base relativement petite puisque les fonctions choisies sont en effet les fonctions essentielles dans la description de l'état considéré. Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons développé la technique de la matrice J pour calculer les états du simple continuum. Nous avons testé la qualité des fonctions d'onde obtenues par cette méthode en évaluant les sections efficaces (totales et partielles) de simple ionisation à un photon de l'hélium et de l'ion H^- . L'excellent accord entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres méthodes, indiquent que les fonctions d'onde construites avec la méthode de la matrice J sont très précises. Nous pouvons dès lors envisager l'étude des processus dépendant du temps.

Références

- [1] Finlayson B. A., *The Method Weighted Residuals and Variational Principles* Academic Press, New York, (1972).
- [2] Formberg B. et Sloan D. M., *J. Fourier Anal. Appl.* **203**, 864, (1994).
- [3] Bhatia A. K. et Temkin A., *Rev. Mod. Phys.* **36**, 1050, (1964) ; Sims J. S. et Martin W. C., *Phys. Rev. A* **37**, 2259 (1988) ; Scrinzi A. et Piraux B., *ibid.* **56**, R13, (1997).
- [4] Pekeris C. L., *Phys. Rev.* **112**, 1649 (1958).
- [5] Schiff B., Lifson H., Pekeris C.L. et Rabinowitz P., *Phys. Rev.* **140**, A1104 (1965).
- [6] Sims J. S., Parmer D.R. et Reese J.M., *J. Phys. B* **15**, 327 (1982).
- [7] Kono A. et Hattori S., *Phys. Rev. A* **29**, 2981 (1984).
- [8] Grémaud B. et Delande D., *Europhys. Lett.* **40**, 363, (1997).
- [9] Schwartz H. M., *Phys. Rev.* **103**, 110, (1956) ; *ibid.* **128**, 483, (1960).
- [10] Schwartz C., *Phys. Rev.* **126**, 1015 (1962) ; *ibid.* **128**, 1146, (1962) ; *ibid.* **134**, 1181, (1964).
- [11] Bunge C. F., *Phys. Scr.* **21**, 328, (1980).
- [12] Davis B. F. et Chung K.T., *Phys. Rev. A* **25**, 1328, (1981).
- [13] Carroll D.P., Silverstone H.J. et Metzger R.M., *J. Chem. Phys.* **71**, 4142, (1979).
- [14] Davis H. L., *J. Chem. Phys.* **39**, 1183, (1963).
- [15] Brown R. T., *J. Chem. Phys.* **48**, 4698, (1968).
- [16] Broad J.T., *Phys. Rev. A* **31**, 1494, (1985).
- [17] Roothaan C. C. J. et Weiss A. W., *Rev. Mod. Phys.* **32**, 194, (1960).
- [18] Varshalovich D.A., Moskalev A. N. et Khersonskii V. K., *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, (1988).
- [19] Courant R., Hilbert D., *Methods of Mathematical Physics*, Interscience Publishers, New York, London, (1953).
- [20] Clark C. W. et Taylor K. T., *J. Phys. B* **13**, L737, (1980).

- [21] Delande D. et Gay J. C., *J. Phys. B* **19**, L173, (1986).
- [22] Pont M. et Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **44**, R4110, (1991).
- [23] Pont M. et Shakeshaft R., *J. Phys. B* **28**, L571, (1996).
- [24] Pont M. et Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **54**, 1448, (1996).
- [25] Pont M., Shakeshaft R., Maulbetsch F. et Briggs J. S., *Phys. Rev. A* **53**, 3671, (1996).
- [26] Lagmago Kamta G., Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (1999).
- [27] Abramowitz M. et Stegun I.A., *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover Publications, New York (1970).
- [28] Gradshteyn I. S. et Ryzhik I.M., *Table of Integrals, Series and Products*, 5th Ed., Academic Press, San Diego, USA (1994).
- [29] Huens E., Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (1996).
- [30] Reinhardt W. P., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 223, (1982).
- [31] Junker B. R., *Adv. At. Mol.* **18**, 207, (1982).
- [32] Ho Y.K., *Phys. Rep.* **99**, 1, (1983).
- [33] Golub G. H. et Van Loan C. F., *Matrix Computations*, 3rd ed. (Johns Hopkins University Press, Baltimore, (1996).
- [34] Li T. et Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **71**, 052505, (2005).
- [35] Drake G. W. F., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2769, (1990); Drake G. W. F. et Yan Z-C., *Phys. Rev. A* **46**, 2378, (1992).
- [36] Venuti M. et Decleva P., *J. Phys. B* **30**, 4839, (1997).
- [37] Herrick D., *Adv. Chem. Phys.* **52**, 1, (1983).
- [38] Lin C. D., *Adv. Atm. Mol. Opt. Phys.* **22**, 77, (1986).
- [39] Rost J. M. et Briggs J.S., *J. Phys. B* **24**, 4293, (1991).
- [40] Bürgers A., Wintgen D., et Rost J-M. *J. Phys. B* **28**, 3163, (1995).
- [41] Lagmago Kamta G., Piraux B., et Scrinzi A. *Phys. Rev. A* **63**, 040502(R), (2001).
- [42] Broad J. T et Reinhard W. P, *J. Math. Phys.* **14**, 2159, (1976).

- [43] Gersbacher R. et Broad J. T., *J. Phys. B* **23**, 365, (1990).
- [44] Filippov G. F. et Okhrimenko I. P., *Yad. Fiz.* **32**, 932, (1980) ; **33**, 928, (1981) ; [Sov. J. Nucl. Phys. **32**, 480, (1982) ; **33**, 488, (1982)] ; Smirnov Yu. F. et Nechaev Yu. I., *Kinam* **4**, 445, (1982) ; Nechaev Yu. I. et Smirnov Yu. F., *Yad. Fiz.* **35**, 1385, (1982) ; [Sov. J. Nucl. Phys. **35**, 808, (1982)] ; Revai J., Sotona M. et Zofka J., *J. Phys. G* **11**, 745, (1985).
- [45] Kheifets A. S. et Ivanov I. A., *J. Phys. B* **39**, 1731, (2006) ; Ivanov I. A. et Kheifets A. S., *Phys. Rev. A* **71**, 043405, (2005).
- [46] Sadeghpour H. R., Greene C. H., et Cavagnero M., *Phys. Rev. A* **45**, 1587, (1992).
- [47] Gailitis M. et Damburg R., *Proc. Phys. Soc.* **82**, 192, (1963).
- [48] Vanroose W., Broeckhove J., et Arickx Fr. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 010404, (2002).
- [49] Bouri C., Selles P., Malegat L., Teuler J. M., Kwato Njock M. G. et Kazansky A. K. *Phys. Rev. A* **72**, 042716, (2005) ; Bouri C., Selles P., Malegat L., et Kwato Njock M. G., *ibid.* **73**, 022724 (2006).
- [50] Kheifets A. S. et Bray I., *Phys. Rev. A* **58**, 4501, (1998).
- [51] Kheifets A. S., *J. Phys. B* **34**, L247, (2001).
- [52] Proulx D. et Shakeshaft R., *J. Phys. B* **26**, L7 (1993).
- [53] Venuti M., Decleva P. et Lisini A., *J. Phys. B* **29** 5315, (1996).
- [54] Nicolaides C. A., Haritos C. et Mercouris T., *Phys. Rev. A* **55**, 2830, (1997).
- [55] Samson J. A. R., He Z. X., Yin L. et Haddad G. N., *J. Phys. B* **27**, 887, (1994).
- [56] Bizau J. M., Wuilleumier F. J., *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **71**, 205, (1995).

Chapitre 3

Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous résolvons l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) pour un système à deux électrons actifs, en interaction avec un champ électromagnétique de haute fréquence et de basse intensité. Notre approche comporte plusieurs étapes. Le paquet d'onde initial du système qui coïncide avec l'état initial du système est tout d'abord calculé dans la base sturmienne à l'aide de la méthode exposée au chapitre précédent. Ensuite, ce paquet d'onde est propagé dans le temps en représentation d'interaction, dans la base atomique où le hamiltonien atomique est diagonal. A la fin de l'interaction avec l'impulsion électromagnétique, les composantes simplement et doublement ionisées du paquet d'onde final sont isolées et les probabilités correspondantes sont calculées. Pour tester notre méthode, nous étudions l'ionisation simple et double à un photon de l'atome d'hélium et de l'ion négatif H^- . Les résultats pour les sections efficaces sont comparés aux données expérimentales absolues lorsqu'elles existent, ainsi qu'aux résultats obtenus par d'autres approches théoriques.

3.2 Equation de Schrödinger dépendante du temps

L'ESDT pour un système atomique à deux électrons interagissant avec un champ laser, en représentation de " Schrödinger " est donnée par

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \mathcal{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t), \quad \mathcal{H} = H + I_G(t) \quad (3.1)$$

où H est le hamiltonien de l'atome isolé présenté dans le chapitre précédent et $I_G(t)$ le terme d'interaction entre le champ électromagnétique et le système atomique. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation dipolaire (approximation des grandes longueurs d'onde). Dans les jauges longueur ($G \equiv L$) et vitesse ($G \equiv V$), le terme d'interaction $I_G(t)$ est donné par

$$I_L(t) = \vec{E}(t) \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2), \quad I_V(t) = -i \vec{A}(t) \cdot (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2). \quad (3.2)$$

Du point de vue numérique, il est préférable de définir le champ électrique par $\vec{E}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(t)$ où $\vec{A}(t)$ est le potentiel vecteur donné par :

$$\vec{A}(t) = A_0 f(t) \sin(\omega t + \phi) \vec{e}_z, \quad (3.3)$$

avec $\vec{e}_z$ un vecteur unitaire le long de la direction de polarisation du champ électrique, direction qui coïncide avec l'axe z dans notre cas. Nous considérons des impulsions dont l'enveloppe $f(t)$, en cosinus carré, est définie par :

$$\begin{cases} f(t) = \cos^2(\frac{t}{\tau}), & |t| \leq \frac{\pi}{2}\tau \\ f(t) = 0, & |t| > \frac{\pi}{2}\tau. \end{cases} \quad (3.4)$$

Le champ électrique ainsi défini a une durée totale de $\pi\tau$. Signalons avant de continuer que le hamiltonien d'interaction en jauge vitesse ne contient pas le terme en A^2 car dans l'approximation dipolaire, ce terme peut être facilement éliminé du hamiltonien par une simple transformation de jauge de la fonction d'onde. De plus,

$$\vec{A}(\frac{\pi}{2}\tau) = 0 \quad (3.5)$$

quelque soit la durée totale $\pi\tau$ et la valeur de la phase ϕ . Cette remarque indique que même si l'impulsion laser est extrêmement

courte (quelques cycles optiques seulement), la composante statique du champ électrique n'intervient pas dans nos calculs. Par conséquent, on évite des problèmes d'invariance de jauge [1]. En outre, il est facile de montrer que la largeur spectrale d'une telle impulsion, définie comme étant la largeur à mi hauteur (LMH) du carré de la transformée de Fourier du champ électrique $\vec{E}$, vaut $1.44\omega/n$ où l'entier n désigne le nombre total de cycles optiques de l'impulsion.

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ qui décrit le système en fonction du temps est écrite sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{LM} \sum_{\lambda, l} \sum_s \sum_{\nu, n} \alpha_{\nu n}^{\lambda l} \psi_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM}(t) F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.6)$$

où

$$F_{\kappa_s k_s \nu n}^{\lambda l LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{A} \frac{S_{\nu, \lambda}^{\kappa_s}(r_1)}{r_1} \Lambda_{\lambda l}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \frac{S_{\nu, \lambda}^{k_s}(r_2)}{r_2}. \quad (3.7)$$

Tous les paramètres entrant dans la définition de la fonction d'onde (3.6) ont été définis dans le chapitre précédent. La norme de la solution de l'équation (3.1)

$$\int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)^* \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.8)$$

doit être conservée pendant toute la durée de la propagation dans le temps. En pratique, le développement (3.6) doit être tronqué à cause des limitations imposées par l'outil informatique. La base ainsi construite décrit seulement une certaine zone de l'espace autour du noyau. Pour essayer de se faire une idée plus précise de l'étendue de cette zone, considérons le cas de l'ion He^+ dans un état S . En diagonalisant le hamiltonien correspondant, nous obtenons les états liés et certains *pseudoétats* d'énergie positive. Dans la zone " couverte " par la base sturmiennne, un état d'énergie positive devrait, à une constante près, coïncider avec une fonction coulombienne radiale jusqu'à une certaine distance au delà de laquelle, la fonction d'onde associée au *pseudoétat* tombe à 0 (les sturmiennes sont de carré sommables). Cette distance est représentée sur la figure 3.1 en fonction de l'énergie du *pseudoétat* et pour deux tailles de base : 70 et 100 sturmiennes. Lorsque l'énergie du pseudoétat augmente, la distance en question c'est-à-dire l'extension spatiale

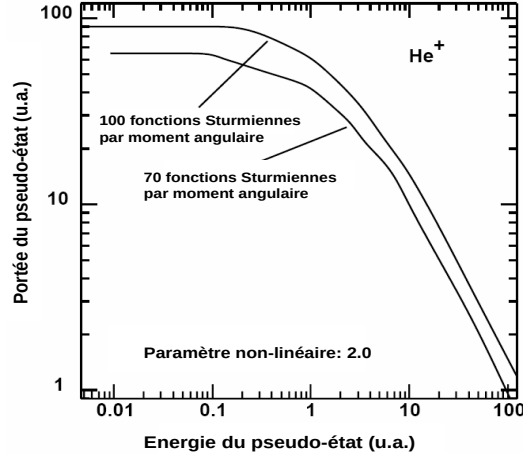


FIG. 3.1 – Schématisation de la portée des pseudoétats du continuum de l'ion He^+ en fonction de leur énergie propre.

de la zone diminue. On voit aussi que cette zone s'agrandit avec le nombre de fonctions sturmiennes pris en compte dans la base. Pendant la propagation dans le temps, tant que le système reste dans la zone couverte par la base, la norme de la fonction définie en (3.6) est conservée et la base est adéquate pour décrire le système en interaction avec le champ électromagnétique. Cependant, lors d'un processus d'ionisation par exemple, certains fragments du système (les électrons dans notre cas) peuvent sortir de cette zone. Dans ce cas, si la base est réelle, un fragment du système qui atteint la frontière de cette zone avant la fin de l'interaction avec le champ électromagnétique, va être réfléchi et revenir vers le noyau. Même si dans ce cas la norme du paquet d'onde (3.6) reste conservée, les probabilités d'ionisation ne seront pas correctes à cause de ces réflexions. En augmentant la taille de la base, on peut éviter ces réflexions qui n'ont en fait aucun sens physique. Pour un système à un électron, même si les conditions aux limites sont bien connues, elles sont sans importance car on peut facilement décrire une grande région de l'espace avec un grand nombre de fonctions sturmiennes.

Par contre, le problème est plus compliqué pour les systèmes à deux électrons pour des raisons évidentes de dimensions de taille des matrices. Burke et Burke [2] et Kulander [3] ont proposé d'utiliser des potentiels complexes à grandes distances. Quant à Parker et co-auteurs [4], leur technique consiste à utiliser des fonctions de masques à la frontière du domaine pour absorber le flux sortant de la boîte. Dans notre cas, nous imposons à la fonction d'onde des conditions aux limites d'onde sortante. Il suffit pour cela de travailler avec une base sturmienne complexe [5], ce qui équivaut à faire la rotation complexe du hamiltonien sur une base sturmienne réelle [6].

La projection de l'ESDT sur la base des fonctions sturmiennes (3.7) conduit à l'équation différentielle de premier degré

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} \Psi(t) = \{\mathbf{H} + g(t) \mathbf{M}_G\} \Psi(t), \quad (3.9)$$

où $\mathbf{M}_G$ est la matrice associée à l'opérateur dipolaire dans la jauge G . $\mathbf{H}$ et $\mathbf{S}$ sont respectivement les matrices du hamiltonien atomique et de recouvrement sur la base sturmienne dont les éléments ont été calculés dans le chapitre précédent. $g(t)$ est une fonction scalaire dépendante du temps :

$$\begin{cases} g(t) = E_z(t) & \text{en jauge longueur} \\ g(t) = -iA_z(t) & \text{en jauge vitesse} \end{cases} \quad (3.10)$$

$\Psi(t)$ est l'état du système à l'instant t représenté sous la forme d'un vecteur. De manière générale, $\mathbf{H}$ et $\mathbf{S}$ sont respectivement des matrices complexes et réelle symétriques. La matrice $\mathbf{M}_G$ est complexe symétrique en jauge longueur et complexe antisymétrique en jauge vitesse. Lorsque le paramètre de rotation complexe θ est nul, $\mathbf{H}$ et $\mathbf{M}_G$ deviennent réelles. Cependant, $\mathbf{M}_G$ reste symétrique en jauge longueur et antisymétrique en jauge vitesse. Ainsi, le hamiltonien $\mathcal{H}$ reste hermitien et la norme de $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ est conservée. Par souci de rendre les calculs moins lourds numériquement d'une part, et à cause de la raideur de l'ESDT dans la base sturmienne d'autre part, nous devons utiliser la base atomique dans laquelle le hamiltonien atomique est diagonal pour résoudre l'ESDT. Dans ces conditions, le système d'équations (3.9) devient

$$i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(t) = \{\tilde{\mathbf{H}} + g(t) \tilde{\mathbf{M}}_G\} \tilde{\Psi}(t), \quad (3.11)$$

avec

$$\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{D}^t \mathbf{H} \mathbf{D}, \quad \tilde{\mathbf{M}}_G = \mathbf{D}^t \mathbf{M}_G \mathbf{D}, \quad \tilde{\Psi}(t) = \mathbf{D}^{-1} \Psi(t). \quad (3.12)$$

Dans ces expressions, $\mathbf{D} = \mathbf{T} \mathbf{s}$ où $\mathbf{T}$ est une matrice orthogonale contenant les vecteurs propres de la matrice de recouvrement $\mathbf{S}$ et $\mathbf{s}$ la matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont les valeurs propres de $\mathbf{S}$. Puisqu'après cette transformation la matrice $\tilde{\mathbf{H}}$ reste complexe symétrique, on peut trouver une matrice orthogonale $\mathbf{P}$ ($\mathbf{P}^t \mathbf{P} = \mathbf{P} \mathbf{P}^t = \mathbf{1}$) qui la diagonalise. Si $\mathbf{h}$ est la matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont les valeurs propres de $\tilde{\mathbf{H}}$, on a

$$\mathbf{P}^t \tilde{\mathbf{H}} \mathbf{P} = \mathbf{h}. \quad (3.13)$$

Finalement, l'équation (3.11) devient

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = \{\mathbf{h} + g(t) \mathbf{W}\} \Phi(t), \quad (3.14)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &= \mathbf{P}^t \tilde{\mathbf{M}}_G \mathbf{P} = \mathbf{P}^t \mathbf{D}^t \mathbf{M}_G \mathbf{D} \mathbf{P} \\ \Phi(t) &= \mathbf{P}^t \tilde{\Psi}(t) = \mathbf{P}^t \mathbf{D}^{-1} \Psi(t). \end{aligned} \quad (3.15)$$

où $\Phi(t)$ est la solution du système d'équations différentielles (3.14) dans la base atomique représentée ici par un vecteur dont les éléments sont ses composantes sur la base atomique. Plus explicitement,

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{L,M} \sum_{j=1}^{N_s} C_j^{L,M}(t) \phi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.16)$$

où les $\phi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les états propres du hamiltonien non perturbé. Le paramètre N_s fixe le nombre d'états considérés par moment angulaire dans l'équation de propagation. L'équation de propagation (3.14) peut être écrite en représentation d'interaction au moyen de la transformation unitaire

$$\Phi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = e^{iht} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (3.17)$$

où $\Phi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ est la solution de l'équation de Schrödinger dans la représentation d'interaction. Il est bien connu qu'un état atomique stationnaire oscille dans le temps à une fréquence égale (en unité

atomique) à son énergie propre. L'intérêt principal de la transformation (3.17) est qu'elle permet d'extraire ces oscillations de la fonction d'onde, les éliminant de ce fait dans les calculs. Cette représentation est donc très intéressante dans la mesure où en annulant ces oscillations dans les calculs, la propagation dans le temps devient très rapide en comparaison avec la représentation de Schrödinger. Toutefois, la transformation (3.17) n'est plus adéquate quand on travaille avec une base sturmienne complexe ou bien lorsqu'on effectue la rotation complexe du hamiltonien. Lorsque le paramètre de rotation complexe θ est non nul, les valeurs propres du hamiltonien deviennent complexes. Dans ces conditions, le terme exponentiel dans la transformation (3.17) devient très grand à cause des parties imaginaires des valeurs propres du hamiltonien. Pour contourner ce problème, nous considérons la transformation

$$\Phi_I(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = e^{i\mathbf{h}_r t} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (3.18)$$

où $\mathbf{h}_r$ représente la partie réelle de la matrice diagonale des valeurs propres du Hamiltonien : ($\mathbf{h} = \mathbf{h}_r + i\mathbf{h}_i$). En substituant la relation (3.18) dans l'équation (3.14), on obtient la relation

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi_I(t) = \{\mathbf{h}_i - ig(t)e^{i\mathbf{h}_r t} \mathbf{W} e^{-i\mathbf{h}_r t}\} \Phi_I(t), \quad (3.19)$$

que nous considérons comme la "représentation d'interaction" de l'ESDT en base complexe. Les équations (3.14) et (3.19) sont résolues avec une méthode explicite ¹ de Runge-Kutta avec un ajustement du pas d'intégration après chaque itération. Cette technique bien adaptée à notre problème, a été largement discutée dans la thèse de Gérard Lagmago [7]. Nous ne revenons donc pas sur tous ces détails ici. Signalons cependant que le fait d'avoir effectué la décomposition de la fonction d'onde sur les états atomiques rend le problème "non raide" où nous ne sommes pas confrontés à un pas d'intégration trop petit.

¹Une méthode de résolution d'une équation différentielle est dite explicite si la solution à l'instant t_{n+1} dépend uniquement de la solution à l'instant t_n et du temps t .

3.3 Calcul des observables

La fonction d'onde représentant l'état du système atomique à la fin de l'interaction avec le champ électrique, c'est-à-dire au temps $t = +T/2$ est donnée par

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t = \frac{T}{2}) = \sum_{L,M=0} \sum_{j=1}^{N_s} C_j^L(t = \frac{T}{2}) \phi_j^{L,M=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.20)$$

N_s indique le nombre d'états atomiques pris en compte lors de la propagation dans le temps. L'état initial du système est un état propre du hamiltonien non perturbé donné par

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t = -\frac{T}{2}) = \phi_1^{L=0,M=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.21)$$

L'extraction des informations physiques telles que les probabilités de simple et double ionisation du paquet d'onde final est un problème très complexe pour toutes les méthodes dépendantes du temps dans la mesure où la propagation dans le temps est effectuée sur une base finie. Par conséquent, il est impossible de reproduire le comportement asymptotique exact des états du continuum. De plus, les continua sont toujours dégénérés en énergie. Pour séparer les contributions de simple et double ionisation, il faut projeter le paquet d'onde final obtenu à la fin de l'interaction avec le champ électromagnétique sur les fonctions corrélées multivoies associées au simple ou au double continuum. Dans notre cas, afin de séparer les deux contributions, nous avons utilisé la procédure qui suit. Dans un premier temps, on réécrit le paquet d'onde final comme une somme de deux termes :

$$\Phi_{total} = \Phi_{BS} + \Phi_C, \quad (3.22)$$

où Φ_{BS} et Φ_C représentent respectivement la partie liée et celle du continuum du paquet d'onde. Etant donné que la propagation dans le temps se fait dans la base atomique, le calcul de la partie liée Φ_{BS} du paquet d'onde est évident. La partie du continuum Φ_C , définie par $\Phi_C = \Phi_{total} - \Phi_{BS}$ est en fait une combinaison linéaire des vrais états du simple et du double continuum.

3.3.1 Calcul des probabilités de simple et double ionisation par la méthode de la matrice J

Pour extraire de Φ_C la composante du simple continuum Φ_{SC} , on pose

$$\Phi_{SC} = \sum_{\Gamma} \int_{E_i}^{\infty} \langle \Phi_C | \Theta_{\Gamma}(E) \rangle \Theta_{\Gamma}(E) dE, \quad (3.23)$$

où $\Theta_{\Gamma}(E)$ est un état de diffusion généré par la MMJ que nous avons présentée et testée dans le chapitre précédent, normalisé dans l'espace des énergies. Γ désigne un canal de simple ionisation et E l'énergie totale du système. E_i est associée au premier seuil de simple ionisation c'est-à-dire -2 u.a. dans le cas de l'hélium et -0.5 u.a. pour l'ion H^- . Les densités de probabilités partielles (pour chaque voie ouverte Γ) et totale sont données par

$$\left\{ \frac{dP_{SI}}{dE} \right\}_{\Gamma} = | \langle \Phi_C | \Theta_{\Gamma}(E) \rangle |^2, \quad (3.24)$$

et

$$\left\{ \frac{dP_{SI}}{dE} \right\}_{total} = \sum_{\Gamma} | \langle \Phi_C | \Theta_{\Gamma}(E) \rangle |^2. \quad (3.25)$$

Pour calculer la composante Φ_{DC} du double continuum, on peut projeter le paquet d'onde Φ_C sur des fonctions multivoies associées aux canaux de double ionisation. Dans ces canaux de double ionisation, l'électron interne est décrit asymptotiquement par un *pseudo état* de l'ion résiduel tandis que l'autre est décrit par une fonction coulombienne. L'énergie de l'électron interne est donc discrétisée. Le calcul de la composante Φ_{DC} requiert une intégration sur toutes les valeurs possibles de l'énergie des deux électrons. Au lieu de procéder de cette façon, nous pouvons extraire cette composante Φ_{DC} en soustrayant tout simplement la composante du simple continuum Φ_{SC} du paquet d'onde Φ_C . Ainsi, la probabilité de double ionisation est donnée par

$$P_{DI} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 | \Phi_{total} - \Phi_{BS} - \Phi_{SC} |^2. \quad (3.26)$$

Les fonctions du simple continuum $\Theta_{\Gamma}(E)$ sont orthogonales par construction à toutes les autres fonctions propres puisqu'elles sont aussi solutions de la même équation de Schrödinger, ce qui garantit

la fiabilité du calcul de la probabilité de double ionisation par la formule (3.26). Cette probabilité de double ionisation peut également être calculée à partir de la formule

$$P_{DI} = \sum_j |c_j|^2 - \sum_{\Gamma} \int_{E_i}^{\infty} \left\{ \frac{dP_{SI}}{dE} \right\}_{\Gamma} dE, \quad (3.27)$$

où la somme sur j est restreinte aux états atomiques dont l'énergie associée est supérieure ou égale à l'énergie du premier seuil d'ionisation E_i . Sur le plan formel, les expressions (3.26) et (3.27) sont équivalentes. Cependant, elles sont totalement différentes sur le plan numérique. Dans tous les calculs que nous présentons par la suite, nous nous assurons que la différence entre les résultats obtenus par les deux formules est inférieure à 10^{-4} . Notons enfin pour terminer cette partie que dans la MMJ, un seul paramètre non linéaire est utilisé pour décrire les deux électrons, ce qui annule les avantages liés à l'utilisation de plusieurs paramètres non linéaires dans la base.

3.3.2 Section efficaces

Les solutions de l'ESDT que nous présentons ici nous permettent également de calculer les sections efficaces généralisées. Toutefois, il est important de préciser les conditions dans lesquelles elles peuvent être calculées.

- Dans un premier temps, nous rappelons que les sections efficaces généralisées sont définies en termes d'amplitudes de transitions qui sont calculées en théorie de perturbation à l'ordre le plus bas. Ceci suppose que dans notre approche dépendante du temps, l'intensité du champ électromagnétique extérieur soit suffisamment faible pour que les contributions des transitions d'ordre supérieur (impliquant plusieurs photons) soient négligeables.
- Les sections efficaces peuvent être définies uniquement dans le cas des transitions directes. Dans le cas des processus à deux photons que nous étudions dans le chapitre suivant, la transition entre l'état initial et l'état final peut être séquentielle : une simple photoionisation de l'atome suivie de l'ionisation

par un second photon de l'ion résiduel. Dans ce cas, la probabilité de transition varie de manière quadratique avec la durée du champ électromagnétique : on ne peut plus définir un taux de transition.

Ces deux remarques montrent les limites des méthodes dépendantes du temps quant à la possibilité de fournir des informations correctes sur les sections efficaces généralisées. En supposant ces conditions réunies, la probabilité de transition par unité de temps pour un processus à N photons (taux de transition) est définie par

$$\Gamma_N = \sigma_N \Phi^N \quad (3.28)$$

où σ_N est la section efficace généralisée correspondante et Φ le flux de photons donné en unité atomique par

$$\Phi = \frac{I}{\omega}. \quad (3.29)$$

I est l'éclairement du champ électrique dont l'amplitude est supposée constante, ω l'énergie du photon et N le nombre de photons absorbés. Dans le cas d'une impulsion électromagnétique et dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'expression de la probabilité de transition du processus à N photons est donnée par

$$\mathcal{P}_N = \int_{-\infty}^{\infty} dt \Gamma(t) = \sigma_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \Phi^N(t). \quad (3.30)$$

La section efficace généralisée est déduite de l'expression (3.30). Dans nos calculs, nous considérons une impulsion électromagnétique dont l'enveloppe est définie par la relation (3.4) et la durée de n cycles optiques. On a alors

$$\sigma_N(N\gamma, 2e) = \left\{ \frac{\omega}{I} \right\}^N \frac{\mathcal{P}_N}{A(N)T}, \quad (3.31)$$

où I est l'intensité du champ exprimé en Watt/cm², ω l'énergie du photon en joules, N le nombre de photons absorbés et T la durée totale de l'impulsion laser en secondes. Les sections efficaces ainsi définies sont exprimées en cm^{2N}s^{N-1}. Les coefficients sans dimension $A(N)$ tiennent compte de l'enveloppe temporelle $f(t)$ de l'impulsion électromagnétique. Ils sont donnés par

$$A(N) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} |f(t)|^{2N}. \quad (3.32)$$

Les deux premières valeurs de $A(N)$ sont :

$$A(1) = \frac{3}{8}, \quad A(2) = \frac{35}{128}. \quad (3.33)$$

Nous pouvons également exprimer la relation (3.31) pour les processus à un et deux photons par

$$\sigma_1 = 1.032 \times 10^{-4} \frac{E_{ph}^2 \mathcal{P}_1}{nI} \quad [cm^2], \quad (3.34)$$

$$\sigma_2 = 2.28 \times 10^{-23} \frac{E_{ph}^3 \mathcal{P}_2}{nI^2} \quad [cm^4 s], \quad (3.35)$$

où l'intensité I est en Watt/cm², l'énergie du photon E_{ph} en eV, et n , le nombre de cycles optiques de l'impulsion électromagnétique.

En principe, la section efficace généralisée doit être indépendante de l'intensité du champ laser. Pourtant, elle apparait dans les expressions (3.31), (3.34) et (3.35) de la section efficace. En théorie des perturbations, la probabilité d'ionisation est proportionnelle à I^N , le rapport $\mathcal{P}_N/I^N$ sera donc bel et bien indépendant de I et la section efficace aussi. Toutefois, en pratique, la description du système avec une base finie de fonctions peut entraîner des problèmes de réflexion. Ces réflexions imposent des limitations quant au choix de la durée de l'impulsion laser. D'un autre côté et indépendamment de ces problèmes de réflexion, le choix de la durée de l'impulsion laser est directement lié à la validité de l'approximation adiabatique. En général, les impulsions de quelques cycles sont largement suffisantes pour extraire les informations recherchées [8], sauf si certains états intermédiaires ou bien l'état final sont résonants. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'utiliser de longues impulsions. Notre approche dépendante du temps n'est donc pas adaptée à l'étude de tels cas.

Cette discussion soulève une question importante : est-il possible avec notre approche dépendante du temps d'extrapoler nos résultats à des durées d'impulsions infinies ? Pour apporter un élément de réponse à cette question, nous considérons un processus de photoionisation à partir d'un état initial lié ϕ_{bs} vers le continuum représenté par une fonction ψ_{cont} . Dans la plupart des livres de mécanique quantique, on démontre que la probabilité de transition

en fonction du temps (c'est-à-dire la durée de l'impulsion électromagnétique) au premier ordre de la théorie des perturbations est donnée par

$$P(T) = \int_{E_{seuil}}^{\infty} K(E - E_f, T) |< \phi_{bs} | D | \phi_{cont}(E) >|^2 \rho(E) dE. \quad (3.36)$$

E_{seuil} est la plus faible énergie d'un état du continuum (-2.0 u.a. dans le cas de l'hélium par exemple), $K(E - E_f, T)$ est le noyau de l'intégrale (3.36) qui dépend de la forme de l'enveloppe temporelle de l'impulsion électromagnétique. $< \phi_{bs} | D | \phi_{cont}(E) >$ est l'élément de matrice dipolaire entre l'état initial et l'état final du continuum d'énergie E . Cet élément de matrice dépend de E par l'intermédiaire de la fonction du continuum $\phi_{cont}(E)$. $\rho(E)dE$ est la densité des états finaux dans l'intervalle d'énergie $[E, E + dE]$; elle dépend de la normalisation adoptée pour les états du continuum $\phi_{cont}(E)$. Dans le cas d'une impulsion dont l'enveloppe est en cosinus carré (3.4), le noyau $K(E - E_f, T)$ est donné par

$$K(E - E_f, T) = \frac{4\pi^4 \sin^2[(E - E_f)T/2]}{(E - E_f)^2 [T^2(E - E_f)^2 - 4\pi^2]^2}. \quad (3.37)$$

Pour $E = E_f \pm 2\pi/T$, ce noyau est bien défini. Pour des impulsions longues, ce noyau présente un pic très prononcé au voisinage de $E = E_f$ et les transitions se font de préférence vers les états dont l'énergie est voisine de l'énergie de l'état final E_f . Autrement dit, lorsque la durée de l'impulsion laser est suffisamment longue, ces transitions conservent l'énergie totale du système. La principale contribution à la probabilité totale vient de ce pic et on ne commet pas une grande erreur en étendant à l'infini les limites de l'intégrale (3.36). Dans cette limite où $T \rightarrow \infty$,

$$\frac{\sin^2[(E - E_f)T/2]}{(E - E_f)^2} \approx \frac{\pi}{2} T \delta(E - E_f), \quad (3.38)$$

la probabilité par unité de temps (taux de transition) est donnée par

$$\Gamma = \frac{dP(T)}{dT} = |< \phi_{bs} | D | \phi_{cont}(E_f) >|^2 \rho(E_f). \quad (3.39)$$

Ce résultat signifie que pour une énergie E donnée, la section efficace est directement proportionnelle à la fonction

$$F(E) = \frac{dP(T)}{dT} = |< \phi_{bs} | D | \phi_{cont}(E) >|^2 \rho(E). \quad (3.40)$$

Cependant, lorsque les impulsions électromagnétiques ne sont pas assez longues, l'expression ci-dessus n'est plus valable. Dans ce cas, $F(E)$ peut être considéré comme solution d'une équation intégrale de type Volterra :

$$P(T) = \int_{E_{seuil}}^{\infty} K(E - E_f, T) F(E) dE. \quad (3.41)$$

On peut alors résoudre cette équation pour plusieurs durées et /ou plusieurs valeurs de E_f pour en déduire $F(E)$ qui représente à une constante près, la section efficace qu'on recherche. Toutefois, la résolution de cette équation s'avère très difficile. La méthode la plus précise revient en fait à supposer que la fonction $F(E)$ est pratiquement constante dans un intervalle relativement petit autour du maximum E_f du noyau. On peut alors faire sortir la fonction $F(E)$ de l'intégrale et l'évaluer en $E = E_f$. Cette approximation est souvent très bonne, même pour les petites valeurs de la durée de l'impulsion T car le noyau $K(E - E_f, T)$ est toujours piqué au voisinage de $E = E_f$. En procédant de cette façon, la relation que nous obtenons entre $F(E)$ et $P(T)$ conduit à l'expression (3.34) de la section efficace. Toutefois, il est instructif de souligner que cette procédure n'est pas valable dans les deux situations suivantes :

1. Proche du seuil où les effets non adiabatiques deviennent très importants au point qu'ils ne peuvent plus être négligés
2. lorsque l'état final est situé tout près d'une résonance puisque $F(E)$ varie très rapidement au voisinage de $E = E_f$.

Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'utiliser des impulsions très longues. Notre méthode dépendante du temps devient inadéquate pour ce genre de processus puisqu'on s'expose aux problèmes de réflexion que nous avons mentionnés plus haut. Notons cependant que nos résultats des sections efficaces de double photoionisation sont moins sensibles à la durée de l'impulsion utilisée pour les évaluer que celle de simple photoionisation. Cette situation est tout à fait compréhensible dans la mesure où les problèmes de réflexion se posent essentiellement dans le cas de la simple ionisation. En effet, les électrons éjectés lors du processus de simple ionisation sont très énergétiques. Par conséquent, ils atteindront plus rapidement la frontière du domaine. Notre procédure de calcul de la probabilité de double ionisation qui consiste à soustraire de la probabilité d'ionisation totale celle de simple ionisation permet de contourner ces

problèmes de réflexion dans le cas de l'ionisation double. Signalons pour terminer cette partie que l'approche que nous avons présentée dans cette section ne permet pas un accès direct aux sections efficaces différentielles.

3.3.3 Projection sur les fonctions d'onde non corrélées du simple et double continuum

Sur le plan théorique, trois points essentiels doivent être respectés pour une bonne description de l'interaction entre un atome et un champ électromagnétique :

1. une description correcte et précise de la structure électronique de l'atome isolé,
2. une procédure efficace de propagation dans le temps,
3. une définition précise des états finaux du système.

Le premier point a été abordé dans le chapitre précédent, où nous avons démontré l'efficacité et la précision de notre méthode. Le second point a été abordé plus haut dans ce chapitre, le troisième aussi dans le cadre de la MMJ qui a été testée avec précision dans le chapitre précédent. Puisque l'état final du simple continuum construit avec la MMJ est corrélé, on est en droit de se demander comment les probabilités de simple et double ionisation ainsi que les sections efficaces correspondantes vont être modifiées si l'état final du système est non corrélé. En clair, est-ce qu'un produit de deux fonctions coulombiennes (dans le cas de la double ionisation) ou bien un produit d'un état lié de l'ion He^+ et d'une fonction coulombienne (dans le cas de la simple ionisation) peut représenter correctement l'état final du système ? Pour apporter un élément de réponse à cette question, il faut comparer les sections différentielles et les probabilités de simple et double ionisation obtenues en utilisant des fonctions d'ondes finales non corrélées à celles obtenues avec la MMJ. Ces observables sont alors évaluées en projetant le paquet d'onde total à la fin de l'interaction avec le champ sur un produit antisymétrisé de deux fonctions coulombiennes pour la probabilité de double ionisation, ou bien sur un produit d'un état lié et d'une onde coulombienne pour la probabilité de simple ionisation. Avant de présenter ces développements, il est instructif de faire une

brève revue de la littérature sur la représentation du double continuum. Il est bien connu que pour un système à deux électrons, la représentation des états du continuum est un problème très complexe n'ayant pas de solution standard car il s'agit d'un problème à trois corps interagissant via des potentiels coulombiens. Pendant ces dernières décennies, de nombreuses études théoriques ont été menées sur le sujet. Colgan et Pindzola [9] utilisent une méthode de grille et modélisent le double continuum par un produit antisymétrisé de deux fonctions coulombiennes de charge effective fixe $Z = 2$. D'autres méthodes représentent le double continuum par un produit de deux fonctions coulombiennes avec les charges effectives. L'introduction des charges effectives permet de prendre en compte certains effets de corrélations radiale et angulaire entre les deux électrons [10, 11]. Récemment, des méthodes plus sophistiquées ont été développées pour décrire le double continuum atomique. Citons par exemple la méthode CCC "Convergent Close Coupling" [12, 13, 14] indépendante du temps qui définit les états du double continuum par un produit d'une orbitale de l'ion He^+ (*pseudoétat* d'énergie positive), décrite sur une base des polynômes de Laguerre, avec une onde coulombienne. Citons également la méthode HRM-SOW pour "Hyperspherical R-Matrix method with Semiclassical Outgoing Waves" [15]. Cette méthode se fonde sur celle de la matrice R et utilise le fait que le comportement asymptotique de la fonction d'onde semi-classique du double continuum est connu (en terme des coordonnées hypersphériques). Pour conclure ce tour d'horizon, citons enfin l'approche complètement numérique de Nikolopoulos et Lambropoulos [16] utilisant des bases de fonctions B-splines. Dans ce qui suit, nous utilisons un produit de deux fonctions coulombiennes $\Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pour représenter le double continuum. La densité de probabilité de présence des deux électrons dans le continuum ainsi que les sections efficaces sont évaluées en projetant le paquet d'onde final obtenu après l'interaction avec le champ électrique sur la fonction $\Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

3.3.4 Projection du paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes

Les fonctions d'onde coulombiennes sortantes sont des fonctions du continuum d'un système à un électron. Elles sont définies par

$$\Phi_{\vec{k}}^+(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} i^l e^{i\sigma_l} \mathcal{R}_{l,k}^+(r) Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (3.42)$$

où $\mathcal{R}_{l,k}^+(r)$ est l'onde radiale coulombienne définie par

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{l,k}^+(r) &= \frac{1}{2} (2kr)^{l+1} e^{ikr} e^{\frac{\pi t}{2}} \frac{\Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} \\ &\times {}_1F_1(l+1-it, 2l+2, -2ikr), \end{aligned} \quad (3.43)$$

avec $t = Z/k$, Z étant la charge du noyau de l'hydrogénoïde. Son développement sur la base sturmienne est donné par

$$\mathcal{R}_{l,k}^+(r) = \sum_{n=1}^{\infty} a_{n,l}(k) \frac{S_{\tilde{n},l}^{\kappa}(r)}{r} \quad (3.44)$$

où $\tilde{n} = n + l$ et

$$\begin{aligned} a_{n,l}(k) &= \frac{(2\kappa)^{l+1}}{N_{\tilde{n},l}^{\kappa}} \frac{2^l \Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} e^{[(\theta-\pi/2)t]} (\sin \theta)^{l+1} \\ &\times e^{[-i(n-1)\theta]} {}_2F_1(-(n-1), l+1-it, 2l+2, 1-e^{2i\theta}), \end{aligned} \quad (3.45)$$

avec

$$\tilde{N}_{\tilde{n},l}^{\kappa} = \sqrt{\frac{\kappa}{\tilde{n}}} \frac{(2\kappa)^{l+1}}{(2l+1)!} \left[\frac{(\tilde{n}+l)!}{(\tilde{n}-l-1)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.46)$$

Dans ces conditions, la fonction $\Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentant le double continuum est donnée par

$$\Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Phi_{\vec{k}_1}^+(\vec{r}_1) \Phi_{\vec{k}_2}^+(\vec{r}_2) + \epsilon \Phi_{\vec{k}_1}^+(\vec{r}_2) \Phi_{\vec{k}_2}^+(\vec{r}_1) \right\} \quad (3.47)$$

En tenant compte du développement d'une fonction coulombienne sur la base sturmienne (3.44) l'expression ci-dessus devient

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \sum_{LM} \sum_{\lambda \leq l} \sum_{\nu, n}^{\infty} \left\{ D_{\nu, n}^{\lambda, l, L, M}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + \epsilon D_{\nu, n}^{\lambda, l, L, M}(\vec{k}_2, \vec{k}_1) \right\} \\ &\times F_{\nu, n, \kappa, \kappa}^{\lambda, l, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \end{aligned} \quad (3.48)$$

où

$$F_{\nu,n,\kappa,\kappa}^{\lambda,l,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 + \epsilon P_{21}}{\sqrt{2}} \frac{S_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa}(r_1)}{r_1} \frac{S_{\tilde{n},l}^{\kappa}(r_2)}{r_2} \Lambda_{\lambda,l}^{L,M}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \quad (3.49)$$

$$D_{\nu,n}^{\lambda,l,L,M}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \delta_{\lambda,l} \right\} \tilde{a}_{\nu,\lambda}(k_1) \tilde{a}_{n,l}(k_2) \Lambda_{\lambda,l}^{L,M}(\hat{k}_1, \hat{k}_2), \quad (3.50)$$

avec $\tilde{a}_{n,l}(k_2) = i^l e^{i\sigma_l} a_{n,l}(k_2)$. Soit $\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ le paquet d'onde ionisé obtenu à la fin de la propagation dans le temps ; la densité de probabilité de présence des deux électrons dans le continuum avec respectivement des impulsions $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ est donnée par

$$\rho(\vec{k}_1, \vec{k}_2) d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 = \left| I(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \right|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \quad (3.51)$$

où

$$I(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \int \int \Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{-*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.52)$$

La fonction $\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ s'écrit

$$\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{L,M=0} \sum_{j=1}^{N_s} C_j^L(t = \frac{T}{2}) \phi_j^{L,M=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.53)$$

où $\phi_j^{L,M=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les fonctions propres du hamiltonien atomique. Dans la base sturmienne, elle est donnée par

$$\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{LM} \sum_{\lambda,l} \sum_{\nu,n} \psi_{\nu,\kappa,n,\kappa}^{\lambda LM}(t = T/2) F_{\nu,n,\kappa,\kappa}^{\lambda,l,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.54)$$

En substituant $\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ par son expression ci-dessus dans (3.52), on obtient :

$$\begin{aligned} I(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{L,M} \sum_{\lambda \leq l} \left\{ B_{\lambda,l,L,M}(k_1, k_2) \Lambda_{\lambda,l}^{L,M}(\hat{k}_1, \hat{k}_2) \right. \\ \left. + \epsilon B_{\lambda,l,L,M}(k_2, k_1) \Lambda_{\lambda,l}^{L,M}(\hat{k}_2, \hat{k}_1) \right\}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

où

$$B_{\lambda,l,L,M}(k_1, k_2) = \sum_{\nu,n} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \delta_{\lambda,l} \right\} \tilde{a}_{\nu,\lambda}(k_1) \tilde{a}_{n,l}(k_2) W_{\nu,n}^{\lambda,l,L,M}, \quad (3.56)$$

avec

$$\begin{aligned}
 W_{\nu,n}^{\lambda,l,L,M} &= \sum_{L',M'} \sum_{\lambda' \leq l'} \sum_{\nu',n'} \psi_{\nu',\kappa,n',\kappa}^{\lambda'l'L'M'}(t = T/2) \delta_{L,L'} \delta_{M,M'} \\
 &\times \left\{ \langle S_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa} | S_{\tilde{\nu}',\lambda'}^{\kappa} \rangle \langle S_{\tilde{n},l}^{\kappa} | S_{\tilde{n}',l'}^{\kappa} \rangle \delta_{\lambda,\lambda'} \delta_{l,l'} \right. \\
 &\left. + \epsilon \langle S_{\tilde{\nu},\lambda}^{\kappa} | S_{\tilde{n}',l'}^{\kappa} \rangle \langle S_{\tilde{n},l}^{\kappa} | S_{\tilde{\nu}',\lambda'}^{\kappa} \rangle \delta_{\lambda,l'} \delta_{l,\lambda'} \right\} \quad (3.57)
 \end{aligned}$$

En intégrant l'expression (3.51) sur les variables angulaires $\hat{k}_1$ et $\hat{k}_2$, on obtient :

$$D_{di}(k_1, k_2) dk_1 dk_2 = \int d\hat{k}_1 \int d\hat{k}_2 \rho(\vec{k}_1, \vec{k}_2). \quad (3.58)$$

La probabilité totale de double ionisation est donnée par

$$P_{di} = \int dk_1 \int dk_2 D_{di}(k_1, k_2). \quad (3.59)$$

Une fois cette probabilité de double ionisation calculée, celle de simple ionisation s'obtient facilement avec la formule $P_{si} = P_{total} - P_{di}$. Nous pouvons également évaluer cette probabilité de simple ionisation en projetant le paquet d'onde $\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sur un produit d'un état lié de l'ion He^+ pour le cas de l'hélium par exemple et d'une fonction coulombienne de charge effective $Z = 1$. Cette procédure équivaut à projeter la fonction $\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sur des fonctions $\Theta_{\Gamma}^{NC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E)$ "non corrélées" (dans la zone interne) construites avec la technique de la matrice J. Pour construire ces fonctions "non corrélées", on néglige le hamiltonien d'interaction $1/r_{12}$ dans la zone interne. Les corrélations sont dès lors prises explicitement en compte uniquement dans la zone asymptotique où la fonction coulombienne qui décrit l'électron éjecté est calculée avec une charge effective $Z = 1$. Dans la zone interne, les fonctions $\Theta_{\Gamma}^{NC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E)$ sont donc développées sur les fonctions propres du hamiltonien indépendant H_0 . La densité de probabilité de simple ionisation est alors donnée par

$$D_{si}(E) dE = \sum_{\Gamma} \left| \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Phi_C^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Theta_{\Gamma}^{NC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) \right|^2 dE \quad (3.60)$$

3.4 Résultats

3.4.1 Photoionisation simple et double de l'hélium et l'ion H^-

L'étude de l'ionisation double à un photon de l'hélium constitue en quelque sorte, le "laboratoire" dans le quel on peut étudier le rôle des corrélations électroniques lors d'un processus de double éjection d'électrons. Du point de vue expérimental, les techniques utilisées pour extraire les informations sur le système étudié se fondent principalement sur la détection des électrons en coïncidence [17], ou sur la technique COLTRIMS ("Cold-Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy") [18]. Depuis les travaux pionniers de Byron et Joachain [19] De nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales sur l'ionisation à un photon de l'hélium et de H^- ont été menées. Citons tout d'abord les études des sections efficaces totales ainsi que des rapports de probabilités entre simple et double ionisation [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Les sections efficaces différentielles triples ont également été étudiées. Braüning [27] a produit des sections efficaces différentielles absolues qui servent de références, auxquelles les résultats théoriques [28, 29, 13] peuvent être comparés. Mentionnons enfin les travaux théoriques portant sur la distribution des moments de l'ion de recul He^{2+} [30] ou encore sur les effets de dichroïsme [31, 32, 33].

Dans cette section, nous rappelons dans un premier temps le mécanisme principal de double ionisation à un photon. Nous montrons que la double ionisation à un photon ne peut avoir lieu si l'on néglige les corrélations entre les deux électrons. Par la suite, nous présentons les spectres d'ionisation simple de l'hélium après absorption d'un photon. Enfin nous présentons et discutons les résultats des sections efficaces totales obtenues soient avec la MMJ ou en projetant le paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes. Tous ces résultats nous permettent de tester notre technique de calcul afin de l'appliquer dans le cas de la double ionisation à deux photons.

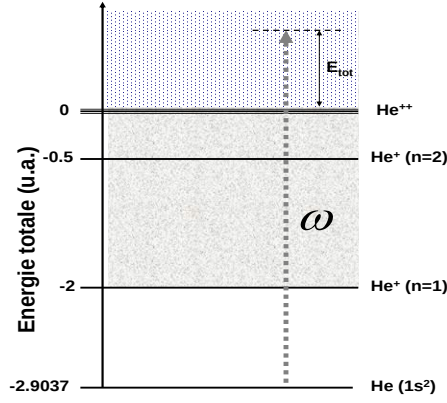


FIG. 3.2 – Schématisation du processus d'ionisation de l'hélium par absorption d'un photon.

Mécanisme de double ionisation à un photon

Contrairement à l'ionisation simple à un photon, le processus de double ionisation par absorption d'un seul photon est directement relié aux effets de corrélations électroniques entre les deux électrons actifs du système atomique étudié. Leurs prises en compte au niveau de l'état fondamental et/ou au niveau des états doublement ionisés sont nécessaires pour permettre la double ionisation. En effet, la probabilité de transition entre l'état initial Ψ_i et l'état final Ψ_f est proportionnelle au carré de l'élément de matrice dipolaire

$$D_{i,f} = \langle \Psi | \vec{E}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) | \Psi_f \rangle . \quad (3.61)$$

Dans le cas où l'état initial Ψ_i et l'état final Ψ_f sont décrits à l'ordre "zéro" du développement en multipôles de l'interaction $1/r_{12}$ (l'état initial est un produit de deux orbitales hydrogénoïdes $1s$ tandis que l'état final est un produit de deux fonctions coulombiennes), l'élément de matrice (3.61) est nul du fait de l'orthogonalité des orbitales monoélectroniques. Maintenant qu'il est bien établi que les corrélations électroniques sont absolument nécessaires pour per-

mettre la double photo-ionisation, quels sont alors les différents mécanismes possibles pour ce processus ?

– **Si l'énergie du photon est très élevée**

L'électron qui absorbe le photon est éjecté très rapidement de l'atome ou de l'ion. Ce soudain départ du premier électron provoque un changement brusque de la charge nucléaire effective "vue" par le second électron, ce qui entraîne l'éjection de ce dernier [34]. En termes de collision, le "shakeoff" du deuxième électron est la conséquence d'une collision douce avec le premier. Ce mécanisme est dominant lorsque l'énergie du photon est très grande puisque dans ce cas, le premier électron a une très grande énergie cinétique.

– **Pour de faibles énergies de photon (0 - à quelques eV)**

L'électron qui absorbe le photon n'est pas très énergétique. Il va donc interagir fortement avec le second pour que la double ionisation ait lieu. Cette interaction consiste en une forte collision (ou bien une série de petites collisions) du premier électron avec le second. Les deux électrons sont alors éjectés avec des énergies proches.

Ces mécanismes reflètent bien le fait que l'interaction entre les deux électrons joue un rôle essentiel dans le processus de double ionisation à un photon. Sans cette interaction, les deux électrons ne peuvent pas être éjectés tous deux dans le continuum. Cependant, nous verrons que c'est plutôt la corrélation dans l'état initial qui est plus importante dans le cas de la double photoionisation car un produit de deux fonctions coulombiennes est une assez bonne approximation de l'état final pour autant que l'énergie du photon soit assez grande.

Ionisation de l'hélium par absorption d'un photon

La figure 3.2 schématise la double ionisation de l'hélium par absorption d'un seul photon. A partir de son état fondamental, le

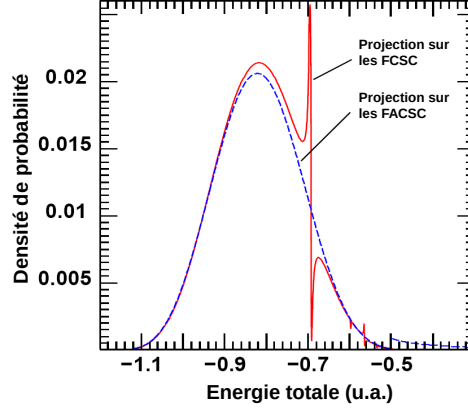


FIG. 3.3 – Densité de probabilité totale de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. Les caractéristiques du champ électromagnétique sont : $\omega = 2.1$ u.a., 6 cycles optiques, $I = 10^{14}$ W/cm². La courbe en trait continu est le résultat de la projection du paquet d'onde final sur les fonctions corrélées du simple continuum obtenues avec la MMJ. Celle en pointillé est obtenue en projetant le même paquet d'onde sur un produit d'une fonction associée à un état lié de l'ion He^+ et d'une fonction coulombienne de charge effective $Z = 1$.

système absorbe un photon de fréquence ω . Pour les photons dont l'énergie est inférieure au seuil de double ionisation, seul l'ionisation simple avec ou sans excitation est possible. L'électron éjecté emporte une énergie $\epsilon_k = -2.9037 + \omega - \epsilon_n$ où ϵ_n est l'énergie de l'ion résiduel dans l'état n . Par contre si l'énergie des photons est supérieure au potentiel de double ionisation, la double photoionisation est alors possible. Dans ce cas, le photon couple directement l'état fondamental avec les états du double continuum. Les deux électrons vont alors se partager l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation :

$$E_{tot} = -2.9037 + \omega = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2}, \quad \epsilon_k = \frac{k^2}{2}. \quad (3.62)$$

Tous les résultats que nous présentons dans la suite ont été calculés avec les paramètres de base suivants : pour la propagation dans le temps, trois valeurs du moment angulaire total L (0, 1, et 2) sont considérées. Pour le bloc $L = 0$, 4 couples de moments angulaires (0, 0), (1, 1), (2, 2) et (3, 3) sont pris en compte,

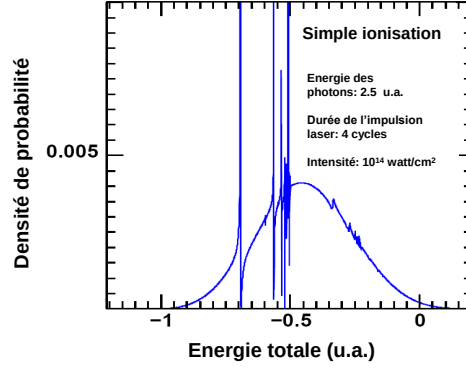


FIG. 3.4 – Densité de probabilité totale de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. Les caractéristiques du champ électromagnétique sont : $\omega = 2.5$ u.a., 4 cycles optiques, $I = 10^{14}$ W/cm². Ce résultat est obtenu en projetant le paquet d'onde final sur les fonctions corrélées du simple continuum obtenues avec la MMJ.

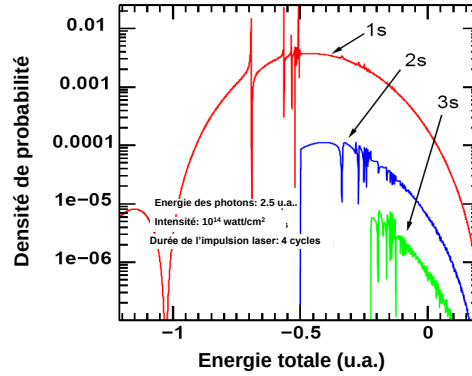


FIG. 3.5 – Densité de probabilité partielle de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. L'ion résiduel est respectivement dans les états 1s, 2s et 3s. Les caractéristiques du champ électromagnétique sont : $\omega = 2.5$ u.a., 4 cycles optiques, $I = 10^{14}$ W/cm². Ce résultat est obtenu en projetant le paquet d'onde final sur les fonctions corrélées du simple continuum obtenues avec la MMJ.

tandis que pour $L = 1$ et $L = 2$, trois paires de moments angulaires $(0, 1)$, $(1, 2)$, $(2, 3)$ et $(0, 2)$, $(1, 1)$, $(1, 3)$ sont retenues dans les calculs. Pour chaque paire de moments angulaires, nous utilisons un seul ensemble de paramètres non linéaires $\kappa_1 = \kappa_2 = 2.0$, $n_{1>} = n_{2>} = 60$. L'intensité maximale du champ laser est 10^{13} W/cm².

Ionisation simple par absorption d'un photon de l'hélium.

Dans un premier temps, nous considérons des photons dont l'énergie est inférieure au seuil de double ionisation. Sur les figures 3.3, 3.4 et 3.5, nous présentons les densités de probabilité partielle et totale de simple ionisation par absorption d'un photon de 2.1 u.a. et 2.5 u.a. Sur la figure 3.3, nous comparons le résultat obtenu en projetant le paquet d'onde final sur les fonctions corrélées du simple continuum (FCSC) construites avec la MMJ avec ceux obtenus en projetant le même paquet d'onde sur les fonctions asymptotiquement correctes du simple continuum (FACSC). Ces dernières sont en fait des produits d'une fonction d'onde d'un état lié de l'ion résiduel He^+ et d'une fonction coulombienne de charge effective $Z = 1$. Nous remarquons tout d'abord que ces spectres présentent un maximum à la conservation d'énergie : $E_{tot} = -2.9037 + 2.1 = -0.8037$ u.a. Ce résultat indique clairement que l'énergie totale du système est conservée. Le résultat obtenu avec les FCSC construites avec la MMJ fait apparaître les résonances de l'hélium contrairement à celui obtenu avec les FACSC. Pour comprendre ce résultat, nous rappelons que les résonances qui sont en fait des états métastables du continuum sont bien décrites par une base des fonctions de carré sommable. Ces résonances apparaissent très nettement dans le spectre de l'hélium. Sachant que les FCSC construites avec la MMJ sont développées sur les fonctions propres du hamiltonien atomique, les composantes associées aux résonances sont non nulles d'où leur présence dans les spectres présentés sur les figures 3.3, 3.4 et 3.5. À partir du graphe 3.5, on remarque que l'ion résiduel reste préférentiellement dans l'état fondamental de l'ion He^+ . Cependant, nous verrons dans l'étude de la double photoionisation que l'inclusion des canaux d'excitation de l'ion résiduel dans les développements est indispensable pour l'obtention des sections efficaces correctes.

Examinons maintenant les spectres de simple ionisation par absorption d'un photon au dessus du seuil de double ionisation. Sur les figures 3.6 et 3.7, nous présentons la densité de probabilité d'ionisation simple par absorption d'un photon d'énergie égale à 100 eV. L'intensité du champ électrique vaut 10^{13} W/cm² et la durée de l'impulsion électromagnétique est 12 cycles optiques. Comme précédemment, nous comparons les résultats obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ avec ceux obtenus avec les FACSC. Sur le graphique linéaire 3.6 la différence entre les deux résultats est négligeable. Les FACSC sont dès lors une bonne approximation du simple continuum. Cette conclusion était prévisible dans la mesure où le processus de simple ionisation par absorption d'un photon est possible sans la prise en compte des effets de corrélations électron-électron dans l'état final. En effet, si on néglige l'interaction $1/r_{12}$ aussi bien dans l'état initial que dans l'état final, on peut représenter l'état fondamental de l'hélium par Ψ_{1s1s} qui est tout simplement un produit de deux fonctions propres de l'orbitale 1s de He^+ . Dans cette approximation, l'état du simple continuum Ψ_{1skp} est simplement le produit de l'état 1s de l'ion He^+ et d'une fonction coulombienne de charge effective $Z = 2$. l'élément de matrice de couplage entre Ψ_{1s1s} et Ψ_{1skp} est donné par

$$D_p = \langle \Psi_{1s1s} | (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \cdot \vec{E} | \Psi_{1skp} \rangle \quad (3.63)$$

D'après les propriétés d'orthogonalité des orbitales monoélectroniques, cet élément de matrice est non nul. On doit dès lors s'attendre à ce que ces calculs à l'ordre zéro du développement de l'interaction $1/r_{12}$ donnent la plus grande contribution à l'ionisation simple par absorption d'un seul photon. Les corrélations dans les états initial et final ne jouent pas un grand rôle dans le processus de simple ionisation à un photon. Ce résultat est également illustré par le graphique 3.8 où les densités de probabilité calculées avec les fonctions d'ondes finales corrélées (FSCS) d'une part et les FACSC d'autre part sont pratiquement confondus. Néanmoins, en examinant le graphique semi-logarithmique 3.7, on remarque que la courbe obtenue avec les FCSC reproduit mieux l'allure attendue. En effet, le noyau de l'équation 3.36 qui est en fait la transformée de Fourier de l'impulsion laser présente un pic très prononcé à la conservation d'énergie et plusieurs maxima secondaires de part

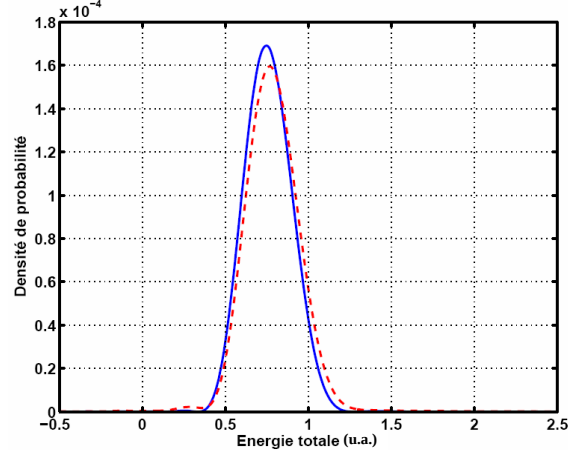


FIG. 3.6 – Densité de probabilité totale de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. Les caractéristiques du champ électromagnétique sont : $\omega = 100$ eV., 12 cycles optiques, $I = 10^{13}$ W/cm². La courbe en trait continu est le résultat de la projection du paquet d'onde final sur les FCSC obtenues avec la MMJ. Celle en pointillé est obtenue en projetant le même paquet d'onde sur les FACSC de charge effective $Z = 1$.

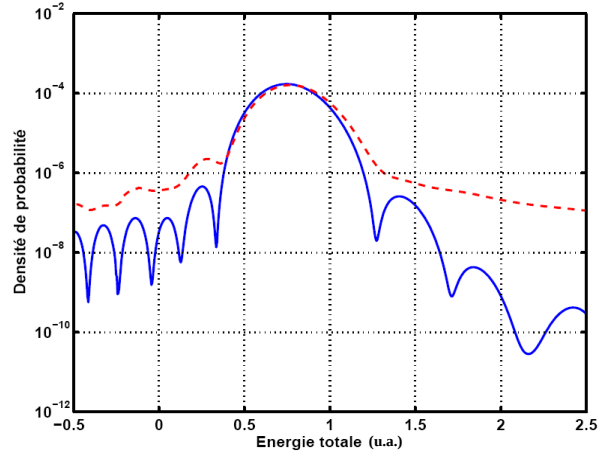


FIG. 3.7 – Même courbe qu'en 3.6 sur un graphique semi-logarithmique.

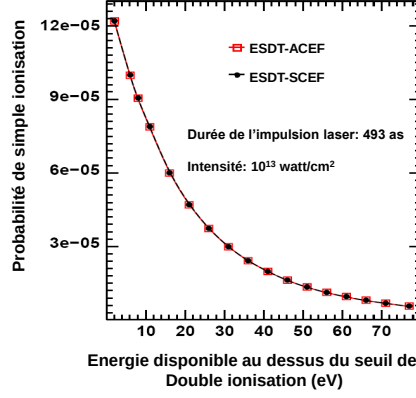


FIG. 3.8 — Probabilité d'ionisation simple de l'hélium par absorption d'un photon en fonction de l'énergie totale du système. Les paramètres du champ électromagnétique sont : Intensité du champ : 10^{13} W/cm², durée de l'impulsion l : 493 as. La courbe en rouge est le résultat de la projection du paquet d'onde final sur les FCSC tandis que la noire est obtenue en projetant le même paquet d'onde sur les FACSC.

et d'autre de ce maximum principal. C'est exactement ce qu'on observe lorsqu'on utilise le FCSC pour évaluer les densités de probabilité de simple ionisation. Même si dans le cas de la simple photoionisation les effets de corrélations sont faibles, ce résultat atteste de la précision des FCSC obtenues avec la MMJ par rapport aux FACSC. Il est instructif de souligner que cette différence, bien que légère est déterminante dans le calcul des sections totales de double ionisation à un photon.

Ionisation double par absorption d'un photon de l'hélium et de l'ion H^-

Dans cette partie, nous allons étudier le processus de la double photoionisation de l'hélium et de l'ion H^- . Le but visé est de tester la précision de notre approche dépendante du temps en comparant nos résultats des sections efficaces totales à ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques ainsi qu'aux valeurs expérimentales connues à ce jour. Pour tous les résultats que nous présentons dans

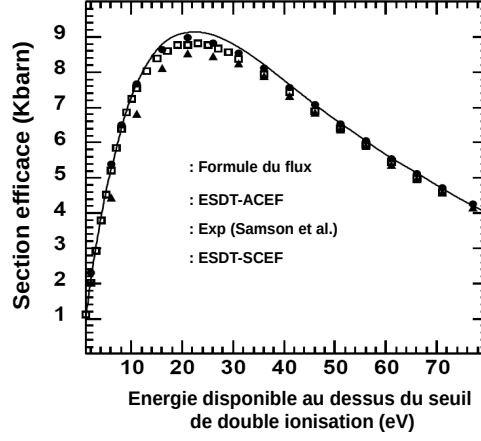


FIG. 3.9 – Section efficace totale (en Kb) de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en fonction de l'énergie totale disponible au dessus du seuil de double ionisation en eV. La courbe en trait continu a été obtenue avec la formule du flux [20]. Les cercles pleins sont nos résultats obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ. Les carrés sont les valeurs expérimentales de Samson et al. [26]. Les triangles pleins sont nos résultats obtenus en projetant le paquet d'onde final à la fin de l'interaction avec le champ électromagnétique en représentation de Schrödinger sur un produit non corrélé de deux fonctions coulombiennes de charges effectives $Z = 2$.

la suite, nous utilisons des impulsions dont la durée varie entre 6 et 20 cycles. L'invariance de jauge de nos résultats a été testée ainsi que leur stabilité en fonction de la durée de l'impulsion électromagnétique. La double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon a été largement étudiée que ce soit sur le plan théorique ou expérimental. Sur la figure 3.9, nous reportons la section efficace de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. Nos résultats obtenus en projetant le paquet d'onde final à la fin de la propagation dans le temps sur les FCSC construites avec la MMJ (résultats complètement corrélés) sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales de Samson *et al.* [26] (obtenues par rayonnement synchrotron) ainsi que celles de Proulx et Shakeshaft [20] calculées avec la formule du flux. Nous avons également comparé

nos résultats complètement corrélés à ceux obtenus en projetant notre paquet d'onde final en représentation de Schrödinger sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$ (état final non corrélé). Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles que les résultats corrélés (surtout au niveau du maximum) sauf pour des grandes valeurs de l'énergie du photon pour lesquelles les corrélations dans l'état final sont supposées ne pas jouer un rôle important. En effet, en comparant sur la figure 3.10 les probabilités de double ionisation calculées avec nos deux méthodes (projection du paquet d'onde final sur les FCSC construites avec la MMJ ou sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$) pour une impulsion de 493 as, on s'aperçoit que les deux résultats sont assez proches, surtout lorsque l'énergie totale à partager entre les deux électrons est élevée. Même si au voisinage du maximum les différences sont assez significatives, il n'en demeure pas moins qu'un produit de deux fonctions coulombiennes reste une assez bonne approximation pour le calcul des probabilités ou des sections efficaces totales de double ionisation. Il est instructif de souligner avant de poursuivre notre analyse que les probabilités de double ionisation sont environ deux ordres de grandeur plus faibles que celles de simple ionisation. Puisque les probabilités de double ionisation avec et sans corrélations dans la voie finale sont très proches (voir résultats des sections efficaces sur le graphique (3.9)), les sections efficaces de simple ionisation avec et sans corrélations seront pratiquement confondues. Au lieu d'analyser ces sections efficaces de simple ionisation, nous préférons étudier sur le graphe (3.11) le rapport entre la section efficace de double et celle de simple ionisation. Cette quantité est plus sensible au type d'approche utilisée pour évaluer ces sections efficaces. Nos résultats obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ sont encore en très bon accord avec les valeurs expérimentales de Samson *et al.* [26] et celles de Proulx et Shakeshaft [20].

Considérons à présent le cas de l'ion H^- . Pour obtenir les résultats concernant cet ion, nous avons considéré trois valeurs du moment angulaire total ($L=0,1$, et 2) lors de la propagation dans le temps. Pour le bloc $L = 0$, 4 paires de moments angulaires ont été prises en compte : $[(0,0), (1,1), (2,2)$ et $(3,3)]$. Pour chacun des blocs $L = 1$ et $L = 2$, nous avons utilisé trois paires de mo-

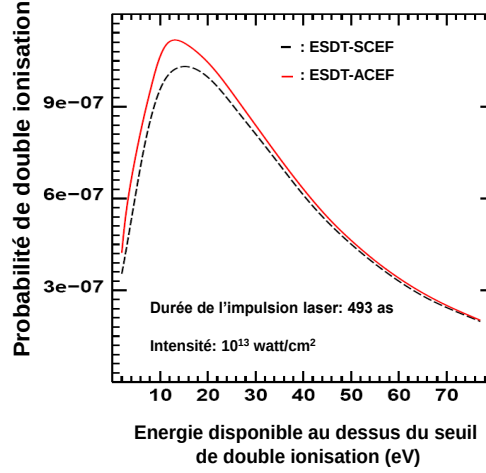


FIG. 3.10 – Probabilité de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en fonction de l'énergie totale disponible au dessus du seuil de double ionisation en eV. Les paramètres du champ électromagnétique sont : Intensité du champ : 10^{13} W/cm², durée de l'impulsion : 493 as. La courbe en trait continu est le résultat de la projection du paquet d'onde final sur les FCSC tandis que celle en pointillé est obtenue en projetant le même paquet d'onde sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$.

ments angulaires : [(0,1), (1,2) et (2,3)] et [(0,2), (1,1) et (1,3)]. Pour tous les couples de moments angulaires, un seul ensemble de paramètres non linéaires est considéré : (1.0,60,1.0,60). Pour les calculs, nous considérons un champ électrique dont l'intensité vaut 10^{11} W/cm². La durée des impulsions est comprise entre 8 et 20 cycles optiques. Sur la figure 3.12, nous présentons la section totale d'ionisation double de l'ion H^- par impact d'un photon, à partir de son état fondamental. Nos résultats totalement corrélés s'accordent parfaitement avec ceux de Kheifets et Bray [35] dans la jauge vitesse. Leurs résultats dans la jauge longueur sont légèrement plus grands au niveau du maximum. Dans les calculs par la MMJ de Broad et Reinhardt [36], le double continuum est décrit asymptotiquement par un produit antisymétrisé d'une onde plane et un ensemble de *pseudoétats* pour l'électron "interne". Cette approximation du double continuum est assez grossière. Néanmoins,

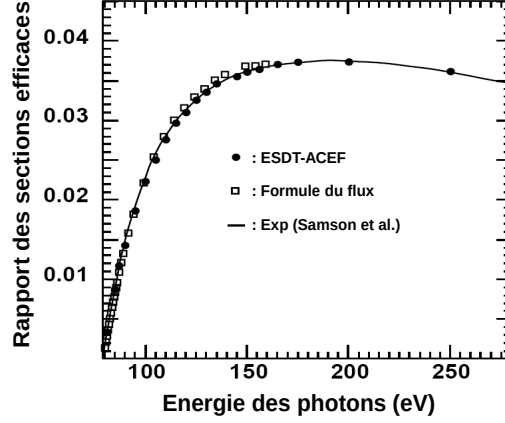


FIG. 3.11 – Rapport de la section efficace de double ionisation sur la section efficace de simple ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en fonction de l'énergie du photon en eV. Le résultat en trait continu est une interpolation des valeurs expérimentales de Samson et al. [26]. Les carrés sont les résultats de Proulx et Shakeshaft évalués avec la formule du flux [20]. Les cercles pleins sont nos résultats calculés avec les FCSC.

la convergence entre leurs résultats dans la jauge vitesse, obtenus avec une base relativement petite et les nôtres n'est pas si mauvaise. Les résultats de Nicolaïdes et co-auteurs [37] obtenus avec une technique variationnelle combinée avec une méthode de type IC ainsi que ceux de Kornberg et Miraglia [38] qui utilisent un produit de trois fonctions coulombiennes en les variables des électrons et de l'interdistance électronique, pour décrire le double continuum, sont non seulement en total désaccord avec les autres théories mais aussi fortement dépendants de la jauge. Comme on pouvait s'y attendre, la convergence n'est pas bonne non plus en ce qui concerne les rapports des sections efficaces de double et simple ionisation (voir figure 3.13). Pour les grandes valeurs de l'énergie du photon, nos valeurs sont en très bon accord avec celles de Kheifets et Bray [35] calculées avec la méthode CCC dans la jauge accélération. Notons cependant que leurs rapports contrairement aux nôtres sont dépendants de la jauge. Ceux de Proulx et Shakeshaft [20] évalués

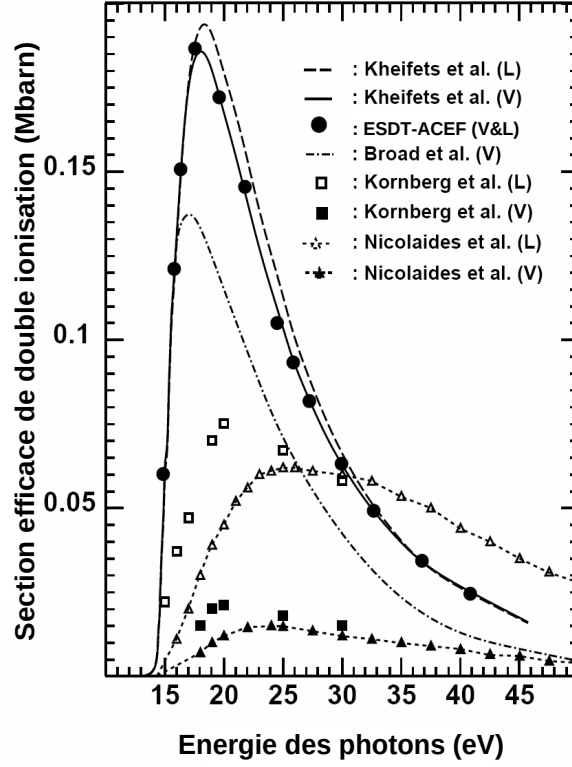


FIG. 3.12 – Sections efficaces totales (en Mb) de double ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon en fonction de l'énergie du photon en eV. Les résultats en trait continu et tirets sont ceux de Kheifets et Bray [35] respectivement dans les jauges longueur et vitesse. Les cercles pleins sont nos résultats (indépendants de la jauge) obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ. La courbe en trait interrompu court représente les résultats de Broad et Reinhardt [36] en jauge vitesse obtenus avec la MMJ. Les carrés vides sont les résultats de Kornberg et Miraglia [38] respectivement en jauge longueur et vitesse et les triangles vides ceux de Nicolaïdes et al. [37] également dans les jauges longueur et vitesse respectivement.

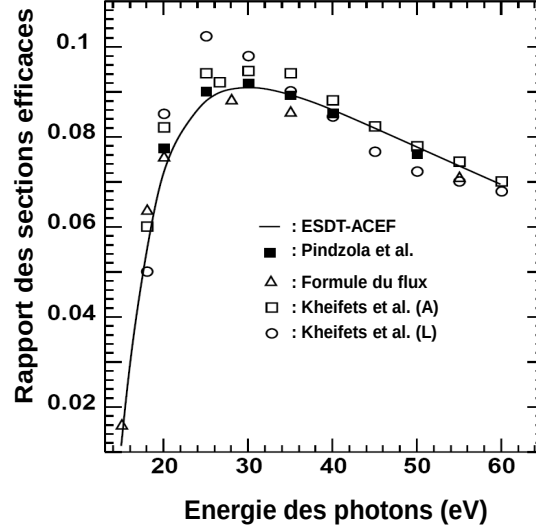


FIG. 3.13 – Rapport de la section efficace de double ionisation sur la section efficace de simple ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon en fonction de l'énergie du photon en eV. Nos résultats en trait continu (indépendants de la jauge) sont obtenus en projetant le paquet d'onde final à la fin de la propagation sur les FCSC construites avec la MMJ. Les carrés et cercles vides sont les résultats de Kheifets et Bray [35] obtenus avec la méthode CCC, respectivement dans les jauges accélération et longueur. Les triangles vides sont les données de Proulx et Shakeshaft évaluées avec la formule du flux [20]. Les carrés pleins sont les résultats de Pindzola et Robicheaux obtenus en projetant leur paquet d'onde final à la fin de l'impulsion sur un état final non corrélé.

avec la formule du flux sont aussi en bon accord avec les nôtres. L'accord entre nos résultats et ceux Pindzola et Robicheaux [39] est excellent. Ceci est d'ailleurs surprenant dans la mesure où ces derniers utilisent un produit de deux fonctions coulombiennes non corrélées pour décrire le double continuum. Ce résultat et les autres présentés dans cette section semblent indiquer que la description du double continuum avec des fonctions d'onde non corrélées est une bonne approximation pour étudier les sections efficaces totales d'ionisation par absorption d'un seul photon.

Notons cependant que le calcul des sections différentielles, que

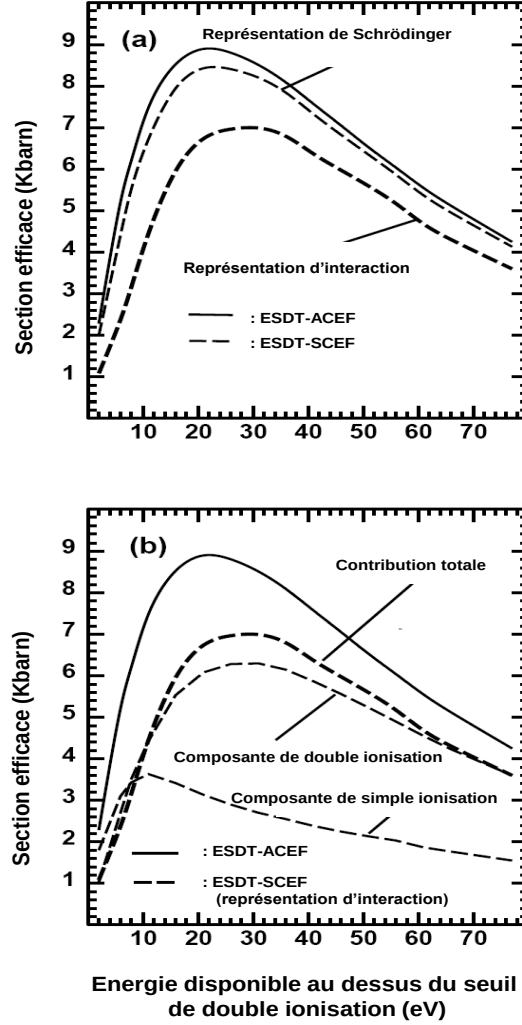


FIG. 3.14 – Section efficace totale (en Kb) de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon en fonction de l'énergie totale disponible au dessus du seuil de double ionisation en eV. Sur le premier graphique (a), nous comparons nos résultats obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ (ligne continu) avec ceux obtenus en projetant le paquet d'onde final dans la représentation de Schrödinger et celle d'interaction sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$ (tirets). Sur le second graphique (b), les courbes en pointillé représentent les résultats obtenus en projetant les paquets d'onde total, simplement ionisé et doublement ionisé dans la représentation d'interaction sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Ces résultats sont comparés aux valeurs corrélées obtenues avec les FCSC construites avec la MMJ.

nous abordons dans la dernière partie du chapitre, nécessite quant à lui la prise en compte des corrélations électroniques dans le double continuum, surtout lorsque l'énergie disponible à partager entre les deux électrons est faible. Avant de poursuivre notre analyse, il serait utile à ce niveau de discuter cette approximation qui consiste à projeter le paquet d'onde final obtenu à la fin de l'interaction avec le champ électrique sur un état final non corrélé du double continuum représenté par un produit antisymétrisé de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$ pour l'hélium et $Z = 1$ pour l'ion H^- . Rappelons qu'une fonction coulombienne est un état propre du continuum à un électron représentant le mouvement d'un électron dans le champ coulombien du noyau $-Z/r$. C'est donc une fonction propre du hamiltonien hydrogénoïde. Il s'ensuit qu'un produit de deux fonctions de ce type n'est pas une fonction propre du hamiltonien atomique d'un système à deux électrons mais est plutôt solution du hamiltonien sans le terme d'interaction $1/r_{12}$. Par conséquent, les probabilités d'ionisation résultant de la projection du paquet d'onde final sur ces fonctions dépendent de la représentation (Schrödinger ou interaction) utilisée pour décrire le paquet d'onde final :

$$\langle \Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} | \Phi_C^{Scho} \rangle \neq \langle \Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} | \Phi_C^{int} \rangle \quad (3.64)$$

où les fonctions Φ_C^{Scho} et Φ_C^{int} sont respectivement le paquet d'onde final dans la représentation de Schrödinger et interaction. De plus, les probabilités obtenues en projetant le paquet d'onde Φ_C^{Scho} oscillent indéfiniment avec le temps. Ces oscillations des probabilités sont simplement une conséquence de l'évolution libre du paquet d'onde dans la représentation de Schrödinger et du fait qu'un produit de deux fonctions coulombiennes n'est pas un état stationnaire du hamiltonien atomique. En effet, si l'état final était un état propre du hamiltonien atomique, le résultat serait le même dans les deux représentations. Colgan et Pindzola [9], pour extraire les probabilités de double ionisation, proposent d'attendre quelques cycles après la propagation avant d'effectuer la projection du paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes. D'après ces derniers, ce temps permet au système de se "relaxer" ou bien aux corrélations électroniques de "disparaître". Cette idée n'a pas beaucoup de sens au regard de la discussion que nous avons présentée plus haut. Par ailleurs, il est important de mentionner

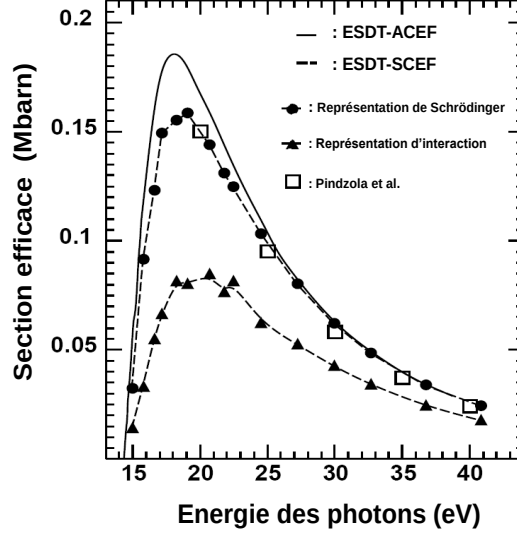


FIG. 3.15 – Section efficace totale (en Mb) de double ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon en fonction de l'énergie totale du système en eV. Nous comparons nos résultats obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ (ligne continue) avec ceux (tirets) obtenus en projetant le paquet d'onde final dans la représentation de Schrödinger (cercles pleins) ou en représentation d'interaction (triangles pleins) sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 1$. Les carrés vides sont les résultats de Pindzola et Robicheaux [39] qui utilisent aussi des fonctions non corrélées pour décrire le double continuum.

que les paquets d'onde Φ_C^{Schro} et Φ_C^{int} contiennent des composantes de simple ionisation. Par conséquent, leur projection sur un produit de deux fonctions coulombiennes $\Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ contient nécessairement des contributions de simple ionisation puisque ces dernières ne sont pas orthogonales aux fonctions du simple continuum. Cet effet est particulièrement significatif dans le cas de l'hélium et de l'ion H^- car pour ces deux éléments, la probabilité de simple ionisation par absorption d'un photon est deux ordres de grandeur plus élevée que celle de double ionisation. Les figures 3.14 dans le cas de l'hélium et 3.15 pour l'ion H^- illustrent ces différents points. Sur le graphique 3.14 (a), nous comparons nos résultats des sections ef-

ficaces totales de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon obtenus avec les FCSC construites avec la MMJ avec ceux obtenus en projetant le paquet d'onde final dans la représentation de Schrödinger sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. A première vue, les résultats dans la représentation de Schrödinger semblent être en très bon accord avec les valeurs de références c'est-à-dire les valeurs obtenues avec les FCSC construites avec la MMJ. Néanmoins, on observe de légères variations, particulièrement au voisinage du maximum, lorsque la projection du paquet d'onde sur le produit de fonctions coulombienne est faite quelques cycles optiques après la fin de l'interaction avec le champ. Dans certains cas, les résultats sont même supérieurs aux valeurs de références. D'un autre côté, il n'y a aucune raison de privilégier la représentation de Schrödinger par rapport à la représentation d'interaction. En principe, les résultats doivent être indépendants de la représentation comme c'est le cas lorsque les projections sont faites sur les fonctions corrélées du simple continuum. Avec notre technique, il est possible de séparer les contributions de simple et double ionisation du paquet d'onde final. En projetant chacun de ces paquets d'onde sur un produit de deux fonctions coulombiennes, on extrait les sections efficaces de double ionisation correspondantes. Sur la figure 3.14 (b), nous considérons à titre illustratif les résultats dans la représentation d'interaction. Il est clair que la contribution provenant du paquet d'onde simplement ionisé est significative, particulièrement au voisinage du maximum. Pour de grandes valeurs de l'énergie du photon, cette composante de la section double provenant du paquet d'onde simplement ionisé diminue assez rapidement. Ce résultat est compréhensible dans la mesure où l'énergie emportée par chaque électron à la sortie de la zone d'interaction est assez grande. Par conséquent, un produit de deux fonctions coulombiennes constitue une bonne approximation du double continuum. Dans le cas de l'ion H^- , les corrélations dans l'état final jouent un rôle plus important encore. Sur la figure 3.15, nous comparons les sections efficaces de double ionisation de l'ion H^- par absorption d'un photon calculées avec les fonctions FCSC avec celles obtenues en projetant le paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 1$. Il apparaît clairement, indépendamment de la représentation (Schrödinger ou interaction) dans laquelle la fonction d'onde finale a été

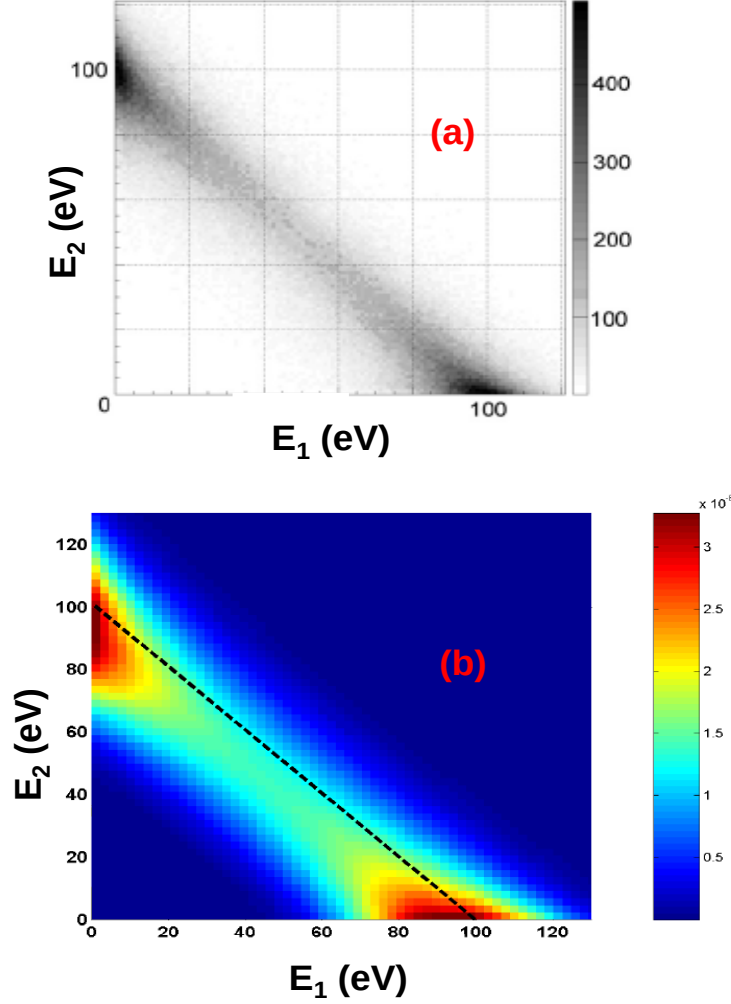


FIG. 3.16 — Densité de probabilité totale de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. L'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation à partager entre les deux électrons est de 100 eV. (a) : résultat expérimental de Knapp et al. [41]. (b) : notre résultat théorique obtenu en projetant notre paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Les paramètres du champs électromagnétique sont : $I = 10^{13}$ W/cm² ; énergie du photon : 179 eV ; durée de l'impulsion : 6 cycles optiques. Les tirets indiquent la ligne de conservation d'énergie.

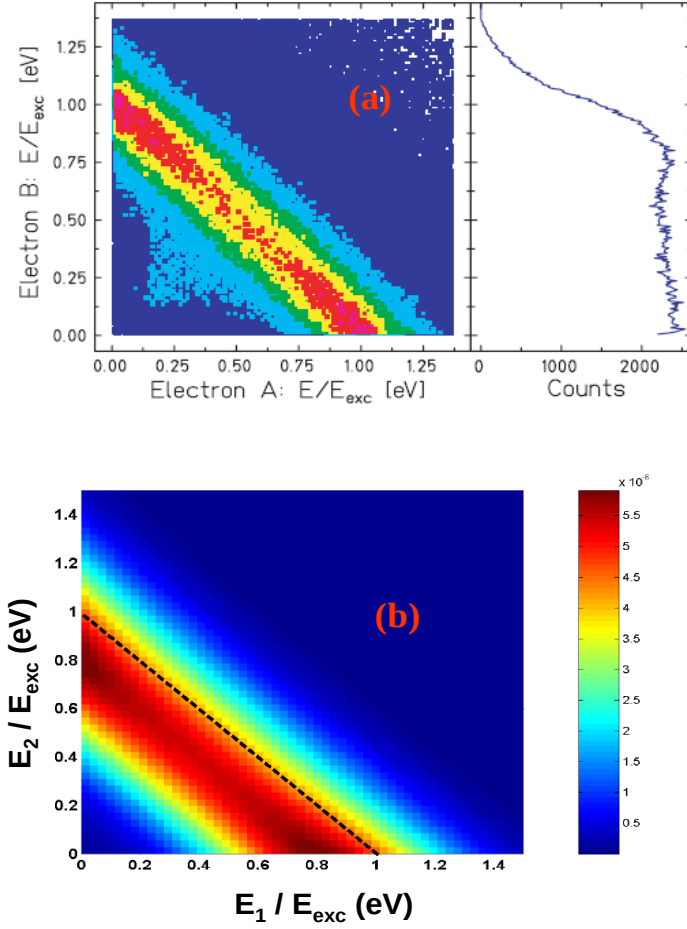


FIG. 3.17 — Densité de probabilité totale de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. L'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation à partager entre les deux électrons est de 20 eV. (a) : résultat expérimental de Achler et al. [40]. (b) : notre résultat théorique obtenu en projetant le paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Les paramètres du champ électromagnétique sont : $I = 10^{13}$ W/cm² ; énergie du photon : 99 eV ; durée de l'impulsion : 12 cycles optiques. Les tirets indiquent la ligne de conservation d'énergie.

définie, que le produit de deux fonctions coulombiennes n'est pas une bonne approximation pour l'état final. Par contre, dans le cas de l'hélium et pour les grandes valeurs de l'énergie du photon, les résultats sans corrélation dans la voie finale sont en accord avec les résultats corrélés. Notons également que nos résultats sans corrélation dans l'état final dans la représentation de Schrödinger sont en très bon accord avec ceux de Pindzola et Robicheaux [39].

Distribution en énergie

Dans cette partie, nous nous intéressons à la manière dont l'excès d'énergie au dessus du seuil de double ionisation est partagé entre les deux électrons après le processus de double photoionisation de l'hélium ou de l'ion H^- . La méthode de la matrice J permet d'évaluer les densités de probabilité de simple ionisation, pas celles de double ionisation. Nous sommes dès lors obligés de projeter le paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes pour évaluer les densités de probabilité de double ionisation. Cette approximation, comme nous l'avons démontré précédemment, est valable dans le cas de l'hélium surtout aux grandes valeurs de l'énergie du photon. Nous avons choisi les fréquences de photons de 99 et 179 eV pour lesquelles les données expérimentales sont disponibles. La figure 3.16 présente les densités de probabilité expérimentale et théorique de double ionisation à un photon de l'hélium avec des photons d'énergie 179 eV. On remarque tout d'abord sur les deux graphes que la densité de probabilité présente deux maxima : l'un proche de 0 et l'autre proche de 100 eV. Cette densité est faiblement étalée le long de la ligne de conservation d'énergie. Il apparaît clairement que la probabilité pour qu'un des électrons emporte la quasi-totalité de l'énergie disponible est très grande. Cependant, ceci n'est vrai que pour de très grandes valeurs de l'énergie des photons. Sur la figure (3.17), les spectres théoriques et expérimentaux à 20 eV au dessus du seuil de double ionisation montrent une répartition beaucoup plus homogène de la probabilité le long de la ligne de conservation. Dans ce cas où l'énergie du photon est assez faible, l'énergie disponible est distribuée de manière assez uniforme entre les deux électrons. Sur les spectres de la distribution théorique (figure 3.16 (b)) et (figure 3.17 (b)), la zone de plus grande

probabilité est située sur la ligne $E_1 + E_2 \approx 90$ eV dans le premier cas et $E_1 + E_2 \approx 17$ eV. Or la relation de conservation d'énergie veut que l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation soit partagée entre les deux électrons :

$$E_1 + E_2 = E_{ground\ state} + \omega \approx 100 \text{ eV}. \quad (3.65)$$

pour le premier cas et

$$E_1 + E_2 = E_{ground\ state} + \omega \approx 20 \text{ eV}. \quad (3.66)$$

dans le second cas. La loi de conservation de l'énergie du système n'est donc pas vérifiée dans notre cas. Ceci est en fait une conséquence de l'approximation faite dans la description du double continuum. En dépit de cela, nos spectres théoriques sont relativement proches des spectres expérimentaux de Achler *et al.* [40] (figure 3.17 (a) pour des photons de 99 eV) et Knapp *et al.* [41] (figure 3.16 (a) pour des photons de 179 eV). Achler et co-auteurs ont étudié la double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon d'énergie 99 eV en utilisant un rayonnement synchrotron. Le spectre intégré à un électron présenté sur la figure de droite du graphe 3.17 (a) montre que la distribution n'a pas un vrai maximum, ce qui confirme nos résultats théoriques. Sur la figure 3.18, nous présentons les distributions angulaires en 3D et 2D pour les mêmes valeurs des énergies de photons. Le spectre 3D à 99 eV ne présente pas un véritable maximum le long de la ligne de conservation d'énergie. Par contre, celui à 179 eV montre bien deux maxima : l'un proche de 0 et l'autre proche de 100 eV. Nous allons à présent aborder la calcul des sections efficaces différentielles simple et triple pour compléter cette étude de la double ionisation à un photon.

Sections efficaces différentielles simples et triples

Dans cette partie, notre attention est focalisée sur le calcul des sections efficaces différentielles simples et triples. Nos résultats sont obtenus en projetant le paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Avant de présenter les résultats, il est important de rappeler les expressions qui ont été utilisées pour les évaluer. La densité de probabilité de présence des deux électrons dans le continuum avec les impulsions $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ est donnée par la formule (3.51) que nous rappelons ici :

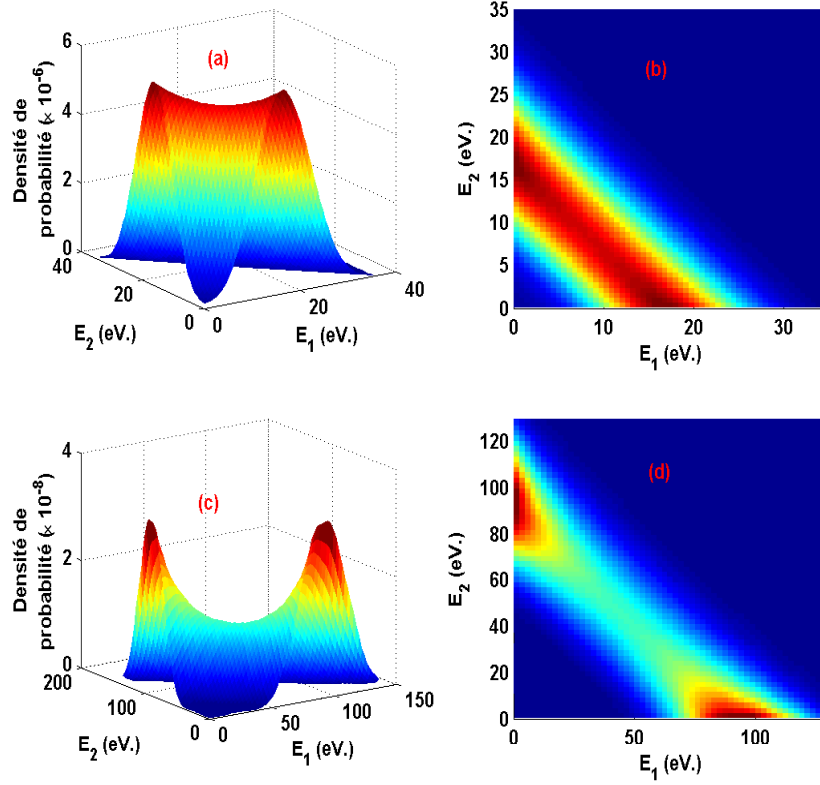


FIG. 3.18 – Densité de probabilité totale de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. L'intensité du champ électromagnétique est : $I = 10^{13} \text{ W/cm}^2$; Deux valeurs de l'énergie du photon sont considérées : 99 eV et 179 eV ; Les graphiques (a) et (b) sont obtenus avec un photon de 99 eV ; la durée de l'impulsion utilisée est de 12 cycles optiques. Les distributions (c) et (d) sont obtenues avec une impulsion de 6 cycles optiques et des photons de 179 eV. Tous les résultats sont obtenus en projetant notre paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$.

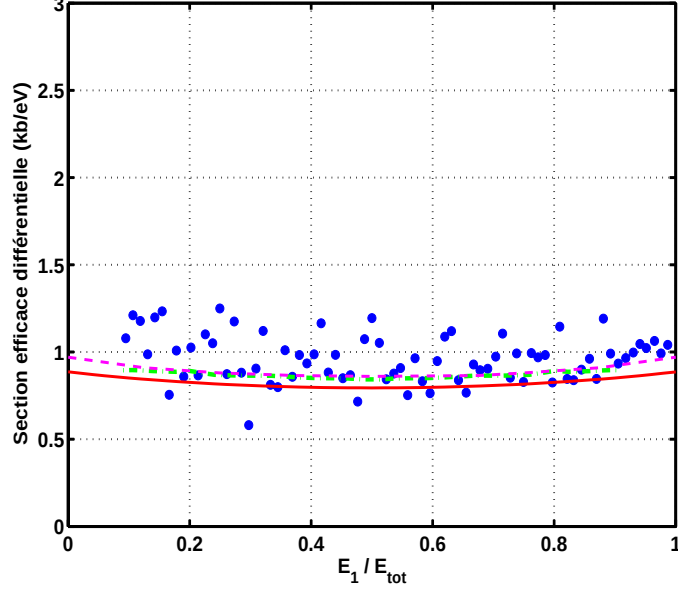


FIG. 3.19 – Section efficace différentielle simple de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. Energie du photon : 99 eV. Nos résultats (trait continu rouge) sont obtenus en projetant le paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Les points bleus sont les résultats expérimentaux de Wehlitz et al. [43]. Les résultats en tirets mauves sont ceux de McCurdy et al. [42], qui coïncident avec ceux de Colgan et al. [9]. La courbe verte (tirets) est le résultat obtenu avec la formule du flux.

$$\rho(\vec{k}_1, \vec{k}_2) d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 = \left| I(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \right|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \quad (3.67)$$

où

$$I(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \int \int \Psi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}^{-*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.68)$$

où $\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est le paquet d'onde final qui est donné par

$$\Phi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{LM} \sum_{\lambda, l} \sum_{\nu, n} \psi_{\nu, \kappa, n, \kappa}^{\lambda l LM}(t = T/2) F_{\nu, n, \kappa, \kappa}^{\lambda, l, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.69)$$

dans la base sturmienne. Nous adoptons pour nos calculs la définition de la section efficace différentielle donnée par Colgan *et al.*

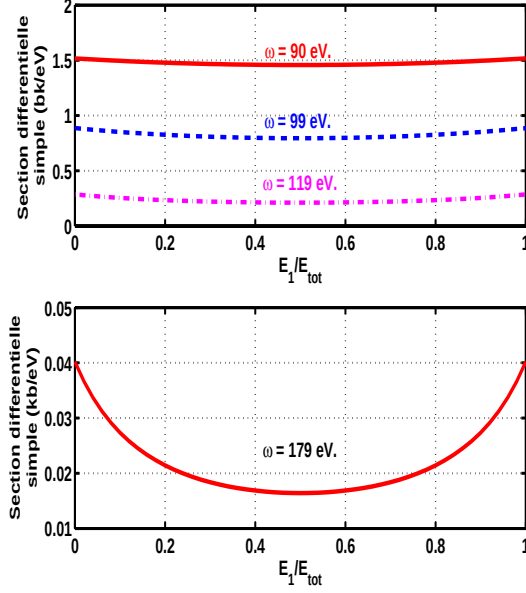


FIG. 3.20 – Section efficace différentielle simple de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon. Tous les résultats sont obtenus en projetant notre paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Les énergies des photons considérés sont indiquées sur la figure.

[9] :

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = \frac{1}{k_1 k_2} \frac{d\sigma}{d\alpha} \quad (3.70)$$

où $d\sigma/d\alpha$ est la section efficace différentielle définie en fonction de l'hyper-angle α .

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\alpha d\Omega d\Omega'} &= 1.032 \times 10^{-4} \frac{E_{ph}^2}{nI} \\ &\times \int d\vec{k} \int d\vec{k}' \delta(\alpha - \tan^{-1}(\frac{k'}{k})) \left| I(\vec{k}, \vec{k}') \right|^2 \end{aligned} \quad (3.71)$$

où E_{ph} est l'énergie du photon en eV, n le nombre total de cycles optiques et I l'intensité maximale de l'impulsion laser. La section différentielle simple se déduit de l'expression (3.71) par une simple

intégration sur les variables angulaires $\hat{k}$ et $\hat{k}'$:

$$\frac{d\sigma}{d\alpha} \propto \int dk \int dk' \delta(\alpha - \tan^{-1}(\frac{k'}{k})) \left\{ \int d\hat{k} \int d\hat{k}' \left| I(\vec{k}, \vec{k}') \right|^2 \right\}. \quad (3.72)$$

Les figures 3.19 et 3.20 présentent les sections différentielles simple (SDS) encore appelées "distributions en énergie" des électrons à 11, 20, 40, et 100 eV au dessus du seuil de double ionisation. Nos résultats sont obtenus en projetant le paquet d'onde total sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Toutes nos courbes sont symétriques par rapport à la position $E_1 = E_2 = E_{tot}/2$. Sur la figure 3.19, nos résultats s'accordent bien avec ceux de McCurdy *et al.* [42], lesquels coïncident pratiquement avec ceux de Colgan *et al.* [9]. L'accord est également excellent avec les valeurs calculées avec la formule du flux. Les résultats expérimentaux de Wehlitz *et al.* [43] oscillent fortement autour de nos valeurs. Sur la figure 3.19, toutes les courbes théoriques sont pratiquement horizontales et symétriques par rapport à la position $E_{tot}/2$, ce qui signifie que l'excès d'énergie au dessus du seuil est distribué de manière assez homogène entre les électrons. Cependant, pour de grandes valeurs de l'énergie du photon (voir figure 3.20), la distribution en énergie présente une forme en U. Dans ce cas, l'un des électrons emporte la quasi-totalité de l'énergie disponible. Cet électron va donc être éjecté très rapidement. Il s'ensuit alors un brusque changement du potentiel de l'ion résiduel. L'état du second électron dont la fonction d'onde n'a pas eu le temps de "s'ajuster" n'est donc plus un état propre stationnaire de l'ion résiduel hydrogéoïde. Cette fonction d'onde a un recouvrement non nul avec les états du continuum à un électron associés au nouveau potentiel. Le second électron est donc éjecté par un simple processus de relaxation de l'ion résiduel. Ce mécanisme, dont la signature est une distribution d'énergie en U, est le mécanisme dominant de double photoionisation d'un système à deux électrons lorsque l'énergie du photon est très élevée. Il est instructif de souligner que beaucoup de résultats théoriques des distributions en énergie existent dans la littérature. A titre d'exemple, nous citons les résultats de Selles et Malegat [44] dans l'hélium à 5, 10, 21, 31 et 41 eV au dessus du seuil de double ionisation. Leurs résultats à 21 et 40 eV s'accordent bien avec les nôtres. Pour de petites valeurs de l'énergie du photon, c'est-à-dire lorsque l'excès d'énergie au dessus du seuil de double

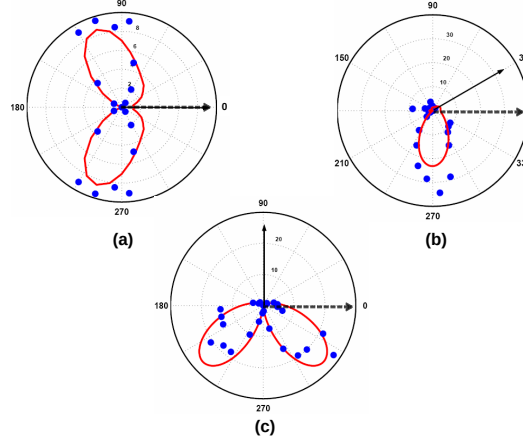


FIG. 3.21 – *Section efficace différentielle triple de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon d'énergie 99 eV. $E_1 = E_2 = 10$ eV. Nos résultats (trait continu) sont obtenus en projetant notre paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$. Les points sont les résultats expérimentaux de Bräuning et al. [50]. (a) : $\theta_1 = 0^\circ$; (b) : $\theta_1 = 30^\circ$ et (c) : $\theta_1 = 90^\circ$.*

ionisation est très faible, les résultats existant dans la littérature ne s'accordent pas ! Les distributions en énergie présentées par Proulx et Shakeshaft [20] à des énergies de photons de 90 eV (et en dessous) ont toutes une concavité négative, ce qui semble indiquer que les deux électrons sont éjectés préférentiellement avec la même énergie lorsqu'on s'approche du seuil de double ionisation. Les calculs dépendants du temps (les nôtres compris) montrent des distributions pratiquement horizontales dans cette zone. Wannier [45], Vinkalns et Gailitis [46], Read [47] et beaucoup d'autres ont étudié avec des techniques semi-classiques, le comportement des sections efficaces et la dynamique des électrons près du seuil de double ionisation. La répulsion coulombienne entre les deux électrons déforme leurs trajectoires au point qu'ils sortent dans des directions opposées. Afin de déterminer la dépendance en énergie de la section efficace totale près du seuil de double ionisation pour un processus $(e, 2e)$, Wannier [45] a supposé que la probabilité d'ionisation est déterminée par le comportement des deux électrons dans la zone de Coulomb et que le mouvement des deux électrons dans cette zone est essentiellement

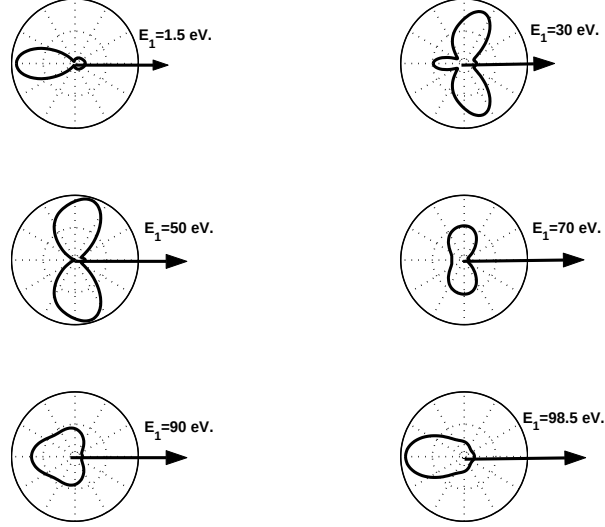


FIG. 3.22 – Section efficace différentielle triple de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon d'énergie 179 eV. L'un des électrons est éjecté dans la direction de l'axe de polarisation ($\theta_1 = 0^\circ$) avec une énergie E_1 . Nos résultats sont obtenus en projetant notre paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$.

classique. En fait, il suppose que l'espace des configurations est divisée en trois zones : une première zone tout près du noyau dans laquelle la dynamique des deux électrons est purement quantique. Ensuite vient la zone de Coulomb dans laquelle l'influence des interactions coulombiennes sur la dynamique des deux électrons est forte. La dernière zone est appelée "zone externe" et les électrons y sont pratiquement indépendants. Pour de petites valeurs de E , la zone de Coulomb est très grande puisque l'extension spatiale de cette zone est inversement proportionnelle à l'énergie totale E du système atomique. Les deux électrons vont dès lors interagir pendant très longtemps. Comme Wannier, Vinkalns et Gailitis [46] supposent que toutes les trajectoires sont équiprobables à l'entrée de la zone de Coulomb pour établir la loi de seuil pour la section efficace totale. D'après ces derniers, la distribution en énergie serait plate près du seuil de double ionisation. A l'aide d'un calcul classique et en intégrant les trajectoires classiques jusqu'à de très grandes distances, Read [47] a établi dans le cas de l'ionisa-

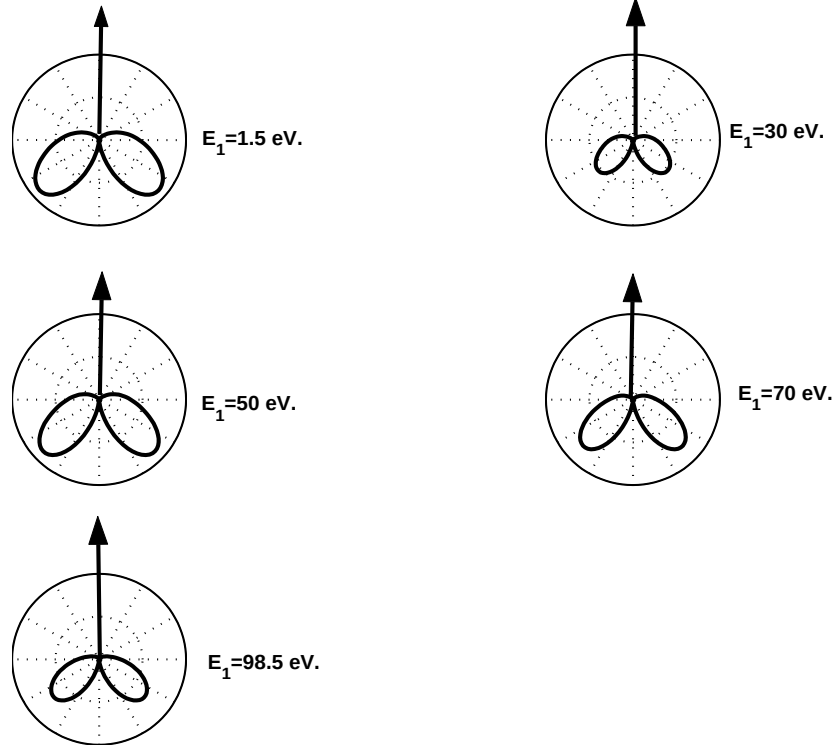


FIG. 3.23 – Section efficace différentielle triple de double ionisation de l'hélium par absorption d'un photon d'énergie 179 eV. L'un des électrons est éjecté dans la direction perpendiculaire à l'axe de polarisation ($\theta_1 = 90^\circ$) avec une énergie E_1 . Les résultats sont obtenus en projetant notre paquet d'onde final sur un produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$.

tion simple de l'hélium par impact d'électrons que la distribution en énergie des électrons émis présente une concavité légèrement négative (maximum à l'équipartition de l'énergie). Ces résultats ont été confirmés expérimentalement par Hammond et al [48]. Récemment, Bartlet et al [49] ont obtenu des résultats très précis pour la distribution en énergie proche du seuil dans le cas de l'ionisation de l'hydrogène atomique par impact d'électrons. Leur résultats est en bon accord avec ceux de Read. En ce qui concerne les sections différentielles triples, nous avons choisi de présenter les résultats à 20 et 100 eV au dessus du seuil de double ionisation afin de faire une comparaison avec les données expérimentales disponibles. Les

angles d'éjection des deux électrons sont définis par rapport à l'axe de polarisation du champ électromagnétique. Nous considérons également une géométrie coplanaire pour laquelle les angles ϕ_1 et ϕ_2 sont nuls. L'un des électrons est éjecté dans la direction définie par θ_1 (par rapport à l'axe de polarisation) tandis que le second est détecté dans le plan. Dans le premier cas, nous considérons que l'excès d'énergie au dessus du seuil de double ionisation est partagé de manière égale entre les deux électrons. Comme on peut le voir sur la figure 3.21, nos résultats s'accordent en forme avec les valeurs expérimentales de Bräuning *et al.* [50]. L'accord en amplitude n'est pas vraiment excellent. Nous pensons que ces différences sont dues à l'approximation faite dans la description du double continuum et aussi au faible nombre de couples de moments angulaires ($\lambda_{max} = l_{max} = 3$) pris en compte dans les développements. Pour des photons de 179 eV (voir figures 3.22 et 3.23), nous considérons plusieurs configurations énergétiques pour les deux électrons. Les différentes valeurs prises par E_1 sont indiquées sur les deux figures. Sur la première figure, l'électron d'énergie E_1 est éjecté dans la direction de polarisation tandis que le second est détecté dans le plan. Nos résultats s'accordent bien en forme avec ceux de Knapp *et al.* [41] mais moins bien en amplitude. Nos valeurs sont plus faibles que celles de Knapp. La même conclusion peut être tirée du second graphique 3.23 lorsque l'un des électrons est éjecté dans la direction perpendiculaire à la direction de polarisation. Cependant, ces distributions angulaires montrent dans le cas où les deux électrons sont éjectés avec la même énergie que la probabilité de les voir sortir dos à dos est pratiquement nulle. En effet, l'état final du système lors de la photoionisation à partir de l'état fondamental appartient à la symétrie $L = 1$. Cette fonction d'onde présente un noeud lorsque les deux électrons sortent dos à dos avec la même énergie. Cela se traduit dans les sections angulaires par une probabilité nulle de voir les deux électrons être éjectés dos à dos avec la même énergie. Toutefois, lorsque l'un des électrons emporte la quasi-totalité de l'énergie disponible (voir figure 3.22 pour $E_1 = 1.5$ eV ou $E_1 = 98.5$ eV) les deux électrons sont éjectés préférentiellement en sens opposés.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'ionisation d'un système à deux électrons par absorption d'un photon. Dans un premier temps, nous avons présenté la méthode spectrale que nous avons mise au point pour résoudre l'ESDT. Elle consiste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire sur la base des fonctions sturmiennes que nous avons décrite au chapitre précédent. Ensuite, l'ESDT décrivant le système en interaction avec le champ électromagnétique est résolue numériquement : les états du système à deux électrons sont développés sur les fonctions propres du hamiltonien non perturbé en représentation d'interaction. Le paquet d'onde final obtenu après la fin de l'interaction avec le champ électromagnétique contient des composantes du simple et du double continuum. Pour séparer les deux contributions, nous avons fait appel à la méthode de la matrice J . Cette technique est présentée en détail en annexe B. Cette séparation permet d'évaluer les probabilités de simple et double ionisation ainsi que les sections efficaces correspondantes à la fin du processus de photoionisation.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats des densités de probabilité de simple ionisation en dessous et au dessus du seuil de double ionisation. Ces résultats montrent qu'un produit d'un état lié de l'ion résiduel et d'une fonction coulombienne de charge effective $Z - 1$ est une assez bonne approximation du simple continuum : les corrélations ne jouent donc pas un rôle important dans le processus de simple ionisation à un photon. Par contre, la double ionisation par absorption d'un photon ne peut avoir lieu sans les corrélations électron-électron. Nous avons montré que nos résultats des sections efficaces de double photoionisation de l'hélium et de l'ion H^- sont en excellent accord aussi bien avec les valeurs expérimentales qu'avec les valeurs obtenues par d'autres théories.

Néanmoins, les résultats obtenus en projetant le paquet d'onde à la fin de l'interaction avec le champ électrique sur un état non corrélé du continuum (produit de deux fonctions coulombiennes de charge effective $Z = 2$) sont moins précis près du seuil de double ionisation. Pour les grandes valeurs de l'énergie des photons, les résultats corrélés et non corrélés s'accordent. Pour compléter notre

étude, nous nous sommes intéressés aux distributions en énergie. Puisque la méthode de la matrice J ne permet pas d'accéder directement aux sections différentielles, nous sommes obligés d'analyser les résultats sans corrélation dans la voie finale. Les spectres obtenus à 20 et 100 eV au dessus du seuil de double ionisation se comparent bien aux spectres expérimentaux. Notons toutefois que la ligne de conservation d'énergie est légèrement décalée vers la zone de faible énergie dans les deux cas. Ceci est une conséquence de l'absence des corrélations dans l'état final que nous utilisons. Nos sections différentielles simples et triples montrent que l'inclusion des corrélations électron-électron dans l'état final est nécessaire pour améliorer nos résultats.

Références

- [1] Madsen L. B., *Phys. Rev. A* **65**, 053417, (2002).
- [2] Burke O. G. et Burke V. M., *J. Phys. B* **30**, L383, (1997).
- [3] Kulander K., *Phys. Rev. A* **35**, 445, (1997).
- [4] Parker J., Taylor K. T., Clark C. W. et Blodget-Ford S., *J. Phys. B* **29**, L33, (1996).
- [5] Potvliege R. M. et Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **40**, 3061, (1989).
- [6] Scrinzi A. et Piraux B., *Phys. rev. A* **58**, 1310, (1998).
- [7] Lagmago Kamta G., Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (1999).
- [8] Day H. C., Piraux B. et Potvliege R. M., *Phys. Rev. A* **61**, 031402(R), (2000).
- [9] Colgan J., Pindzola M. S., Robicheaux F., *J. Phys. B* **34**, L457, (2001).
- [10] Tweed R. J., *J. Phys. B* **6**, 270, (1973).
- [11] Schulz M., *J. Phys. B* **6**, 2580, (1973).
- [12] Bray I. et Stelbovics A. T., *Phys. Rev. A* **46**, 6995, (1992).
- [13] Kheifets A. S. et Bray I., *Phys. Rev. A* **57**, 2590, (1998).
- [14] Kheifets A. S., A. Ipatov, M. Arifin et Bray I., *Phys. Rev. A* **62**, 052724, (2000).
- [15] Malegat L., Selles P. et Kasansky A. K., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4450, (2000)
- [16] Nikolopoulos L. A. A. et Lambropoulos P., *J. Phys. B* **34**, 545, (2001)
- [17] Schwarzkopf O., Krässig B., Elmiger J., et Schmidt V. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3008, (1993).
- [18] Ullrich J., Moshhammer R., Dörner R., Jagutzki O., Mergel V., Schmidt-Böcking H., et Spielberger L., *J. Phys. B* **30**, 2917, (1997).
- [19] Byron F.W. et Joachain Ch., *Phys. Rev.* **164**, 1, (1967).
- [20] Proulx D. et Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **48**, R875, (1993).
- [21] Bartlett R. J., Walsh P. J., He Z. X., Chung Y., Lee E-M et Samson J. A. R., *Phys. Rev. A* **46**, 5547, (1992).

- [22] Pont M. et Shakeshaft R., *J. Phys. B* **28**, L571, (1995).
- [23] Dörner R., Vogt T., Mergel V., Khemliche H., Kravis S., Cocke C. L., Ullrich J., Unverzagt M., Spielberger L., Damrau M., Jagutzki O., Ali I., Weaver B., Ullmann K., Hsu C. C., Jung M., Kanter E. P., Sonntag B., Prior M. H., Rotenberg E., Denlinger J., Warwick T., Manson S. T. et Schmidt-Böcking H., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2654, (1996).
- [24] Levin J. C., Bradley Armen G. et Sellin I. A., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1220, (1996).
- [25] Kossmann H., Schmidt V. et Andersen T., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1266, (1988).
- [26] Samson J. A. R., Stolte W. C., He Z. X., Cutler J. N., Lu Y. et Bartlett R. J. *Phys. Rev. A* **57**, 1906, (1998).
- [27] Bräuning H., Dörner R., Cocke C. L., Prior M. H., Krässig B., Bräuning-Demian A., Carnes K., Dreuil S., Mergel V., Richard P., Ullrich J. et Schmidt-Böcking H., *J. Phys. B* **30**, L649, (1997).
- [28] Briggs J. S. et Schmidt V., *J. Phys. B* **33**, R1, (2000).
- [29] Pont M., Shakeshaft R., Maulbetsch F. et Briggs J. S., *Phys. Rev. A* **53**, 3671, (1996).
- [30] Pont M. et Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **54**, 1448, (1996).
- [31] Viefhaus J., Avaldi L., Snell G., Wiedenhöft M., Hentges R., Rüdel A., Schäfers F., Menke D., Heinzmann U., Engelns A., Berakdar J., Klar H. et Becker U., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3975, (1996).
- [32] Kheifets A. S. et Bray I. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4588, (1998).
- [33] Soejima K., Danjo A., Okuno K. et Yagishita A., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1546, (1999).
- [34] Zhong-jian T. and Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **47**, R3487, (1993).
- [35] Kheifets A. S. et Bray I. *Phys. Rev. A* **58**, 4501, (1998).
- [36] Broad J. T. et Reinhardt W. P., *Phys. Rev. A* **14**, 2159 (1976); Gersbacher R. et Broad J. T., *J. Phys. B* **23**, 365 (1990).
- [37] Nicolaides C. A., Haritos C. et Mercouris T., *Phys. Rev. A* **55**, 2830 (1997).

- [38] Kornberg M. A. et Miraglia J. E., *Phys. Rev. A* **49**, 5120, (1994).
- [39] Pindzola M. S. et Robicheaux F., *Phys. Rev. A* **58**, 4229, (1998).
- [40] Achler M., Mergel V., Spielberger L., Dörner R., Azuma Y. et Schmidt-Böcking H., *J. Phys. B* **34**, 965, (2001).
- [41] Knapp A., Kheifets A., Bray I., Weber Th., Landers A. L., Schössler S., Jahnke T., Nickles J., Kammer S., Jagutzki O., Schmidt L. Ph. H., Schöffler M, Osipov T., Prior M. H., Schmidt-Böcking H., Cocke C. L. et Dörner R., *J. Phys. B* **38**, 615, (2005).
- [42] McCurdy C. W., Horner D. A., Rescigno T. N. et Martin F., *Phys. Rev. A* **69**, 032707, (2004).
- [43] Wehlitz R., Heiser F., Hemmers O., Langer B., Menzel A. et Becker U., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3764, (1991).
- [44] Selles P., Malegat L. et Kazansky A. K., *Phys. Rev. A* **65**, 032711, (2002).
- [45] Wannier G. H., *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- [46] Vinkalns I. et Gailitis M., *V International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. Abstracts of papers.* Leningrad, july 17-25, (1967).
- [47] Read F. H., *J. Phys. B* **17**, 3965, (1984).
- [48] Hammond P., Read F.H., Cvejanovic S. et King G.C. *J. Phys. B* **18**, L141, (1985).
- [49] Bartlet Ph. L. et Stelbovics A. T., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 233201, (2004)
- [50] Bräuning *et al.*, *J. Phys. B* **31**, 5149, (1998).

Chapitre 4

Etude de la double ionisation de l'hélium par absorption de deux photons

4.1 Introduction

Les avancées technologiques en matière de développement des sources de radiations cohérentes dans le domaine XUV que sont le laser à électrons libres [1], et la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les gaz [2], ouvrent la voie à l'étude de l'ionisation multiple multiphotonique. Jusqu'à présent, la plupart des études tant théoriques qu'expérimentales se sont focalisées sur le calcul et les mesures absolues des sections efficaces totales et différentielles d'ionisation double à un photon dans les systèmes atomiques simples comme l'hélium. Etendre les investigations au delà des processus à un photon introduit de nouveaux défis tant sur le plan théorique qu'expérimental et élargit de manière importante la gamme des processus physiques possibles. Ainsi par exemple, l'ionisation double à deux photons d'un atome ou d'une molécule peut être soit directe ou séquentielle.

Dans ce chapitre, nous étudions en détail la double ionisation à deux photons (DIADP) dans le domaine direct. Ce processus a été très peu étudié jusqu'ici. L'étude expérimentale de la DIADP de l'hélium nécessite des radiations intenses dans le domaine VUV [3]. Ce n'est que récemment que ce type de rayonnement a pu être

produit en laboratoire à partir des lasers à électrons libres [4] ou de la génération d'harmoniques d'ordre élevé [5]. Il faut toutefois noter que l'intensité des sources est telle que le rapport U_p/ω où U_p est le potentiel pondéromoteur et ω la fréquence des photons reste largement inférieur à 1 impliquant qu'on est dans le régime perturbatif. Si pour l'instant deux expériences seulement ont été menées à 41.8 eV par Hasegawa *et al.* [6] et à 42.8 eV par Sorokin *et al.* [7], la DIADP de l'hélium a déjà fait l'objet de quelques études théoriques [3]-[24]. Il n'y a toutefois aucun consensus en ce qui concerne les sections totales de double ionisation. Ceci illustre bien la complexité du problème.

Nous commençons ce chapitre par une brève discussion de l'ionisation simple à deux photons de l'hélium. Ensuite, nous étudions la section efficace totale de double ionisation et discutons nos résultats en les comparant avec des résultats obtenus par d'autres approches. Dans la partie suivante, nous analysons les distributions en énergie des électrons émis ainsi que les distributions angulaires. Cette analyse nous permettra de proposer un mécanisme de double ionisation. Enfin, dans la dernière partie, nous étudions la distribution des moments des ions de recul et montrons que celle-ci contient la signature du mécanisme proposé.

4.2 Etude de la simple ionisation à deux photons

Commençons cette section par la remarque préliminaire suivante. On sait que dans l'état fondamental de l'hélium, les deux électrons se partagent l'énergie d'interaction diélectronique que nous avons définie comme étant la différence entre l'énergie exacte et celle obtenue avec le modèle des électrons indépendants, soit 1.1 u.a. Lors du processus de simple ionisation à deux photons (SIADP) avec ou sans excitation de l'ion résiduel, c'est l'électron éjecté qui emporte toute cette énergie d'interaction diélectronique. En d'autres termes, les deux électrons échangent une grande quantité d'énergie. On s'attend donc à ce que les corrélations électroniques jouent un rôle très important. S'il on néglige pour l'instant le terme de répulsion cou-

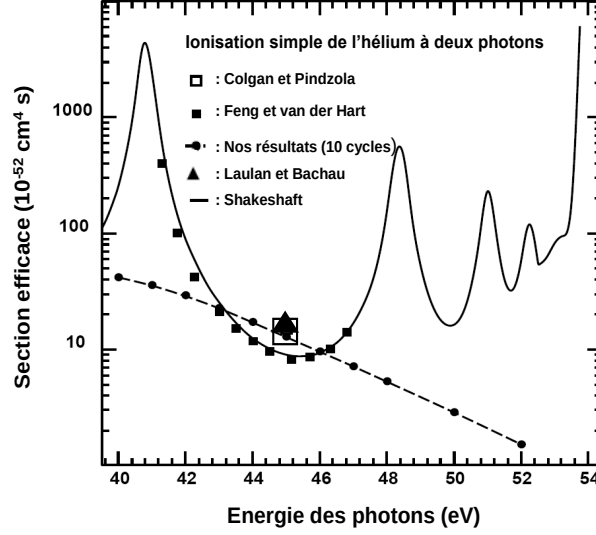


FIG. 4.1 – Sections efficaces totales de SIADP en fonction de l'énergie du photon en eV.

lombienne $1/r_{12}$ entre les électrons, l'amplitude de probabilité à l'ordre le plus bas du calcul des perturbations diverge pour des fréquences du champ qui correspondent aux transitions $1s-np$ de l'ion résiduel He^+ (résonances de coeur). L'introduction du terme $1/r_{12}$ introduit une largeur à ces résonances et les déplace éventuellement. Cependant, si l'impulsion est suffisamment longue et si on se place très près d'une résonance de coeur, l'électron qui reste lié devrait subir des oscillations de Rabi ce qui indique que le processus de SIADP n'est pas perturbatif et que la notion de section efficace n'a plus de sens dans ces conditions. Notons que lors de l'éjection du premier électron, celui-ci " transporte " l'information relative aux oscillations de Rabi de l'électron interne. Cela se traduit par un effet Autler-Townes dans le spectre en énergie de l'électron éjecté si l'intensité du champ électrique est suffisante [25].

Sur la figure 4.1, nous analysons la section efficace de simple ionisation à deux photons de l'hélium en fonction de l'énergie des photons. Nos résultats qui tiennent compte des corrélations électro-

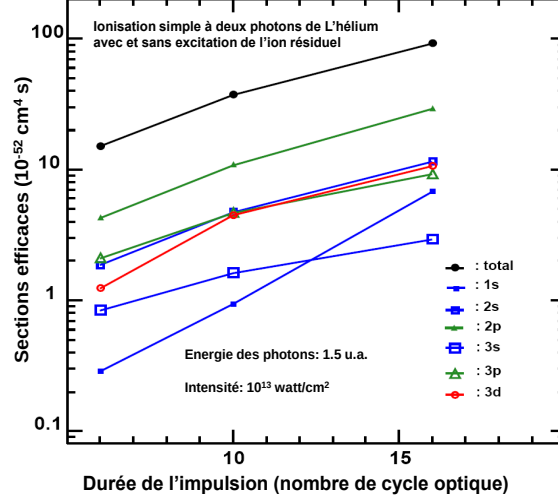


FIG. 4.2 – Sections efficaces partielles de SIADP de l'hélium en fonction de la durée de l'impulsion laser (nombre de cycles optiques). L'ion résiduel reste dans son état fondamental ou dans les états excités indiqués sur le figure.

niques à tous les niveaux et qui ont été obtenus avec une impulsion de 10 cycles optiques, sont en excellent accord avec ceux de Laulan et Bachau [18], Colgan et Pindzola [17]. Ces deux résultats ont été obtenus en résolvant l'ESDT. Le paquet d'onde final obtenu à la fin de l'interaction avec le champ est projeté sur un produit d'un état lié de l'ion He^+ et d'une fonction coulombienne pour l'électron éjecté. Par contre, il existe une différence significative entre nos résultats et ceux de Feng et van der Hart [19], qui utilisent une méthode R-matrix Floquet indépendante du temps ainsi que ceux de Shakeshaft [24] calculés avec une méthode perturbative indépendante du temps. Pour ces deux résultats, la section efficace présente un caractère résonant autour des fréquences correspondant aux transitions 1s-np de l'ion He^+ . Il est bien clair que dans notre approche dépendante du temps, la largeur en fréquence des impulsions électromagnétiques est trop grande pour pouvoir observer ces résonances dans nos calculs. Sur la figure 4.2 nous montrons les sections efficaces partielles de SIADP de l'hélium en fonction de la durée de l'impulsion pour une énergie de photon de 1.5 u.a. correspondant à la transition 1s-2p dans l'ion He^+ . On voit clai-

rement que les résultats pour la section efficace de SIADP ne sont pas stables et augmentent systématiquement avec la durée de l'impulsion. Pour pouvoir effectuer un tel calcul avec notre méthode dépendante du temps, il faudrait utiliser des impulsions beaucoup plus longues ce qui n'est pas possible à cause des phénomènes de réflexion. Il est intéressant de noter sur la figure 4.1 que même en dehors des résonances de coeur, en particulier à 45 eV, la différence entre les résultats obtenus à l'aide de méthodes indépendantes du temps et ceux obtenus en résolvant l'ESDT reste significative. Notons en passant que dans les approches indépendantes du temps, le champ électrique est toujours présent tandis que dans les approches dépendantes du temps, le champ électrique est éteint lorsque le calcul de la section efficace est effectué. Enfin, si les résonances de coeur jouent un rôle important lors de la SIADP, il n'en va pas de même pour la DIADP. On peut s'en convaincre en étudiant l'expression de l'amplitude de transition calculée à l'ordre le plus bas du calcul perturbatif.

4.3 Sections efficaces totales de double ionisation à deux photons

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, plusieurs études théoriques ont déjà été menées sur la DIADP de l'hélium et les résultats sont disponibles dans la littérature. La figure 4.3 présente les sections efficaces totales de DIADP. Nos résultats obtenus avec une impulsion de 10 cycles optiques et une intensité de 10^{11} W/cm² ou 10^{13} W/cm² sont comparés à plusieurs autres déjà publiés. On remarque d'entrée de jeu que les différents résultats théoriques ne s'accordent pas ! Nos résultats avec corrélations dans l'état final sont au moins quatre fois plus élevés que ceux obtenus sans les corrélations dans la voie finale (voir les courbes en rouge sur la figure). Ces derniers résultats sont en très bon accord avec ceux de Laulan et Bachau [18] qui utilisent une méthode spectrale basée sur les fonctions B-splines pour résoudre l'ESDT, et qui projettent le paquet d'onde final sur des produits de fonctions coulombiennes. Nos résultats sans corrélations électroniques dans la voie finale s'accordent relativement bien avec une série d'autres : Hu *et*

al. [20] qui résolvent l'ESDT sur une grille et qui projettent le paquet d'onde final sur des produits de fonctions coulombiennes ; Feng et van der Hart [19] qui utilisent la technique R-matrix Floquet ; Kheifets et Ivanov [3] qui utilisent la méthode CCC ; Horner *et al.* [23] qui utilisent une méthode perturbative indépendante du temps qui consiste à évaluer à très grandes distances, le flux de densité de probabilité de double ionisation qui traverse une surface sphérique et à utiliser une rotation complexe du hamiltonien au delà de la surface en question ; et enfin Shakeshaft [24] qui utilise une méthode perturbative indépendante du temps sans faire appel au comportement asymptotique des fonctions du double continuum. Nos résultats qui, comme ceux de Nikolopoulos et Lambropoulos [22], tiennent compte des corrélations électroniques à tous les niveaux sont nettement plus élevés comparés à tous les autres, excepté proche de la zone séquentielle où les résultats de Horner *et al.* [23] augmentent très fortement.

Il est important de souligner que la présence des résonances de coeur pose des problèmes d'ordre numérique en ce qui concerne la convergence des résultats de Shakeshaft. Il en va de même pour les résultats de Horner au voisinage de la limite séquentielle, précisément là où les résonances de coeur s'accumulent. Il n'est pas clair que dans cette zone, le calcul perturbatif et donc la notion de section efficace ait un sens.

Sur le plan expérimental, la mesure des sections efficaces totales de DIADP est extrêmement difficile. Tout d'abord, ces sections efficaces sont très faibles et leur mesure nécessite des conditions de vide extrêmement poussé qui sont à la limite des possibilités technologiques actuelles. Par ailleurs, l'observation des transitions à deux photons requiert des intensités de rayonnement relativement importantes et donc l'utilisation de nouvelles sources XUV cohérentes que sont la génération d'harmoniques d'ordre élevé et les lasers à électrons libres. La caractérisation des impulsions produites par ces nouvelles sources est pour l'instant très problématique puisque les profils spatial et temporel de ces impulsions ne sont pas connus avec précision. Enfin, l'extraction des sections efficaces de DIADP à partir des résultats expérimentaux (le nombre d'ions He^{++} produits) nécessite de connaître la contribution provenant des processus sé-

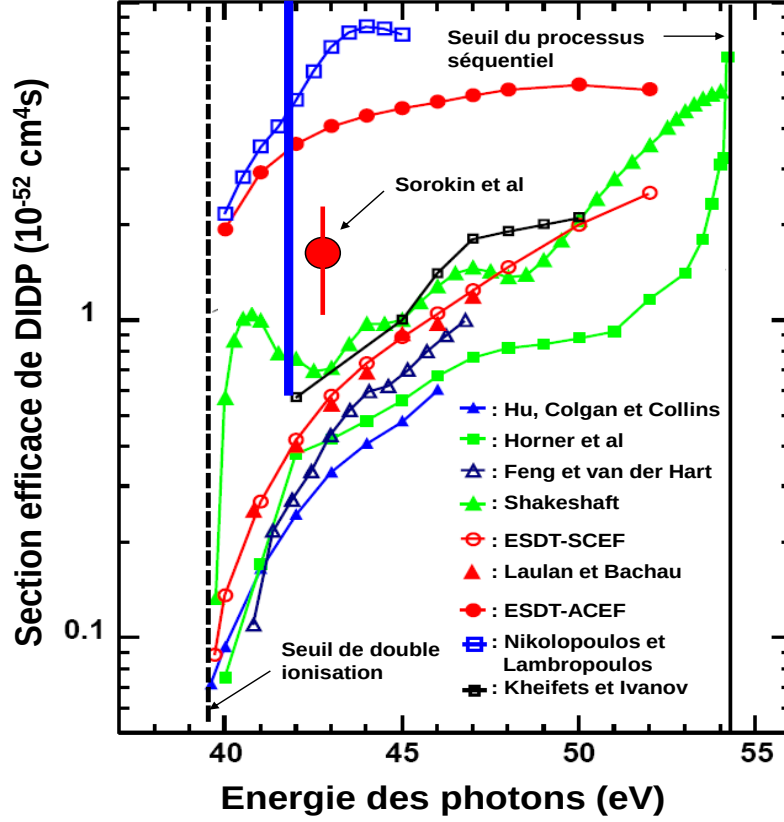


FIG. 4.3 – Sections efficaces totales de DIADP en fonction de l'énergie du photon en eV. Les courbes en couleur rouge sont nos résultats : les cercles rouges vides sont nos résultats sans corrélations électroniques dans l'état final (ESDT-NC) tandis que les cercles rouges pleins sont ceux obtenus avec un état final corrélé [9, 10]. Nous les comparons à ceux de Nikolopoulos et Lambropoulos (carrés bleus vides) [22], Shakeshaft (triangles verts pleins) [24], Laulan et al. (triangles pleins rouges) [18], Kheifets (carrés vides noirs) [3], Feng et van der Hart (triangles vides bleus) [19], Hu et al. (triangles pleins bleus) [20] et Horner et al. (carrés pleins verts) [23]. Est également représenté, le résultat expérimental de Sorokin et al. [7] obtenu avec des photons de 42.8 eV. Le segment vertical bleu donne l'intervalle des valeurs possibles et en particulier, la borne inférieure de la section efficace de DIADP obtenue par Hasegawa pour des photons de 41.8 eV [6, 8].

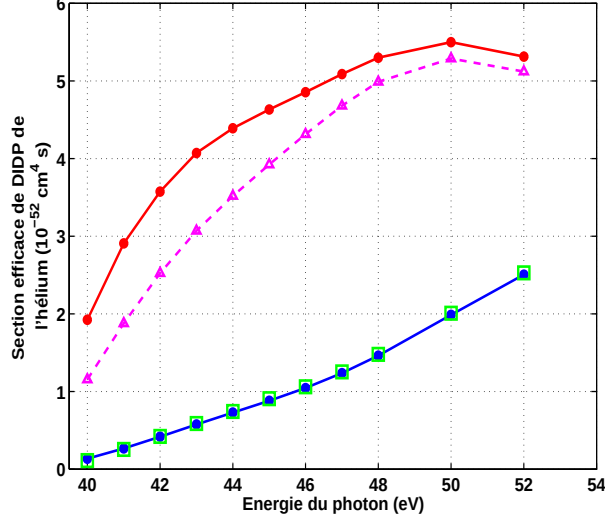
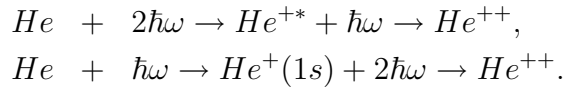


FIG. 4.4 – Sections efficaces totales de DIADP en fonction de l'énergie du photon en eV. La courbe bleue est obtenue en projetant le paquet d'onde final sur la fonction Φ_{coul} . Les carrés verts sont les résultats obtenus avec la MMJ sans corrélations dans la zone interne. En couleur magenta, nous avons les résultats calculés avec la MMJ avec uniquement les corrélations radiales dans la zone interne. La courbe rouge représente les résultats calculés avec la MMJ avec toute la corrélation dans l'état final.

quantiels à trois photons suivants :



Il est important de noter ici que ces deux processus séquentiels comportent une étape qui peut être résonante. Dans le premier processus, la première transition à deux photons qui conduit à l'ionisation simple avec excitation de l'ion He^+ est résonante lorsque la fréquence du photon correspond à une transition $1s - np$ (résonance de coeur) de l'ion He^+ . Dans le second processus, c'est la seconde transition à deux photons qui est résonante aux mêmes fréquences. Lorsque la fréquence du photon est proche de ces résonances, la section efficace de ces transitions à deux photons est extrêmement sensible aux caractéristiques des impulsions utilisées.

Jusqu'à présent, deux résultats expérimentaux de section efficace totale de DIADP de l'hélium existent. Le premier a été obtenu par Hasegawa et co-auteurs [6] avec la 27^{ieme} harmonique d'un laser Ti-saphir, soit une énergie de photon de 41.8 eV. Compte tenu des incertitudes importantes sur les caractéristiques des impulsions harmoniques et du fait que la fréquence est relativement proche de la première résonance de coeur, Antoine [8] a montré que seule une borne inférieure de la section efficace de DIADP peut être estimée. Sur la figure 4.3, la limite inférieure de la demi-droite verticale à une énergie de photon de 41.8 eV donne la borne inférieure de cette section efficace de DIADP à savoir $0.56 \times 10^{-52} \text{ cm}^4 \text{ s}$. Le second résultat a été obtenu par Sorokin et co-auteurs [7] à l'aide du laser à électrons libres de Hambourg. L'énergie du photon est de 42.8 eV. Dans ce cas aussi, l'erreur commise sur l'estimation de la section efficace de DIADP est importante en particulier parceque les profils spatial et temporel des impulsions sont très mal connus. Leur résultat ($1.6 \pm 0.6 \times 10^{-52} \text{ cm}^4 \text{ s}$), indiqué sur la figure 4.3, se trouve entre nos résultats avec et sans corrélations dans la voie finale. Il est intéressant de noter que Sorokin et co-auteurs font remarquer dans leur article que diminuer l'intensité laser d'un facteur 2 fait remonter leur point expérimental au niveau de notre section efficace avec corrélations dans la voie finale.

Nos résultats indiquent clairement que les corrélations dans l'état final jouent un rôle très important dans le calcul des sections efficaces. Cependant, des tests supplémentaires sont nécessaires pour les valider. Tout d'abord, nous avons testé la précision et la sensibilité de nos résultats par rapport à la durée de l'impulsion laser et à la taille de la base utilisée. En particulier, nous avons vérifié qu'en effectuant les calculs avec une impulsion de 12 ou 13 cycles, les sections efficaces varient d'environ 1%. Plus important encore, nous avons vérifié que nos résultats sont très stables quand la taille de la base est doublée : nous avons en effet noté une variation d'environ 0.01%, ce qui est très encourageant. Pour montrer l'importance des effets de corrélations électroniques dans la voie finale, il est utile de les inclure progressivement dans les calculs.

4.3.1 Effets de corrélation dans l'état final

Rappelons que le terme d'interaction électron-électron intervient directement dans le hamiltonien du système sous la forme de l'opérateur $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1/r_{12}$. Cet opérateur peut être développé sur la base des polynômes de Legendre :

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1/r_{12} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} P_l(\cos\theta_{12}) \quad (4.1)$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ sont respectivement la valeur minimale et maximale du couple (r_1, r_2) . Son développement à l'ordre zéro sur l donne un terme purement "radial" (puisque $P_{l=0}(\cos\theta_{12}) = 1$) qui est assimilé à des effets d'écran. Le développement aux ordres supérieurs, dépendant explicitement de θ_{12} , inclut également des corrélations de type "angulaire" couplant des moments angulaires l différents.

Pour tester les effets de corrélations électroniques dans l'état final, nous incluons progressivement les premiers termes du développement (4.1) dans les fonctions d'onde du simple continuum construites avec la MMJ. Dans une première étape, nous diagonalisons le hamiltonien H_0 du modèle des électrons indépendants de l'hélium

$$H_0 = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \quad (4.2)$$

sur la base des fonctions sturmiennes. Les valeurs propres et les vecteurs propres générés sont ensuite utilisés pour calculer les fonctions du simple continuum par la MMJ. La même procédure est répétée au fur et à mesure que nous incluons dans le hamiltonien H_0 les termes du développement 4.1. Analysons d'abord le cas où $1/r_{12}$ est totalement négligé. Dans ce cas, les fonctions du simple continuum construites avec la MMJ sont non corrélées et sont en fait équivalentes au produit d'un état lié de l'ion He^+ et d'une fonction coulombienne de charge effective $Z = 1$. Rappelons que dans la MMJ, la charge asymptotique vue par l'électron éjecté vaut $Z - 1$, soit 1 dans le cas de l'hélium. En projetant le paquet d'onde final sur ces fonctions, on remarque que la probabilité de simple ionisation augmente de 30% environ. Evidemment, il en résulte une diminution de la probabilité de double ionisation. En fait, les résultats qu'on obtient avec cette procédure s'accordent bien avec les

résultats non corrélés obtenus en projetant directement le paquet d'onde final sur la fonction d'onde Φ_{coul} . **Ce test est capital car il indique que la différence entre nos résultats est liée à la façon dont les corrélations sont traitées dans l'état final.** De la même manière, on peut effectuer les calculs à l'ordre un de l'interaction $1/r_{12}$ c'est-à-dire $H = H_0 + V_{radial}$ où V_{radial} est le terme de corrélation radiale, ainsi qu'aux ordres supérieurs. Compte tenu de la lourdeur des calculs, nous avons limité nos investigations aux calculs sans le terme $1/r_{12}$ et à l'ordre un. Les résultats obtenus sont cependant suffisants pour tirer des conclusions concernant le rôle des effets de corrélation dans l'état final du système. Sur la figure 4.4, nous présentons les résultats des sections efficaces de DIADP évaluées avec la MMJ. Les carrés verts sont les résultats obtenus en négligeant complètement le terme d'interaction $1/r_{12}$ dans la zone interne. Ils coïncident pratiquement avec ceux obtenus en projetant le paquet d'onde final sur la fonction d'onde Φ_{coul} (courbe bleue). Lorsqu'on inclut les corrélations radiales dans l'état final (courbe magenta), on observe un changement radical des résultats. Compte tenu du faible écart entre les résultats à l'ordre un et ceux du calcul complet, nous pouvons conclure que la majeure partie des effets de corrélation vient des corrélations radiales. Ces différents tests indiquent que la manière dont les corrélations sont prises en compte dans l'état final est très importante pour décrire la dynamique de DIADP.

4.3.2 Comment ces corrélations sont-elles prises en compte dans d'autres théories ?

Hu et co-auteurs [20] projettent leur état final obtenu à la fin de la propagation dans le temps sur la fonction Φ_{coul} . D'après ces derniers, le fait de laisser le paquet d'onde total évoluer librement sur quelques cycles après la fin de l'interaction avec le champ laser permet aux corrélations électron - électron de "disparaître". Kheifets et Ivanov [3] décrivent différemment les deux électrons du double continuum : un par un pseudoétat de l'ion résiduel He^+ d'énergie positive et l'autre par une fonction coulombienne de charge effective $Z = 2$. Leur approche diffère de la nôtre par le fait que la description du double continuum par le produit d'une onde coulombienne

et d'un pseudoétat se fait dans notre cas uniquement dans la zone asymptotique et non à courte distance où nous prenons en compte les corrélations électroniques. Horner *et al.* [23] dans leur approche résolvent, dans le cadre de la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas, un système couplé de deux équations, la première décrivant l'ionisation à un photon à partir de l'état fondamental et la deuxième l'ionisation par absorption du second photon. Notons d'abord que dans leur méthode, l'état intermédiaire (solution de la première équation) est un état du continuum qui comme on le sait n'est pas localisé dans l'espace, ce qui pose d'énormes problèmes numériques et qui impose de choisir une jauge particulière et l'introduction d'une partie imaginaire dans la fréquence. De plus, pour évaluer l'amplitude de probabilité de double ionisation, il faut calculer le flux de densité de probabilité qui traverse une surface qui doit se trouver à très grande distance du noyau. En toute rigueur, cette surface devrait se trouver à l'infini compte tenu de la portée infinie du potentiel coulombien.

4.3.3 Conclusions concernant les résultats théoriques

Le premier enseignement qu'on peut tirer au vu des différents résultats des sections efficaces est qu'aucune méthode ne peut à l'heure actuelle prétendre être la meilleure ou la plus sophistiquée car toutes font des approximations. En ce qui concerne nos valeurs théoriques, les tests que nous avons effectués sur nos programmes nous ont permis de montrer que le produit de deux fonctions coulombiennes n'est pas une bonne approximation de l'état final du système dans le régime direct. La figure 4.5 présente les probabilités de double ionisation avec et sans corrélations dans l'état final. Comme on pouvait s'y attendre, les deux résultats s'accordent parfaitement dans la zone séquentielle. Dans cette région en effet, le processus de DIADP est dominé par les transitions qui ne nécessitent aucune interaction entre les deux électrons [26], pour autant que la durée de l'impulsion laser soit suffisamment longue. Dans la zone directe par contre, les deux résultats diffèrent totalement. Les probabilités obtenues avec un état final corrélé sont plus élevées que celles obtenues en projetant le paquet d'onde total sur la fonction

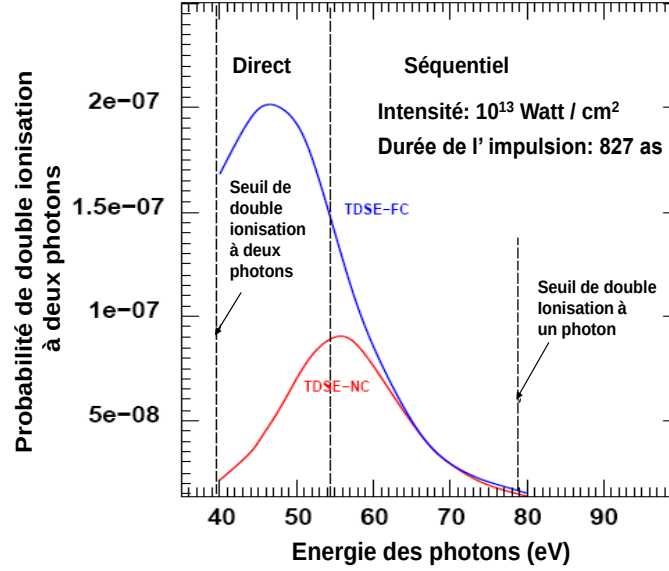


FIG. 4.5 – Probabilité de DIADP en fonction de l'énergie du photon en eV. La courbe en rouge représente nos résultats sans corrélation obtenus en projetant le paquet d'onde total sur un produit de deux fonctions coulombiennes. Celle en bleu est obtenue avec un état final corrélé : le paquet d'onde final est projeté sur les fonctions corrélées du simple continuum construites avec la méthode de la matrice J .

Φ_{coul} . Ce résultat signifie que le système évolue vers un état final **fortement corrélé**, lequel ne peut être décrit par un simple produit de deux fonctions coulombiennes, chacune, de charge effective $Z = 2$. Comment comprendre ce résultat si en même temps d'autres recherches théoriques affirment obtenir de bons résultats en projetant le paquet d'onde final sur un simple produit de deux fonctions coulombiennes ? La réponse à cette question nécessite d'amples investigations, notamment l'étude des distributions en énergie, des sections différentielles triples et du rôle joué par la symétrie de l'état final dans la dynamique de DIADP de l'hélium.

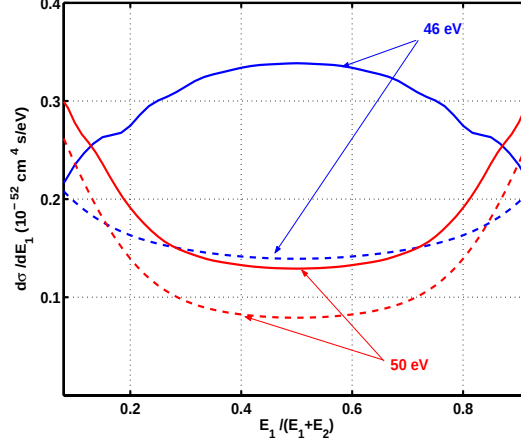


FIG. 4.6 – *Distribution en énergie des électrons émis lors de la DIADP. Deux valeurs de l'énergie du photon sont considérées : 46 et 50 eV. Les résultats en trait continu sont obtenus en projetant le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur la fonction Φ_{coul} . Les lignes interrompues sont les résultats sans corrélation dans l'état final.*

4.4 Distribution en énergie : rôle des corrélations radiales

Un aspect très important de notre technique est qu'à l'aide de la MMJ, nous pouvons séparer du paquet d'onde final Ψ_t les composantes simplement ionisée Ψ_{si} et doublement ionisée Ψ_{di} . Pour évaluer les sections efficaces différentielles, nous projetons le paquet d'onde Ψ_{di} sur la fonction Φ_{coul} qui est un produit de deux fonctions coulombiennes. Bien évidemment il s'agit d'une approximation. La conséquence majeure de cette approximation est que l'intégrale des sections différentielles simples ne donne pas exactement la section efficace totale. Il est bon de savoir qu'un produit de deux fonctions coulombiennes n'est pas un état propre du hamiltonien atomique. Il n'est pas orthogonal aux fonctions de simple ionisation. Par conséquent, la projection du paquet d'onde total Ψ_t sur une telle fonction contient nécessairement des contributions dues à l'ionisation simple. On comprend dès lors qu'il est essentiel d'extraire d'abord le paquet d'onde doublement ionisé avant d'effectuer la projection. Cette procédure n'est efficace que si la composante

doublement ionisée est appréciable, ce qui est le cas pour la DIADP.

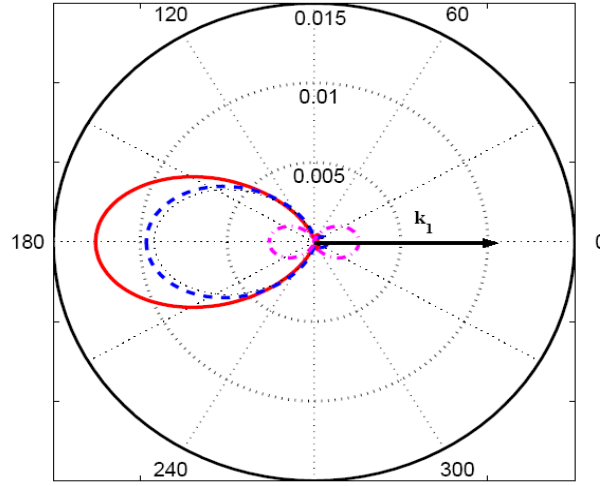
Sur la figure 4.6, nous avons reporté nos résultats des sections efficaces différentielles simples pour des photons de 46 et 50 eV. Les traits continus et les traits interrompus sont les résultats obtenus en projetant respectivement le paquet d'onde Ψ_{di} et le paquet d'onde total Ψ_t sur la fonction Φ_{coul} . Nous avons vérifié que la concavité (positive ou négative) de chacune des courbes est inchangée si la projection est faite juste après la fin de l'interaction avec le champ ou bien quelques cycles (une dizaine) plus tard. Il est clair que le calcul des sections différentielles simples à partir du paquet d'onde Ψ_{di} est essentiel pour éviter les contributions dues aux composantes de simple ionisation. Si les composantes de simple ionisation ne sont pas éliminées du paquet d'onde total Ψ_t , on obtient une distribution en énergie qui tend à être plate lorsqu'on s'approche du seuil du régime direct ou bien en forme de U lorsque l'énergie des photons augmente. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Hu *et al.*[20]. Par contre, lorsque ces composantes de simple ionisation sont éliminées du paquet d'onde, les résultats changent totalement : à 46 eV, la distribution en énergie présente un maximum à $E_1 = E_2 = E/2$. Les deux électrons ont alors tendance à se partager équitablement l'énergie disponible (soit environ 13 eV). Cette distribution en énergie est de plus en plus piquée en $E_1 = E_2 = E/2$ lorsqu'on s'approche du seuil de double ionisation directe (39.5 eV). En revanche, à 50 eV, la forme en U de la distribution indique que les deux électrons ne partagent plus équitablement l'énergie disponible. En fait, le changement de régime se produit autour 48 eV : en dessous, la distribution en énergie présente un maximum lorsque les deux électrons ont la même énergie tandis qu'au dessus de cette valeur, elle a une forme de U.

4.5 Analyse des distributions angulaires : rôle des corrélations angulaires

L'étude des distributions angulaires est d'une importance capitale si l'on désire comprendre le mécanisme exact de double ionisation qui est en jeu. Sur la figure 4.7, nous avons reporté les résultats

des distributions angulaires pour trois bases différentes comme indiqué sur cette figure. L'énergie des photons mis en jeu vaut 45 eV. Nous supposons que les deux électrons éjectés se partagent équitablement l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation, soit environ 11 eV. En outre, nous considérons qu'un des électrons est éjecté suivant l'axe de polarisation tandis que le second est détecté dans le plan. Ces résultats sont obtenus en projetant le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur l'état final Φ_{coul} . Dans la base 1, les corrélations angulaires sont totalement négligées, c'est-à-dire chaque canal L , où L représente le moment angulaire total du système est décrit par une seule paire de moments angulaires des électrons individuels : (0,0), (0,1), et (1,1) pour $L = 0, 1$, et 2 respectivement. Dans ce cas, la section différentielle présente deux maxima : un dans la même direction que celle du premier électron et l'autre dans la direction opposée. Il s'agit là d'une situation qui ne peut se produire qu'en l'absence des corrélations. En incluant un deuxième couple de moments angulaires dans la symétrie D ($L = 2$), (voir base 2), on n'obtient plus qu'un seul maximum qui pointe dans la direction opposée à celle du premier électron. Cette asymétrie est réellement le résultat d'une interférence très forte entre ces deux configurations angulaires. Au fur et à mesure que le nombre de configurations angulaires augmente dans les différentes symétries ($L = 0, 1$ et 2), on se rend compte que les électrons sont émis de préférence dans des directions opposées. Qu'en est-il si nous changeons la direction d'éjection du premier électron ? Sur la figure 4.8, nous présentons les distributions en angle pour quatre orientations différentes du vecteur d'onde $\vec{k}_1$ du premier électron : 0° (rouge), 30° (bleue), 60° (magenta) et 90° (cyan). Ces angles d'éjection sont définis par rapport à l'axe de polarisation. L'énergie des photons est de 45 eV et nous supposons comme précédemment que les deux électrons sont éjectés avec la même énergie. Ces résultats sont obtenus en projetant le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur l'état final Φ_{coul} . On remarque tout d'abord que la conclusion qui a été tirée dans l'étude précédente reste valable : même pour $\theta_1 = 90^\circ$, les deux électrons sont éjectés de préférence dos à dos. Ce graphique montre clairement que les deux électrons sont essentiellement émis dans la direction de l'axe de polarisation et en sens opposé.

Sur les figures 4.9, 4.10 et 4.11, nous reportons d'autres résultats des distributions en angle toujours pour des photons de 45



Base 1 Nmax = 40	$L = 0, (0,0)$ $L = 1, (0,1)$ $L = 2, (1,1)$ $L = 3, (0,3), (1,4)$
Base 2 Nmax = 40	$L = 0, (0,0)$ $L = 1, (0,1)$ $L = 2, (0,2), (1,1)$ $L = 3, (0,3), (1,4)$
Base 3 Nmax = 40	$L = 0, (0,0), (1,1), (2,2), (3,3)$ $L = 1, (0,1), (1,2), (2,3)$ $L = 2, (0,2), (1,1), (1,3), (2,2)$ $L = 3, (0,3), (1,2), (1,4)$

FIG. 4.7 — Tracé polaire de la distribution angulaire relative des électrons éjectés dans le processus de DIADP de l'hélium pour un partage égal de l'énergie disponible. L'énergie du photon est de 45 eV. L'un des électrons est émis suivant l'axe de polarisation tandis que le second est détecté dans le plan. Trois bases différentes sont considérées. Courbe magenta : base 1 ; courbe bleue : base 2 et courbe rouge : base 3.

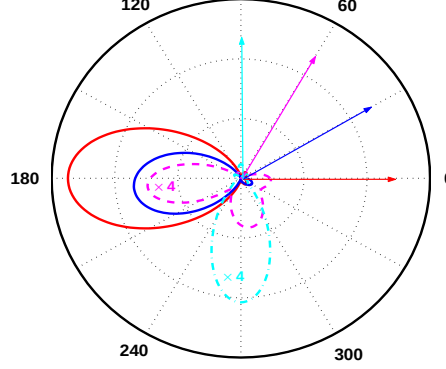


FIG. 4.8 – Tracé polaire de la distribution angulaire relative des électrons éjectés dans le processus de DIADP de l'hélium pour un partage égal de l'énergie disponible. L'énergie du photon est de 45 eV. Nous considérons une géométrie coplanaire et la direction d'émission de l'un des électrons est indiquée par les flèches. Quatre cas différents sont considérés : 0° (rouge), 30° (bleue), 60° (magenta) et 90° (cyan). Ces résultats ont été calculés en projetant le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur la fonction Φ_{coul} . Pour la clarté, les résultats à 60° et à 90° ont été multipliés par un facteur 4.

eV. Pour de faibles valeurs de θ_1 , les résultats obtenus avec Ψ_t et Ψ_{di} s'accordent bien en forme mais pas en amplitude. Lorsque θ_1 augmente, la différence de forme entre les deux résultats devient de plus en plus perceptible jusqu'à la valeur 90° où elle est très marquée. Nous discuterons cet aspect plus loin. La conclusion que nous pouvons tirer au regard des différents résultats présentés est la suivante : Les corrélations angulaires favorisent l'éjection des deux électrons dans des directions opposées ($\theta_{12} \approx 180^\circ$) suivant l'axe de polarisation.

4.5.1 Comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature

Hu et co-auteurs [20], Kheifets et Ivanov [3] ont produit des résultats de sections efficaces différentielles de DIADP de l'hélium à des énergies de photons de 42, 45 et 46 eV. Sur les figures 4.12, 4.13 et 4.14, nous comparons nos distributions angulaires avec les leurs.

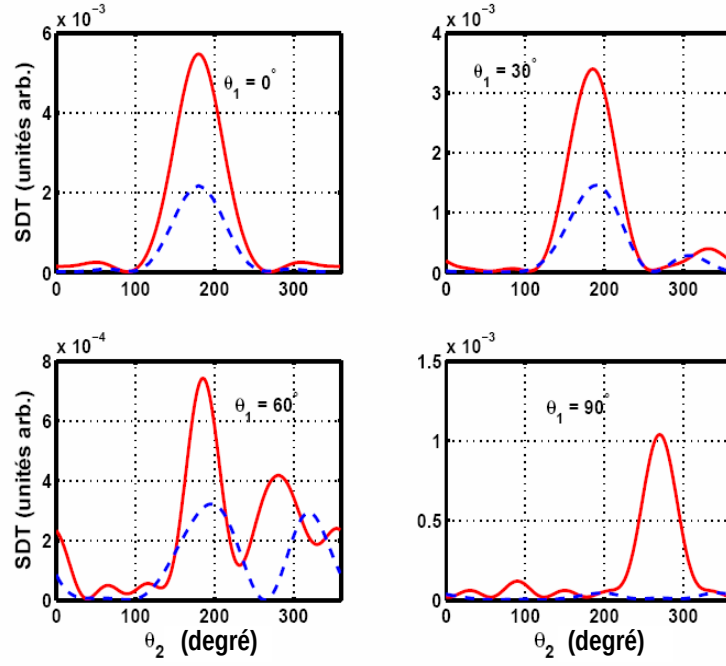


FIG. 4.9 – Sections différentielles triples de DIADP de l'hélium en fonction de l'angle θ_2 entre la direction d'émission de l'un des électrons et l'axe de polarisation. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que les deux électrons sont éjectés avec des énergies égales. La direction d'éjection θ_1 du premier électron est indiquée sur la figure. Nous considérons la géométrie coplanaire. La courbe bleue est obtenue en projetant le paquet d'onde final Ψ_t sur la fonction Φ_{coul} tandis que celle en rouge est le résultat de la projection de Ψ_{di} sur Φ_{coul} .

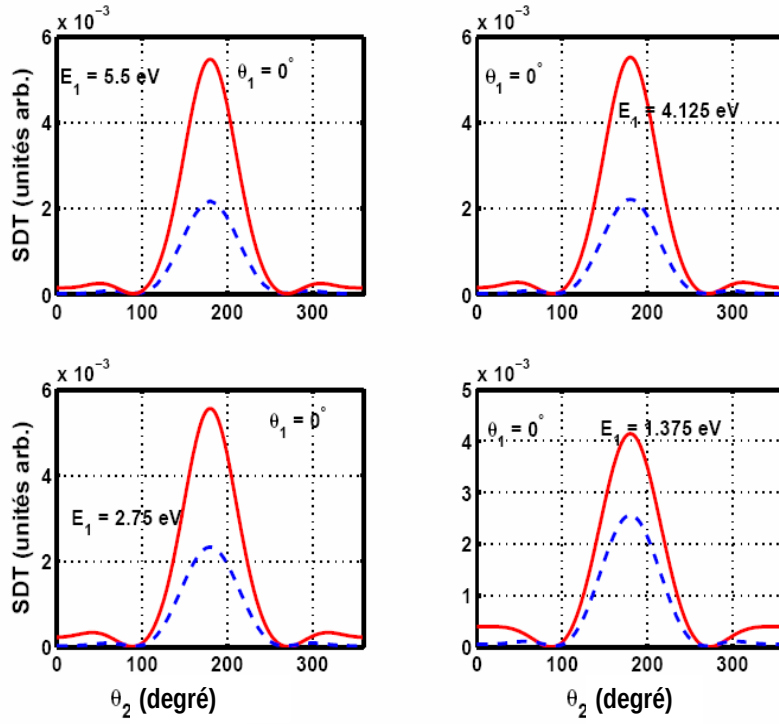


FIG. 4.10 – Sections différentielles triples de DIADP de l'hélium en fonction de l'angle θ_2 entre la direction d'émission de l'un des électrons et l'axe de polarisation. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que l'un des électrons est émis dans la direction de l'axe de polarisation ($\theta_1 = 0^\circ$). L'énergie emportée par le premier électron (E_1) est indiquée sur la figure. Nous considérons la géométrie coplanaire. La courbe bleue est obtenue en projetant le paquet d'onde final Ψ_t sur la fonction Φ_{coul} tandis que celle en rouge est le résultat de la projection de Ψ_{di} sur Φ_{coul} .

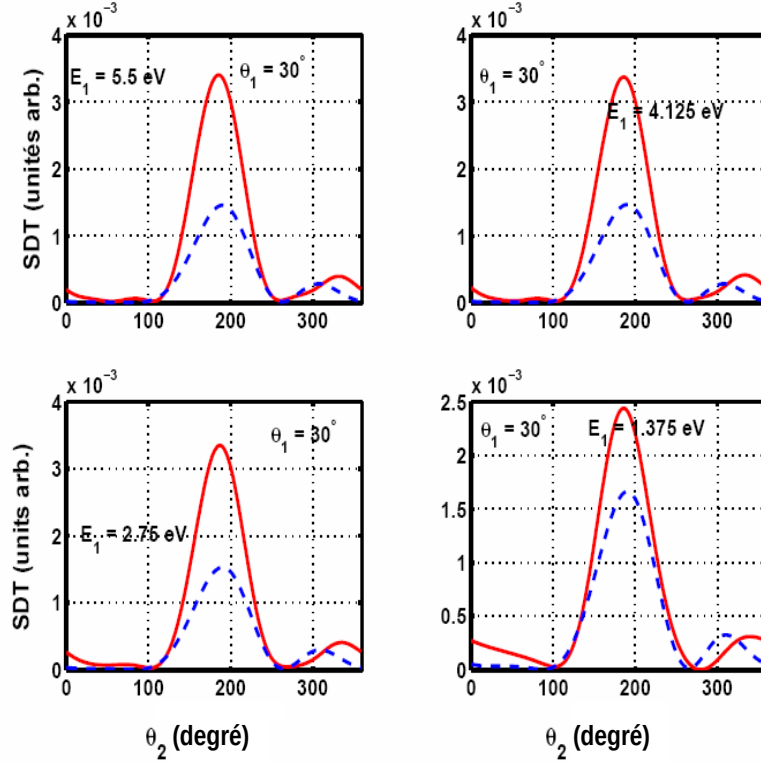


FIG. 4.11 – Sections différentielles triples de DIADP de l'hélium en fonction de l'angle θ_2 entre la direction d'émission de l'un des électrons et l'axe de polarisation. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que l'un des électrons est émis dans la direction de l'axe de polarisation ($\theta_1 = 30^\circ$). L'énergie emportée par le premier électron (E_1) est indiquée sur la figure. Nous considérons la géométrie coplanaire. La courbe bleue est obtenue en projetant le paquet d'onde final Ψ_t sur la fonction Φ_{coul} tandis que celle en rouge est le résultat de la projection du paquet d'onde Ψ_{di} sur Φ_{coul} .

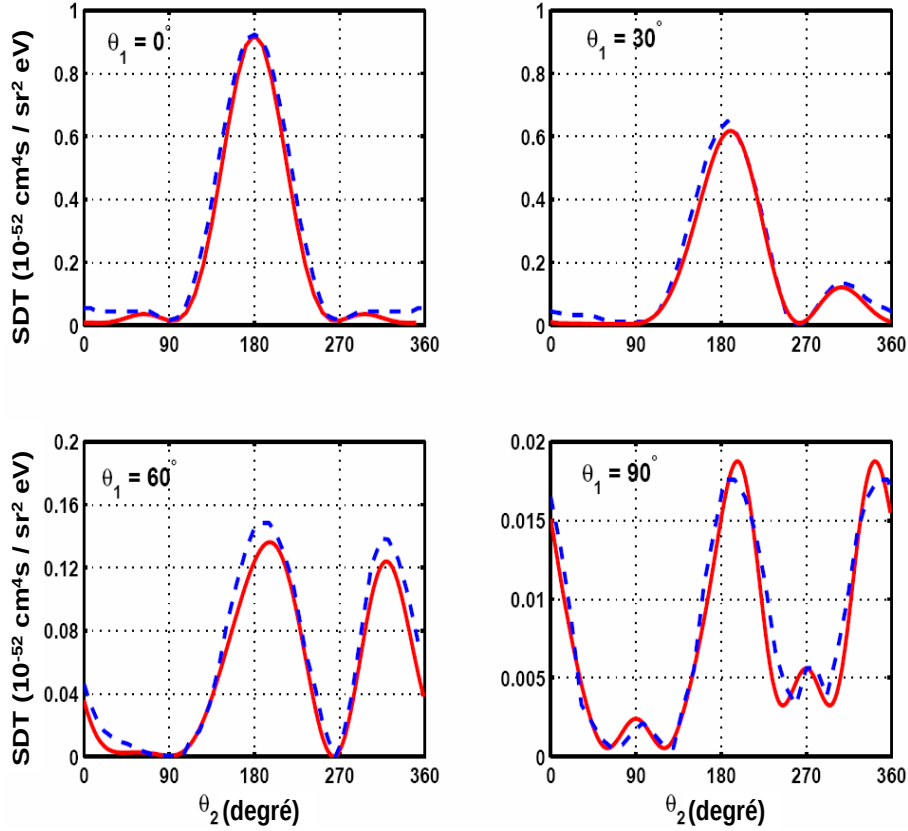


FIG. 4.12 – Comparaison des nos sections différentielles triples de DIADP de l'hélium avec celle de Hu et al.[20]. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que les deux électrons sont éjectés avec des énergies égales. La direction d'éjection θ_1 du premier électron est indiquée sur la figure. On considère la géométrie coplanaire. La courbe bleue représente les résultats de Hu et al.[20]. Elle est comparée à notre résultat calculé en projetant le paquet d'onde total Ψ_t sur Φ_{coul} (courbe rouge).

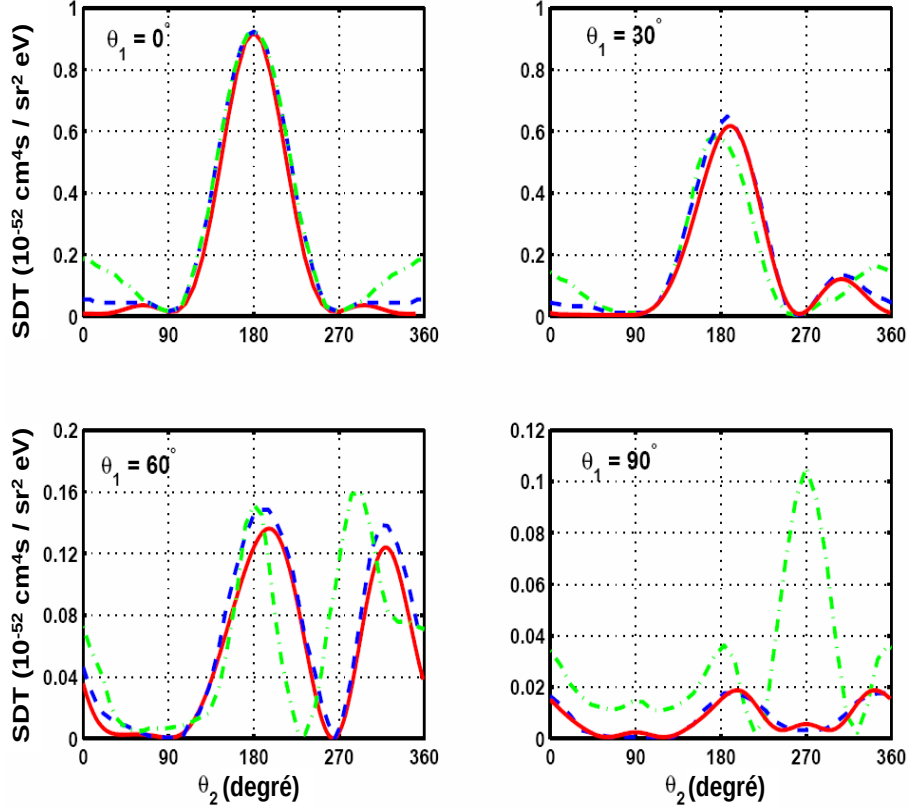


FIG. 4.13 – Comparaison des nos sections différentielles triples de DIADP de l'hélium avec celle de Hu et al.[20] et Kheifets et al.[3]. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que les deux électrons sont éjectés avec des énergies égales. La direction d'éjection θ_1 du premier électron est indiquée sur la figure. On considère la géométrie coplanaire. La courbe bleue représente les résultats de Hu et al.[20]. Elle est comparée à notre résultat calculé en projetant le paquet d'onde total Ψ_t sur Φ_{coul} (courbe rouge) et à celle de Kheifets et al.[3] (courbe verte).

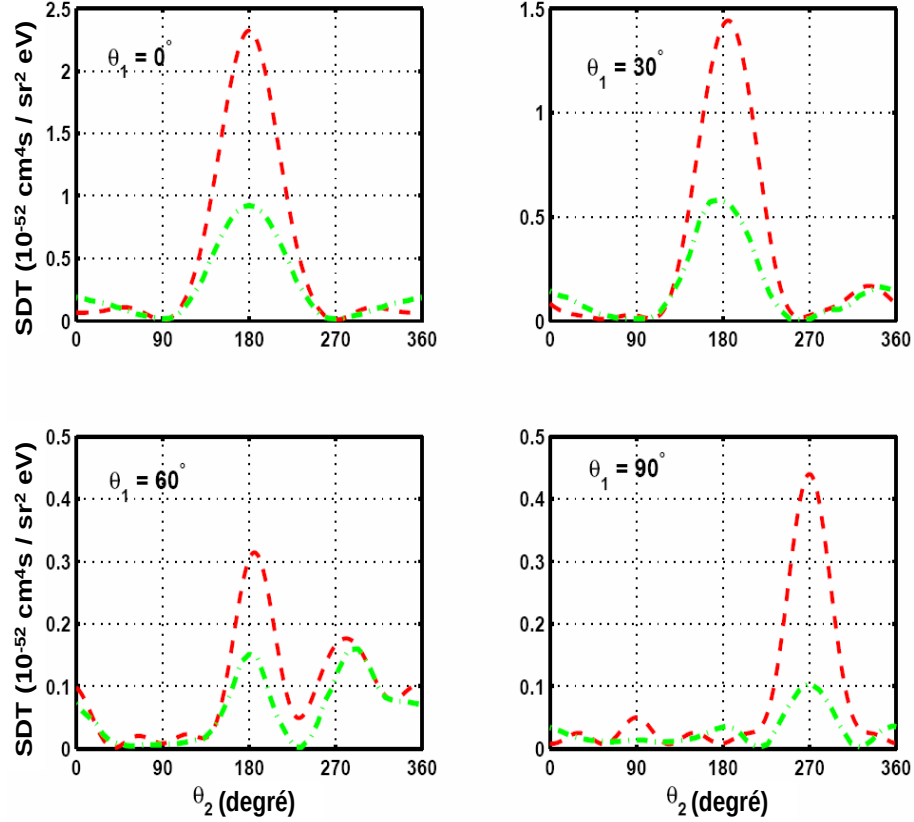


FIG. 4.14 – Comparaison des nos sections différentielles triples de DIADP de l'hélium avec celles de Kheifets et al.[3]. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que les deux électrons sont éjectés avec des énergies égales. La direction d'éjection θ_1 du premier électron est indiquée sur la figure. On considère la géométrie coplanaire. La courbe verte représente les résultats de Kheifets et al.[3]. Elle est comparée à notre résultat calculé en projetant le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur Φ_{coul} (courbe rouge).

L'énergie des photons que nous avons sélectionnée est 45 eV. Avant de poursuivre notre analyse, il est instructif de signaler que nos résultats (ceux de Kheifets aussi) ont été normalisés par rapport à ceux de Hu et co-auteurs [20]. En effet, tous les résultats que nous présentons, qu'ils aient été obtenus avec Ψ_{di} ou Ψ_t , ont été divisés par un même facteur pour tenir compte du fait que leurs sections efficaces totales sont plus faibles que les nôtres.

Comme le montre la figure 4.12, l'accord entre nos résultats calculés en projetant le paquet d'onde total Ψ_t sur Φ_{coul} et ceux de Hu et co-auteurs [20] est excellent. Ce résultat était attendu dans la mesure où cette procédure de calcul des sections efficaces différentielles est exactement la même que celle utilisée par Hu et co-auteurs. Ces résultats s'accordent bien avec ceux de Kheifets et Ivanov [3] pour autant que l'angle d'éjection du premier électron soit faible (voir figure 4.13). Pour $\theta_1 = 60^\circ$, l'allure des sections différentielles reste inchangée mais les maxima de Kheifets et Ivanov sont décalés par rapport aux nôtres. Pour le cas le plus difficile où l'un des électrons est éjecté perpendiculairement par rapport à l'axe de polarisation, les résultats de Kheifets et Ivanov montrent un pic très prononcé à $\theta_2 \approx 270^\circ$, lequel n'apparaît pas dans nos résultats ainsi que ceux de Hu. Kheifets et Ivanov pensent que ce pic (qui d'après eux ne devrait pas exister) résulte tout simplement de la non compensation de la contribution des ondes S ($L=0$) par les ondes D ($L=2$). La faible section différentielle obtenue par Hu indiquerait que la compensation entre les deux contributions est totale. Sachant que les résultats de Hu (comme d'ailleurs les nôtres à ce niveau) sont obtenus avec un état final non corrélé, dont la fonction d'onde n'est pas orthogonale aux canaux de simple ionisation, quel crédit doit-on accorder à ces résultats ? Ce pic ne résulte-t-il pas de la prise en compte des corrélations dans l'état final ? L'analyse des résultats calculés avec le paquet d'onde Ψ_{di} pourra peut-être nous éclairer.

Sur la figure 4.14, nous comparons nos sections différentielles obtenues en projetant le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur Φ_{coul} avec celles de Kheifets et Ivanov. Nous supposons que les deux électrons éjectés emportent la même énergie qui, dans le cas présent, est d'environ 5.5 eV. Dans l'ensemble, nos résultats s'accordent bien avec les leurs. Notons cependant qu'il y a une grande différence

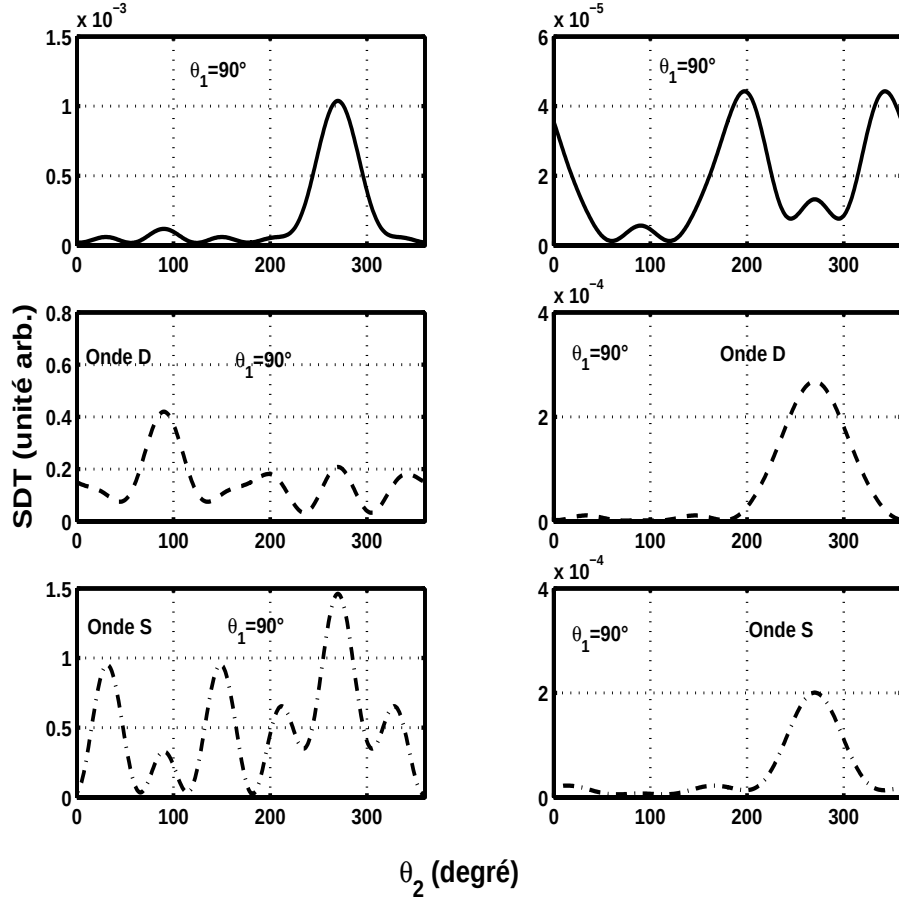


FIG. 4.15 – Comparaison des sections différentielles triples de DIADP pour $\theta_1 = 90^\circ$. L'énergie du photon est de 45 eV et nous supposons que les deux électrons sont éjectés avec des énergies égales. On considère la géométrie coplanaire. Les résultats en trait interrompu sont les contributions des ondes S et D : les courbes de gauche sont obtenues en projetant le paquet d'onde Ψ_{di} sur Φ_{coul} tandis que celles de droite sont les résultats de la projection de Ψ_t sur Φ_{coul} . Les courbes en trait continu sont les contributions totales des deux ondes S et D évaluées par les deux méthodes.

entre les amplitudes comme d'ailleurs entre leurs sections efficaces totales et les nôtres. Concernant le cas où l'un des électrons est émis suivant un angle $\theta_1 = 90^\circ$, nos résultats présentent un maximum très prononcé à $\theta_2 = 270^\circ$. Ce résultat tend à confirmer celui de Kheifets et Ivanov : il n'y a en effet pas compensation complète entre les ondes S et D. Nous pensons qu'il s'agit là d'un effet dû aux corrélations angulaires dans l'état final. Sur la figure 4.15, nous présentons les contributions des ondes partielles S et D pour $\theta_1 = 90^\circ$ (traits interrompus). Ces résultats indiquent clairement que les deux ondes interfèrent de façon destructive puisque l'amplitude des contributions résultantes (traits continus) est plus petite que celle des contributions partielles S et D. De plus, les profils angulaires obtenus en projetant Ψ_{di} sur Φ_{coul} (courbes rouges) diffèrent totalement de ceux obtenus en projetant Ψ_t sur Φ_{coul} (courbes bleues). Ces résultats montrent une fois de plus l'importance des corrélations dans l'état final du système. Malgré ces différences entre les sections différentielles pour $\theta_1 = 90^\circ$, un constat clair se dégage : Les deux électrons sont éjectés préférentiellement dos à dos, même dans le cas où ils sont éjectés avec des énergies différentes.

4.6 Mécanisme de double ionisation proposé

Au regard des résultats sur les distributions en énergie et sur les sections efficaces différentielles triples que nous avons présentés dans les sections précédentes, nous pouvons affirmer que le mécanisme dominant dans le processus de DIADP de l'hélium dans la zone directe est celui pour lequel les deux électrons sont émis dos à dos le long de la direction de polarisation (effets des corrélations angulaires) et avec la même énergie (effets des corrélations radiales). En fait, lorsque les électrons sont émis dos à dos le long de la direction de polarisation, ils doivent vaincre l'attraction coulombienne du noyau pour pouvoir atteindre la zone asymptotique. Se faisant, il faut que chacun des électrons "écrante" la charge du noyau pour l'autre afin d'abaisser la barrière coulombienne. Nos résultats indiquent que la configuration la plus probable dans ces conditions est un partage égal de l'énergie disponible. Proche du seuil de double io-

nisation, le partage égal est le résultat de l'"écranage" dynamique. Comme l'a montré Rau [27], l'"écranage" dynamique signifie que l'"écranage" de la charge du noyau par chaque électron varie en fonction du temps. Si par exemple un des électrons est plus près du noyau que l'autre et qu'il est plus lent, il va avoir tendance à ralentir et risque d'être recapturé par le noyau, ce qui a tendance à augmenter l'"écranage" de la charge de ce noyau pour l'autre électron qui de ce fait va accélérer. Il y a donc échange d'énergie entre les électrons. Une fois que les deux électrons se trouvent à plus ou moins égale distance du noyau avec la même énergie, l'"écranage" devient statique : la charge du noyau "écrantée" devient constante et il n'y a plus d'échange d'énergie entre les électrons. L'aspect qui surprend le plus dans le cas de la DIADP est le fait que l'"écranage" dynamique (c'est-à-dire la corrélation radiale) qui est responsable de l'équipartition de l'énergie joue un rôle important jusqu'à environ 8 eV au dessus du seuil de double ionisation. Au delà, l'énergie disponible devient importante et il n'est plus crucial pour les électrons de se répartir équitablement cette énergie pour échapper à l'attraction coulombienne du noyau.

Il est important de noter que le mécanisme de DIADP que nous venons de décrire repose sur un calcul approché des distributions en énergie des électrons éjectés (projection du paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} sur un produit de deux fonctions coulombiennes Φ_{coul} , chacune, de charge effective $Z = 2$). En effet, nous ne pouvons pas être certain que la projection de Ψ_{di} sur des états finaux inexactes Φ_{coul} soit une approximation fiable pour calculer les distributions en énergie. Cependant, le fait que la forme des distributions en énergie reste inchangée et que l'amplitude des distributions varie d'environ 10% seulement lorsqu'on fait varier la charge effective des ondes coulombiennes dans l'état final Φ_{coul} de $Z = 2$ à $Z = 1.75$ est très encourageant. Notons que la valeur $Z = 1.75$ est en fait la valeur asymptotique de la charge effective lorsque les deux électrons sont émis dos à dos avec la même énergie.

Il est instructif de mentionner aussi que ce mécanisme d'éjection des électrons est interdit dans le cas de la double ionisation à un photon à cause de la présence d'un noeud dans l'état final du système. Ce point a été souligné dans le chapitre précédent où

nous avons montré (voir résultats des sections différentielles triples dans le chapitre précédent) que non seulement les deux électrons ne sont pas émis de préférence dos à dos mais ils ne sortent pas suivant l'axe de polarisation. Il s'agit là d'une situation complètement différente de celle observée ici pour la DIADP. Sur le plan expérimental, la détection des électrons est très difficile. En effet, les mesures doivent se faire par coïncidence. Peut-être le moyen le plus facile pour comprendre le mécanisme qui est en jeu dans le cas de la DIADP est l'étude de la distribution des moments de l'ion résiduel. Des expériences sont menées en ce moment Hambourg par Robert Moshhammer sur l'hélium. Des résultats préliminaires avec lesquels nous pouvons comparer les nôtres sont disponibles [28].

4.7 Etude de la distribution des moments de l'ion résiduel He^{++}

Soit $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ les vecteurs d'onde des deux électrons éjectés suivant les angles solides $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ respectivement. La section efficace différentielle double définissant le recul de l'ion résiduel dans l'angle solide $d\Omega_K$ avec un moment $\vec{K}$ et une énergie E_K est définie par :

$$\frac{d^2\sigma}{dE_K d\Omega_K} = \frac{kK}{8} \int d\Omega_k \frac{1}{k_1 k_2} \frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2}, \quad (4.3)$$

où $\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ est le vecteur d'onde du centre de masse de la paire électronique, $\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ le moment relatif des deux électrons et $E_1 = k_1^2/2$ l'énergie de l'un des électrons. Naturellement, la distribution des moments de l'ion résiduel fournit des informations sur la somme des moments des deux électrons. Dans une expérience de type COLTRIMS comme celle qui est menée à Hambourg (FEL-FASH), la distribution tridimensionnelle est très souvent projetée dans le plan de polarisation en intégrant sur la composante K_y qui est dans la direction de propagation, l'axe z désignant dans ce cas la direction de polarisation.

$$\frac{d^2\sigma}{dK_z dK_x} = \int dK_y \frac{1}{K} \frac{d^2\sigma}{dE_K d\Omega_K}. \quad (4.4)$$

Sur la figure 4.16, nous avons représenté la distribution de l'ion résiduel He^{++} lors du processus de DIADP de l'hélium avec des

photons d'énergie 42 eV (figure (a)) et 50 eV (figure (b)). Ces distributions sont calculées avec la formule 4.4. Ces résultats sont obtenus à partir du paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} . Sur ces figures, le cercle vert représente la valeur maximale du moment de l'ion correspondant au cas où les deux électrons sont éjectés dans la même direction avec la même énergie. A 42 eV, la distribution est centrée autour de $K_x = K_z = 0$. Elle reflète donc le mécanisme d'éjection des électrons que nous avons présenté plus haut lors de l'étude des distributions en énergie : les deux électrons sont émis de préférence dos à dos avec la même énergie. Lorsque l'énergie du photon augmente, cette distribution devient de moins en moins piquée autour de $K_x = K_z = 0$. A 50 eV par contre, la distribution présente deux maxima très prononcés dans la direction de polarisation. Il s'agit d'un résultat attendu dans la mesure où les deux électrons ne partagent plus équitablement l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation. Ces résultats montrent que la signature du mécanisme d'éjection des deux électrons que nous avons proposé plus haut est présente dans les distributions des moments de l'ion résiduel He^{++} . Sur les figures 4.17 et 4.18, nous comparons les résultats obtenus avec le paquet d'onde doublement ionisé Ψ_{di} avec ceux obtenus à partir de Ψ_t , pour des photons de 42 et 50 eV. A 42 eV, les deux résultats diffèrent significativement : la distribution calculée avec Ψ_t est plus étirée dans la direction de l'axe de polarisation. Remarquons cependant que la distribution calculée à partir de Ψ_t présente aussi un maximum lorsque $K_x = K_z = 0$, ce qui signifie que les deux électrons ont une plus forte probabilité d'être éjectés avec la même énergie. Ces résultats montrent qu'il est impératif de séparer les contributions de simple et double ionisation avant d'effectuer les calculs. A 50 eV, les distributions obtenues avec les deux techniques sont très proches. Il faut dire qu'à cette valeur de l'énergie du photon, on est plus proche du seuil du séquentiel où les corrélations électroniques ne jouent aucun rôle. Pour cette valeur de l'énergie des photons, l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation est de 21 eV et le seuil du séquentiel est à 4.4 eV. On voit clairement qu'il y a beaucoup plus d'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation. Par conséquent, les deux électrons n'ont pas besoin d'interagir "fortement" pour vaincre l'attraction du noyau et s'échapper. Un produit de deux fonctions coulombiennes serait une assez bonne approximation de

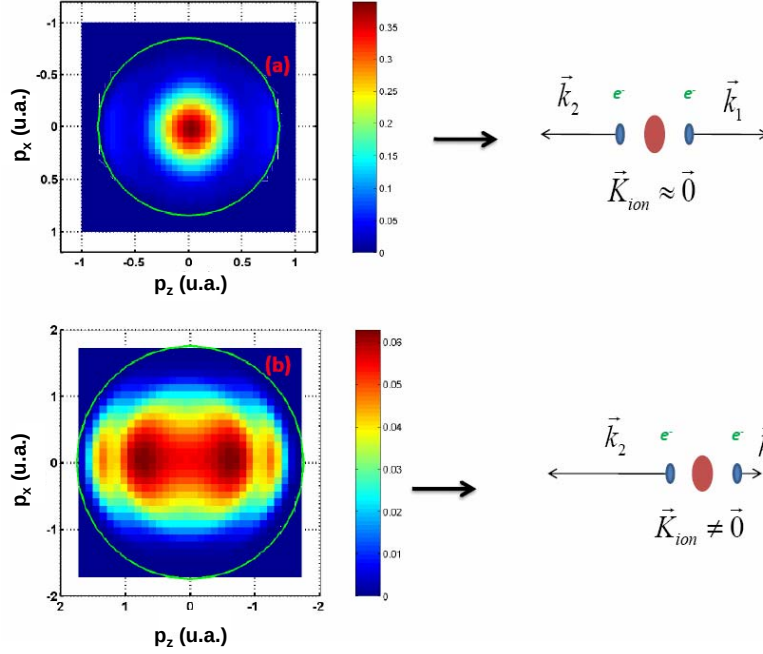


FIG. 4.16 – Distribution des moments de l'ion résiduel He^{++} pour des photons d'énergie 42 eV (a) et 50 eV (b). Le cercle vert indique la valeur maximale du moment de l'ion. Le résultat à 42 eV reflète bien l'émission dos à dos des électrons avec la même énergie. A 50 eV, les électrons sont toujours émis dos à dos mais ils ne partagent plus de manière égale l'énergie disponible.

l'état final du double continuum dans ce cas. De plus, nous avons remarqué qu'à cette valeur de l'énergie des photons, la probabilité de double ionisation est supérieure à celle de simple. En d'autres termes, la composante doublement ionisée est dominante dans le paquet d'onde total. C'est aussi l'une des raisons pour lesquelles les deux résultats sont proches. Sur la figure 4.19, nous montrons des résultats de deux expériences de type COLTRIMS menées par Moshhammer et co-auteurs à 45 eV environ dans l'hélium [28] et à 38.8 eV dans le néon [29]. Ces résultats sont comparés aux nôtres dans le cas de l'hélium. A première vue, les distributions expérimentales des moments de l'ion He^{++} semble confirmer nos prédictions théoriques. De même, la présence d'un maximum autour de la position $K_x = K_z = 0$ dans le cas du néon (figure 4.19 (c)) indique

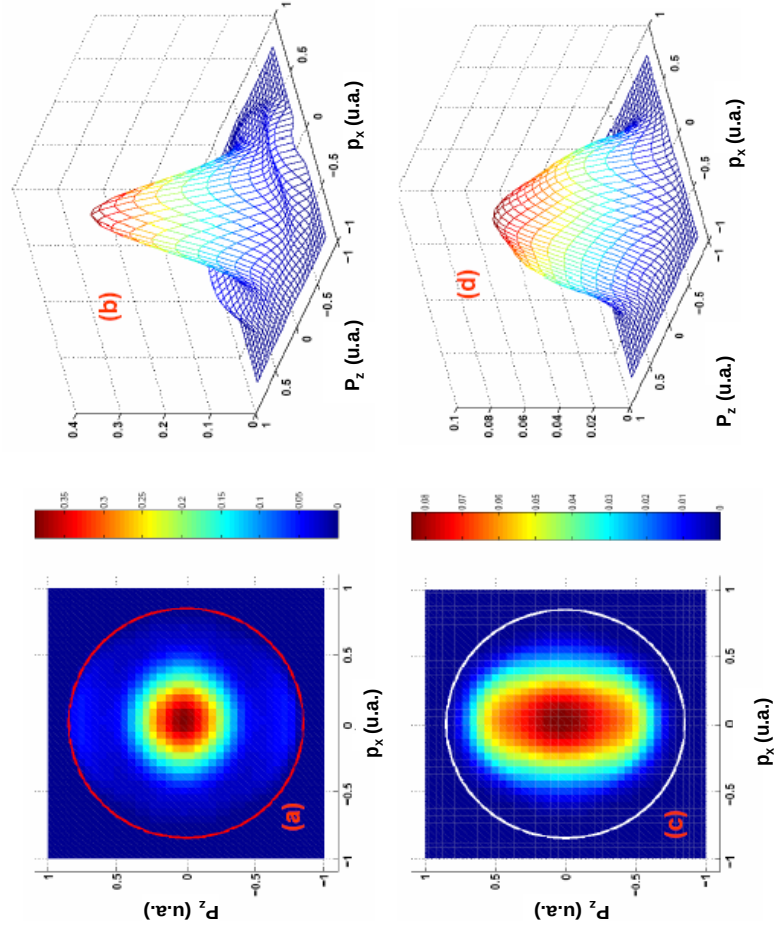


FIG. 4.17 – Distribution des moments de l'ion résiduel He^{++} pour des photons d'énergie 42 eV. Les résultats (a) et (b) sont calculés avec le paquet d'onde doublement Ψ_{di} tandis que les résultats (c) et (d) sont évalués avec le paquet d'onde total Ψ_t . Les cercles vert et blanc indiquent la valeur du moment maximal de l'ion.

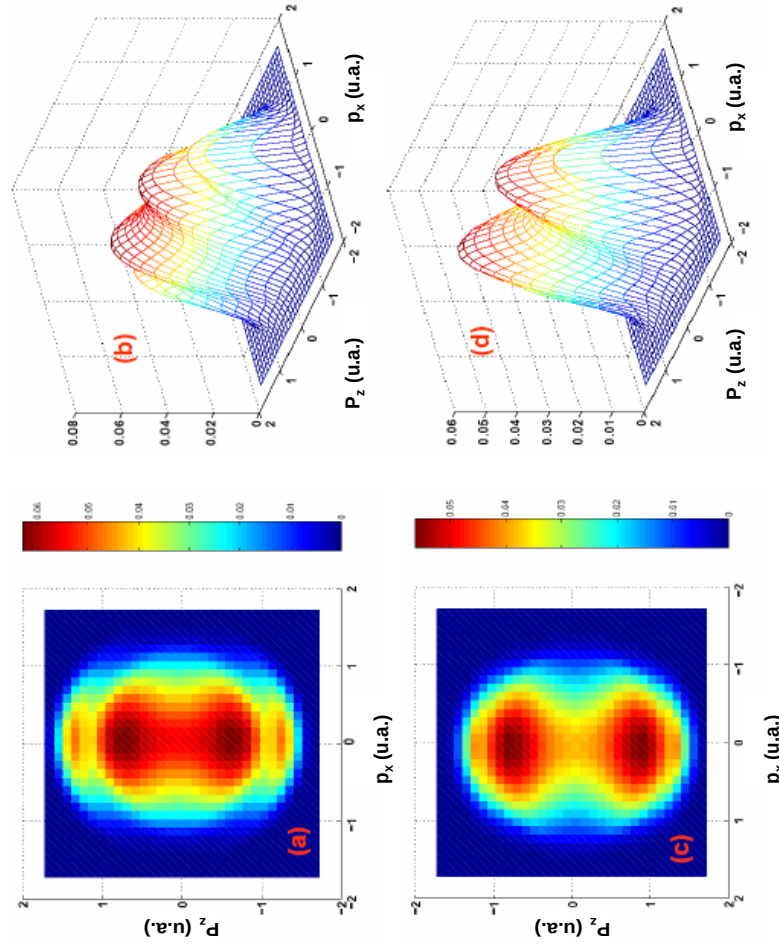


FIG. 4.18 – *Distribution des moments de l'ion résiduel He^{++} pour des photons d'énergie 50 eV. Les résultats (a) et (b) sont calculés avec le paquet d'onde doublement Ψ_{di} tandis que les résultats (c) et (d) sont évalués avec le paquet d'onde total Ψ_t .*

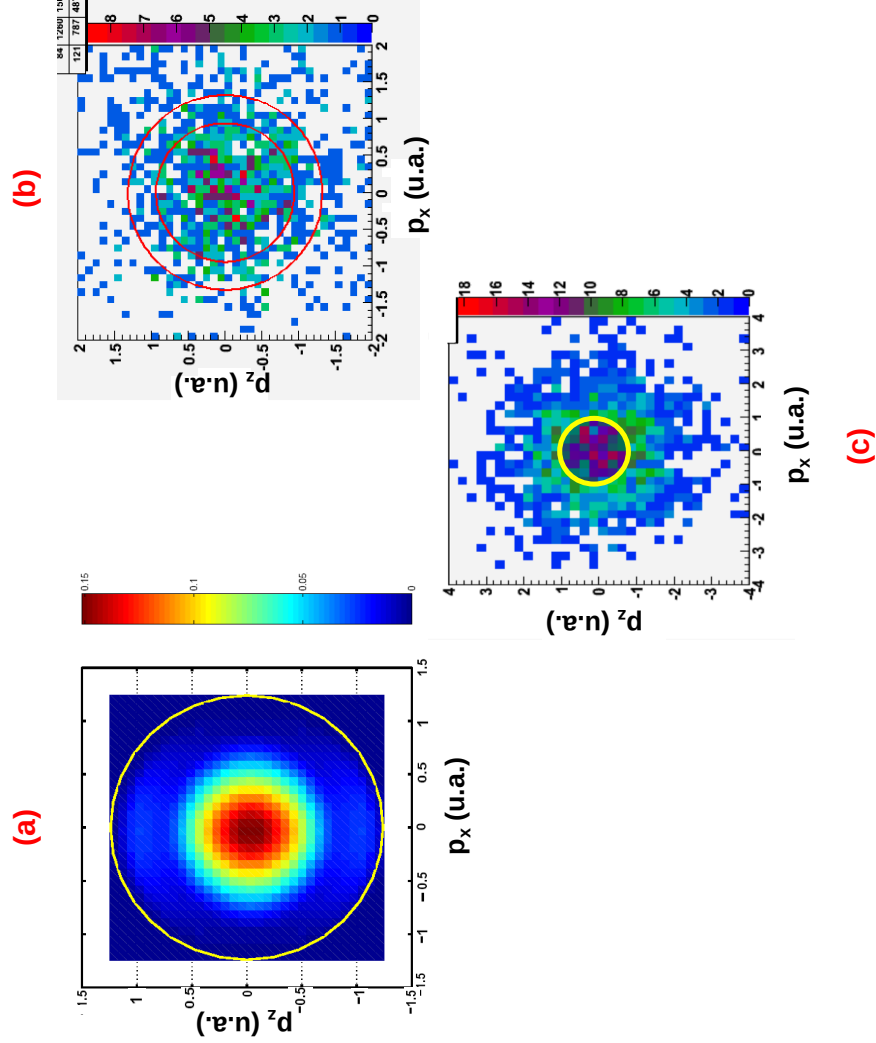


FIG. 4.19 – Distribution des moments de l'ion résiduel He^{++} (a) et (b) et pour l'ion Ne^{++} (c). le résultat (a) est notre résultat théorique à 45 eV calculé avec le paquet d'onde doublement ionisée Ψ_{di} . En (b), nous avons le résultat expérimental obtenu avec des photons d'environ 45 eV. Le résultat (c) est obtenu pour la DIADP du néon avec des photons de 38.8 eV.

aussi, comme Moshhammer et co-auteurs le soulignent eux-mêmes, que les deux électrons sont bien éjectés dos à dos avec des énergies similaires. Toutefois, avant de tirer des conclusions définitives, il faut être très prudent. Dans le cas du néon, les expérimentateurs estiment que la résolution sur les moments des ions Ne^{++} est de l'ordre de 0.8 u.a. D'autre part, une distribution d'énergie asymétrique entre les deux électrons conduirait à deux maxima dans la distribution des moments des ions Ne^{++} séparés d'environ 2.0 u.a. Il devient dans ces conditions très difficile distinguer clairement de tels maxima. Par ailleurs, cette faible résolution ne permet pas non plus de séparer clairement les contributions des processus de DIADP et les processus séquentiels à trois photons. Dans le cas l'hélium, la statistique est moins bonne. Par contre, on s'attend à ce que la résolution soit meilleure dans la mesure où l'atome d'hélium est beaucoup moins lourd que celui du néon. Nous espérons que dans un avenir proche, on disposera des données expérimentales plus fiables avec lesquelles comparer les résultats théoriques.

4.8 Etude du processus séquentiel

Nous nous intéressons dans cette partie au processus de DIADP dans la zone séquentielle (l'énergie des photons est supérieure à 2 u.a.). Il est bien connu que dans cette région, le processus de DIADP est dominé par les transitions qui ne requièrent aucune corrélation entre les électrons. Ce résultat, nous l'avons déjà observé lors de l'étude des probabilités de double ionisation dans la zone séquentielle (voir figure 4.5), en comparant les résultats obtenus avec des états finaux corrélés (fonctions de simple ionisation évaluées avec la MMJ) et non corrélés (produit de deux fonctions coulombiennes, chacune de charge effective $Z = 2$). L'étude de la distribution des moments de l'ion résiduel (figure 4.20) confirme ces analyses. Sur cette figure, nous avons représenté les distributions des moments de l'ion résiduel He^{++} pour le processus de DIADP avec des photons de 59 eV. Comme on pouvait s'y attendre, les résultats obtenus avec le paquet d'onde Ψ_{di} sont pratiquement identiques à ceux calculés avec Ψ_t . Le recul de l'ion résiduel se fait préférentiellement suivant l'axe z qui dans notre cas représente l'axe de polarisation. Les distributions des moments de l'ion présentées sur la figure 4.20

montrent deux maxima de chaque côté de la position $K_x = K_z = 0$: le plus éloigné correspond au cas où les deux électrons sont éjectés dans la même direction, l'un à la suite de l'autre. Dans ce cas, l'ion emporte un moment maximal $\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$. Si les deux électrons sont éjectés suivant l'axe de polarisation mais en sens opposé, le moment de l'ion résultant est plus petit : $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$.

4.9 Influence de la symétrie de l'état final

Les résultats que nous avons présentés pour la DIADP dans la zone directe montrent que les deux électrons éjectés sont fortement corrélés, surtout lorsqu'on est proche du seuil du processus direct. Les corrélations angulaires obligent les deux électrons à s'échapper de préférence suivant l'axe de polarisation et en sens opposé. Les corrélations radiales quant à elles forcent les deux électrons à partager équitablement l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation. Ce mécanisme est totalement différent de celui qui est mis en jeu lors de la double ionisation à un photon. Dans ce dernier cas, l'état final a une symétrie P (L=1) et les fonctions d'onde ayant cette symétrie présentent un noeud lorsque $\theta_{12} = \pi$ et $E_1 = E_2$. L'étude des distributions angulaires dans le chapitre précédent confirme en effet ces observations. Cette configuration qui est pourtant interdite dans la double ionisation à un photon, est la plus probable dans le processus de DIADP puisqu'elle est bien permise dans les symétries S (L=0) et D (L=2). Il semble donc que la symétrie de l'état final soit déterminante dans la dynamique de double ionisation. Par ailleurs, Mazeau *et al.*[30] ont observé expérimentalement cette prédominance de l'éjection dos à dos des deux électrons avec des énergies similaires dans un processus de double ionisation à un photon de l'argon. Ceci a été possible en choisissant pour l' Ar^{2+} l'état final $3s3p^5 \ ^1P^\circ$ lequel donne lieu à une situation où la paire électronique est produite dans un état $^1S^e$ ou $^1D^e$ exactement comme dans le cas que nous étudions dans ce chapitre. Le fait d'obtenir pour ce processus à un photon la même conclusion que lors du processus à deux photons dans l'hélium est une indication claire que la symétrie de l'état final joue un rôle crucial dans la dynamique de double ionisation. Sur la figure 4.21, nous présentons le rapport des probabilités de DIADP de l'hélium avec et sans cor-

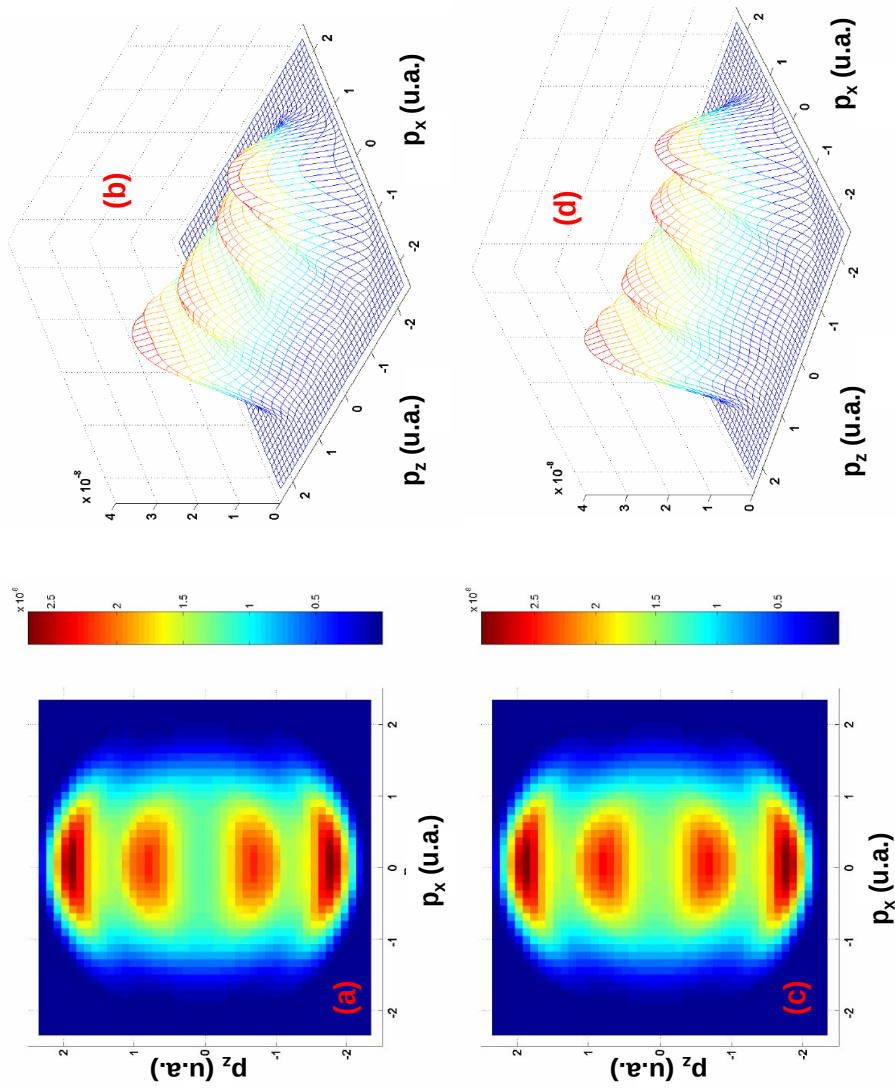


FIG. 4.20 – *Distribution des moments de l'ion résiduel He^{++} pour des photons d'énergie 59 eV. Les résultats (a) et (b) sont calculés avec le paquet d'onde doublement Ψ_{di} tandis que les résultats (c) et (d) sont évalués avec le paquet d'onde total Ψ_t .*

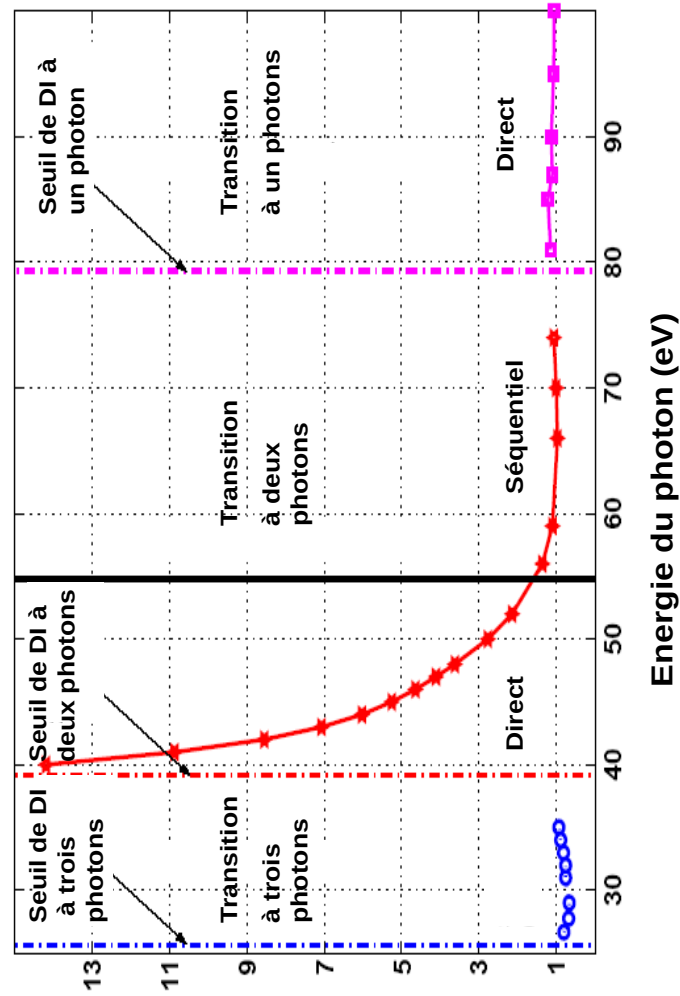


FIG. 4.21 – Rapport des probabilités de double ionisation avec et sans corrélations dans l'état final en fonction de l'énergie du photon en eV. Les résultats couvrent les régions des transitions à trois, deux et un photon. L'intensité du champ laser est 10^{13} watt/cm² et la durée de l'impulsion est fixée à 0.8 femtoseconde, indépendamment de la fréquence du photon.

relation dans l'état final en fonction de l'énergie du photon. Nous avons fait varier la fréquence du photon de 26 eV à plus de 100 eV de manière à couvrir les régions des transitions à un, deux et trois photons. Dans chaque zone, les règles de sélection de l'opérateur dipolaire permettent de sélectionner pour la paire électronique, le ou les moments angulaires finaux du système ainsi que les parités associées. Les propriétés nodales de la fonction d'onde finale dans chacune des symétries considérées influencent la distribution angulaire des électrons émis, c'est-à-dire le rôle joué par les corrélations électroniques. Pour les transitions à un et trois photons, le rapport des résultats avec et sans corrélations électroniques dans l'état final est proche de 1. Il en est de même en ce qui concerne les transitions à deux photons dans la zone séquentielle où on sait que les corrélations électroniques dans l'état final ne jouent aucun rôle dans la dynamique des deux électrons. Par contre, dans la zone directe, on observe une différence qui est de plus en plus prononcée entre les deux résultats lorsqu'on s'approche du seuil de double ionisation directe. Ce résultat indique qu'un simple produit de deux fonctions coulombiennes ne peut représenter correctement l'état final du système dans la zone directe.

4.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous étudie la DIADP de l'hélium par notre approche dépendante du temps présentée dans le chapitre précédent. Nous avons démontré que l'inclusion des corrélations dans l'état final est essentielle pour mettre en évidence le mécanisme réel de DIADP de l'hélium. Dans la zone où le processus de DIADP est direct, les corrélations radiales forcent les deux électrons à être éjectés de préférence avec des énergies similaires. Ce partage équitable de l'énergie disponible est essentiel pour vaincre l'attraction coulombienne du noyau, surtout lorsque l'énergie disponible au-dessus du seuil de double ionisation est faible. Lorsqu'on s'approche du seuil du domaine séquentiel où les corrélations électroniques ne jouent aucun rôle, le partage égal de l'énergie entre les deux électrons n'est plus vraiment nécessaire puisqu'il y a assez d'énergie disponible. Les résultats des sections différentielles triples montrent que les deux électrons ont une plus grande probabilité d'être éjectés

dos à dos suivant l'axe de polarisation, ceci à cause des corrélations angulaires. L'analyse des distributions des moments de l'ion résiduel vient apporter plus de crédit aux résultats des distributions en énergie. En effet, le moment de l'ion est pratiquement nul lorsque l'énergie des photons est proche du seuil de double ionisation directe. Par contre lorsqu'on approche le seuil du domaine séquentiel, la distribution des moments de l'ion résiduel présente deux maxima de part et d'autre de la position $K_x = K_z = 0$. Ce résultat signifie que les deux électrons sont toujours éjectés dans la direction de l'axe de polarisation mais avec des énergies différentes. Pour terminer notre étude, nous avons montré que la symétrie de l'état final joue un rôle déterminant dans la dynamique de double ionisation. Dans les symétries S et D, les deux électrons peuvent être émis dos à dos avec la même énergie. Cette situation qui pourtant est la plus probable lors du processus de DIADP de l'hélium est interdite pour le processus de double ionisation à un photon à cause de la présence du noeud dans la fonction d'onde de l'état final dans la symétrie P. Nos résultats nous conduisent à proposer le mécanisme suivant pour la DIADP de l'hélium : **Les deux électrons sont éjectés de préférence dos à dos dans la direction de l'axe de polarisation : c'est le résultat des corrélations angulaires dans l'état final. De plus, ils ont tendance à se partager équitablement l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation : c'est l'effet des corrélations radiales.** Les résultats expérimentaux préliminaires de Moshhammer [28] sur les distributions des moments de l'ion résiduel tendent à confirmer le mécanisme proposé ci-dessus. Nous espérons que dans un avenir proche, les avancées technologiques vont permettre de mener des expériences sur ce processus, afin de vérifier ce mécanisme que nous avons proposé.

Références

- [1] Andruszkow J. *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **85**, 3825, (2000).
- [2] Brabec Th. et Krausz F., *Rev. Mod. Phys.* **72**, 45, (2000).
- [3] Kheifets A. S. et Ivanov I. A., *J. Phys. B* **39**, 1731, (2006).
- [4] Laarmann T., de Castro A., Gurtler P., Laasch W., Schulz J., Wabnitz H. et Möller T., *Phys. Rev. A* **72**, 032409, (2005).
- [5] Nabekawa Y., Hasegawa H., Takahashi E. J. et Midorikawa K., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 043001, (2005).
- [6] Hasegawa H., Takahashi E. J., Nabekawa Y., Ishikawa K. L. et Midorikawa K., *Phys. Rev. A* **71**, 023407, (2005)
- [7] Sorokin A. A., Wellhöfer M., Bobashev S. V., Tiedtke K. et Richter M., *Phys. Rev. A* **75**, 051402, (2007).
- [8] Antoine P., Fomouo E., Piraux B., Toshihiko S., Hasegawa H., Nabekawa Y. et Midorikawa K., *soumis Physical Review A*, (2008).
- [9] Fomouo E., Lagmago K., Edah G. et Piraux B., *Phys. Rev. A* **74**, 063409, (2006).
- [10] Fomouo E., Antoine P., Piraux B., Malegat L., Bachau H. et Shakeshaft R., *Accepté pour publication dans Journal of Physics B comme Fast Track Communication*, (2008).
- [11] Pindzola M. S. et Robicheaux F., *J. Phys. B* **31**, L823, (1998).
- [12] Nikolopoulos L. A. A. et Lambropoulos P., *J. Phys. B* **34**, 545, (2001).
- [13] Parker J. S., Moore L. R., Meharg K. J., Dundas D. et Taylor K. T., *J. Phys. B* **34**, L69, (2001).
- [14] Mercouris T., Haritos C. et Nicolaïdes C. A., *J. Phys. B* **34**, 3789, (2001).
- [15] Ishikawa K. et Midorikawa K., *Phys. Rev. A* **65**, 043405, (2002).
- [16] Nakajima T. et Nikolopoulos L. A. A., *Phys. Rev. A* **66**, 041402 (R), (2002).

- [17] Colgan J. et Pindzola M. S., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 173002, (2002). Colgan J. et Pindzola M. S., *Phys. Rev. A* **65**, 032729, (2002).
- [18] Laulan S. et Bachau H., *Phys. Rev. A* **68**, 013409, (2003).
- [19] Feng L. et van der Hart H. W., *J. Phys. B* **36**, L1, (2003).
- [20] Hu S. X., Colgan J. et Collins L. A., *J. Phys. B* **38**, L35, (2005).
- [21] Piraux B., Bauer L., Laulan S. et Bachau H., *Eur. Phys. J. D.* **26**, 7, (2003).
- [22] Nikolopoulos L. A. A. et Lambropoulos P., *J. Phys. B* **40**, 1347, (2007).
- [23] Horner D. A., Morales F., Rescigno T. N., Martin F. et McCurdy C. W., *Phys. Rev. A* **76**, 030701 (R), (2007).
- [24] Shakeshaft R., *Phys. Rev. A* **76**, 063405, (2007).
- [25] Hanson L., Zhang J. et Lambropoulos P., *Phys. Rev. A* **55**, 2232, (1997).
- [26] Bachau H. et Lambropoulos P., *Phys. Rev. A* **44**, R9, (1991).
- [27] Rau A. R. P., *Phys. Rev. A* **4**, 207, (1971).
- [28] Moshhammer R., Private communication.
- [29] Moshhammer R. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 203001, (2007).
- [30] Mazeau J, Lablanquie P, Selles L, Malegat L et Huetz A, *J. Phys. B* **30**, L293, (1997).

Chapitre 5

Etude de la double ionisation à deux photons de l'hélium à l'échelle attoseconde

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous considérons l'ionisation double de l'hélium par absorption de deux photons. Nous étudions en particulier l'interaction de cet atome avec des champs électromagnétiques intenses et ultra brefs (de l'ordre de quelques centaines d'attosecondes). La notion de champ intense fait ici référence à des radiations dont l'intensité, soit le nombre de Watts par centimètres carrés que va subir le milieu irradié, est de l'ordre de 10^{13} - 10^{15} W/cm² dans le domaine spectral des rayons XUV. Les puissances crêtes associées varient entre le gigawatt (10^9 Watts) et le térawatt (10^{12} Watts). L'expression champ bref s'applique ici à des durées d'impulsions électromagnétique de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s), voire de l'attoseconde (10^{-18} s). Cette nouvelle échelle de temps ouvre de nouvelles perspectives dans l'étude de la dynamique des processus ultra-rapides. Pour fixer les idées, les échelles de temps de l'ordre de la femtoseconde caractérisent le mouvement des atomes dans les molécules. Ici, des impulsions subfemtosecondes vont permettre de sonder la dynamique des électrons au sein des atomes [1]. Dans notre étude, nous considérons des impulsions attosecondes dont l'intensité est suffisamment faible pour éviter les effets d'ordre supérieur (absorption de trois photons ou plus) dans

nos calculs. Les corrélations électron-électron dans l'état fondamental d'un système à deux électrons sont caractérisées par la quantité E_{int} définie dans ce travail comme la différence entre l'énergie exacte de l'état fondamental et celle obtenue avec le modèle des électrons indépendants. Cette définition diffère de celle couramment utilisée dans laquelle l'énergie de Hartree-Fock remplace l'énergie du modèle indépendant. Pour éviter toute ambiguïté, E_{int} est appelée l'énergie d'interaction diélectronique. Cette énergie est directement liée à l'énergie échangée par les deux électrons lors du processus de double ionisation, laquelle est la quantité physique pertinente dans le présent contexte. A cette énergie d'interaction diélectronique, est associé un temps de corrélation défini par $t_{corr} = 2\pi/E_{int}$. t_{corr} peut être vu comme le temps au bout duquel l'un des électrons "s'apercevra" de l'absence de l'autre si ce dernier est soudainement arraché à l'instant $t = 0$.

Dans ce chapitre, nous montrons que l'interaction de l'atome d'hélium avec une impulsion électromagnétique dont la durée est de l'ordre du temps de corrélation du système dans son état fondamental (≈ 140 as) fournit des informations sur le temps de relaxation de l'ion résiduel après éjection du premier électron. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la probabilité pour que se produise le processus d'absorption directe de deux photons est directement proportionnelle à la durée de l'interaction alors que pour les processus séquentiels, cette probabilité est proportionnelle au carré de cette durée. Cependant, lorsque la durée d'interaction devient très courte, la distinction entre processus séquentiel et direct perd son sens. En fait, pour des temps d'interaction de l'ordre du temps de corrélation, la probabilité de double ionisation n'est ni linéaire ni quadratique en fonction de la durée d'interaction. C'est dans ce régime ultracourt de durée d'impulsion que nous étudions le rôle des effets liés aux corrélations électroniques. Nous proposons également un processus **pompe-sonde** qui consiste à utiliser deux impulsions électromagnétique (pas nécessairement ultra courtes) pour étudier la double ionisation à deux photons (DIADP) de l'hélium dans son état fondamental, en fonction du délai D entre les deux impulsions. L'analyse des distributions en énergie obtenues montre pour certaines valeurs du paramètre D , des effets dynamiques similaires à ceux observés avec une seule impulsion at-

toseconde. Les résultats obtenus dans ce chapitre se fondent sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) et sur un modèle fondé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre le plus bas.

5.2 Approches théoriques

Deux approches théoriques sont utilisées pour produire les résultats que nous présentons dans ce chapitre :

- la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps avec la méthode spectrale. Les spectres sont calculés en projetant le paquet d'onde final Ψ_t sur un produit de deux fonctions coulombiennes, chacune de charge effective $Z = 2$. Nous ne reviendrons pas ici sur les détails de cette technique puisqu'elle a été présentée dans les chapitres précédents. La description de l'état final par un produit de deux fonctions coulombiennes a également été discutée plus en détail dans les chapitres précédents. Nous savons qu'elle est valable dans le domaine séquentiel (fréquence des photons supérieure à 2.0 u.a.) où les corrélations électroniques dans l'état final ne jouent aucun rôle pour autant que l'impulsion électromagnétique soit longue.
- Nous avons également développé un modèle fondé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre le plus bas. Comparé à la méthode spectrale, Il présente l'avantage d'être simple, plus rapide (en terme de temps de calcul), facile à mettre en oeuvre. Par contre, les corrélations électron-électron sont prises en compte uniquement dans l'état initial (état fondamental). L'état intermédiaire est décrit par un produit d'une fonction d'onde d'un état lié et d'une fonction coulombienne tandis que l'état final est approximé comme précédemment par un produit de deux fonctions coulombiennes, chacune de charge effective $Z = 2$. Dans la suite, nous montrerons que les résultats produits avec ce modèle s'accordent très bien avec ceux obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps à l'aide de la méthode spectrale.

5.2.1 Présentation du modèle

Considérons un champ électrique polarisé dans la direction z , défini dans l'intervalle de temps $[-T/2, T/2]$ par

$$\vec{E} = E_0 f(t) \sin(\omega t + \phi) \vec{e}_z, \quad (5.1)$$

où

$$\begin{cases} f(t) = \cos^2(\frac{\pi}{T}t), & |t| \leq \frac{T}{2}, \\ f(t) = 0, & |t| > \frac{T}{2}. \end{cases} \quad (5.2)$$

ω est la fréquence des photons, T la durée totale de l'impulsion électromagnétique, ϕ la phase du champ et E_0 l'amplitude du champ électrique. Le vecteur potentiel $\vec{A}(t)$ associé à ce champ vérifie la relation

$$\vec{A}(\frac{T}{2}) = - \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} dt \vec{E}(t) = 0, \quad (5.3)$$

quelque soit la durée totale T et la valeur de la phase ϕ . En conséquence, même si l'impulsion électromagnétique est extrêmement courte (quelques cycles optiques seulement), la composante statique du champ électrique n'intervient pas dans nos calculs : on est donc à l'abri des problèmes d'invariance de jauge [2]. De plus, il est facile de montrer que la largeur spectrale d'une telle impulsion, définie comme étant la largeur à mi hauteur (LMH) du carré de la transformée de Fourier du champ électrique $\vec{E}$, vaut $1.44 \omega/n$ où l'entier n désigne le nombre total de cycles optiques de l'impulsion.

Pour un processus de DIADP, l'amplitude de transition entre l'état Ψ_i et l'état final Ψ_f est définie par

$$U^{(2)} = - \sum_{\alpha} \langle \Psi_f | z_1 + z_2 | \Psi_{\alpha} \rangle \langle \Psi_{\alpha} | z_1 + z_2 | \Psi_i \rangle G(E_0, \omega, \phi, E_i, E_{\alpha}, E_f), \quad (5.4)$$

où la fonction G est donnée par

$$G(E_0, \omega, \phi, E_i, E_{\alpha}, E_f) = \int_{-T/2}^{T/2} d\tau_1 E_0 f(\tau_1) \sin(\omega \tau_1 + \phi) e^{i\omega_f \tau_1} \int_{-T/2}^{\tau_1} d\tau_2 E_0 f(\tau_2) \sin(\omega \tau_2 + \phi) e^{i\omega_{\alpha} \tau_2}. \quad (5.5)$$

Dans ces expressions, l'opérateur dipolaire est considéré dans la jauge longueur, $\omega_{f\alpha} = E_f - E_\alpha$ et $\omega_{\alpha i} = E_\alpha - E_i$. E_i , E_α et E_f sont respectivement les énergies des états initial, intermédiaire et final du système. La fonction d'onde de l'état initial est définie par

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l,\nu,n} \phi_{\nu,n}^{l,l} \mathcal{A} F_{\nu,n}^{l,l}(r_1, r_2) \Lambda_{l,l}^{0,0}(\Omega_1, \Omega_2), \quad (5.6)$$

où les coefficients $\phi_{\nu,n}^{l,l}$ sont obtenus en diagonalisant le hamiltonien de l'atome d'hélium sur la base des fonctions $F_{\nu,n}^{l,l}(r_1, r_2) \Lambda_{l,l}^{0,0}(\Omega_1, \Omega_2)$. $\mathcal{A}$ est l'opérateur d'antisymétrisation et $\Lambda_{l,l}^{0,0}(\Omega_1, \Omega_2)$ l'harmonique bipolaire dont les arguments sont les coordonnées angulaires des deux électrons. La fonction radiale $F_{\nu,n}^{l,l}(r_1, r_2)$ dans le cas présent est simplement un produit de deux états liés hydrogénoïdes dont les nombres quantiques principaux sont respectivement ν et n :

$$F_{\nu,n}^{l,l}(r_1, r_2) = \psi_{\nu,l}(r_1) \psi_{n,l}(r_2). \quad (5.7)$$

A ce stade des développements, il est important de préciser que l'expression (5.6) de l'état initial Ψ_i n'est pas correcte puisqu'elle ne contient pas les états du continuum. Néanmoins, elle tient compte des corrélations radiales et angulaires. Dans tous les résultats que nous présentons dans ce manuel, l'état initial Ψ_i a été évalué avec 4 paires de moments angulaires (l,l) : (0,0), (1,1), (2,2) et (3,3). Les nombres quantiques principaux associés aux fonctions hydrogénoïdes varient respectivement de $(1+l)$ à $(4+l)$. Avec une telle base, l'énergie de l'état initial est -2.84 u.a. Puisque le processus de DIADP est dominé dans la zone séquentielle par les transitions qui ne requièrent aucune interaction entre les deux électrons [3], l'état intermédiaire et l'état final peuvent être décrits en bonne approximation respectivement par un produit d'une fonction d'onde d'un état lié de l'ion He^+ et d'une fonction coulombienne et un produit de deux fonctions coulombiennes. Ce modèle est donc supposé être valable uniquement pour l'étude des processus séquentiels de DIADP. Il présente l'avantage d'être simple et plus rapide que la méthode basée sur la résolution de l'EDST.

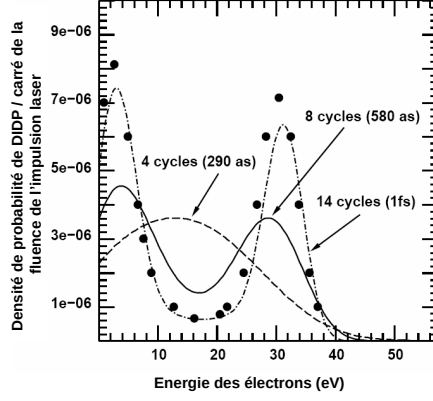


FIG. 5.1 – Spectre en énergie des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 2.1 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Toutes les courbes sont obtenues avec notre modèle. Les cercles noirs sont les résultats obtenus en résolvant l'ESDT par la méthode spectrale pour une impulsion de 14 cycles. Les résultats sont divisés par le carré de la fluence de l'impulsion correspondante.

5.3 Distribution en énergie des électrons

Sur la figure 5.1, nous présentons les spectres en énergie intégrés à un électron pour plusieurs durées de l'impulsion laser. L'énergie des photons vaut 2.1 u.a. Dans un premier temps, nous comparons les résultats obtenus en résolvant l'ESDT avec notre méthode spectrale (cercles pleins) et ceux du modèle pour une durée d'impulsion de 14 cycles optiques. L'excellent accord (amplitude et position des maxima) entre les deux résultats indique que notre modèle décrit assez bien le processus de DIADP dans la zone séquentielle. Pour les impulsions longues, on obtient comme prévu deux maxima à $E_2 \approx 2.7$ eV. et $E_1 \approx 32.6$ eV. La distance entre les deux maxima équivaut à l'énergie d'interaction diélectronique du système dans son état fondamental, soit dans le cas du modèle utilisé ici ≈ 1.16 u.a. c'est-à-dire 31.56 eV environ. Les mêmes observations peuvent être faites sur les figures 5.2 (a) et 5.2 (b) où nous présentons l'évolution du spectre en énergie des électrons, pour des impulsions dont

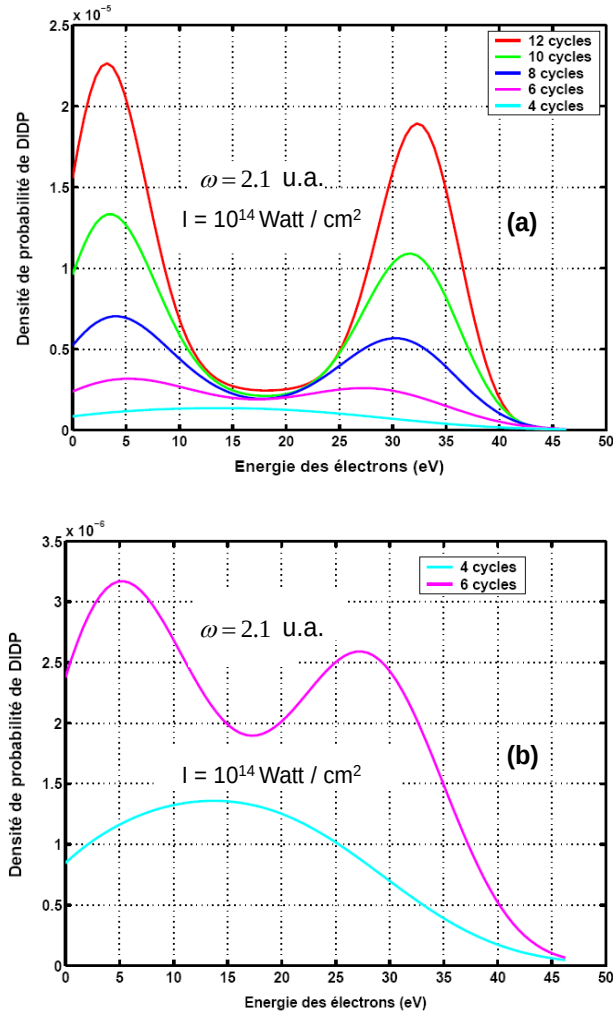


FIG. 5.2 – Spectre en énergie des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 2.1 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Toutes les courbes sont obtenues avec le modèle. Pour plus de clarté, nous avons repris les spectres à 4 et 6 cycles sur la figure (b).

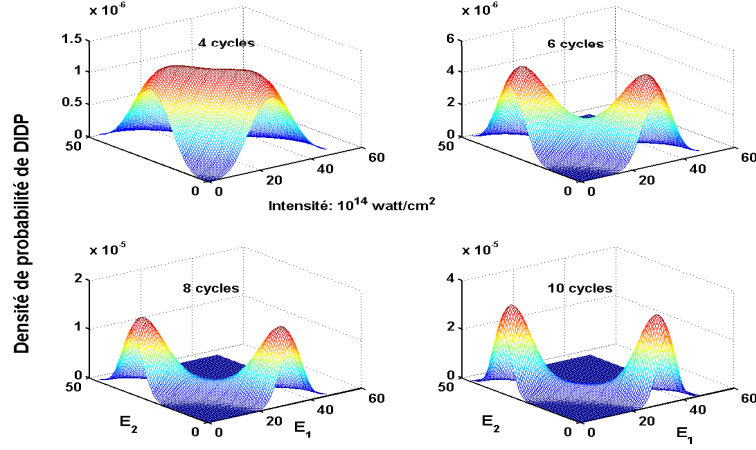


FIG. 5.3 – Densité de probabilité en 3D des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 2.1 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Toutes les distributions sont évaluées avec le modèle.

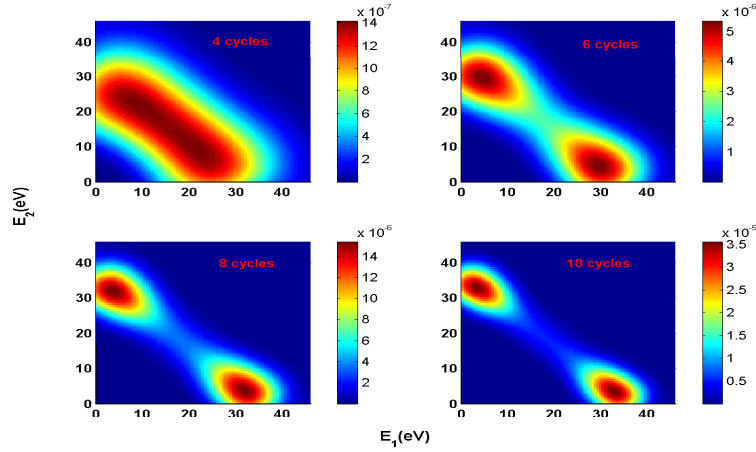


FIG. 5.4 – Projection dans le plan de la densité de probabilité des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 2.1 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Toutes les distributions sont calculées avec le modèle.

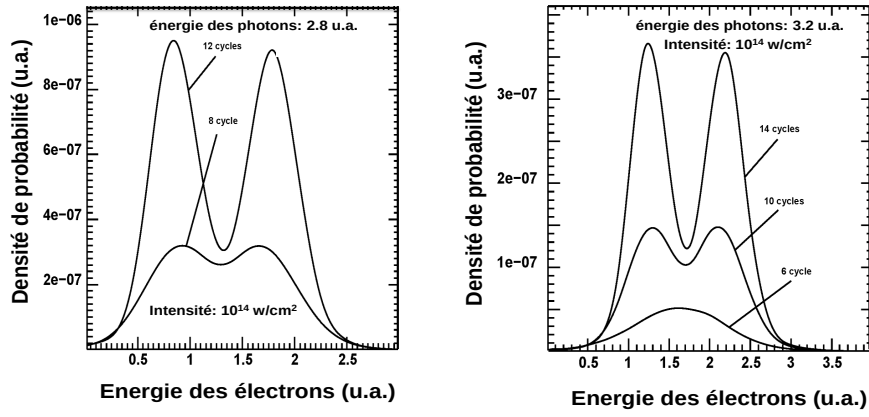


FIG. 5.5 – Spectre en énergie des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 2.8 u.a. (a) et 3.2 u.a. (b); l'intensité vaut $10^{14} \text{ watt/cm}^2$. La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Toutes les courbes sont obtenues avec le modèle.

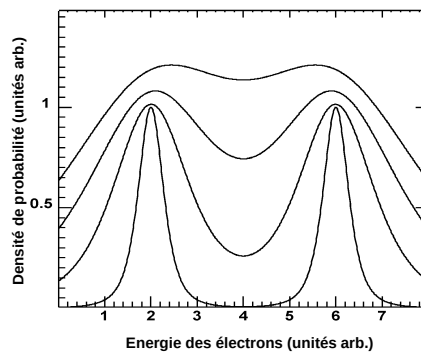


FIG. 5.6 – Modélisation des deux pics du spectre séquentiel par des lorentziennes.

la durée varie entre $T=4$ à $T=12$ cycles optiques et dont la fréquence vaut 2.1 u.a. D'autres calculs avec des énergies de photons plus élevés conduisent aux remarques similaires (voir figure 5.5). Remarquons que les deux pics du processus séquentiel dans les spectres présentés sur les figures 5.1 et 5.2 n'ont pas la même amplitude. En principe, ces deux pics doivent avoir la même amplitude (voir figure 5.5) puisque les deux électrons sont équivalents. Cette différence d'amplitude est liée d'une part à la manière dont le spectre à un électron est calculé, et d'autre part à la durée des impulsions utilisées. En effet, à partir des densités en 3D présentées sur la figure 5.3, les spectres à un électron sont calculés en fixant l'énergie E_1 (emportée par l'un des électrons) et en intégrant sur toutes les valeurs possibles de E_2 . Si l'énergie emportée par l'un des électrons est proche de zéro (c'est-à-dire ω proche de 2 u.a.) et que l'impulsion n'est pas suffisamment longue, l'énergie de chaque transition séquentielle n'est pas exactement conservée. Par conséquent, cette manière de calculer le spectre à un électron introduira une différence entre les amplitudes des deux pics puisqu'une partie du spectre est perdue (voir figures 5.3 et/ou 5.4). Pour ces fréquences de photons proches du potentiel d'ionisation de l'ion He^+ , il faut utiliser des impulsions très longues pour réduire cet effet. Ce problème ne se pose pas lorsque la fréquence des photons est nettement plus grande que le potentiel d'ionisation de l'ion He^+ (voir figure 5.5).

Lorsqu'on diminue progressivement la durée de l'impulsion laser, les deux maxima du spectre en énergie des électrons se rapprochent et en même temps, les deux pics du spectre s'élargissent. Pour une durée de 290 as, le spectre présente un large pic unique autour de la position $E_1 = E_2 \approx 18$ eV. L'utilisation des impulsions courtes permet en effet de sonder les corrélations électroniques dans l'état initial c'est-à-dire la manière dont l'énergie d'interaction diélectronique se répartit entre les électrons. Dans le cas présent, les deux électrons se partagent cette énergie. Une étude théorique de la DIADP de l'hélium avec des photons de 3.35 u.a. menée récemment par Ishikawa et Midorikawa a conduit aux observations similaires [5].

Pour s'assurer qu'il ne s'agit tout simplement pas d'un effet lié à l'augmentation de la largeur des impulsions lorsque leur durée

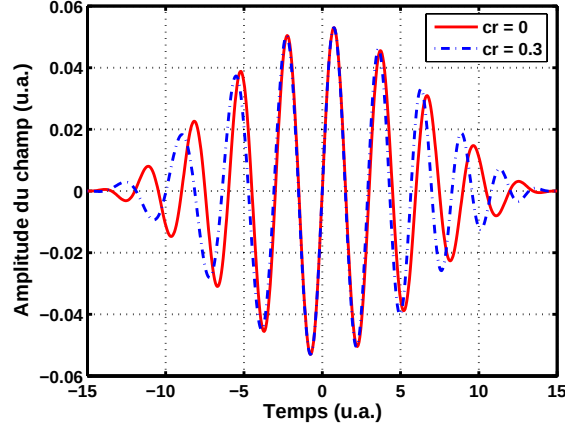


FIG. 5.7 – Evolution du profil temporel suivant la valeur du "paramètre de chirp" cr . Caractéristiques du champ laser : Intensité : 10^{14} watt/cm² ; fréquence centrale : 2.1 u.a. ; durée de l'impulsion : 10 cycles optiques.

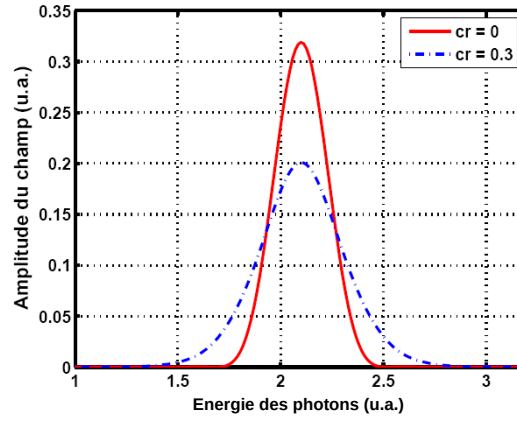


FIG. 5.8 – Evolution du spectre en énergie de photon suivant la valeur du "paramètre de chirp" cr . Caractéristiques du champ laser : Intensité : 10^{14} watt/cm² ; fréquence centrale : 2.1 u.a. ; durée de l'impulsion : 10 cycles optiques.

diminue, nous avons étudié cet effet en modélisant chaque pic du spectre par une lorentzienne. Les résultats présentés sur la figure 5.6 montrent un très faible rapprochement des deux pics lorsque

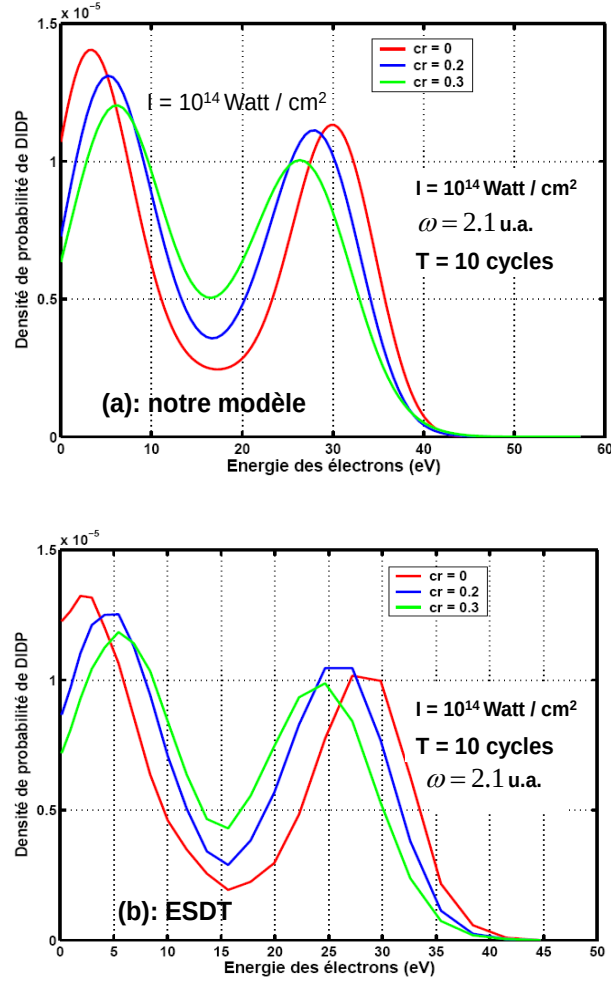


FIG. 5.9 – Evolution du spectre énergétique intégré à un électron suivant la valeur du paramètre de chirp cr . L'énergie des photons est 2.1 u.a. et l'intensité vaut $10^{14} \text{ watt/cm}^2$. La durée de l'impulsion est fixée à 10 cycles optiques. Les courbes de la figure (a) sont obtenues avec notre modèle. Celles représentées en (b) résultent de la résolution de l'ESDT avec une méthode spectrale dont les fonctions de base sont les B-splines.

la durée des impulsions diminue. En conséquence, l'élargissement des pics seul ne peut expliquer le phénomène observé dans les spectres en énergies des électrons. Le rapprochement des pics dans ces spectres provient bien du fait que l'ion résiduel He^+ n'a pas eu le temps de se relaxer. Nous pouvons l'interpréter ainsi qu'il suit : pour des impulsions ultra-courtes, c'est-à-dire lorsque leur durée est de l'ordre du temps de relaxation de l'ion résiduel He^+ , l'absorption des deux photons a lieu *presque simultanément*. Dans ce cas, le premier électron éjecté n'a pas le temps de s'éloigner et d'emporter toute l'énergie d'interaction diélectronique puisque l'absorption du second photon a lieu quand l'ion résiduel n'est pas *relaxé* dans son état fondamental. Les deux électrons vont alors se partager l'énergie d'interaction diélectronique. En conséquence, l'énergie E_1 du premier électron va diminuer tandis que celle du second électron E_2 augmente. Pour ces impulsions ultra-courtes, l'émission des deux électrons a lieu presque au même moment et la répulsion coulombienne entre les deux électrons joue un rôle déterminant dans la dynamique de double ionisation. Les deux électrons vont dès lors s'échanger de l'énergie pendant le processus et finiront par se retrouver dans le continuum avec des énergies similaires : il s'agit précisément là du mécanisme d'ionisation directe. On ne sait donc plus distinguer entre processus direct et processus séquentiel lorsque l'impulsion est ultra-courte.

5.3.1 Cas des impulsions à dérive de fréquence.

De telles impulsions sont caractérisées par le fait que les différentes composantes spectrales subissent un léger décalage les unes par rapport aux autres. On dit que l'impulsion présente un glissement de fréquence linéaire [6]. Ce type d'impulsion est utilisé expérimentalement lors de la compression de faisceaux lasers [7]. L'expression du champ électrique qui va modéliser ce phénomène est de la forme suivante :

$$\vec{E}(t) = E_0 f(t) \sin[\omega t (1 + \frac{cr}{T} t)], \quad (5.8)$$

où le paramètre cr appelé en anglais " paramètre de chirp " définit le décalage en fréquence.

La figure 5.7 montre le profil temporel d'un champ électrique défini par l'expression (5.8) en fonction de la valeur du paramètre de "chirp". Nous observons que l'introduction de ce paramètre produit un léger décalage au début et à la fin du spectre temporel, par rapport au spectre d'une impulsion "non chirpée". La distribution spectrale représentée sur la figure 5.8 est obtenue par transformée de Fourier du spectre temporel. La largeur à mi-hauteur de l'impulsion devient de plus en plus importante suivant l'augmentation de la valeur du paramètre de "chirp". La figure 5.9 présente les spectres en énergie des électrons pour la double ionisation de l'hélium par absorption de deux photons de 2.1 u.a., en fonction de la valeur du "paramètre de chirp" cr . Le nombre de cycles optiques des impulsions est fixé à 10. Les courbes représentées en 5.9 (a) ont été obtenues avec notre modèle. Celles présentées 5.9 (b) résultent de la résolution de l'ESDT avec une méthode spectrale dont les fonctions de base sont les B-splines [8]. L'excellent accord en amplitude et en forme démontre une fois de plus la validité de notre modèle dans ce domaine de fréquence. Pour $cr = 0$, le spectre est identique à celui présenté sur la figure 5.2 et présente la forme caractéristique de la double ionisation séquentielle. Lorsque le paramètre cr augmente, nous observons un rapprochement des deux pics du spectre. Nous pouvons mettre en parallèle ce comportement avec celui observé sur les figures 5.2 et 5.5, où nous avons diminué la durée d'une impulsion "non chirpée". La figure 5.8 montre qu'une augmentation de la valeur du "paramètre de chirp" s'accompagne d'un abaissement de l'amplitude du champ électrique et de l'élargissement de la largeur à mi-hauteur de l'impulsion. On sait que lors du processus de DIADP dans l'hélium, les fréquences donnant lieu aux transitions séquentielles n'apparaissent qu'autour du maximum de l'impulsion. Vu l'expression du chirp $(1 + \frac{cr}{T}t)$, ces transitions "utiles" vont se produire à des intervalles de temps plus courts même si la durée totale de l'impulsion reste inchangée. Ainsi, nous nous apercevons que plus la dérive en fréquence de l'impulsion électromagnétique est importante, plus sa durée "effective" pour ces fréquences "utiles" est brève. Ceci explique l'évolution des spectres énergétiques de la figure 5.9.

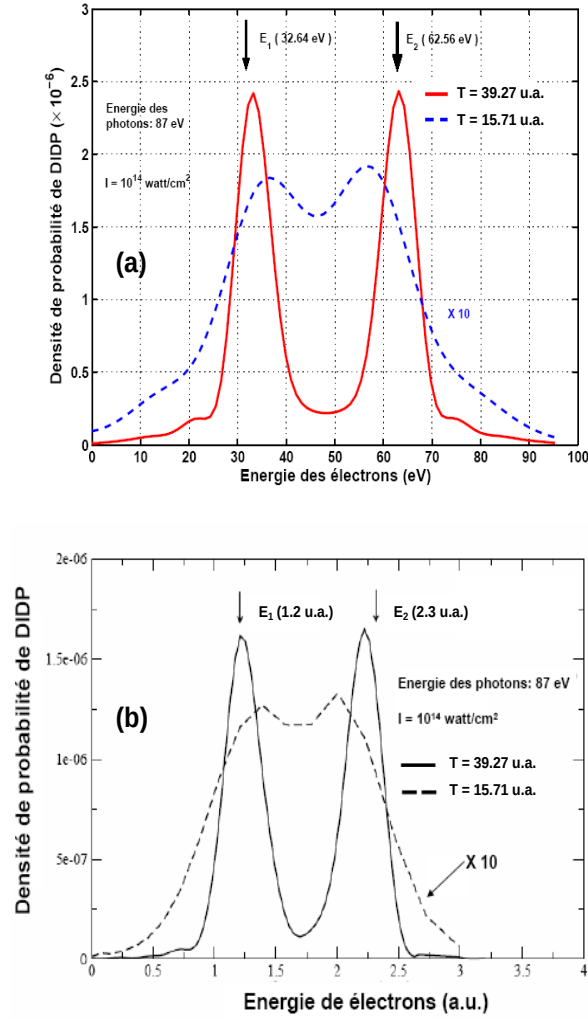


FIG. 5.10 – Spectre en énergie à un électron pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 3.2 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Les courbes de la figure (a) sont obtenues avec notre modèle. Celles représentées en (b) résultent de la résolution de l'ESDT avec une méthode spectrale dont les fonctions de base sont les B-splines. Pour plus de clarté, le résultat à $T \approx 16$ u.a. a été multiplié par 10.

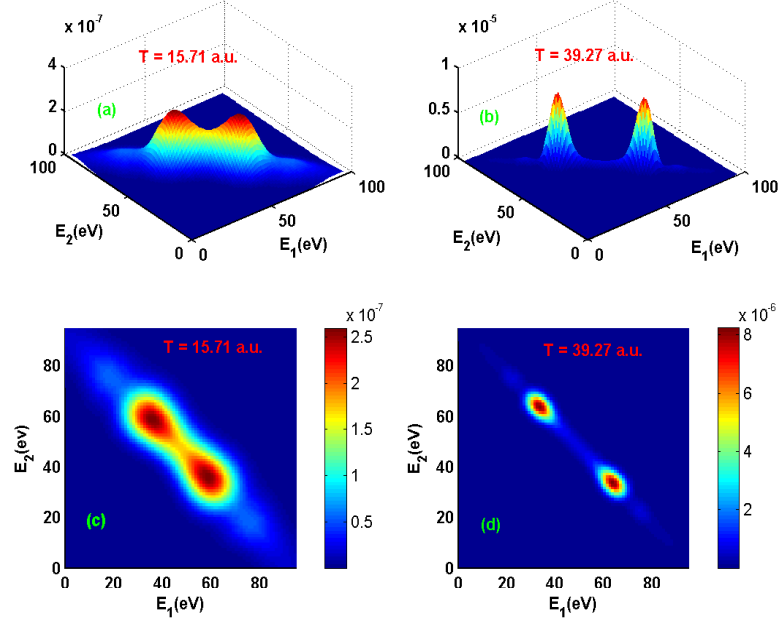


FIG. 5.11 – Spectre en énergie des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec des impulsions ultra-courtes. L'énergie des photons est 3.2 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La durée de l'impulsion est indiquée sur la figure. Toutes les courbes sont obtenues avec notre modèle.

5.3.2 DIADP de l'hélium au dessus du seuil de double ionisation à un photon.

Dans cette partie, nous étudions la DIADP de l'hélium avec des photons dont l'énergie est supérieure à 2.9037 u.a. On sait qu'avec de tels photons, la double ionisation à un seul photon est possible. Sur les figures 5.10 et 5.11, nous présentons les spectres en énergie à un électron pour le processus de DIADP de l'hélium avec des photons de 3.2 u.a. Les courbes de la figure 5.10 (a) sont évaluées avec notre modèle tandis que celle présentées en 5.10 (b) résultent de la résolution de l'ESDT avec une méthode spectrale dont les fonctions de base sont les B-splines. L'accord entre les deux résultats est excellent, indépendamment de la durée de l'impulsion électromagnétique. Pour $T \approx 39.27$ u.a., le spectre présente deux pics proches des positions attendues : $E_1 \approx 1.2$ u.a. (32.64 eV) et $E_2 \approx 2.3$ u.a.

(62.56 eV). Pour des durées d'impulsions plus courtes ($T \approx 15$ u.a. par exemple), les deux pics se rapprochent. Par ailleurs, nous notons que, bien que l'absorption d'un seul photon permet aussi d'ioniser doublement l'hélium dans le cas présent, le double continuum 1P (peuplé par l'ionisation double à un photon) joue un rôle négligeable aux fréquences considérées. Cette remarque est en concordance avec nos analyses précédentes puisque les canaux de double ionisation à un photon impliquent des corrélations au delà de l'ordre zéro de la théorie de perturbation en $1/r_{12}$. Très récemment, des calculs théoriques de DIADP de l'hélium avec des photons de fréquence 91.45 eV ont été menés par Ishikawa et Midorikawa [5]. Ils soulignent dans leur article l'existence d'une "composante anormale" dans le spectre en énergie (région entre les deux pics du processus séquentiel). D'après ces derniers, cette "composante anormale" résulte d'un processus séquentiel au cours duquel les deux électrons sont éjectés un à un, chacun absorbant un photon. Cette composante supplémentaire dans le spectre des électrons a également été observée par Parker et co-auteurs [9]. Ils l'ont attribué à un processus d'ionisation non séquentiel sans pour autant discuter le mécanisme qui est mis en jeu. Nos calculs montrent qu'il s'agit en fait de la signature d'un processus direct qui a lieu en même temps que le processus séquentiel. L'étude des distributions angulaires du processus de DIADP que nous présentons dans la suite apporte des arguments pour soutenir notre raisonnement. Par ailleurs, dans la zone située entre les deux pics du processus séquentiel, la probabilité de DIADP varie linéairement en fonction du temps d'interaction, ce qui confirme le caractère direct du processus dans cette zone.

5.3.3 Distribution angulaire pour le processus de DIADP de l'hélium

Sur la figure 5.12, nous présentons les densités de probabilité différentielles de DIADP pour plusieurs valeurs de la durée de l'impulsion électromagnétique. La fréquence des photons est de 2.2 u.a. Ces distributions sont calculées en projetant le paquet d'onde final Ψ_t obtenu à la fin de la propagation dans le temps (résolution de l'ESDT par la méthode spectrale) sur un produit de deux fonctions coulombiennes, chacune de charge effective $Z = 2$. Cette méthode

de calcul est justifiée par le fait que dans la zone séquentielle, les corrélations électroniques ne jouent aucun rôle dans l'état final du système. En d'autres termes, le système évolue vers un état final faiblement corrélé. Si $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ sont respectivement les vecteurs d'onde des deux électrons éjectés, la densité de probabilité de double ionisation est donnée par :

$$D(\vec{k}, \vec{k}') = | \langle \mathcal{A}(\psi_{\vec{k}}^-(r_1)\psi_{\vec{k}'}^-(r_2)|\Psi(r_1, r_2, T/2) \rangle |^2. \quad (5.9)$$

Pour évaluer $D(\vec{k}, \vec{k}')$, nous considérons les ondes coulombiennes rentrantes, chacune normalisée sur l'énergie de l'électron associé : $E_k = k^2/2$ pour $\psi_{\vec{k}}^-(r_1)$ et $E_{k'} = k'^2/2$ pour $\psi_{\vec{k}'}^-(r_2)$. Pour l'énergie des photons de 2.2 u.a., les pics du processus séquentiel sont attendus aux positions $E_k = 0.247$ u.a. et $E_{k'} = 1.208$ u.a. La zone du spectre entre ces deux pics du séquentiel décrit une situation dans laquelle les deux électrons emportent des énergies similaires (partage équitable de l'énergie disponible au dessus du seuil de double ionisation), soient $E_k \approx E_{k'} \approx 0.75$ u.a. La figure 5.12 montre des distributions angulaires pour une durée d'impulsion $T = 822$ as dans les configurations que nous venons d'évoquer. Nous supposons que l'électron d'énergie E_k est éjecté dans la direction de polarisation ($\theta_k = 0$). Lorsque $E_k = 0.247$ u.a. et $E_{k'} = 1.208$ u.a. (valeurs correspondants aux maxima des pics), la distribution angulaire présente un maximum à 0° et à 180° , résultat en accord avec l'émission séquentielle des électrons, chacun ayant un moment angulaire $l = 1$. Contrairement au processus direct (où les deux électrons sont éjectés simultanément), la majorité des électrons sont émis à des instants différents et l'interaction entre les deux électrons est alors dominée par les effets d'écran. Lorsqu'on suppose que les deux électrons emportent la même énergie ($E_k = E_{k'} = 0.75$ u.a.), la distribution angulaire est totalement différente : elle est plus proche de celles obtenues dans le chapitre précédent pour les processus directs. En effet, elle montre que les deux électrons sont préférentiellement émis dos à dos. Dans ce cas, la répulsion coulombienne entre les deux électrons joue un rôle déterminant dans le processus de DIADP puisque les deux électrons sont éjectés quasiment au même moment. En conséquence, la région du spectre entre les deux pics du processus séquentiel est bien la signature du processus de double ionisation direct [3]. On sait qu'en diminuant la durée de l'impulsion électromagnétique, les deux pics du séquentiel

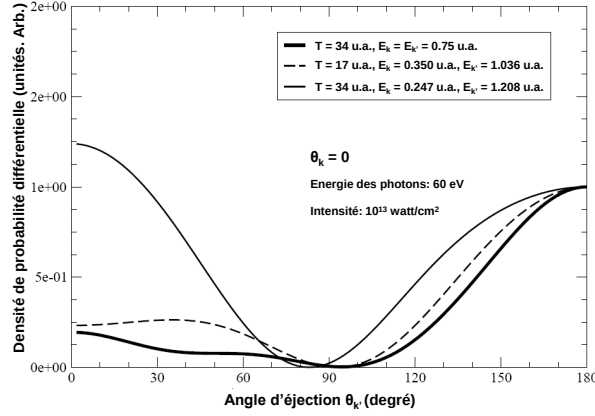


FIG. 5.12 – Distributions angulaires pour un processus de DIADP de l'hélium. L'énergie des photons est 2.2 u.a. et l'intensité vaut 10^{13} watt/cm². Les durées de l'impulsion considérées sont indiquées sur la figure. Un des électrons est éjecté dans la direction de l'axe de polarisation z ($\theta_k = 0$) avec une énergie E_k . Toutes les courbes sont normalisées à 1 à $\theta_k = 180^\circ$.

vont se rapprocher pour finalement donner un seul pic centré en $E_k = E_{k'} = 0.75$ u.a. pour des impulsions ultra-courtes. L'analyse de la distribution angulaire (figure 5.12) pour une impulsion de 411 as, avec $E_k = 0.35$ u.a. et $E_{k'} = 1.036$ u.a. (énergies des électrons proches des maxima du spectre séquentiel) montre que les deux électrons ont tendance à sortir dos à dos, comme lors du processus de double ionisation directe. Ce résultat confirme nos précédentes analyses. Expérimentalement, la détection des électrons est très difficile. Par conséquent, le mouvement des pics du spectre des électrons n'a pas encore été observé à l'heure actuelle. Peut-être le moyen le plus simple de les visualiser est une mesure indirecte : l'étude de la distribution des moments de l'ion résiduel He^{++} . Nos résultats théoriques (non publiés) montrent en effet que pour des impulsions longues, la distribution des moments de l'ion résiduel (intégrée dans la direction y qui représente l'axe de propagation du champ électrique dans notre cas) présente deux maxima de part et d'autre de la position $P_x = P_z = 0$, dans la direction de polarisation du champ électrique. Un tel résultat signifie que les deux électrons sont émis avec des énergies différentes dans la direction de l'axe

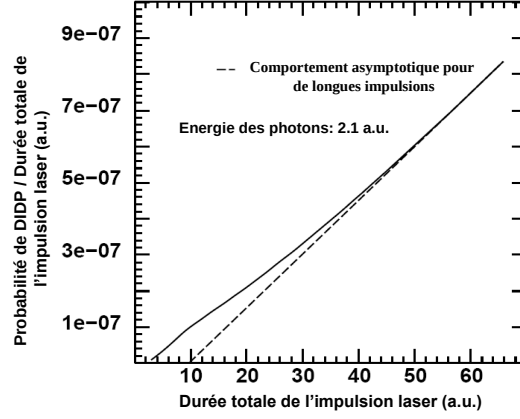


FIG. 5.13 – Evolution de la probabilité de DIADP de l'hélium divisée par la durée de l'impulsion T en fonction de T . L'énergie des photons est 2.3 u.a. et l'intensité vaut 10^{14} watt/cm². La courbe rouge représente le comportement asymptotique de la probabilité de DIADP. Elle varie linéairement avec T et coïncide avec nos résultats aux grandes valeurs de T .

de polarisation du champ électrique. L'existence des quatre taches montrent que les deux électrons sont éjectés dos à dos (faible moment de l'ion) ou dans la même direction (grande valeur du moment de l'ion). Pour les impulsions courtes, on voit apparaître une grande tache au centre de la distribution ($P_x = P_z = 0$), confirmant l'analyse selon laquelle les deux électrons ont tendance à sortir avec la même énergie et dans des directions opposées.

5.3.4 Détection des ion He^{++}

Nous commençons cette section en rappelant que dans le régime séquentiel et pour de longues impulsions, la probabilité de DIADP est proportionnelle au carré de la durée de l'impulsion T . Sur la figure 5.13, nous présentons la probabilité de double ionisation (divisée par la durée de l'impulsion T) en fonction de T . Pour les impulsions longues, nos résultats coïncident avec l'asymptote, ce qui indique que la probabilité de DIADP est bien proportionnelle à T^2 . Ce résultat est bien en accord avec le mode d'éjection sé-

quentiel des deux électrons : l'absorption d'un premier photon par l'hélium suivi ensuite par l'absorption du second par l'ion $He^+(1s)$. Cependant, il est instructif de faire les deux remarques suivantes : (a) l'asymptote ne passe pas par l'origine du référentiel ; (b) pour $T < 30$ u.a., nos résultats s'écartent considérablement de l'asymptote. Par conséquent, lorsqu'on approche le domaine des impulsions ultra-courtes, le mécanisme d'éjection des deux électrons ne peut être expliqué par le processus séquentiel. Il s'agit simplement d'une confirmation des résultats que nous avons présentés plus haut. Pour ces impulsions courtes, le rapport de la probabilité de DIADP sur la durée de l'impulsion T n'est pas non plus constant. On est donc dans un régime transitoire où le processus de DIADP n'est ni direct ni séquentiel.

5.4 Processus pompe-sonde

Dans cette partie, nous étudions à l'aide du modèle que nous avons présenté au début du chapitre, l'interaction de l'hélium avec deux impulsions électromagnétique XUV. Rappelons que ce modèle est fondé sur la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas. Il est commode de décrire le champ électrique total par une somme de deux impulsions décalées dans le temps et caractérisées par des fréquences, phases, intensités et durées différentes :

$$\vec{E} = [E_1 f_1(t) \sin(\omega_1 t + \phi_1) + E_2 f_2(t - D) \sin(\omega_2(t - D) + \phi_2)] \hat{z}, \quad (5.10)$$

où

$$\begin{cases} f_j(t) = \cos^2(\frac{\pi}{T_j} t), & |t| \leq \frac{T_j}{2}, \\ f_j(t) = 0, & |t| > \frac{T_j}{2}, \quad j = 1, 2. \end{cases} \quad (5.11)$$

Ci-après et pour la simplicité, nous choisissons d'indicer tous les paramètres liés à l'impulsion p_j avec l'index j , $j = 1, 2$. T_1 et T_2 sont respectivement les durées des impulsions p_1 et p_2 tandis que D le est délai entre les deux impulsions. Nous l'avons défini comme étant la distance entre les maxima des deux impulsions. Par conséquent, $D = 0$ lorsque les deux maxima coïncident. ω_j , E_j , $f_j(t)$ et ϕ_j ($j = 1, 2$) dénotent respectivement pour chaque impulsion, la fréquence des photons, l'amplitude du champ électrique, son enveloppe et

sa phase initiale. Désignons par $\mathcal{T}_i$ et $\mathcal{T}_f$ l'instant initial et final de l'interaction avec le champ électrique à deux couleurs défini en 5.10. Ils sont donnés par :

$$\mathcal{T}_i = \min(-\frac{T_1}{2}, -\frac{T_2}{2} + D), \quad \mathcal{T}_f = \max(\frac{T_1}{2}, \frac{T_2}{2} + D). \quad (5.12)$$

Le délai entre les deux impulsions joue un rôle déterminant dans le processus d'interaction avec le champ. Pour sonder la dynamique du système, nous faisons varier ce délai D entre p_1 et p_2 . En modifiant la valeur de D , nous pouvons ajuster la durée du recouvrement entre les deux impulsions tandis qu'un changement de signe de D permet de modifier (dans certains cas) l'ordre temporel des impulsions. La figure 5.14 montre l'effet de D sur l'ordre d'interaction des impulsions. Nous y présentons les champs électriques des deux impulsions pour différentes valeurs du délai D . La seule quantité qui change dans notre modèle est l'expression de G dans l'équation 5.5. Elle devient dans le cas présent

$$\begin{aligned} G(E_1, E_2, \omega_1, \omega_2, \phi_1, \phi_2, D, E_i, E_\alpha, E_f) = & \\ & \int_{\mathcal{T}_i}^{\mathcal{T}_f} dt \{ E_1 f_1(t) \sin(\omega_1 t + \phi_1) \\ & + E_2 f_2(t - D) \sin(\omega_2(t - D) + \phi_2) \} e^{i(\omega_f \alpha) t} \\ & \int_{\mathcal{T}_i}^t d\tau \{ E_1 f_1(\tau) \sin(\omega_1 \tau + \phi_1) \\ & + E_2 f_2(\tau - D) \sin(\omega_2(\tau - D) + \phi_2) \} e^{i(\omega_\alpha i) \tau}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dans la suite, nous considérons $\omega_1 = 1.3$ u.a. et $\omega_2 = 2.1$ u.a. Sur la figure 5.15, nous présentons le spectre en énergie à un électron du processus de DIADP de l'hélium à partir de son état fondamental par deux impulsions électromagnétiques et pour plusieurs valeurs du délai entre les deux impulsions. Les caractéristiques des deux impulsions sont les suivantes : $I_1 = 10^{14}$ watt/cm² ; $\omega_1 = 1.3$ u.a. ; $T_1 = 12$ cycles ; $I_2 = 10^{13}$ watt/cm² ; $\omega_2 = 2.1$ u.a. ; $T_2 = 14$ cycles. Lorsque D est positif et suffisamment grand pour qu'il n'y ait pas de recouvrement entre les deux impulsions, le système interagira d'abord avec p_1 . Il ne peut se produire que de l'ionisation simple après absorption de tels photons. L'électron émis emporte une énergie de $E_1 = 10.88$ eV comme on peut le voir sur la figure 5.15.

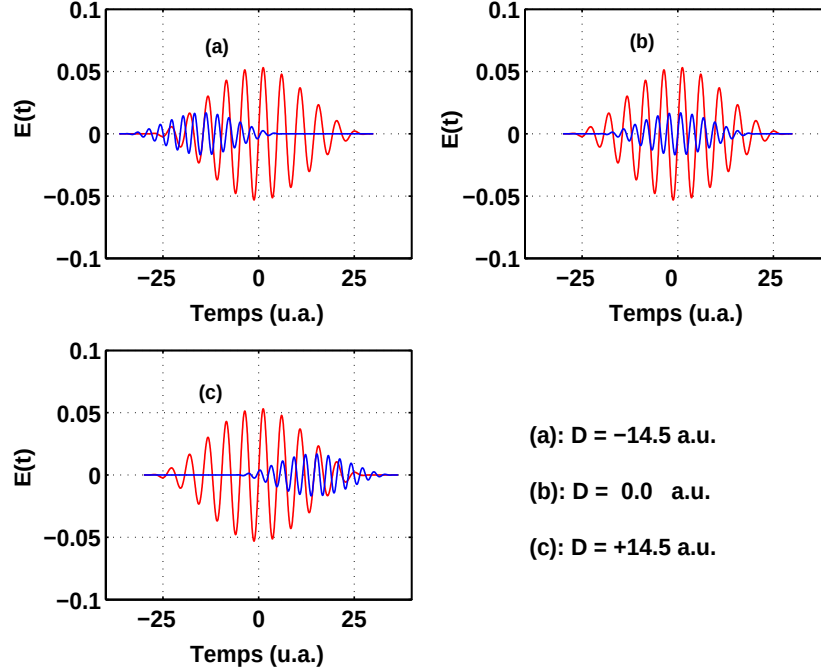


FIG. 5.14 – Evolution du champ électrique associé aux impulsions p_1 et p_2 en fonction du temps. Trois valeurs du délai entre p_1 et p_2 sont considérées. Les caractéristiques de p_1 et p_2 sont : $I_1 = 10^{14}$ watt/cm² ; $\omega_1 = 1.3$ u.a. ; $T_1 = 12$ cycles ; $I_2 = 10^{13}$ watt/cm² ; $\omega_2 = 2.1$ u.a. ; $T_2 = 14$ cycles. La courbe rouge correspond à $E_1(t)$ et la bleue à $E_2(t)$.

La seconde impulsion laser peut alors ioniser l'ion résiduel He^+ qui s'est relaxé sur son état fondamental après l'éjection du premier électron. Ce processus produit dans le spectre en électron un pic à la position $E_2 = 2.7$ eV. Le processus de DIADP est donc purement séquentiel dans ce contexte et le premier électron emporte toute l'énergie d'interaction diélectronique, comme dans le cas à une seule impulsion. Au fur et à mesure qu'on réduit la durée du délai entre les deux impulsions, les deux impulsions vont se recouvrir progressivement. Un nouveau processus est alors possible : l'absorption d'un premier photon d'énergie 2.1 u.a. suivi de l'absorption du second photon d'énergie 1.3 u.a. Cependant, ce processus n'est possible que si l'ion résiduel n'est pas encore relaxé avant l'absorption du second photon. En d'autres termes, ce processus doit être

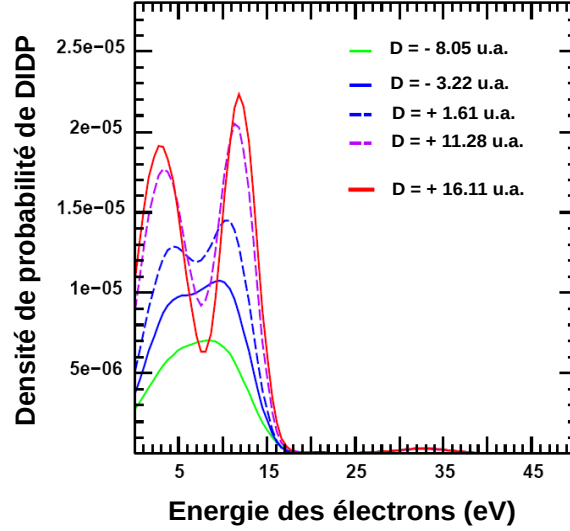


FIG. 5.15 – Spectre en énergie des électrons pour un processus de DIADP de l'hélium avec un champ électromagnétique à deux couleurs. Les caractéristiques des deux impulsions sont : $I_1 = 10^{14}$ watt/cm² ; $\omega_1 = 1.3$ u.a. ; $T_1 = 12$ cycles ; $I_2 = 10^{13}$ watt/cm² ; $\omega_2 = 2.1$ u.a. ; $T_2 = 14$ cycles. Plusieurs valeurs du délai D entre les deux impulsions sont considérées ; elles sont indiquées sur la figure.

forcément direct pour pouvoir se produire. Dans ce cas, les deux électrons vont se partager l'énergie d'interaction. Les deux pics du processus séquentiel vont donc se rapprocher comme le montre la figure 5.15 pour $D = 1.61$ u.a. et $D = -3.22$ u.a. Lorsque D devient très grand en valeur absolue tout en étant négatif, s'il y a toujours un recouvrement entre les deux impulsions, le nouveau processus direct devient dominant et conduit à un pic unique dans la distribution en énergie à la position $E_1 = E_2 = 7$ eV. (voir figure 5.15 pour $D = -8.05$ u.a.). Si le recouvrement entre les deux impulsions est nul, le système interagira avec l'impulsion p_2 uniquement puisque la fréquence de p_1 interdit la DIADP. Le spectre en énergie des électrons présente alors deux pics à 0.1 u.a. et 1.2 u.a. : le problème se réduit simplement à l'interaction du système avec une impulsion dont la fréquence est 2.1 u.a.

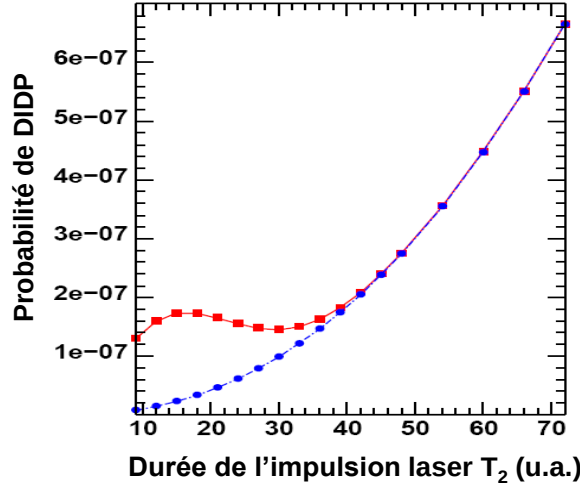


FIG. 5.16 – Evolution de la probabilité de DIADP de l'hélium en fonction de la durée de l'impulsion T_2 . La courbe rouge est obtenue en présence des deux impulsions. Le retard de temps D est fixé à -150 u.a. La bleue représente la probabilité de DIADP lorsque l'impulsion p_2 seule est présente. Les caractéristiques des deux impulsions sont : $I_1 = 10^{14}$ watt/cm² ; $\omega_1 = 1.3$ u.a. ; $I_2 = 10^{13}$ watt/cm² ; $\omega_2 = 2.1$ u.a. La durée de l'impulsion p_1 est fixe et vaut $T_1 = 12$ cycles.

Sur la figure 5.16, nous présentons la probabilité de DIADP en fonction de la durée de l'impulsion p_2 dans une situation où le paramètre D est fixe et égal à -150 u.a. Nous fixons également la durée d'impulsion de p_1 à 24 cycles optiques (2.8 femtoseconde) tandis que la durée de p_2 varie de 10 u.a. (242 as) à 70 u.a. (1.7 femtoseconde). Dans le cas présent, l'impulsion p_2 interagit d'abord avec le système avant l'impulsion p_1 . De plus, il n'y a pas de recouvrement entre les deux impulsions. Les intensités maximales des deux impulsions valent respectivement 5×10^{13} Watt/cm² et 10^{13} Watt/cm². La courbe bleue de la figure 5.16 a été obtenue en présence de p_2 uniquement. Dans ce cas, le processus de DIADP de l'hélium est séquentiel et la probabilité est proportionnelle à T_2^2 pour les grandes valeurs de T_2 . La courbe rouge est obtenue en présence des deux im-

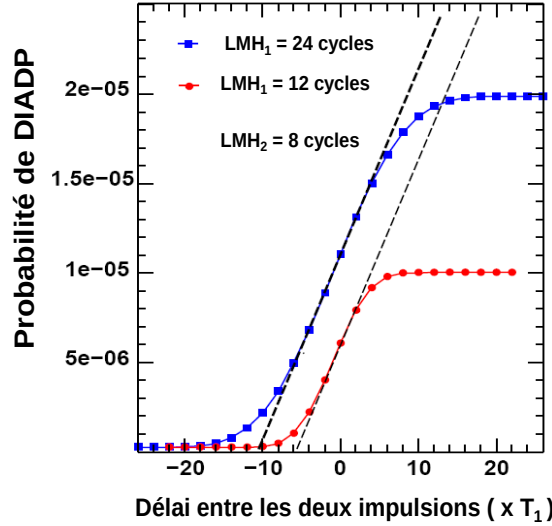


FIG. 5.17 – Evolution de la probabilité de DIADP de l'hélium en fonction du délai D entre les deux impulsions en unité T_1 . Les caractéristiques des deux impulsions sont : $I_1 = 5.0 \times 10^{13}$ watt/cm² ; $\omega_1 = 1.3$ u.a. ; $I_2 = 10^{13}$ watt/cm² ; $\omega_2 = 2.1$ u.a. ; $T_2 = 16$ cycles. Deux valeurs de la durée de l'impulsion de p_1 sont considérées : 24 et 48 cycles. Les lignes parallèles en trait interrompu soulignent la dépendance linéaire de la probabilité de double ionisation à l'égard du délai au voisinage de zéro quand les deux impulsions se recouvrent complètement.

pulsions. La première impulsion, (p_2 dans ce cas puisque $D = -150$ u.a.) ionise le système tandis que la seconde va sonder le premier processus. Pour de faibles valeurs de T_2 , l'ion résiduel n'a pas le temps de se relaxer (la relaxation de l'ion résiduel ne peut se faire qu'en présence du champ extérieur) : l'état dans lequel il se trouve peut être décrit par une superposition linéaire des états propres de l'ion He^+ . La seconde impulsion peut dès lors ioniser l'ion résiduel à partir de cet état non relaxé. C'est la raison pour laquelle pour de faibles valeurs de T_2 , la probabilité de DIADP est plus grande lorsque l'impulsion p_1 est présente, même si les deux impulsions ne se recouvrent pas. Au fur et à mesure que l'on augmente la durée de

l'impulsion p_2 , l'ion résiduel a le temps de se relaxer sur son fondamental. Par conséquent, il ne peut plus être ionisé par l'impulsion p_1 dont la fréquence est 1.3 u.a. Le seul processus qui se produit est donc l'ionisation de l'hélium avec l'impulsion p_2 . C'est pour cette raison que les deux courbes coïncident pour les grandes valeurs de T_2 .

La figure 5.17 présente la probabilité de DIADP en fonction du délai D entre les deux impulsions. Les intensités de p_1 et p_2 sont les mêmes que dans la figure 5.16. La durée de p_2 est fixée dans le cas présent à $T_2 = 16$ cycles soit environ 1.2 femtoseconde. Nous considérons pour p_1 deux valeurs de T_1 : 24 (environ 2.8 femtoseconde ; courbe rouge) et 48 (5.6 femtoseconde ; courbe bleue) cycles optiques. Lorsque D est négatif et très grand en valeur absolue, seule l'impulsion p_2 de fréquence 2.1 u.a. contribue au processus de DIADP. Une fois que les deux impulsions commencent à se recouvrir, le processus séquentiel d'absorption des photons de 1.3 u.a. et 2.1 u.a. domine progressivement. En fait, le premier processus avec p_2 uniquement devient pratiquement négligeable lorsque le recouvrement est total. Dans ce cas, la probabilité de double ionisation dépend de la quantité d'ion He^+ produite par l'absorption des premiers photons d'énergie 1.3 u.a. avant l'interaction avec p_2 . En fait, cette quantité d'ion He^+ est directement proportionnelle à l'intensité du profil de p_1 intégré de $T_i = -T_1/2$ à $D + T_2/2$. Par conséquent, la probabilité varie quasi linéairement en fonction de D autour de la position $D = 0$. En fait, cette dépendance en D de la probabilité de DIADP est exactement linéaire dans le cas des impulsions carrées. Quand D devient très grand et positif, les deux impulsions ne se recouvrent plus. La probabilité de DIADP tend alors vers une constante comme attendu. Ce résultat est logique dans la mesure où l'intégration du profil de l'intensité se fait sur toute la durée de p_1 . Notons que si la durée de p_1 est multipliée par un facteur (2 dans notre cas : courbe bleue), la probabilité de DIADP est multipliée par le même facteur. Tenant compte des discussions ci-dessus, la probabilité de DIADP peut alors s'écrire

$$P_{di} = \alpha T_2^2 + \beta T_1 T_2 \quad (5.14)$$

où α et β sont des grandeurs dépendant du délai D . Dans cette expression, le premier terme αT_2^2 est la contribution dominante

lorsque $D < -T_2/2 - T_1/2$. Par contre, lorsque $|D| \approx 0$ ou $D > 0$, elle devient négligeable comparé au second terme $\beta T_1 T_2$ qui est associé au processus séquentiel à deux couleurs. Cependant, parce que ce dernier processus est en fait la combinaison de deux processus d'ionisation simple, il est facile de prouver que la probabilité de DIADP est proportionnelle à l'énergie contenue dans chaque impulsion plutôt qu'aux durées d'impulsion T_1 et T_2 . En conséquence, la mesure de cette probabilité ne fournit pas d'information directe sur la durée de l'impulsion la plus courte (p_2 dans le cas présent). Par contre, le fait de visualiser avec deux impulsions longues le rapprochement des pics du spectre en énergie (qui dans le cas à une seule impulsion n'est possible que si cette dernière est très courte) est un résultat intéressant. Ces impulsions (longues) sont disponibles en laboratoire et nous espérons que dans un avenir proche, des expériences pourrons être menées sur ce sujet.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique de DIADP de l'hélium à partir de son état fondamental avec des impulsions ultra-courtes. Nous avons élaboré un modèle simple pour décrire la DIADP de l'hélium fondée sur la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre le plus bas ; il fournit des résultats en très bon accord avec ceux obtenus par une résolution directe et complète de l'ESDT par la méthode spectrale. Dans un premier temps, nous avons traité l'interaction de l'hélium avec une seule impulsion attoseconde et avons analysé l'effet des corrélations électroniques sur les spectres en énergie des électrons et sur les distributions angulaires. Dans le domaine séquentiel (fréquence des photons supérieure à 2.0 u.a.) et pour des impulsions suffisamment longues, les spectres en énergie à un électron présentent deux pics correspondant respectivement à l'ionisation de l'hélium et de l'ion He^+ et séparés par l'énergie d'interaction diélectronique (≈ 1.1 u.a.). Quand l'un des électrons emporte une énergie correspondant à l'un des pics, les deux électrons sont émis soit dans le même sens, soit dos à dos dans la direction de l'axe de polarisation. Par contre, si les deux électrons ont des énergies égales, les distributions en angle montrent qu'ils sont éjectés de préférence dos à dos. Lorsqu'on di-

minue progressivement la durée de l'impulsion électromagnétique, les deux pics initialement séparés par l'énergie d'interaction diélectronique se rapprochent et se confondent finalement pour former un seul maximum à $E_1 = E_2$ pour des durées d'impulsions de l'ordre du temps de corrélation du système dans l'état fondamental. Pour ces durées d'impulsions, l'ion résiduel produit après l'ionisation de l'hélium n'a pas eu le temps de se relaxer avant l'absorption du second photon. Dans ce cas, les électrons sont émis presque au même moment et se partagent donc l'énergie d'interaction diélectronique. De plus, l'émission dos à dos prédomine dans ce cas. Ce mécanisme d'éjection est équivalent à celui du processus direct. Dans la deuxième partie, nous étudions l'interaction de l'hélium avec deux impulsions XUV de fréquence, d'intensité et de durée différentes, décalées dans le temps. Nous avons montré qu'avec des impulsions relativement longues et pour certaines valeurs du délai entre les deux impulsions, on observe dans le spectre des électrons émis des effets dynamiques similaires à ceux obtenus avec une seule impulsion laser : rapprochement des pics du mécanisme séquentiel jusqu'à confusion totale et production d'un seul pic. Dans le cas où l'une des impulsions est longue avec une fréquence inférieure à 2.0 u.a. et la deuxième ultra-courte avec une fréquence supérieure à 2.0 u.a., la probabilité de DIADP en fonction de la durée de l'impulsion courte montre une signature claire de la relaxation de l'ion résiduel. Ceci est vrai à condition que le système interagisse d'abord avec l'impulsion ultra-courte. Ce résultat donne une indication de la borne supérieure du temps de relaxation de l'ion He^+ et indirectement une information sur la durée de l'impulsion ultra-courte. Pour terminer, nous avons analysé l'évolution de la probabilité de DIADP de l'hélium en fonction de leur décalage dans le temps. Les résultats montrent que le processus à deux couleurs est essentiellement séquentiel et pour cette raison, on ne saurait extraire une quelconque information sur la durée de l'impulsion la plus courte (celle dont la fréquence est la plus élevée). Notons que sur le plan expérimental, c'est l'énergie contenue dans l'impulsion et non son intensité maximale qui est mesurée. Sur le plan expérimental, la mise en évidence des effets dynamiques observés dans les spectres en énergie des électrons implique la détection des électrons et des ions en coïncidence. De plus, afin d'éviter le comptage des électrons associés à l'ionisation simple, l'électron éjecté doit être observé en coïncidence

avec l'atome ou l'ion He^{++} qui l' a produit. La façon la plus simple de mettre en évidence le rapprochement des pics du séquentiel est probablement une mesure indirecte : la distribution des moments de l'ion résiduel. A l'heure actuelle où des impulsions de l'ordre de quelques centaines d'attosecondes sont disponibles en laboratoire, nous espérons que nos résultats vont encourager les expériences.

Références

- [1] Drescher M., Hentschel M., Klenberger R., Ulberacker M., Yakoviev V., Scrinzi A., Westerwalbesloh Th., Kleineberg U., Heinzmann U., et Krausz F., *Nature*, **419**, 803, (2002).
- [2] Madsen L. B., *Phys. Rev. A* **65**, 053417, (2002).
- [3] Bachau H. et Lambropoulos P., *Phys. Rev. A* **44**, R9, (1991).
- [4] Lambropoulos P., Nikolopoulos L. A. A. et Makris M. G., *Phys. Rev. A* **72**, 013410, (2005)
- [5] Ishikawa K. L. et Midorikawa K., *Phys. Rev. A* **72**, 013407, (2005).
- [6] Laulan S., Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2004).
- [7] Norin J., Mauritsson J., Johansson A., Raarup M. K., Buil S., Persson A., Dühr O., Gaarde M. B., Schafer K. J., Keller U., Wahlström C. G., et L'Huillier A., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 193901, (2002).
- [8] Laulan S. et Bachau H., *Phys. Rev. A* **68**, 013409, (2003).
- [9] Parker J. S., Moore L. R., Meharg K. J., Dundas D. et Taylor K. T., *J. Phys. B* **34**, L69, (2001).

Chapitre 6

Conclusion

La motivation principale du travail que nous avons présenté dans ce document a été d'étudier le rôle des corrélations électroniques lors de l'ionisation double de l'hélium dans son état fondamental par deux photons XUV. Pour cela, nous avons développé une approche numérique non perturbative de l'interaction atome - champ électromagnétique pour résoudre de façon complète l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT). Les trois volets essentiels de notre méthode sont : une description précise de la structure électronique de l'atome isolé, une procédure efficace de propagation dans le temps et enfin une description correcte des états finaux du système. Concernant la structure électronique, nous avons utilisé une méthode de type spectrale pour déterminer les valeurs et vecteurs propres de l'hélium. La fonction d'onde totale du système est alors développée sur une base dont la partie radiale est décrite par des fonctions sturmiennes et la partie angulaire par des harmoniques bipolaires. La propagation dans le temps a été faite dans la base atomique, avec une technique explicite de type Runge-Kutta à pas variable, dans la représentation d'interaction, afin de contourner les problèmes liés à la " raideur " de l'équation de propagation dans la base sturmienne. Par ailleurs, nous avons travaillé avec des intensités suffisamment faibles ($I = 10^{13}$ W/cm²) pour éviter les contributions des termes d'ordre supérieur dans la théorie des perturbations. En ce qui concerne la description des états finaux du système, nous avons utilisé la méthode de la matrice de Jacobi pour générer des fonctions d'onde de diffusion multicanaux représentant le simple continuum du système. Ces fonctions tiennent

compte des corrélations électroniques et du comportement asymptotique correct des fonctions du simple continuum. Les probabilités de simple ionisation sont alors obtenues en projetant le paquet d'onde final sur ces fonctions d'onde de diffusion multicanaux décrivant le simple continuum. Celle de double ionisation s'obtient ensuite en soustrayant la probabilité d'ionisation simple de celle d'ionisation totale. Pour mettre en évidence le rôle des corrélations électroniques dans la dynamique de double ionisation, nous avons comparé nos sections efficaces obtenues par la méthode sus présentée avec celles calculées avec un état final non corrélé, approximé ici par un produit de deux fonctions coulombiennes, chacune de charge effective $Z = 2$.

Au terme de ce travail, nous sommes en mesure de répondre aux deux questions posées dans le chapitre introductif. Concernant la première, à savoir le rôle des corrélations électroniques dans le mécanisme de double ionisation directe de l'hélium lorsque l'énergie des photons est inférieure à 2.0 u.a., nous avons dans un premier temps mené une étude comparative des sections efficaces de double ionisation par impact de deux photons avec et sans corrélations dans l'état final. La grande différence entre les deux résultats indique que les corrélations électroniques jouent un rôle essentiel dans la dynamique de double ionisation directe. Une étude plus poussée a permis de montrer que cette différence est essentiellement due aux corrélations radiales dans l'état final. L'analyse des distributions en énergie des électrons et des sections efficaces différentielles montre que lors du processus direct, le système initialement dans son état fondamental évolue vers un état hautement corrélé. Les deux électrons sont éjectés préférentiellement dans des directions opposées le long de l'axe de polarisation, avec des énergies similaires. Nous avons montré que l'émission " dos à dos " des deux électrons est due aux corrélations angulaires tandis que l'écrantage dynamique, en d'autres termes, les corrélations radiales favorisent un partage égal d'énergie entre les électrons. Nous avons également montré que la symétrie de l'état final influence la dynamique de double ionisation. Ainsi, la situation que nous venons de décrire, contraste avec celle qui prévaut lors de l'ionisation double à trois ou un photon. Dans ce dernier cas, la fonction d'onde finale possède un noeud lorsque les deux électrons sont émis avec la même énergie dans des

directions opposées. Toutefois, le mécanisme que nous avons proposé reste à valider car aucun résultat expérimental concernant les distributions en énergie ou les sections efficaces différentielles n'est disponible à l'heure actuelle. Nous avons toutefois montré que la signature du mécanisme proposé est présente dans la distribution des moments des ions He^{++} de recul. Proche du seuil du régime direct, les résultats montrent que l'ion He^{++} a une plus grande probabilité de rester immobile (distribution des moments centrée en zéro). Lorsqu'on s'éloigne du seuil, cette distribution a tendance à s'étendre le long de la direction de polarisation pour donner lieu à deux maxima impliquant qu'un des électrons a tendance à emporter toute l'énergie. Une expérience de type COLTRIMS, moins sensible aux paramètres du champ, est menée actuellement à Hambourg. Les résultats préliminaires des distributions des moments de l'ion de recul He^{++} lors du processus de double ionisation de l'hélium avec des photons dont l'énergie est 44 eV semblent confirmer le mécanisme d'éjection que nous proposons.

Nous avons également poursuivi notre analyse de l'ionisation double à deux photons de l'hélium par des impulsions électromagnétiques ultra courtes dont la durée est de quelques centaines d'attosecondes. Pour cette étude, nous avons développé un modèle fondé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'ordre le plus bas pour étudier la dynamique de double ionisation. Nos résultats montrent que pour des impulsions très brèves, le processus de double éjection n'est ni direct ni séquentiel. Il s'agit en fait d'un régime transitoire où la probabilité de double ionisation à deux photons en fonction de la durée de l'impulsion s'écarte significativement de ce qu'on attend pour un processus direct pur (comportement linéaire) ou pour un processus séquentiel pur (comportement quadratique). Ce résultat peut éventuellement être utilisé pour indirectement obtenir une information sur la durée de l'impulsion incidente, en réponse à la deuxième question posée dans le chapitre introductif. Toutefois, même s'il s'agit ici de détecter uniquement les ions, de telles expériences sont très difficiles à réaliser. Nous avons d'autre part envisagé une expérience pompe - sonde avec des impulsions dont l'une seulement est ultra courte. En fait, en fonction du délai entre ces impulsions, nous avons montré qu'on obtient des distributions en énergie des électrons éjectés qui sont très semblables à

celles qu'on obtiendrait en faisant interagir l'atome d'hélium avec une seule impulsion ultra courte de durée variable. Malheureusement, il est relativement facile de montrer que dans l'expérience pompe - sonde qui est en principe plus facile à réaliser, l'information obtenue ne permet pas d'extraire la durée de l'impulsion ultra courte.

L'étude de la double ionisation à deux photons de l'hélium intéresse en ce moment plusieurs équipes théoriques et expérimentales. En effet, malgré les nombreux résultats théoriques disponibles actuellement, aucun consensus n'est obtenu en ce qui concerne les sections différentielles totales et les distributions en énergie. Sur le plan expérimental, malgré la production des impulsions de plus en plus brève, leur caractérisation reste une difficulté majeure qui, pour l'instant empêche la mise en oeuvre des expériences. Le problème de la double ionisation à deux photons de l'hélium reste donc ouvert. L'approche dépendante du temps que nous avons développée dans ce travail présente des limites. Entre autre, les problèmes de réflexion discutés au chapitre 3 limitent la propagation dans le temps aux impulsions dont la durée est suffisamment courte pour que le paquet d'onde total ne puisse pas atteindre les limites de l'espace décrite par la base. D'autre part, la méthode de la matrice J ne permet pas un calcul direct des sections efficaces différentielles. Pour améliorer ces aspects de notre travail, nous comptons développer une nouvelle approche dépendante du temps fondée sur une idée de Solov'ev [1]. Elle consiste tout d'abord à multiplier les coordonnées radiales des électrons dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps par un facteur d'échelle également dépendant du temps. L'introduction de ce facteur d'échelle ajoute un terme supplémentaire dans le hamiltonien, à savoir un potentiel harmonique qui empêche le paquet d'onde du système de s'étendre trop loin dans l'espace aux temps très longs après l'interaction avec l'impulsion. Dans ces conditions et dans le cadre de notre méthode spectrale, la dimension de la base des fonctions (en l'occurrence, les fonctions sturmiennes) sur lesquelles nous projetons le paquet d'onde du système reste raisonnable tout en nous permettant de propager la solution sur de très longues périodes de temps. En d'autres termes, le paquet d'onde du système peut évoluer jusqu'à atteindre la zone asymptotique où il est relativement aisé d'extraire l'amplitude des différents processus

(excitation, ionisation simple avec ou sans excitation de l'ion résiduel, ionisation double etc ...). Toutefois, la propagation dans le temps ne peut se faire que dans la base des fonctions sturmiennes et non dans la base atomique comme c'est le cas pour l'instant. Pour propager dans le temps dans la base sturmienne (problème raide), il faut en principe utiliser une méthode implicite qui nécessite la résolution à chaque pas d'intégration d'un grand nombre de systèmes d'équations algébriques ce qui, vu la taille des bases utilisées, requiert un temps calcul excessif. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous comptons utiliser la méthode explicite de Fatunla [2] qui requiert uniquement des produits matrice-vecteur. En revanche, il est nécessaire de résoudre au début de la propagation, un système d'équations algébriques non linéaires pour déterminer ce qu'on appelle la matrice de " raideur " qui, en quelque sorte, tient compte de toutes les fréquences propres du système.

Nous comptons également améliorer la description du double continuum atomique en développant une nouvelle technique de calcul des fonctions d'onde du double continuum, à partir d'une approche récemment développée par Zaitsev [3] et fondée sur la résolution des équations de Faddeev-Merkuriev par la méthode de la matrice J. Cette nouvelle méthode fournit directement des fonctions d'onde du double continuum qui contiennent toute les corrélations électroniques.

Enfin, nous allons poursuivre la généralisation de la méthode spectrale que nous avons développée à des systèmes à trois électrons actifs (Li et He^-) et étudier l'interaction de ces systèmes avec un champ électromagnétique. L'étude expérimentale de la photoionisation de l'ion He^- est menée actuellement dans l'unité de Physique Atomique et Moléculaire (PAMO) de l'Université Catholique de Louvain et les premiers résultats sont déjà disponibles.

Références

- [1] Solov'ev E. A. et Vinitzky S. I., *J. Phys. B* **18**, L557, (1985).
- [2] Fatunla S. O., *Mathematics of Computation* **34**, No. 150, 373-390, (1980).
- [3] Zaitsev S. A., Knyr V. A. et Popov Yu. V., *Physics of Atomic Nuclei* **69**, No 2, 255-262, (2006).

Annexe A

Système des unités Atomiques

Le système des unités atomiques est un système privilégié dans les études théoriques. Dans ce système, les grandeurs physiques $\hbar$, m , e et a_0 sont égales à l'unité. Il simplifie grandement la formulation des équations de base de la physique atomique. Nous rappelons ici les facteurs de conversion entre ce système d'unités (u.a.) et le système d'unités international (m.k.s.), pour les différentes grandeurs physiques que nous utilisons fréquemment dans le texte.

Grandeurs définissant le système d'unité Atomique

Dimension	Unité	Quantité physique	Valeur
Moment angulaire	$\hbar$	Constante de Planck divisé par $2 \times \pi$	1.05459×10^{-34} J.s
masse	m	masse de l'électron	9.10953×10^{-31} Kg
charge	e	Valeur absolue de la charge de l'électron	1.60219×10^{-19} C
Longueur	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$	Rayon de Bohr (hydrogène atomique)	5.29177×10^{-11} m

Autres dimensions en unité atomique

La vitesse de la lumière $c = 2.99792 \times 10^8 m s^{-1}$ est liée à la permittivité du vide

$$\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{12} F m^{-1},$$

et à la perméabilité du vide

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^7 H m^{-1},$$

par la relation

$$\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1; \text{ en M.K.S..}$$

D'après l'expression de Bohr, $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$ a.u. La constante de structure fine vaut

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.036} = \frac{1}{c}.$$

Nous pouvons maintenant définir les autres grandeurs intéressantes dans le système des unités atomiques telles que l'unité de temps, d'énergie, de champ électrique (amplitude et intensité).

Dimensions	Expression	Signification physique	Valeur
Vitesse	$v = \alpha c$	Vitesse d'un electron sur la 1 ^{iere} orbite de Bohr	$2.18769 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$
Temps	$\frac{a_0}{v_0}$	Temps mis par l'electron pour parcourir un rayon de Bohr	$2.41889 \times 10^{-17} \text{ s}$
Energie	$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$	Deux fois le potentiel d'ionisation de l'hydrogène atomique	$4.35981 \times 10^{-18} \text{ J}$ $= 27.2116 \text{ eV.}$
Champ électrique (amplitude)	$\frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$	Champ ressenti par l'électron sur la 1 ^{iere} orbite de bohr de l'hydrogène atomique	$5.42225 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$
Intensité			$3.5095 \times 10^{20} \text{ w.m}^{-2}$

Annexe B

Technique de la matrice de Jacobi

B.1 introduction

Le problème le plus difficile en théorie de diffusion est celui de la description des continua multiples. En effet, si les énergies des états liés et les largeurs des résonances peuvent être déterminées "facilement" en résolvant l'équation de Schrödinger sur une base finie, les sections efficaces et les distributions angulaires dépendent fortement de la qualité des fonctions d'onde du continuum utilisées pour les évaluer. Il est donc impératif de construire des fonctions du continuum ayant un comportement asymptotique correct si l'on veut obtenir des résultats précis, qui se comparent bien avec les résultats expérimentaux. Malheureusement, pour des problèmes coulombiens à plus de deux corps, l'équation de Schrödinger n'est pas soluble analytiquement et le comportement asymptotique exact des fonctions du continuum simple ou multiple n'est pas connu. On a donc recours aux approximations. Très souvent, on résout l'équation de Schrödinger sur une base finie de fonctions de carré sommable. Pour les systèmes à deux électrons que nous étudions dans ce manuscrit, la résolution de l'équation de Schrödinger sur une base finie entraîne trois conséquences majeures :

1. Les fonctions propres associées aux valeurs propres positives ne sont pas de vraies fonctions du continuum : ce sont des *pseudoétats* du continuum c'est-à-dire des combinaisons linéaires des vraies fonctions du continuum.

2. les continua sont dégénérés en énergie : à une même valeur propre positive E peut correspondre un état du simple continuum ou un état du double continuum
3. Avec une base finie de fonctions de carré sommable, on ne peut pas reproduire le vrai comportement asymptotique des fonctions du continuum.

Pourtant, si l'on veut extraire les informations physiques (probabilités de simple et double ionisation, sections efficaces), il faut pouvoir séparer dans la fonction d'onde finale obtenue après la résolution de l'équation de Schrödinger, les contributions de simple et de double ionisation. Pour apporter des solutions aux problèmes sus évoqués, nous faisons appel à la méthode de la matrice Jacobi (méthode de la matrice J) qui est particulièrement efficace pour la construction des fonctions d'onde multivoies du simple continuum. En effet, les fonctions d'onde à deux électrons construites avec cette technique ont un comportement asymptotique correct : un électron lié et un autre dans le continuum. Dans la suite, nous commençons par une brève introduction qualitative sur les aspects essentiels de la méthode de la matrice J , lesquelles sont nécessaires pour le développement de la méthode [2, 3, 4]. Ensuite, nous présentons la méthode de construction des fonctions du simple continuum qui sont utilisées dans les chapitres 2, 3 et 4 pour le calcul des probabilités et des sections efficaces [7].

B.2 Aspects essentiels de la méthode de la matrice de Jacobi

Pour un système à deux électrons, le hamiltonien s'écrit

$$H = H_0 + V \quad (\text{B.1})$$

où H_0 est le hamiltonien de référence (qui peut être diagonalisé analytiquement) et V l'interaction entre les deux électrons :

$$H_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right\}, \text{ et } V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_{12}}. \quad (\text{B.2})$$

Le comportement asymptotique des fonctions du simple continuum est tel qu'un des électrons est lié (celui décrit par $\vec{r}_1$) et l'autre dans un état du continuum (celui décrit par $\vec{r}_2$). La décroissance lente du potentiel coulombien $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ aux grandes valeurs de r_2 ($r_2 \rightarrow \infty$) complique la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans le cas qui nous concerne, l'électron diffusé par la cible hydrogénoïde est dans un potentiel effectif

$$V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{Z-1}{r_2} + \frac{-1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = -\frac{Z-1}{r_2} + \tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{B.3})$$

avec

$$\tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{-1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (\text{B.4})$$

Il s'agit en fait d'un potentiel coulombien modifié par le potentiel $\tilde{V}$. Aux grandes valeurs de r_2 , le potentiel $\tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ décroît plus rapidement (comportement asymptotique en $1/r_2^2$) que le potentiel coulombien $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Les états stationnaires de collision ne sont plus représentés par une onde coulombienne pure mais par une onde Ψ dont le comportement asymptotique est une combinaison linéaire des exponentielles

$$e^{\pm i(kr - Z \ln 2kr - \frac{1}{2}l\pi + \sigma_l)}. \quad (\text{B.5})$$

Dans la suite, nous utiliserons le hamiltonien sous la forme

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{B.6})$$

avec

$$\tilde{H}_0 = \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right\} + \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z-1}{r_2} \right\} \quad (\text{B.7})$$

et

$$\tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{-1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (\text{B.8})$$

La méthode de la matrice J est une méthode algébrique (les coefficients des fonctions d'onde sont obtenus en résolvant un système de N équations à N inconnues) qui a eu beaucoup de succès en physique atomique et nucléaire [7, 8, 9]. Appliquée aux problèmes de diffusion, elle donne des résultats d'une précision remarquable, en bon accord avec les autres théories [10]. Sa structure dans l'espace des fonctions est analogue à celle de la matrice R dans l'espace des configurations. Dans la théorie de la matrice R, le potentiel $\tilde{V}$ reste

confiné dans une boîte de rayon R c'est-à-dire. ($\tilde{V}(r) = 0$ pour $r \geq R$), alors que dans la méthode de la matrice J , ce potentiel est confiné dans une boîte limitée par la $N^{ième}$ fonction de base : $\{\tilde{V}\}_{nm} = 0$ pour $n, m \geq N$. La première version non relativiste de cette méthode a été introduite par Heller et Yamani en 1974 [2, 3] et développée par Yamani et Fishman [4] un an plus tard. Une version relativiste a été introduite en 1998 par Horodecki [13]. C'est une technique qui exploite les propriétés analytiques du hamiltonien ainsi que celles des fonctions de base. En effet, en plus d'être des fonctions de carré sommable, les fonctions de base doivent être choisies de manière à donner une structure tridiagonale au hamiltonien $\tilde{H}_0$. Cette méthode présente donc des limitations puisqu'elle tolère uniquement des hamiltoniens qui peuvent avoir une représentation tridiagonale sur la base. Par contre, cette propriété permet de résoudre analytiquement le problème du hamiltonien de référence $\tilde{H}_0$. Récemment, Alhaidari, Yamani et Abdelmonem [11] ont développé une version améliorée de la technique de la matrice J qui permet de contourner cette limitation en gardant tous les avantages de la méthode. L'équation de Schrödinger associée à $\tilde{H}_0$ conduit à une relation de récurrence symétrique à trois termes pour les coefficients des fonctions d'onde de $\tilde{H}_0$. C'est une conséquence directe de la représentation tridiagonale de la matrice de $\tilde{H}_0$ sur la base considérée. Une version multivoie, particulièrement adaptée à l'étude des processus de diffusion a été développée par Broad [12]. Récemment, Vanroose et co-auteurs ont développé une version améliorée de la technique matrice J permettant de résoudre les problèmes dans lesquelles les interactions sont de longue portée [6]. Plus précisément, ils introduisent entre la zone interne et la zone asymptotique une région intermédiaire dans laquelle les formes asymptotiques des éléments de matrices du hamiltonien sont utilisés. Cette procédure apporte des termes additionnels à la relation de récurrence à trois termes qui tiennent compte des effets du potentiel à grande distance.

Avant de présenter la méthode, il est nécessaire de calculer les coefficients du développement des fonctions coulombiennes sur la base choisie. Ces coefficients seront très utiles pour la construction de la partie asymptotique des fonctions de simple ionisation. Nous utiliserons la base des fonctions sturmiennes dont les propriétés ont

été présentées au chapitre 2. En effet, pour le potentiel coulombien, la base de fonctions sturmiennes coulombiennes est plus appropriée puisque le hamiltonien $\tilde{H}_0$ a une structure tridiagonale dans cette base. De plus, pour certaines valeur du paramètre non linéaire κ , les fonctions sturmiennes coïncident exactement avec les fonctions propres radiales des hydrogénoïdes.

Solution Matrice J pour un potentiel coulombien modifié par une interaction à portée limitée

Dans un processus de photoionisation d'un système à deux électrons, l'état final du système est équivalent à celui d'un processus de diffusion d'un électron par un hydrogénoïde. Chaque état de l'hydrogénoïde représente un canal de diffusion. Pour construire les fonctions décrivant ces processus sur une base finie, il est nécessaire de connaître les états de l'hydrogénoïde ainsi que les coefficients du développement des fonctions coulombiennes sur la base sturmienne que nous utilisons.

Le hamiltonien $\tilde{H}_0$ présenté en (B.7) est une somme de deux hamiltoniens

$$H_{target} = \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right\} \text{ et } H_{coul} = \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z-1}{r_2} \right\} \quad (\text{B.9})$$

de deux particules sans interaction mutuelles (modèle des électrons indépendants). H_{target} est le hamiltonien de la "cible" qui est un hydrogénoïde dans notre cas tandis que H_{coul} est le hamiltonien **asymptotique** de l'électron diffusé (ionisé). Si $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction d'onde d'un tel système, alors

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \times \psi(\vec{r}_2) \quad (\text{B.10})$$

avec

$$\begin{cases} \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right\} \psi(\vec{r}_1) = \epsilon_1 \psi(\vec{r}_1), \\ \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z-1}{r_2} \right\} \psi(\vec{r}_2) = \epsilon_2 \psi(\vec{r}_2). \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

Les fonctions $\psi(\vec{r}_1)$ et $\psi(\vec{r}_2)$ sont respectivement les états de la cible et de l'électron diffusé. Les solutions de l'équation de Schrödinger

pour l'électron diffusé qui nous intéressent sont celles d'énergie positive. On cherche les dites solutions sous la forme

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \mathcal{R}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{B.12})$$

où $Y_{lm}(\hat{r})$ est une harmonique sphérique dont les propriétés sont présentées dans la référence [14]. En substituant la fonction (B.12) dans (B.11), on obtient pour l'onde radiale $\mathcal{R}(r)$ l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ h - \frac{k^2}{2} \right\} \mathcal{R}(r) = 0, \quad (\text{B.13})$$

avec

$$h = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z-1}{r}. \quad (\text{B.14})$$

Il est instructif de souligner que l'équation (B.13) est l'équation de Schrödinger pour la diffusion d'une particule par un potentiel purement coulombien (la cible est un noyau de charge Z). En réalité, si la cible est un ion (avec au moins un électron), le potentiel vue par l'électron diffusé n'est purement coulombien qu'à très grande distance du noyau. A petite distance, le potentiel effectif est

$$V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{Z-1}{r_2} + \tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{B.15})$$

où

$$\tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (\text{B.16})$$

représente la déviation du potentiel effectif $V_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ par rapport au potentiel coulombien à petites distances. L'équation de Schrödinger devient alors

$$\left\{ h_{small} - \frac{k^2}{2} \right\} \mathcal{U}(r) = 0, \quad (\text{B.17})$$

avec

$$h_{small} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z-1}{r} + \tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (\text{B.18})$$

Cette équation comme d'ailleurs l'équation (B.13) admet deux types de solutions : les solutions régulières qui sont telles que

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{reg}(r)_{r \rightarrow 0} &\sim r^{l+1} + O(r^{l+2}), \text{ avec} \\ \mathcal{R}_{reg}(r)_{r \rightarrow \infty} &\sim \sin(kr + t \ln(2kr) - \frac{\pi l}{2} + \tilde{\sigma}_l) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

et les solutions irrégulières dont les comportements à l'origine et à grandes distances sont

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{irreg}(r)_{r \rightarrow 0} &\sim r^{-l} + O(r^{-l+1}), \text{ avec} \\ \mathcal{R}_{irreg}(r)_{r \rightarrow \infty} &\sim \cos(kr + t \ln(2kr) - \frac{\pi l}{2} + \tilde{\sigma}_l)\end{aligned}\tag{B.20}$$

Seule la solution régulière donne une densité de probabilité finie à l'origine quelque soit la valeur de l considéré. Elle est donc la solution physique. Dans le cas d'un potentiel purement coulombien, $\tilde{\sigma}_l = \sigma_l = \arg(\Gamma(l + 1 - it))$ et $t = Z/k$. A cause du facteur de phase δ_l introduit par le potentiel $\tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, la solution physique de l'équation (B.18) s'écrit comme une combinaison linéaire des solutions régulière et irrégulière de l'équation (B.13). Son comportement asymptotique peut être exprimé en terme des matrice de diffusion S e T :

$$U_l(r)_{r \rightarrow \infty} \sim \frac{e^{-i\delta_l}}{2i} \left\{ e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + t \ln(2kr) + \sigma_l)} - e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + t \ln(2kr) + \sigma_l)} S_l \right\}\tag{B.21}$$

ou bien

$$\begin{aligned}U_l(r)_{r \rightarrow \infty} &\sim e^{-i\delta_l} \sin(kr + t \ln(2kr) - \frac{\pi l}{2} + \sigma_l) \\ &+ \frac{e^{-i\delta_l}}{2i} e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + t \ln(2kr) + \sigma_l)} T_l\end{aligned}\tag{B.22}$$

Cette dernière relation est le développement asymptotique que nous utiliserons dans la méthode de la matrice J . Bien que la fonction $U_l(r)$ soit un mélange des solutions régulière et irrégulière de l'équation de Schrödinger pour un potentiel purement coulombien, elle est bien régulière. Ceci sous entend que la solution "irrégulière" de l'équation (B.13) qui sera utilisée dans ce cas devra être d'abord *régularisée*. Pour l'implémentation de la méthode, il faut développer ces solutions régulière et irrégulière *régularisée* sur la base des fonctions sturmiennes.

Développement des ondes coulombiennes sur la base sturmiennne

Dans cette partie, il est question de déterminer les coefficients du développement de la solution régulière et irrégulière¹ de l'équation (B.13) sur la base des fonctions sturmiennes. Compte tenu du comportement asymptotique (B.22) des fonctions de diffusion, nous devons construire une autre solution régulière de l'équation (B.13) dont le comportement est celui d'une solution irrégulière. Dans la suite, nous présentons la méthode de construction d'une telle fonction que nous développons ensuite sur la base des fonctions sturmiennes

$$\{|\phi_{n,l}(r)\rangle = S_{\tilde{n},l}^\kappa(r), \tilde{n} = n + l + 1, n = 0, 1, 2, \dots, \infty\}. \quad (\text{B.23})$$

Les propriétés des fonctions sturmiennes ont été présentées dans le chapitre 2. Nous rappelons simplement ici leur expression :

$$S_{\tilde{n},l}^\kappa(r) = N_{\tilde{n},l}^\kappa r^{l+1} e^{-\kappa r} L_{\tilde{n}-l-1}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (\text{B.24})$$

où $N_{\tilde{n},l}^\kappa$ est le coefficient de normalisation défini par

$$N_{\tilde{n},l}^\kappa = (2\kappa)^{l+1} \left\{ \frac{\kappa (\tilde{n} - l - 1)!}{\tilde{n} (\tilde{n} + l)!} \right\}^{1/2}. \quad (\text{B.25})$$

Dans le cas du potentiel coulombien, la solution régulière s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{reg,l}(r) &= \frac{1}{2} (2\kappa r)^{l+1} e^{i\kappa r} e^{\frac{\pi t}{2}} \frac{\Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} \\ &\times {}_1F_1(l+1-it, 2l+2, -2i\kappa r). \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Les fonctions sturmiennes sont de carré sommable. De plus, la base sturmiennne (B.23) est complète. Dès lors, on peut développer la fonction régulière sur cette base :

$$\mathcal{R}_{reg,l}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} R_{n,l}(\epsilon) S_{n+l+1,l}^\kappa(r). \quad (\text{B.27})$$

où $\epsilon = \frac{k^2}{2}$ et $R_{n,l}(\epsilon)$ les coefficients à déterminer. En multipliant à gauche l'équation (B.13) par $\langle \phi_{m,l} |$, on obtient

$$\langle \phi_{m,l} | h - \epsilon | \mathcal{R}_{reg,l} \rangle = 0, \quad (\text{B.28})$$

¹Il s'agit en fait d'une solution régulière dont le comportement asymptotique est celui d'une solution irrégulière

soit encore

$$\sum_{n=0}^{\infty} R_{n,l}(k) J_{mn} = 0, \quad (\text{B.29})$$

avec

$$\begin{aligned} J_{mn} &= \langle \phi_{m,l} | h - \frac{k^2}{2} | \phi_{n,l} \rangle \\ &= \int_0^\infty dr \phi_{m,l}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) \phi_{n,l}(r). \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

L'expression finale des J_{mn} est la suivante :

$$\begin{aligned} J_{nm} &= \frac{N_{ml}^\kappa N_{n,l}^\kappa}{[2\kappa]^{(2l+2)}} \frac{\Gamma(n+2l+2)}{\Gamma(n+1)} \\ &\times \left(Z\delta_{n,m} - \frac{\kappa\eta}{2\sin\theta} [2x(n+l+1)\delta_{n,m} \right. \\ &\quad \left. - n\delta_{m,n-1} - (n+2l+2)\delta_{m,n+1}] \right), \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

où

$$x = \cos\theta = \frac{(\eta^2 - \frac{1}{4})}{(\eta^2 + \frac{1}{4})}, \quad \eta = k/\kappa. \quad (\text{B.32})$$

Puisque la matrice J_{nm} est tridiagonale, l'équation (B.29) est une relation de recurrence à trois termes pour les coefficients $R_{n,l}(\epsilon)$. Par ailleurs, on sait que la base sturmienne est non orthogonale. Néanmoins, on peut construire une fonction

$$\bar{\varphi}_{n,l}(r) = \frac{(n+l+1)}{\kappa} \frac{1}{r} \phi_{n,l}(r) \quad (\text{B.33})$$

telle que

$$\langle \bar{\varphi}_{n,l} | \phi_{m,l} \rangle = \delta_{n,m}. \quad (\text{B.34})$$

En multipliant l'équation (B.27) par $\bar{\varphi}_{m,l}^*(r)$ et en intégrant sur r , on a :

$$\begin{aligned} R_{n,l}(\epsilon) &= \langle \bar{\varphi}_{m,l} | \mathcal{R}_{reg,l} \rangle \\ &= \frac{\tilde{n}}{2\kappa} \frac{\Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} \frac{N_{n,l}^\kappa}{[2\kappa]^{(l+1)}} \exp\left(\frac{\pi t}{2}\right) V_{n,l}(k), \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

avec

$$V_{n,l}(k) = \int \frac{1}{r} \chi_{nl}(r) [kr]^{(l+1)} {}_1F_1(l+1-it, 2l+2, -2ikr), \quad (\text{B.36})$$

où

$$\chi_{n,l}(r) = \frac{N_{\tilde{n},l}^\kappa}{[2\kappa]^{(l+1)}} S_{n+l+1,l}^\kappa(r) = \frac{N_{\tilde{n},l}^\kappa}{[2\kappa]^{(l+1)}} \phi_{n,l}(r). \quad (\text{B.37})$$

En remplaçant l'expression (B.35) des coefficients de la fonction régulière dans la relation (B.29), et tenant compte de (B.31), on a :

$$\left\{ (n+l+1) \left(\frac{x^2+1}{x} \right) - it \left(\frac{x^2-1}{x} \right) \right\} V_{n,l}(x) - (n+1)V_{n+1,l}(x) - (n+2l+1)V_{n-1,l}(x) = 0, \quad (\text{B.38})$$

avec

$$x = e^{i\theta} = \frac{(i\eta - 1/2)}{(i\eta + 1/2)}, \quad \eta = k/\kappa, \quad t = Z/k. \quad (\text{B.39})$$

La relation (B.38) peut être vue comme une relation de récurrence dans laquelle k et x sont indépendants. Dans la relation (B.36), la dépendance en k dans la fonction hypergéométrique ${}_1F_1$ apparaît en même temps dans la variable t et dans l'un de ses paramètres, ce qui rend difficile la construction d'une équation différentielle pour les coefficients $V_{n,l}$. Cependant, on peut montrer que ces coefficients sont solution d'une équation différentielle de second degré à condition de supposer que t et x sont indépendants. Cette approximation est tout à fait légitime étant donné que la seule contrainte imposée aux coefficients $V_{n,l}$ est de satisfaire la relation de récurrence (B.38). Aucune contrainte n'est imposée sur les propriétés différentielles des $V_{n,l}$. Sous cette approximation, en dérivant la relation (B.36) par rapport à x et en tenant compte de (B.38), on obtient :

$$(x^2-1) \frac{dV_{n,l}(x)}{dx} - (n+1)V_{n+1,l}(x) + (n+2l+1)V_{n-1,l}(x) = 0. \quad (\text{B.40})$$

En dérivant l'équation (B.40) par rapport à x , obtient :

$$\begin{aligned} & (x^2-1)V_{n,l}'' + \frac{x^2-1}{x}V_{n,l}' - \left\{ \left(\frac{x^2-1}{x} \right) [n^2 + 2nl + 2n + l + 1 - t^2] \right. \\ & \left. + \left(\frac{x^2+1}{x^2(x^2-1)} \right) [l(l+1)(x^2+1) - 2it(n+l+1)(x^2-1)] \right\} V_{n,l} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

En procédant à un nouveau changement de variable

$$y = 1 - x^2, \quad \text{et} \quad V_{n,l}(y) = A_{n,l} \frac{y^{l+1}}{(1-y)^{\frac{(n+l+1+it)}{2}}} W_{n,l}(y) \quad (\text{B.42})$$

où $A_{n,l}$ est une constante et $W_{n,l}(y)$ la nouvelle fonction à déterminer, on obtient

$$y(1-y)W''_{n,l}(y) + [2l+2+y(n-l-2+it)]W'_{n,l}(y) + n(l+1-it)W_{n,l}(y) = 0 \quad (\text{B.43})$$

Cette équation différentielle peut être résolue par les techniques standards [15, 16]. La solution s'exprime en termes des fonctions hypergéométriques qu'on peut calculer facilement [4]. Après quelques développements, on obtient finalement

$$R_{n,l}(\epsilon) = \frac{(2\kappa)^{l+1}}{N_{\tilde{n},l}^\kappa} \frac{2^l \Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} e^{[(\theta-\pi/2)t]} (\sin \theta)^{l+1} \times e_2^{-in\theta} F_1(-n, l+1-it, 2l+2, 1-e^{2i\theta}). \quad (\text{B.44})$$

En fonction des polynômes de Pollaczek [4, 5] définis par

$$P_n^{l+1}(\cos \theta, \frac{Z}{k}, \frac{-Z}{k}) = \frac{\Gamma(n+2l+2)}{n! \Gamma(2l+2)} e^{-in\theta} \times {}_2F_1(-n, l+1-it, 2l+2, 1-e^{2i\theta}) \quad (\text{B.45})$$

on obtient une autre expression pour les $R_{n,l}(k)$:

$$R_{n,l}(\epsilon) = \frac{(2\kappa)^{l+1}}{N_{\tilde{n},l}^\kappa} \frac{2^l n! \Gamma(l+1-it)}{\Gamma(n+2l+2)} e^{[(\theta-\pi/2)t]} (\sin \theta)^{l+1} \times e^{-in\theta} P_n^{l+1}(\cos \theta, \frac{Z}{k}, \frac{-Z}{k}). \quad (\text{B.46})$$

Intéressons-nous à présent à la solution ayant le comportement asymptotique en cosinus. On sait que la solution irrégulière de (B.13) n'a pas les caractéristiques d'une bonne fonction d'onde, puisqu'elle diverge à l'origine. Pour reproduire le comportement asymptotique correct d'une fonction de diffusion, nous sommes dans l'obligation de construire une deuxième solution régulière, dont le comportement asymptotique est celui d'une solution irrégulière. Les coefficients du développement de cette fonction sur la base Sturienne vérifieront les mêmes relations de récurrence que ceux de la fonction régulière. Convenons d'appeler cette solution $\mathcal{C}(r)$. Il apparaît évident, compte tenu des remarques précédentes que $\mathcal{C}(r)$ ne

peut pas être solution de l'équation de Schrödinger (B.13). Cependant, en choisissant $\mathcal{C}(r)$ telle que

$$\left\{ h - \frac{k^2}{2} \right\} \mathcal{C}(r) = \bar{\beta} \bar{\varphi}_{0,l}(r), \quad (\text{B.47})$$

où

$$\bar{\beta} = -\frac{N_{l+1,l}^\kappa}{(2\kappa)^{l+1}} \beta, \quad \beta = \frac{W}{2R_0}, \quad (\text{B.48})$$

non seulement la fonction $\mathcal{C}(r)$ est régulière à l'origine mais asymptotiquement, elle a le comportement de la fonction irrégulière [4]. W est le wronskien des deux solutions indépendantes c'est-à-dire. solutions régulière et irrégulière. Pour le potentiel coulombien que nous utilisons ici,

$$W = -k e^{[(1+\epsilon)\pi t]}, \quad \epsilon = \begin{cases} -1 & \text{for } \theta \in [0, \pi] \\ 1 & \text{for } \theta \in [\pi, 2\pi] \end{cases}. \quad (\text{B.49})$$

Sur la base des fonctions sturmiennes, la fonction $\mathcal{C}(r)$ s'écrit alors

$$\mathcal{C}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{n,l}(\epsilon) S_{n+l+1,l}^\kappa(r). \quad (\text{B.50})$$

Pour déterminer les coefficients $C_{n,l}(\epsilon)$, on procède comme précédemment dans le cas de la fonction régulière. La relation de récurrence à trois termes devient

$$\langle \phi_{m,l} | h - \frac{k^2}{2} | \mathcal{C} \rangle = \beta \langle \phi_{m,l} | \bar{\varphi}_{0,l} \rangle, \quad (\text{B.51})$$

soit finalement

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_{n,l}(\epsilon) J_{mn} = \beta \frac{N_{l+1,l}^\kappa}{(2\kappa)^{l+1}} \delta_{m,0}. \quad (\text{B.52})$$

Si on écrit que

$$\begin{aligned} C_{n,l}(\epsilon) &= \langle \bar{\varphi}_{m,l} | \mathcal{C} \rangle \\ &= \frac{\tilde{n}}{2\kappa} \frac{\Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} \frac{N_{\tilde{n},l}^\kappa}{[2\kappa]^{(l+1)}} e^{\frac{\pi t}{2}} V_{n,l}(k), \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

alors, $V_{n,l}(k)$ vérifie la relation (B.40). Après quelques développements, on obtient pour les coefficients $C_{n,l}(\epsilon)$:

$$C_{n,l}(\epsilon) + iR_{n,l}(\epsilon) = -\frac{(2\kappa)^{l+1}}{N_{\tilde{n},l}^\kappa} \frac{n!e^{\pi t/2}e^{-\theta t}}{2^l\Gamma(n+l+2-it)(\sin\theta)^l} e^{[-i(n+1)\theta]} \\ \times {}_2F_1(-n, l+1-it, 2l+2, 1-e^{2i\theta}). \quad (\text{B.54})$$

Pour rester cohérent dans la suite et pour les besoins numériques, il est important à ce niveau d'effectuer une translation au niveau des indices n . Nous réécrivons $R_{n,l}(\epsilon)$ et $C_{n,l}(\epsilon)$ de manière à ce que l'indice n prenne les valeurs $1, 2, \dots, \infty$:

$$R_{n,l}(\epsilon) = \frac{(2\kappa)^{l+1}}{N_{\tilde{n},l}^\kappa} \frac{2^l\Gamma(l+1-it)}{\Gamma(2l+2)} e^{[(\theta-\pi/2)t]} (\sin\theta)^{l+1} \\ \times e_2^{-i(n-1)\theta} F_1(-(n-1), l+1-it, 2l+2, 1-e^{2i\theta}). \quad (\text{B.55})$$

et

$$C_{n,l}(\epsilon) + iR_{n,l}(\epsilon) = -\frac{(2\kappa)^{l+1}}{N_{\tilde{n},l}^\kappa} \frac{(n-1)!e^{\pi t/2}e^{-\theta t}}{2^l\Gamma(n+l+1-it)(\sin\theta)^l} e^{[-in\theta]} \\ \times {}_2F_1(-(n-1), l+1-it, 2l+2, 1-e^{2i\theta}). \quad (\text{B.56})$$

$$\tilde{n} = n + l, \quad n = 1, 2, \dots, \infty.$$

B.3 Construction des fonctions du simple continuum

La méthode que nous allons présenter ici a été développée par Gersbacher et Broad [7]. Elle est analogue à la méthode de la matrice R mais la fonction d'onde du système est développée sur une base des fonctions de carré sommable. L'idée de base de cette technique consiste à séparer l'espace des fonctions de deux zones : une zone *interne* et une zone dite *asymptotique*. Dans la zone *interne*, le hamiltonien du système

$$H = \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right\} + \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z-1}{r_2} \right\} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{B.57})$$

où

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{-1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{B.58})$$

est résolu exactement. Par contre, dans la zone *asymptotique*, la fonction d'onde doit être construite de manière à reproduire le comportement asymptotique exact d'une fonction de simple ionisation : on considère qu'un des électrons (celui décrit par r_1) est lié et reste proche du noyau tandis que l'autre, supposé dans un état du continuum et décrit par r_2 , est très loin du noyau. Dans ces conditions, le potentiel $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ devient

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \frac{1}{r_2^2} \approx 0 \quad \text{lorsque } r_2 \rightarrow \infty. \quad (\text{B.59})$$

le hamiltonien dans la zone asymptotique s'écrit

$$H = H_{targ} + H_{coul} \quad (\text{B.60})$$

avec

$$H_{targ} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \quad \text{et} \quad H_{coul} = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z-1}{r_2}. \quad (\text{B.61})$$

Dans les développements qui vont suivre, on négligera les termes d'échange dans la zone asymptotique. Cette approximation est justifiée par le fait que les deux électrons sont traités différemment dans cette zone : l'un est proche du noyau et l'autre est très éloigné du noyau, donc les possibilités d'échange des deux électrons sont quasi nulles. La fonction d'onde de simple ionisation s'écrit

$$\begin{aligned} \Theta_{\Gamma}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = & \Theta_{\Gamma}^{inner,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) \\ & + \Theta_{\Gamma}^{asympt,L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) \end{aligned} \quad (\text{B.62})$$

Déterminons à présent les expressions des fonctions d'onde dans les deux zones. Dans la zone interne, le problème aux valeurs propres du système à deux électrons est résolu exactement sur une base dont la partie radiale est décrite par les fonctions sturmiennes et la partie angulaire par les harmoniques sphériques bipolaires. Pour une symétrie L donnée et sa projection M sur l'axe de quantification z , les états liés et les *pseudoétats* du continuum se présentent sous la forme

$$\Psi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l_1 \leq l_2} \sum_{n_1, n_2} \psi_{n_1, n_2, j}^{l_1, l_2, L, M} F_{n_1, n_2}^{l_1, l_2, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{B.63})$$

où les $F_{n_1, n_2}^{l_1, l_2, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les fonctions de base définies par

$$F_{n_1, n_2}^{l_1, l_2, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 + \epsilon P_{21}}{\sqrt{2}} S_{\vec{n}_1, l_1}^{\kappa}(r_1) S_{\vec{n}_2, l_2}^{\kappa}(r_2) \Lambda_{l_1, l_2}^{L, M}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (\text{B.64})$$

avec $n_1, n_2 = 1, 2, \dots, N - 1$. Après avoir diagonalisé le hamiltonien du système sur cette base, les valeurs propres inférieures au premier seuil de simple ionisation $E \leq -2$ u.a. sont attribuées aux états liés. Au dessus de ce premier seuil, tous les autres états sont des *pseudoétats* du continuum normalisés à 1 alors que les vrais états du continuum sont normalisés sur des fonctions delta soit dans l'espace des impulsions $\vec{k}$

$$\int \psi_{c, \vec{k}_1}^*(\vec{r}) \psi_{c, \vec{k}_2}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \quad (\text{B.65})$$

ou l'espace des énergies

$$\int \psi_{c, \vec{k}_1}^*(\vec{r}) \psi_{c, \vec{k}_2}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(\epsilon_1 - \epsilon_2) \delta(\Omega_1 - \Omega_2), \quad (\text{B.66})$$

avec $\epsilon_i = k_i^2/2$, $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i)$, $i = 1, 2$. Ω_1 et Ω_2 sont les coordonnées angulaires des deux électrons dans l'espace des impulsions. La partie interne de la fonction de simple ionisation s'écrit

$$\Theta_{\Gamma}^{inner, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = \sum_j b_{j, \Gamma}^{L, M}(E) \Psi_j^{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (\text{B.67})$$

Pour avoir une bonne description de la partie asymptotique, il est nécessaire de faire une approximation sur les états de l'ion résiduel He^+ étant donné que l'état final du système est équivalent à celui d'un processus de diffusion d'un électron par l'ion He^+ . On sait que dans un processus de diffusion, l'ion résiduel peut se retrouver soit sur l'état fondamental, soit dans un état excité, ou même être ionisé. Chaque état de l'ion résiduel définit *un canal d'ionisation*. En diagonalisant le hamiltonien de l'ion résiduel sur une base de fonctions sturmiennes, on obtient des états liés et les *pseudoétats* du problème à un électron. Il est important de souligner qu'à cause de la finitude de la base, seuls les premiers états seront décrits correctement. En outre, les valeurs propres porteront en plus de l'indice n associé au nombre quantique principal, l'indice l du moment angulaire car l'utilisation d'une base tronquée entraîne la levée de dégénérescence

des états coulombiens. Pour obtenir une représentation correcte de l'électron du continuum, il est nécessaire de compléter la base des fonctions sturmiennes utilisées dans la zone interne. En clair, pour cette partie, on travaille avec les fonctions sturmiennes qui n'ont pas été utilisées dans la zone interne. Ainsi, dans la zone externe, les fonctions de base se présentent sous la forme

$$\Phi_{n_1, n_2}^{l_1, l_2, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1 + \epsilon P_{21}}{\sqrt{2}} \chi_{\tilde{n}_1, l_1}^\kappa(r_1) S_{\tilde{n}_2, l_2}^\kappa(r_2) \Lambda_{l_1, l_2}^{L, M}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (\text{B.68})$$

où $\chi_{\tilde{n}_1, l_1}^\kappa(r_1)$ est une fonction propre de He^+ obtenue avec la base tronquée de $N - 1$ sturmiennes de la zone interne.

$$\chi_{\tilde{n}_1, l_1}^\kappa(r_1) = \sum_{\mu=1}^{N-1} D_{\mu, n_1}^{l_1} S_{\tilde{\mu}, l_1}^\kappa(r_1). \quad (\text{B.69})$$

Remarquons ici que $n_2 \geq N$ et $n_1 < N$. Par conséquent, la condition $l_1 \leq l_2$ qu'il faut respecter dans l'expression (B.63) afin d'éviter les redondances n'a plus de sens car les deux fonctions radiales sont complètement différentes. La partie asymptotique de la fonction définie en (B.62) est alors

$$\Theta_\Gamma^{asympt, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = \sum_{\Gamma'} \sum_{n'_2=N}^{\infty} \Phi_{n'_1, n'_2}^{l'_1, l'_2, L', M'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f_{n'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E) \quad (\text{B.70})$$

où les Γ sont les canaux d'ionisation décrits par un ensemble de cinq nombres quantiques : $\Gamma = (n_1, l_1, l_2; L, M)$. Finalement, la fonction représentant l'état final du système sera cherchée sous la forme

$$\begin{aligned} \Theta_\Gamma^{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) &= \sum_j b_{j, \Gamma}^{L, M}(E) \Psi_j^{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &+ \sum_{\Gamma'} \sum_{n'_2=N}^{\infty} \Phi_{n'_1, n'_2}^{l'_1, l'_2, L', M'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f_{n'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E) \end{aligned} \quad (\text{B.71})$$

où les coefficients $b_{j, \Gamma}^{L, M}(E)$ et $f_{n'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E)$ sont à déterminer. Pour ce faire, on suppose que la fonction d'onde (B.71) est solution de l'équation de Schrodinger (B.57) dans tout l'espace.

$$\{H - E\} \Theta_\Gamma^{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = 0. \quad (\text{B.72})$$

La seule approximation qui est faite ici consiste à négliger les éléments de matrice du potentiel $\tilde{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dans la zone asymptotique :

$$\tilde{V}_{n,m} = 0 \text{ si } n \geq N \text{ ou } m \geq N \text{ ou encore } (n \geq N \text{ et } m \geq N). \quad (\text{B.73})$$

Dans la zone asymptotique, les coefficients $f_{n_2, l_2}^{\Gamma' \Gamma}(E)$ doivent être des combinaisons linéaires des coefficients $R_{n_2, l_2}(\epsilon)$ du développement de la fonction régulière sur la base sturmienne (B.46) et de ceux d'une fonction d'onde sortante $C_{n_2, l_2}(\epsilon) + iR_{n_2, l_2}(\epsilon)$ données en (B.56) :

$$f_{n_2, l_2}^{\Gamma' \Gamma}(E) = R_{n_2, l_2}(E - \epsilon_{n_1, l_1}) \delta_{\Gamma' \Gamma} - Q_{n_2, l_2}(E - \epsilon_{n_1, l_1}) T_{\Gamma' \Gamma} \quad (\text{B.74})$$

où

$$Q_{n_2, l_2}(\epsilon) = C_{n_2, l_2}(\epsilon) + iR_{n_2, l_2}(\epsilon). \quad (\text{B.75})$$

Les nombres quantiques n_1, l_1, l_2 sont liés à la voie Γ . E est la valeur propre associée à la fonction (B.71). Lorsque $E - \epsilon_{n_1, l_1} > 0$, on dit que la voie Γ est ouverte ou permise. Dans le cas contraire, elle sera fermée. Puisque le canal principal Γ est supposé ouvert, le premier terme de la relation (B.74) aura une contribution nulle pour les voies fermées. T est à un facteur près la matrice de transition que l'on rencontre couramment dans les problèmes de diffusion.

En projetant à gauche la relation (B.72) respectivement sur les fonctions de base atomique $\Psi_j^{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ de la zone interne et sur la première fonction de base de la zone asymptotique, on obtient après quelques développements

$$(E_j - E) b_{j, \Gamma}^{L, M}(E) + \sum_{\Gamma'} f_{N_{l'_2}, l'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E) J_{N_{l'_2}-1, N_{l'_2}}^{\Gamma'} \Upsilon_j^{\Gamma'}, \quad (\text{B.76})$$

et

$$\sum_j b_{j, \Gamma}^{L, M}(E) \Upsilon_j^{\Gamma''} = f_{N_{l''_2}-1, l''_2}^{\Gamma'' \Gamma}(E), \quad (\text{B.77})$$

avec

$$\begin{aligned} \Upsilon_j^{\Gamma'} &= \sum_{n_1=1}^{N_{l'_1}-1} \psi_{n_1, N_{l'_2}-1, j}^{l'_1, l'_2, L', M'} < S_{n_1, l'_1}^{\kappa} | \chi_{n'_1, l'_1}^{\kappa} > [1 + \epsilon \delta_{l'_1, l'_2} \delta_{n_1, N_{l'_2}-1}] \\ &\times \delta_{L, L'} \delta_{M, M'} \quad \text{si } l'_1 \leq l'_2, \end{aligned} \quad (\text{B.78})$$

$$\Upsilon_j^{\Gamma'} = \delta_{L,L'} \delta_{M,M'} \sum_{n_1=1}^{N_{l'_1}-1} \psi_{N_{l'_2}-1, n_1, j}^{l'_2, l'_1, L', M'} < S_{n_1, l'_1}^{\kappa} | \chi_{n_1, l'_1}^{\kappa} > \quad (\text{B.79})$$

si $l'_1 > l'_2$.

A partir de la relation (B.76), on peut écrire

$$b_{j, \Gamma}^{L, M}(E) = \sum_{\Gamma'} \frac{f_{N_{l'_2}, l'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E) J_{N_{l'_2}-1, N_{l'_2}}^{\Gamma'} \Upsilon_j^{\Gamma'}}{(E_j - E)}. \quad (\text{B.80})$$

En substituant la relation (B.80) dans (B.77), on obtient

$$f_{N_{l'_2}-1, l'_2}^{\Gamma'' \Gamma}(E) = \sum_{\Gamma'} K_{\Gamma'', \Gamma} J_{N_{l'_2}-1, N_{l'_2}}^{\Gamma'} f_{N_{l'_2}-1, l'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E), \quad (\text{B.81})$$

où est $K_{\Gamma'', \Gamma}$ une matrice symétrique dont la taille est égale au nombre de voies considérées dans les calculs :

$$K_{\Gamma'', \Gamma} = \sum_j \frac{\Upsilon_j^{\Gamma''} \Upsilon_j^{\Gamma'}}{E - E_j} \quad (\text{B.82})$$

Si on remplace dans (B.81) les coefficients $f_{N_{l'_2}-1, l'_2}^{\Gamma'' \Gamma}(E)$ et $f_{N_{l'_2}-1, l'_2}^{\Gamma' \Gamma}(E)$ par leur expression définie en (B.74), on obtient un système d'équations dont les inconnues sont les éléments de matrice $T_{\Gamma' \Gamma}$:

$$[K R J R]_{\Gamma'' \Gamma} = \sum_{\Gamma'} [K Q J Q]_{\Gamma'' \Gamma'} T_{\Gamma' \Gamma} \quad (\text{B.83})$$

avec

$$[K R J R]_{\Gamma'' \Gamma} = [K_{\Gamma'' \Gamma} R_{N_{l'_2}, l'_2}^{\Gamma} J_{N_{l'_2}-1, N_{l'_2}}^{\Gamma} - R_{N_{l'_2}-1, l'_2}^{\Gamma''} \delta_{\Gamma'' \Gamma}], \quad (\text{B.84})$$

et

$$[K Q J Q]_{\Gamma'' \Gamma'} = [K_{\Gamma'' \Gamma} Q_{N_{l'_2}, l'_2}^{\Gamma} J_{N_{l'_2}-1, N_{l'_2}}^{\Gamma'} - Q_{N_{l'_2}-1, l'_2}^{\Gamma'} \delta_{\Gamma'' \Gamma'}]. \quad (\text{B.85})$$

Une fois le système (B.83) résolu, on détermine facilement les coefficients $b_{j, \Gamma}^{L, M}(E)$ et $f_{n_2, l_2}^{\Gamma' \Gamma}(E)$ en remplaçant les $T_{\Gamma' \Gamma}$ dans les relations (B.80) et (B.74).

Références

- [1] Barut A. D., *Scattering theory; new methods and problems in atom, nuclear and particle physics*, Gordon et Breach, London, UK, 1969; Pritchard D. E., *J. Chem. A* **56**, 4206, (1972); Buck H., Friedrich H. et C. Wheatley, *Nucl. Phys. A* **275**, 246, (1977); Allen J. L., *Phys. Rev. A* **34**, 2706, (1986); Kukulin V. I., Pomerantsev V. N. et Horacek J., *Phys. Rev. A* **42**, 2719, (1990); Arellano H. F., Brieva F. A., Love W. G. et Nakayama K., *Phys. Rev. C* **43**, 1875, (1991); Stoks V. et de Swart J. J., *Phys. Rev. C* **52**, 1698, (1995).
- [2] Heller E. J. et Yamani H. A., *Phys. Rev. A* **9**, 1201, (1974).
- [3] Heller E. J. et Yamani H. A., *Phys. Rev. A* **9**, 1209, (1974).
- [4] Yamani H. A et Fishman L., *J. Math. Phys.* **16**, 410, (1975).
- [5] Broad J. T., *Phys. Rev. A* **31**, 1494, (1985).
- [6] Vanroose W., Broeckhove J et Arickx F., *Phys. Rev. Lett* **88**, 010404, (2002).
- [7] Gersbacher R. et Broad J. T., *J. Phys. B* **23**, 365, (1990).
- [8] Broad J. T et Reinhard W. P., *J. Math. Phys.* **14**, 2159, (1976).
- [9] Filippov G. F. et Okhrimenko I. P., *Yad. Fiz.* **32**, 932, (1980); **33**, 928, (1981); [Sov. J. Nucl. Phys. **32**, 480, (1982); **33**, 488, (1982)]; Smirnov Yu. F. et Nechaev Yu. I., *Kinam* **4**, 445, (1982); Nechaev Yu. I. et Smirnov Yu. F., *Yad. Fiz.* **35**, 1385, (1982); [Sov. J. Nucl. Phys. **35**, 808, (1982)]; Revai J., Sotona M. et Zofka J., *J. Phys. G* **11**, 745, (1985).
- [10] Reinhard W. P., *Comp. Phys. Comm.* **17**, 1, (1979); Broad J. T., *Phys. Rev. A* **31**, 1494, (1983); Bray I. et Stelbovics A. T., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 53, (1992); Konovalov D. A. et McCarthy I. E., *J. Phys. B* **27**, L407, (1994); Bray I. et McCarthy I. E. et Stelbovics A. T., *J. Phys. B* **29**, L245, (1996); Kuan W. H., Jiang T. F. et Chung K. T., *Phys. Rev. A* **60**, 364, (1999).
- [11] Alhaidari A. D., Yamani H. D. et Abdelmonem M. S., *Phys. Rev. A* **64**, 042703, (2001).
- [12] Broad J. T et Reinhard W. P., *J. Phys. B* **9**, 1491, (1976); Yamani H. A. et Abdelmonem M. S., *J. Phys. B* **30**, 1633, (1997); **30**, 3743, (1997).

- [13] Horodecki P., *Phys. Rev. A* **62**, 052716, (2000); Alhaidari A. D., Yamani H. D. et Abdelmonem M. S., *Phys. Rev. A* **63**, 062708, (2001); Alhaidari A. D., *J. Math. Phys.* **43**, 1129, (2002).
- [14] Varshalovich D.A., Moskalev A. N. et Khersonskii V. K., *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, (1988).
- [15] Erdélyi A., *Higher Transcendental Functions, Vol. I* Ed. (McGraw-Hill, New York, 1953).
- [16] Abramowitz M. et Stegun I.A., *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover Publications, New York (1970).

Annexe C

Etude des systèmes à trois électrons : application à l'ion He^- et au lithium

C.1 Introduction

Dans cette annexe, nous généralisons les calculs à deux électrons que nous avons développé au second chapitre aux systèmes à trois électrons. Ces développements démontrent le potentiel de la méthode spectrale et constituent le premier volet d'un travail qui sera approfondi ultérieurement. Pour l'instant, l'intérêt de notre travail réside dans l'étude de l'état fondamental du lithium et de l'ion He^- . Les premiers tests numériques consistent à déterminer de manière assez précise l'énergie de l'état fondamental de chacun des deux systèmes. Nous considérons également quelques résonances de l'ion He^- dans la symétrie $^4S^e$, en rapport avec une expérience menée actuellement dans l'unité de Physique Atomique et Moléculaire (PAMO) de l'Université Catholique de Louvain.

C.2 Généralités sur les systèmes atomiques à trois électrons

Il s'agit d'un problème à quatre corps (1 noyau et trois électrons). Nous ne reprendrons pas ici les discussions sur les différents principes et approximations qui permettent de simplifier le pro-

blème car elles ont été discutées dans le deuxième chapitre pour les systèmes à trois corps. Dans l'espace des configurations à trois dimensions, chaque particule est repérée par un vecteur position $\vec{r}_i$, $i=1, 2, 3, 4$. En supposant la masse du noyau infinie (MIN) et en plaçant l'origine du référentiel du laboratoire au centre de masse du système (qui coïncide avec la position du noyau) on réduit de trois le nombre de degrés de liberté du système qui passe alors de douze à neuf. Les vecteurs position $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ et $\vec{r}_3$ des trois électrons suffisent pour décrire complètement la partie spatiale du système.

C.3 Hamiltonien et fonctions d'onde d'un système à trois électrons

C.3.1 Structure électronique

Les systèmes atomiques à trois électrons sont des éléments de la famille du lithium. Un *lithiumoïde* est constitué d'un noyau de masse M et de trois électrons de masse m . Dans l'espace de Hilbert des fonctions d'onde décrivant les trois électrons, chaque électron est repéré par une coordonnée généralisée $q_i = (\vec{r}_i, \alpha_i)$, $i = 1, 2, 3$. $\vec{r}_i$ est la variable spatiale et α_i celle de spin. Dans l'approximation

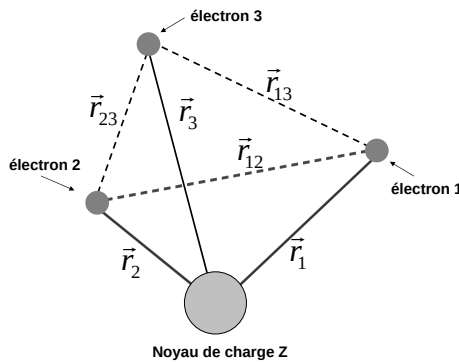


FIG. C.1 – Schéma d'un système atomique à trois électrons.

non relativiste et l'approximation MIN, le hamiltonien du système H s'écrit sous la forme

$$H = H_0 + I \quad (\text{C.1})$$

où H_0 est le hamiltonien du modèle indépendant et I le terme décrivant les interactions entre les électrons. Dans le système d'unités atomiques (voir annexe A), H_0 et I sont définis par

$$H_0 = \sum_{i=1}^3 \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \quad (\text{C.2})$$

et

$$I = \left\{ \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}} \right\}. \quad (\text{C.3})$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un tel système est

$$H \Phi(q_1, q_2, q_3) = E \Phi(q_1, q_2, q_3). \quad (\text{C.4})$$

Le hamiltonien (C.2) est invariant sous l'action des opérateurs de permutation P_{123} , P_{231} , P_{312} , P_{132} , P_{321} et P_{213} de trois particules identiques. De plus, il est indépendant du spin des électrons. En d'autres termes, H commute avec les opérateurs de symétrisation S et d'antisymétrisation A d'un système de trois particules identiques :

$$[H, A] = [A, H] = 0, \text{ et } [H, S] = [S, H] = 0. \quad (\text{C.5})$$

S et A sont définis par

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{3!} \sum_{\alpha} P_{\alpha}, \\ A &= \frac{1}{3!} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} P_{\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

où ϵ_{α} la signature de P_{α} et α une permutation des nombres 1, 2 et 3. Par conséquent, les fonctions propres de H seront également des fonctions propres des opérateurs S ou A . De plus, ces fonctions propres peuvent s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde spatiale et d'une fonction d'onde de spin :

$$\Phi(q_1, q_2, q_3) = \Phi_{space}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \chi(1, 2, 3). \quad (\text{C.7})$$

Cependant, ceci n'est vrai que si la partie spinorielle de la fonction d'onde a une symétrie bien définie.

C.3.2 Fonction d'onde d'espace

Puisque le Hamiltonien (C.1) commute avec les opérateurs S et A et qu'il est indépendant du spin, rechercher les fonctions propres de H revient à trouver dans l'espace de Hilbert des états à trois particules symétriques ou antisymétriques. On aura alors deux types de fonctions d'onde spatiales : les fonctions d'onde symétriques $\Phi_{space}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ qui sont telles que

$$S \Phi_{space}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Phi_{space}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \quad (C.8)$$

et les fonctions d'onde antisymétriques $\Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ qui obéissent à la relation

$$A \Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = - \Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3). \quad (C.9)$$

Il est important de signaler qu'il n'est pas toujours possible de séparer la fonction d'onde totale en une partie spatiale et une partie spinorielle pour un système de plus de deux électrons. Nous le verrons plus loin dans l'étude de l'état fondamental du lithium. On doit garder en mémoire que le principe de Pauli force la **fonction d'onde totale** à appartenir au sous-espace de Hilbert des fonctions antisymétriques.

C.3.3 Fonction d'onde de spin

Soient $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$ et $\vec{S}_3$, les moments cinétiques intrinsèques de spin des trois électrons. Le spin total du système est alors

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 \quad (C.10)$$

et sa projection sur l'axe z est

$$S_z = S_{1z} + S_{2z} + S_{3z}. \quad (C.11)$$

Le problème d'addition des trois moments cinétiques consiste à former des vecteurs propres du spin total sous-tendu par les

$$(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)(2S_3 + 1) \quad (\text{C.12})$$

vecteurs propres

$$|\alpha S_1 S_2 S_3 m_1 m_2 m_3 > \quad (\text{C.13})$$

des moments cinétiques individuels de spin correspondant à $S_i = 1/2$, $i = 1, 2, 3$. Dans l'expression (C.13), le paramètre α représente l'ensemble des nombres quantiques additionnels nécessaires pour spécifier complètement l'état de spin du système. Les vecteurs définis en (C.13) forment une base standard par rapport aux moments cinétiques de spin des trois particules. Pour construire les vecteurs du spin total $\vec{S}$, il est important de coupler d'abord deux spins : $\vec{S}_2$ et $\vec{S}_3$ par exemple (il existe deux autres couplages possibles : on peut soit coupler $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_3$ ou $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$). Dans les trois cas, on obtient les mêmes fonctions pour le spin total puisque les trois spins sont identiques). L'addition des ces deux moments cinétiques donne un moment intermédiaire $\vec{S}_{23} = \vec{S}_2 + \vec{S}_3$ qui par la suite est couplé à $\vec{S}_1$ pour donner $\vec{S}$. Notons que le système de fonctions propres (C.13) est commun à $\vec{S}_1^2$, $\vec{S}_2^2$, $\vec{S}_3^2$, S_{1z} , S_{2z} et S_{3z} . En d'autres termes, ces opérateurs forment un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC). Par ailleurs, ces observables commutent avec les trois composantes de $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$ et $\vec{S}_3$; en outre, $\vec{S}_1^2$, $\vec{S}_2^2$ et $\vec{S}_3^2$ commutent avec $\vec{S}$. On doit donc chercher les vecteurs propres de $\vec{S}^2$ et S_z parmi les vecteurs propres de ces opérateurs. Pour alléger l'écriture, nous représentons les vecteurs $|\alpha S_1 S_2 S_3 m_1 m_2 m_3 >$ de ce sous-espace de Hilbert de spin des trois particules par $|m_1 m_2 m_3 >$. Les vecteurs propres du spin total situés dans ce sous-espace sont données par [1]

$$\begin{aligned} |(S_1 S_2) S_{23} S_3; S M_s > &= \sum_{m_1, m_2, M_{23}, m_3} < S_1 S_2 m_1 m_2 | S_{23} M_{23} > \\ &\times < S_{23} S_3 M_{23} m_3 | S M_s > | m_1 m_2 m_3 > . \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

où les coefficients de couplage

$$< S_1 S_2 m_1 m_2 | S_{23} M_{23} >, \text{ et } < S_{23} S_3 M_{23} m_3 | S M_s > \quad (\text{C.15})$$

sont les *coefficients de Clebsch-Gordan* usuels ou coefficients d'addition vectorielle. Ces fonctions propres, comme nous l'avons signalé plus haut sont aussi des états propres de $S_1^2, S_2^2, S_3^2, S_{23}^2, S^2$ et S_z . Les coefficients d'addition vectorielle sont liés au symboles 3j de Wigner par la relation

$$\begin{aligned} \langle S_1 S_2 m_1 m_2 | SM \rangle &= (-1)^{S_1 - S_2 + M} \sqrt{(2S + 1)} \\ &\times \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & S \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

Une fois ces coefficients calculés, il suffit de développer la formule (C.14) sur les huit fonctions de la base découplée $|m_1 m_2 m_3 \rangle$

$$\begin{array}{ll} |+++ \rangle & (\uparrow\uparrow\uparrow) & |++- \rangle & (\uparrow\uparrow\downarrow) \\ |+-+ \rangle & (\uparrow\downarrow\uparrow) & |+-- \rangle & (\uparrow\downarrow\downarrow) \\ |-++ \rangle & (\downarrow\uparrow\uparrow) & |-+- \rangle & (\downarrow\uparrow\downarrow) \\ |--+ \rangle & (\downarrow\downarrow\uparrow) & |-- - \rangle & (\downarrow\downarrow\downarrow) \end{array} \quad (\text{C.17})$$

pour obtenir les vecteurs propres du spin total dans le base couplée $|(S_1 S_2) S_{23} S_3; SM_s \rangle$. Ces vecteurs peuvent être rangés en deux groupes : les doublets

$$\begin{aligned} |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-+ \rangle - |-++ \rangle] \\ |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|+-- \rangle - |-+- \rangle] \\ |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 1 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [|+-+ \rangle + |-++ \rangle - 2|++- \rangle] \\ |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 1 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [|+-- \rangle + |-+- \rangle - 2|--+ \rangle] \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

et les quadruplets

$$\begin{aligned} |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 1 \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle &= |+++ \rangle \\ |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 1 \frac{3}{2}; \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \rangle &= |-- - \rangle \\ |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 1 \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{3} [|+-+ \rangle + |-++ \rangle + |++- \rangle] \\ |(\frac{1}{2} \frac{1}{2}) 1 \frac{3}{2}; \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{3} [|+-- \rangle + |-+- \rangle + |--+ \rangle]. \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

On remarque que toutes les fonctions d'onde de spin correspondant au spin total $S = \frac{3}{2}$ sont symétriques. Elles peuvent donc être associées aux fonctions spatiales antisymétriques pour former des fonctions d'onde totale du système qu'on appellera "*états quadruplets*". Pour ces états, on a

$$\Phi_{quad}(q_1, q_2, q_3) = \Phi_{space}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)\chi(1, 2, 3). \quad (C.20)$$

où $\chi(1, 2, 3)$ est l'une des quatre fonctions de spin données en (C.19). Par contre, les "*doublets de spin*" ne sont ni symétriques, ni antisymétriques. Dans ce cas, on ne peut plus dissocier la partie spatiale de la partie spinorielle.

C.4 Application à l'ion négatif de l'hélium (He^-)

L'ion négatif de l'hélium est le candidat idéal pour l'étude des effets électroniques dans les systèmes atomiques à trois électrons. He^- n'a pas d'états liés mais l'état de plus faible énergie est l'état métastable $^4P^0$ situé juste en dessous de l'état triplet de l'hélium $(1s2s)^3P$ [10] et dont la durée de vie est de l'ordre de $350 \mu s$ [9, 11]. Dans cet état, l'ion peut s'ioniser par simple inversion du spin d'un des électrons [5]. Par comparaison avec l'hydrogène négatif (H^-) qui sert de test pour les processus à deux électrons, He^- est plus fragile car le potentiel vu par l'électron externe est plus faible que dans H^- . Comme dans les processus à deux électrons où les effets dus aux corrélations électroniques sont plus importants dans les états doublement excités, les états triplement excités vont nous permettre d'investiguer les effets de corrélation à trois électrons. Nous nous intéressons ici à l'étude de l'état métastable $^4P^0$ et de quelques résonances de He^- en rapport avec une expérience qui est menée actuellement au sein de l'unité PAMO à l'UCL.

C.4.1 Approche théorique

L'état de spin du fondamental de He^- est un quadruplet. Pour obtenir une description complète de cet état, il ne reste plus qu'à

déterminer la partie spatiale de la fonction d'onde totale. Compte tenu des propriétés de la partie spinorielle que nous avons évoquées précédemment, la partie spatiale de la fonction d'onde du fondamental est antisymétrique. Pour calculer les énergies et les largeurs des états autoionisants, il est nécessaire d'effectuer la rotation complexe du hamiltonien [13, 8]. Cette technique a été présentée brièvement au deuxième chapitre. Les états propres de l'équation de Schrödinger indépendante du temps définie en (C.4) sont caractérisés par un spin total fixé ($S = \frac{3}{2}$, ou $S = \frac{1}{2}$), le moment angulaire total L et par le moment magnétique total M , et s'écrivent sous la forme suivante :

$$\Psi_j^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \sum_i C_{ij}^{L,M} \phi_i^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3). \quad (C.21)$$

Les coefficients $C_{ij}^{L,M}$ sont les "composantes" des vecteurs propres sur la base des fonctions $\phi_i^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$. L'indice i est associé à un ensemble de paramètres permettant de décrire les états individuels à un électrons : $i \equiv (n_1, l_1, \kappa_1, n_2, l_2, \kappa_2, n_3, l_3, \kappa_3, l_{23}, L, M)$. Ces coefficients sont obtenus en résolvant le problème aux valeurs du hamiltonien total H . Les fonctions de base sont des produits antisymétrisés des fonctions monoélectroniques :

$$\begin{aligned} \phi_i^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} P_{\alpha} \{ S_{n_1 l_1}^{\kappa_1}(r_1) S_{n_2 l_2}^{\kappa_2}(r_2) S_{n_3 l_3}^{\kappa_3}(r_3) \\ \times \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \}. \end{aligned} \quad (C.22)$$

Les opérateurs P_{α} sont les permutations possibles des trois électrons et ϵ_{α} leur signature. La partie radiale des fonctions de base (C.22) est décrite avec les fonctions sturmiennes et la partie angulaire par les harmoniques tripolaires [1]

$$|l_1, (l_2 l_3)_{l_{23}}; LM \rangle = \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3). \quad (C.23)$$

Ces harmoniques tripolaires sont des états propres des opérateurs L^2 et L_z , où L est le moment cinétique total. Elles s'écrivent, à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan [6, 14], sous la forme d'un produit d'harmoniques sphériques à une particule. Si on choisit de coupler d'abord l_2 et l_3 pour former un moment l_{23} qui sera ensuite

coupler l_1 pour former L , on obtient

$$\begin{aligned} \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{m_{23}, m_3} \sum_{m_1, m_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l_{23} m_{23}} C_{l_{23} m_{23} l_3 m_3}^{LM} Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) \\ &\times Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_3 m_3}(\hat{r}_3). \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

Ces harmoniques tripolaires vérifient la relation d'orthonormalisation

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \\ = \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} \delta_{l'_3 l_3} \delta_{l'_{23} l_{23}} \delta_{L' L} \delta_{M' M}. \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

Il existe deux autres possibilités différentes de couplage des moments cinétiques des électrons : $L = (l_1 + l_2)_{l_{12}} + l_3$ et $L = (l_1 + l_3)_{l_{13}} + l_2$. Les relations de passage entre les différentes bases ainsi formées sont données par [1, 14] :

$$\begin{aligned} |l_1, (l_2 l_3)_{l_{23}}; LM > &= \sum_{l_{23}} |(l_1 l_2)_{l_{12}}, l_3; LM > \\ &< (l_1 l_2)_{l_{12}}, l_3; L | l_1, (l_2 l_3)_{l_{23}}; L >. \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

Les coefficients de cette transformation dépendent uniquement des six moments angulaires $l_1, l_2, l_3, l_{23}, l_{12}$ et L [14]. Ils sont proportionnels aux coefficients $6j$ de Wigner :

$$< (l_1 l_2)_{l_{12}}, l_3; L | l_1, (l_2 l_3)_{l_{23}}; L > = \delta_{LL'} U(l_1 l_2 L l_3; l_{12} l_{23}), \quad (\text{C.27})$$

avec

$$\begin{aligned} U(l_1 l_2 L l_3; l_{12} l_{23}) &= (-1)^{l_1 + l_2 + l_3 + L} \sqrt{(2l_{12} + 1)(2l_{23} + 1)} \\ &\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_3 & L & l_{23} \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

Les états propres de H définis en (C.21) sont également des fonctions propres de l'opérateur parité Π . Par conséquent, ces fonctions propres doivent avoir une parité bien définie. Il est bien connu que sous l'action de l'opérateur parité, les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) deviennent $(r, \pi - \theta, \pi + \phi)$. L'action de l'opérateur Π sur une harmonique sphérique simple donne

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{C.29})$$

Nous déduisons de ce qui précède que les $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ont une parité $(-1)^l$. Par conséquent, la parité des harmoniques tripolaires est $(-1)^{l_1+l_2+l_3}$. Pour une valeur de L donnée, plusieurs configurations angulaires (l_{23}, l_1, l_2, l_3) peuvent être considérées, avec $(0 \leq l_1 \leq l_{1>}, 0 \leq l_2 \leq l_{2>}, 0 \leq l_3 \leq l_{3>})$. Pour chaque configuration angulaire, plusieurs ensembles de fonctions sturmiennes peuvent être sélectionnés, chacun étant caractérisé par trois paramètres non linéaires $(\kappa_{1s}, \kappa_{2s}, \kappa_{3s}, s = 1, 2, \dots, N_s)$. En d'autres termes, à chaque valeur de s correspond un ensemble de fonctions sturmiennes caractérisées par les paramètres $n_1 = l_1 + n_{1<}, l_1 + n_{1<} + 1, \dots, l_1 + n_{1>}, n_2 = l_2 + n_{2<}, l_2 + n_{2<} + 1, \dots, l_2 + n_{2>}$ et $n_3 = l_3 + n_{3<}, l_3 + n_{3<} + 1, \dots, l_3 + n_{3>}$. $n_{i<}$ et $n_{i>}$, $i = 1, 2, 3$ sont respectivement les bornes inférieure et supérieure des valeurs des indices des sturmiennes $S_{n_i l_i}^{\kappa_{is}}$. Il est instructif de souligner que l'utilisation de plusieurs ensembles de paramètres non linéaires rend la base de fonction définie en (C.22) numériquement surcomplète dans le sens où la matrice de recouvrement n'est plus définie positive. Le traitement numérique de résolution de ce problème a été présenté au deuxième chapitre.

C.4.2 Approche numérique : mise en oeuvre

Le spectre de He^- ainsi que les fonctions propres sont obtenus en diagonalisant le hamiltonien défini en (C.1) sur la base de fonctions définies en (C.22). Ici, nous donnons juste un aperçu général de la méthode de résolution fondée sur la représentation matricielle du problème. A titre de rappel, voici le problème aux valeurs propres généralisé qu'il faut résoudre (en notation "bra-ket") :

$$(H_0 + I)|\Psi_j^{LM}\rangle = ES|\Psi_j^{L,M}\rangle \quad (C.30)$$

où les $|\Psi_j^{L,M}\rangle$ sont les états propres développés sur la base des $|\phi_i\rangle$ donnés par (C.22). S est la matrice de recouvrement. Sa présence dans la relation (C.30) est liée au fait que la base des fonctions $|\phi_i\rangle$ n'est pas orthonormée. Sur le plan numérique, il est important d'éviter les redondances qui occasionnent des répétitions des fonctions de base $|\phi_i\rangle$. De ce fait, les conditions suivantes doivent être respectées lors de la construction de la base :

- si $l_1 = l_2 = l_3$, alors, $n_1 \leq n_2 \leq n_3$

- si $l_1 = l_2 \neq l_3$, alors, $n_1 \leq n_2$, pas de contrainte sur n_3
- si $l_1 = l_3 \neq l_2$, alors, $n_1 \leq n_3$, pas de contrainte sur n_2
- si $l_2 = l_3 \neq l_1$, alors, $n_2 \leq n_3$, pas de contrainte sur n_1
- si $l_1 \neq l_2 \neq l_3$, alors, aucune contrainte ne sera imposée sur n_1 , n_2 , et n_3

Sur la base des fonctions $|\phi_i\rangle$, les éléments de matrice du hamiltonien et de la matrice de recouvrement sont respectivement

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H_0 + I | \phi_j \rangle \quad \text{et} \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{C.31})$$

Rappelons que la méthode que nous utilisons est du type "Interaction de configurations". Elle est fondée sur le développement en multipôle de l'interaction électron-électron

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=-q}^q \frac{4\pi}{2q+1} \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} Y_{q,p}^*(\hat{r}_1) Y_{q,p}(\hat{r}_2) \quad (\text{C.32})$$

où $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ et $r_{>} = \max(r_1, r_2)$. En remplaçant les fonctions $|\Psi_j^{LM}\rangle$ par leur expression définie en (C.22) dans l'équation (C.30), et en projetant à gauche sur le "bra" $\langle \phi_j |$, on obtient :

$$\sum_i C_{ij} \{H_{ij} - ES_{ij}\} = 0, \quad (\text{C.33})$$

où

$$\begin{aligned} i &\equiv (n'_1, l'_1, \kappa'_1, n'_2, l'_2, \kappa'_2, n'_3, l'_3, \kappa'_3, l'_{23}, L', M'), \\ j &\equiv (n_1, l_1, \kappa_1, n_2, l_2, \kappa_2, n_3, l_3, \kappa_3, l_{23}, L, M). \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

Les éléments de matrice H_{ij} et S_{ij} sont assez faciles à évaluer. La propriété d'invariance par rotation du hamiltonien permet de les écrire comme un produit d'une partie radiale par une partie angulaire. Nous présentons ici uniquement les résultats déjà simplifiés.

$$S_{ij} = \{T_{ij}^{1d} + T_{ij}^{2d} + T_{ij}^{3d} + \epsilon[(n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3)]\}. \quad (\text{C.35})$$

Les termes directs sont :

$$\begin{aligned}
 T_{ij}^{1d} &= \langle S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle \langle S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle \langle S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle \\
 &\quad \times \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM} \rangle, \\
 T_{ij}^{2d} &= \langle S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle \langle S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle \langle S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle \\
 &\quad \times \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | \Lambda_{l_3 l_1 l_2 l_{23}}^{LM} \rangle, \\
 T_{ij}^{3d} &= \langle S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle \langle S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle \langle S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle \\
 &\quad \times \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | \Lambda_{l_2 l_3 l_1 l_{23}}^{LM} \rangle.
 \end{aligned} \tag{C.36}$$

Les termes d'échanges s'obtiennent facilement à partir des termes directs ci-dessus en réalisant le changement $(n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3)$. Les intégrales des harmoniques tripolaires qui apparaissent dans ces expressions sont données par :

$$\begin{aligned}
 \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM} \rangle &= \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} \delta_{l'_3 l_3} \delta_{l'_{23} l_{23}} \delta_{L' L} \delta_{M' M}, \\
 \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | \Lambda_{l_3 l_1 l_2 l_{23}}^{LM} \rangle &= (-1)^{l_1 + l_2 - l'_{23}} \delta_{l'_1 l_3} \delta_{l'_2 l_1} \delta_{l'_3 l_2} \\
 &\quad \delta_{L' L} \delta_{M' M} U(l_3, l_2, L', l_1; l_{23} l'_{23}), \\
 \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | \Lambda_{l_2 l_3 l_1 l_{23}}^{LM} \rangle &= \delta_{l'_1 l_2} \delta_{l'_2 l_3} \delta_{l'_3 l_1} \\
 &\quad \delta_{L' L} \delta_{M' M} U(l_2, l_3, L', l_1; l_{23} l'_{23}),
 \end{aligned} \tag{C.37}$$

avec

$$\begin{aligned}
 U(j_1, j_2, j, j_3; j_{12}, j_{23}) &= (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)} \\
 &\quad \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix}
 \end{aligned} \tag{C.38}$$

Quant aux éléments de matrice de H_0 , hamiltonien du modèle indépendant, leurs expressions sur la base des fonctions $|\phi_j\rangle$ s'écrivent :

$$\{H_0\}_{ij} = \{B_1 + B_2 + B_3\}, \tag{C.39}$$

où :

$$\begin{aligned}
 B_1 = & \delta_{L'L} \delta_{M'M} \times \{ \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} \delta_{l'_3 l_3} \delta_{l'_{23} l_{23}} \\
 & [(\kappa_1 n_1 - Z) < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | \frac{1}{r} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > \\
 & + (\kappa_2 n_2 - Z) < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | \frac{1}{r} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > \\
 & + (\kappa_3 n_3 - Z) < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | \frac{1}{r} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > \\
 & - \frac{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + \kappa_3^2)}{2} < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} >] \\
 & + \epsilon[(\kappa_2, l_2, n_2) \rightleftharpoons (\kappa_3, l_3, n_3)] \} ,
 \end{aligned} \tag{C.40}$$

$$\begin{aligned}
 B_2 = & \delta_{L'L} \delta_{M'M} \times \{ (-1)^{l_1+l_2+l'_3} \delta_{l'_1 l_3} \delta_{l'_2 l_1} \delta_{l'_3 l_2} U(l_3 l_2 L' l_1; l_{23} l'_{23}) \\
 & [(\kappa_1 n_1 - Z) < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | \frac{1}{r} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > \\
 & + (\kappa_2 n_2 - Z) < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | \frac{1}{r} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > \\
 & + (\kappa_3 n_3 - Z) < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | \frac{1}{r} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > \\
 & - \frac{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + \kappa_3^2)}{2} < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} >] \\
 & + \epsilon[(\kappa_2, l_2, n_2) \rightleftharpoons (\kappa_3, l_3, n_3)] \} ,
 \end{aligned} \tag{C.41}$$

et enfin

$$\begin{aligned}
 B_3 = & \delta_{L'L} \delta_{M'M} \times \{ \delta_{l'_1 l_2} \delta_{l'_2 l_3} \delta_{l'_3 l_1} U(l_2 l_3 L' l_1; l_{23} l'_{23}) \\
 & [(\kappa_1 n_1 - Z) < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | \frac{1}{r} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > \\
 & + (\kappa_2 n_2 - Z) < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | \frac{1}{r} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > \\
 & + (\kappa_3 n_3 - Z) < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | \frac{1}{r} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} > \\
 & - \frac{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + \kappa_3^2)}{2} < S_{n'_1 l'_1}^{\kappa'_1} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} > < S_{n'_2 l'_2}^{\kappa'_2} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} > < S_{n'_3 l'_3}^{\kappa'_3} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} >] \\
 & + \epsilon[(\kappa_2, l_2, n_2) \rightleftharpoons (\kappa_3, l_3, n_3)] \} .
 \end{aligned} \tag{C.42}$$

Afin d'évaluer les éléments de matrice du terme d'interaction entre les électrons $I = 1/r_{12} + 1/r_{23} + 1/r_{13}$, on utilise le développement

en multipôle du terme $1/r_{ij}$ donné en (C.32). Notons que la qualité des résultats dépendra de l'ordre qu'on aura atteint dans ce développement en multipôle et du nombre de configurations angulaires pris en compte dans la résolution numérique. L'utilisation de la formule (C.32) permet de séparer la partie radiale dénotée par la lettre R des éléments de matrice de I de la partie angulaire dénotée par la lettre A . Les calculs donnent les résultats suivants :

$$I_{ij} = \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=1}^9 \{ R_{pq}^{dir} A_{pq}^{dir} + \epsilon R_{pq}^{exc} A_{pq}^{exc} \}. \quad (C.43)$$

Les termes directs sont donnés par

$$R_{1q}^{dir} = \langle S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle \langle S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle, \quad (C.44)$$

$$R_{2q}^{dir} = \langle S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle \langle S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle, \quad (C.45)$$

$$R_{3q}^{dir} = \langle S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle \langle S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle, \quad (C.46)$$

$$R_{4q}^{dir} = \langle S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle \langle S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle, \quad (C.47)$$

$$R_{5q}^{dir} = \langle S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle \langle S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle, \quad (C.48)$$

$$R_{6q}^{dir} = \langle S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle \langle S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle, \quad (C.49)$$

$$R_{7q}^{dir} = \langle S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle \langle S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle, \quad (C.50)$$

$$R_{8q}^{dir} = \langle S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} \rangle \langle S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} | S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle, \quad (C.51)$$

$$R_{9q}^{dir} = \langle S_{n_3' l_3'}^{\kappa_3'} S_{n_1' l_1'}^{\kappa_1'} | \frac{r_{<}^q}{r_{>^{q+1}}} | S_{n_1 l_1}^{\kappa_1} S_{n_2 l_2}^{\kappa_2} \rangle \langle S_{n_2' l_2'}^{\kappa_2'} | S_{n_3 l_3}^{\kappa_3} \rangle. \quad (C.52)$$

les termes angulaires A_{iq} , $i = 1, 2, \dots, 9$ sont :

$$\begin{aligned} A_{1q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l_1' l_2' l_3' l_{23}'}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM} \rangle \\ &= (-1)^{l_2' + l_2 + l_{23}} \delta_{l_1' l_1} \delta_{l_{23}' l_{23}} \sqrt{(2l_2' + 1)(2l_2 + 1)(2l_3' + 1)(2l_3 + 1)} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l_2' & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3' & q & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l_2' & l_3' & l_{23}' \\ l_3 & l_2 & q \end{matrix} \right\} \delta_{L' L} \delta_{M' M}, \end{aligned} \quad (C.53)$$

$$\begin{aligned}
 A_{2q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_2 l_3 l_1 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{l'_2 + l_2 + l'_{23} + l_{23}} \delta_{l'_2 l_1} \sqrt{(2l'_2 + 1)(2l_3 + 1)(2l'_3 + 1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_1 + 1)(2l'_{23} + 1)(2l_{23} + 1)} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_3 & l_{23} \\ l_1 & L & l'_{23} \end{matrix} \right\} \\
 &\quad \times \begin{pmatrix} l'_2 & q & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_3 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l'_2 & l'_3 & l'_{23} \\ l_1 & l_3 & q \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.54}$$

$$\begin{aligned}
 A_{3q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_1 l'_2 l'_3 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_3 l_1 l_2 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{l'_2 + l_3 + l_1 + L} \delta_{l'_1 l_3} \sqrt{(2l'_2 + 1)(2l_1 + 1)(2l'_3 + 1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_2 + 1)(2l'_{23} + 1)(2l_{23} + 1)} \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_2 & l_{23} \\ l_1 & L & l'_{23} \end{matrix} \right\} \\
 &\quad \times \begin{pmatrix} l'_2 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_3 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l'_2 & l'_3 & l'_{23} \\ l_2 & l_1 & q \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.55}$$

$$\begin{aligned}
 A_{4q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_3 l'_1 l'_2 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{l'_3 + l_2 + l_2 + L} \delta_{l'_3 l_1} \sqrt{(2l'_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l'_2 + 1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_3 + 1)(2l'_{23} + 1)(2l_{23} + 1)} \left\{ \begin{matrix} l'_3 & l'_2 & l'_{23} \\ l'_1 & L & l_{23} \end{matrix} \right\} \\
 &\quad \times \begin{pmatrix} l'_1 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & q & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l'_1 & l'_2 & l_{23} \\ l_3 & l_2 & q \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.56}$$

$$\begin{aligned}
 A_{5q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_3 l'_1 l'_2 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_2 l_3 l_1 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{l'_1 + l_{23} + L} \delta_{l'_3 l_2} \sqrt{(2l'_1 + 1)(2l_3 + 1)(2l'_2 + 1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_1 + 1)(2l'_{23} + 1)(2l_{23} + 1)} \begin{pmatrix} l'_1 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & q & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &\quad \times \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_3 & l_{23} \\ l'_2 & q & l_1 \\ l'_{23} & l'_1 & L \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.57}$$

$$\begin{aligned}
 A_{6q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_3 l'_1 l'_2 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_3 l_1 l_2 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{q+l'_2+l_2+l_3+l'_{23}+l_{23}+L} \delta_{l'_3 l_3} \sqrt{(2l'_1+1)(2l_1+1)(2l'_2+1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_2+1)(2l'_{23}+1)(2l_{23}+1)} \left\{ \begin{matrix} l'_{23} & q & l_{23} \\ l_1 & L & l'_1 \end{matrix} \right\} \\
 &\quad \times \left(\begin{matrix} l'_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l'_2 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} q & l'_2 & l_2 \\ l_3 & l_{23} & l'_{23} \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.58}$$

$$\begin{aligned}
 A_{7q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_2 l'_3 l'_1 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{l'_2+l_2+l'_{23}+l_{23}} \delta_{l'_2 l_1} \sqrt{(2l'_3+1)(2l_2+1)(2l'_1+1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_3+1)(2l'_{23}+1)(2l_{23}+1)} \left\{ \begin{matrix} l'_2 & l'_3 & l'_{23} \\ l'_1 & L & l_{23} \end{matrix} \right\} \\
 &\quad \times \left(\begin{matrix} l'_3 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l'_1 & q & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} l'_3 & l'_1 & l_{23} \\ l_3 & l_2 & q \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.59}$$

$$\begin{aligned}
 A_{8q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_2 l'_3 l'_1 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_2 l_3 l_1 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{q+l'_3+l_3+l_2+l'_1+l_1+L} \delta_{l'_2 l_2} \sqrt{(2l'_3+1)(2l_3+1)(2l'_1+1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_1+1)(2l'_{23}+1)(2l_{23}+1)} \left\{ \begin{matrix} l'_{23} & q & l_{23} \\ l_1 & L & l'_1 \end{matrix} \right\} \\
 &\quad \times \left(\begin{matrix} l'_3 & q & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l'_1 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} q & l'_3 & l_3 \\ l_2 & l_{23} & l'_{23} \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M},
 \end{aligned} \tag{C.60}$$

et enfin

$$\begin{aligned}
 A_{9q}^{dir} &= \langle \Lambda_{l'_2 l'_3 l'_1 l'_{23}}^{L' M'} | C_q(2, 3) | \Lambda_{l_3 l_1 l_2 l_{23}}^{LM} \rangle \\
 &= (-1)^{l_1+l'_{23}-L} \delta_{l'_2 l_3} \sqrt{(2l'_3+1)(2l_1+1)(2l'_1+1)} \\
 &\quad \times \sqrt{(2l_2+1)(2l'_{23}+1)(2l_{23}+1)} \left(\begin{matrix} l'_3 & q & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l'_1 & q & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \\
 &\quad \times \left\{ \begin{matrix} l_3 & l_2 & l_{23} \\ l'_3 & q & l_1 \\ l'_{23} & l'_1 & L \end{matrix} \right\} \delta_{L'L} \delta_{M'M}.
 \end{aligned} \tag{C.61}$$

Les termes d'échanges sont tels que :

$$R_{iq}^{exc} = R_{iq}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \}, i = 1, 2, \dots, 9. \tag{C.62}$$

et

$$\begin{aligned}
 A_{1q}^{exc} &= (-1)^{l_2+l_3-l_{23}} A_{1q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{2q}^{exc} &= (-1)^{l_1+l_{23}-L} A_{2q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{3q}^{exc} &= (-1)^{l_1+l_{23}-L} A_{3q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{4q}^{exc} &= (-1)^{l_2+l_3-l_{23}} A_{4q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{5q}^{exc} &= (-1)^{l_1+l_{23}-L} A_{5q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{6q}^{exc} &= (-1)^{l_1+l_{23}-L} A_{6q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{7q}^{exc} &= (-1)^{l_2+l_3-l_{23}} A_{7q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{8q}^{exc} &= (-1)^{l_1+l_{23}-L} A_{8q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \} \\
 A_{9q}^{exc} &= (-1)^{l_1+l_{23}-L} A_{9q}^{dir} \{ (n_2, l_2, \kappa_2) \rightleftharpoons (n_3, l_3, \kappa_3) \}
 \end{aligned} \tag{C.63}$$

Dans ces calculs, l'opérateur $C_q(2, 3)$ est donné par :

$$C_q(2, 3) = \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{p=-q}^q Y_{qp}^*(2) Y_{qp}(3). \tag{C.64}$$

Les règles de sélections qui se dégagent à partir des symboles $3j$ de Wigner qui interviennent dans les expressions angulaires se résument par $|l'_1 - l_1| \leq q \leq l'_1 + l_1$, $|l'_2 - l_2| \leq q \leq l'_2 + l_2$ et $|l'_3 - l_3| \leq q \leq l'_3 + l_3$. En d'autres termes, la valeur maximale de q dans l'expression (C.43) est $q_{max} = \max\{(l'_1 + l_1), (l'_2 + l_2), (l'_3 + l_3)\}$. Remarquons que les intégrales radiales R_{iq}^{dir} et R_{iq}^{exc} s'expriment comme des produits des intégrales radiales à deux particules et d'un élément de matrice de recouvrement entre deux sturmiennes. Une étude détaillée de l'évaluation des intégrales radiales pour les systèmes à deux électrons sur la base sturmienne a été faite par Gérard Lagmago [8]. Nous ne reprenons donc pas tous ces développements ici, mais nous utilisons ces expressions pour faire les simulations numériques. Les matrices de S_{ij} et H_{ij} ont une structure bloc diagonales. Pour identifier les résonances, on effectue la rotation complexe des coordonnées ($r \rightarrow re^{i\theta}$). Cette technique bien connue est résumée dans le chapitre 2. Les modifications apportées par la rotation complexe du hamiltonien sur les matrices S , H_0 et I sont faciles à mettre en évidence : S reste inchangée, I est multipliée par le facteur $e^{-i\theta}$ et H_0 devient

$$\{H_0\}_{ij} = e^{-2i\theta} \{\tilde{B}_1 + \tilde{B}_2 + \tilde{B}_3\}, \tag{C.65}$$

où les termes $\tilde{B}_j, j = 1, 2, 3$ sont les mêmes que ceux présentés en (C.40), (C.41), (C.42) sauf qu'il faut remplacer la charge du noyau Z par $Ze^{i\theta}$ vu la mise en évidence du facteur $e^{-2i\theta}$ dans l'équation (C.65). Signalons que la structure bloc diagonal des matrices de recouvrement S et du hamiltonien H reste inchangée. H est maintenant complexe symétrique, non hermitien, avec des valeurs propres et vecteurs propres complexes.

C.4.3 Quelques résultats préliminaires

Energie de quelques états métastables de He^-

L'ion He^- a fait l'objet de nombreuses recherches depuis sa découverte en 1939 [12] car il s'agit d'un prototype d'ion négatif métastable. L'ion He^- n'a pas d'états liés. Cependant, son état de plus faible énergie est l'état métastable $1s2s2p\ ^4P^0$ situé juste en dessous de l'état $1s2s\ ^3S$ de l'hélium [10] et dont la durée de vie est de l'ordre de $350\ \mu s$ [9, 11]. En négligeant les corrections relativistes, cet état métastable devient pratiquement un état lié. Les calculs très précis de Bylicki et Peska [25] avec la technique de "superposition des configurations corrélées (SCC)" de type Hylleraas donne pour le fondamental une énergie de -2.17807725 u.a.. Si on considère l' He^- dans le modèle indépendant (un électron dans l'état $1s$, un second dans $2s$ et le dernier dans l'état $2p$), l'énergie qu'elle aurait est de -3 u.a. Il s'ensuit que les trois électrons sont très corrélés dans l'état fondamental, ce qui met en lumière toute l'importance des effets de corrélation. En théorie, inclure tous les effets de corrélations dans les calculs est un vrai défi. Dans cet exercice, les méthodes utilisant les bases explicitement corrélées [25] et les méthodes d'interaction de configuration IC [10, 24, 26] ont eu plus de succès. Kristensen et co-auteurs, en utilisant une méthode du type IC avec 842 termes ont étudié la convergence de l'énergie du fondamental en fonction des différentes configurations angulaires prises en compte. Leurs résultats qui sont présentés dans le tableau C.1 montrent que la première configuration (ssp) correspondant au triplet de moment angulaire ($l_1 = 0, l_2 = 0, l_3 = 1$) est de loin la plus dominante : si on construit la fonction d'onde avec uniquement ce triplet de moments angulaires, on obtient une énergie de -2.173888760 u.a. soit 99.80% de l'énergie exacte. En clair, les autres configurations ont

TAB. C.1 – *Etude de la convergence de l'énergie du fondamental de He^- en fonction des différentes composantes de moment angulaire [24] (en unité $\times 10^{-6}$ u.a.)*

Composantes angulaires (l_1, l_2, l_3)	N	ΔE_b	ΔE_{RV}
001	188	2173887.60	0.770
012	179	3480.45	0.584
023	86	43.85	0.319
111	85	519.19	0.217
122	104	52.33	0.307
034	30	6.13	0.383
-2177989.55			

un poids très faible par rapport à la configuration (0,0,1) : 0.20 % qui représente la correction due au mélange crée par l'interaction de configurations. Ce résultat indique que la qualité de l'énergie du fondamental est liée à la façon dont cette configuration sera décrite. Ces différentes remarques nous amènent à choisir dans notre approche en plus de la configuration dominante, quelques triplets dont la contribution à l'énergie du fondamental avoisine 0.19 %. Ces triplets sont (0,1,2), (0,2,3), (1,1,1) et (1,2,2). Dans le tableau C.2, nous présentons les ensembles de paramètres non-linéaires utilisés dans la construction des différentes bases. Rappelons que pour chaque configuration angulaire, on peut utiliser plusieurs ensembles de paramètres non-linéaires. Dans tous les calculs présentés dans le tableau C.3, nous avons utilisé les quatre premiers ensembles de la table C.2. Pour ces derniers, $n_{1>} = 3$, $n_{1>} = 5$ et $n_{1>} = 8$ donc très peu de fonctions sturmiennes sont utilisées pour décrire les électrons dans les différentes configurations. Néanmoins, nous obtenons des résultats remarquables. Dans le tableau C.3, nous étudions la convergence de l'énergie du fondamental en fonction des configurations angulaires. Trois cas sont considérés. Dans le premier cas, seul le premier ensemble de la table C.2 est utilisé e.i. un seul ensemble pour chaque configuration angulaire. Pour le second cas,

TAB. C.2 – Ensembles de paramètres non linéaires.

Numéro	κ_1	κ_2	κ_3	$n_{1<}$	$n_{1>}$	$n_{2<}$	$n_{2>}$	$n_{3<}$	$n_{3>}$
1	2.000	0.600	0.700	1	3	1	5	1	8
2	1.800	0.300	0.300	1	3	1	5	1	8
3	1.800	0.200	0.200	1	3	1	5	1	8
4	1.600	0.400	0.300	1	3	1	5	1	8
5	1.800	0.500	0.500	1	5	1	10	1	10
6	2.000	2.000	0.900	1	5	1	5	1	10
7	1.800	1.800	0.700	1	5	1	5	1	10
8	1.500	1.500	0.500	1	5	1	5	1	10
9	1.200	1.200	0.300	1	5	1	5	1	10
10	1.200	0.900	0.900	1	10	1	20	1	20
11	1.200	0.900	0.900	1	10	1	15	1	15
12	1.200	0.900	0.900	1	10	1	10	1	10
13	1.200	0.900	0.900	1	15	1	15	1	15
14	1.200	0.900	0.900	1	14	1	14	1	14

deux ensembles de paramètres non-linéaires sont utilisés. Il s'agit des ensembles 1 et 2 du tableau C.2. Enfin, pour le dernier cas, les ensembles 1, 2 et 3 sont utilisés par triplet de moment angulaire. Nos résultats s'accordent bien avec ceux de Kristensen *al.* [24] : la configuration dominante est bien (1s2s2p) avec une contribution à l'énergie totale de -2.1738587 u.a. (valeur obtenue avec trois ensembles de paramètres non-linéaires), à comparer à -2.173888760 u.a. obtenue par Kristensen et co-auteurs. Dans le tableau C.3, on remarque également que la convergence de l'énergie est assez lente : après la contribution dominante du triplet (0,0,1) vient celle de (0,1,2), suivie de (1,1,1). Cette remarque est justifiée par le fait que lorsqu'on ajoute les configurations angulaires dans la base, les corrélations inter-électroniques sont mieux décrites. Il résulte que l'état fondamental est mieux décrit ainsi que les autres états du système. De plus, on constate une nette amélioration de la valeur de l'énergie du fondamental lorsque plusieurs ensembles de paramètres non- linéaires sont utilisés, ce qui démontre toute l'efficacité de la méthode. Avec trois ensembles par configuration angulaire, nous obtenons une énergie de -2.1778351 u.a. soit une erreur de 0.011% par

TAB. C.3 – Etude de la convergence de l'énergie de l'état $1s2s2p\ ^4P^o$ de l'ion He^- .

		Cas 1		Cas 2		Cas 3	
l_{23}	(l_1, l_2, l_3)	E (u.a.)	Taille	E (u.a.)	Taille	E (u.a.)	Taille
0	0 0 1	-2.1725464	88	-2.1732932	176	-2.1738587	264
0	0 1 2	-2.1763552	208	-2.1770266	416	-2.1771851	624
0	0 2 3	-2.1763897	328	-2.1770605	656	-2.1772173	984
0	1 1 1	-2.1764870	395	-2.1771653	790	-2.1773272	1185
1	1 1 1	-2.1769090	462	-2.1776353	924	-2.1778091	1386
2	1 1 1	-2.1770041	529	-2.1776357	1058	-2.1778161	1857
0	1 2 2	-2.1770116	619	-2.1776430	1190		
1	1 2 2	-2.1770214	709	-2.1776526	1418		
2	1 2 2	-2.1770264	799	-2.1776596	1598		
0	0 3 4	-2.1770315	919	-2.1776625	1838	-2.1778351	2757

Valeur de référence [25] : **-2.17807725**

rapport à la valeur exacte. Pour étudier la convergence de l'énergie en fonction du nombre de sturmiennes considéré par moment angulaire, nous avons fait un calcul en utilisant l'ensemble numéro 5 de la table C.2 pour chaque configuration angulaire du tableau C.3. La valeur obtenue -2.17793178 u.a. indique qu'en augmentant le nombre de fonctions sturmiennes par moment angulaire, la valeur de l'énergie du fondamental devient plus précise. La comparaison de cette valeur de l'énergie à celle du tableau C.3 (-2.1770315 u.a.) obtenue avec l'ensemble numéro 1 révèle toute l'importance du choix des nombres $n_{1>}$, $n_{2>}$ et $n_{3>}$ de fonctions sturmiennes à utiliser dans la base. Cependant, il est impératif de faire un choix judicieux des valeurs de ces paramètres au risque de construire des bases très grosses car on reste limité par la puissance de l'outil informatique. Un des avantages de la technique est la flexibilité de la base. En effet, on dispose de plusieurs paramètres qu'on peut modifier pour affiner un résultat : les trois paramètres non-linéaires κ_1 , κ_2 et κ_3 , le nombre maximal $n_{i>}$ ($i = 1, 2, 3$) de fonctions sturmiennes par moment angulaire. De plus, on a la possibilité d'utiliser plusieurs ensembles de paramètres non-linéaires pour chaque configuration angulaire. Toute l'efficacité de la méthode vient de cette flexibilité

TAB. C.4 – *Triplets de moments angulaires ainsi que les ensembles considérés pour obtenir notre meilleure valeur de l'énergie du fondamental : -2.178049 u.a..*

l_{23}	(l_1, l_2, l_3)	ensembles utilisés
1	001	10
1	012	11
1	023	12
1	034	13
0	111	11
1	111	11
2	111	11
2	113	14
0	122	12
1	122	12
2	122	12
0	133	14
1	133	14
2	133	14

de la base, ajouté au fait qu'en une seule diagonalisation, nous avons non seulement le fondamental mais tous les états autoionisants pour une symétrie donnée. En utilisant une base de 10220 fonctions, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau C.4, nous avons obtenu une énergie de -2.178049 u.a.. Cette valeur, déjà très bonne à notre niveau, reste cependant en valeur absolue légèrement plus faible que celle obtenue par Bylicki et Peska [25], Kristensen et *al.* [24] et Bunge et Bunge [10] (voir tableau C.5). Il faut dire que les premiers (Bylicki et Peska) ont utilisé des bases explicitement corrélées, ce qui leur a permis d'avoir une meilleure description des corrélations inter-électroniques. Kristensen et co-auteurs ont utilisé une méthode du type "interaction de configurations" comme Bunge mais avec une meilleure optimisation des paramètres non linéaires [24]. Nul doute qu'en incluant toutes les configurations angulaires utilisées par Kristensen, et en augmentant le nombre de fonctions sturmiennes par moment angulaire, notre valeur se rapprochera de celle obtenue par les méthodes sophistiquées sus citées.

Dans le tableau C.6, nous présentons quelques résonances dans la symétrie $^4S^e$ en dessous du seuil $1s5s\ ^3S$. Il est important de

TAB. C.5 – Comparaison de l'énergie de fondamental de He^- avec d'autres approches. Notre valeur a été obtenue avec une base de 10220 fonctions dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau C.4.

Auteurs	Méthode	E (u.a.)
Kristensen <i>et al.</i> [24]	"extrapolated IC"	-2.17807333
Bunge et Bunge [10]	"1000-term IC"	-2.1780776
Bylicki et Peska [25]	"418-term SCC"	-2.17807725
Davis et Chung [26]	"IC-LSJ coupling"	-2.178017
Miecznik <i>et al.</i> [27]	"MHFM"	-2.17742
Notre meilleur résultat	IC-Sturmienes	-2.178049

TAB. C.6 – Energies et largeur de quelques résonances de He^- en dessous du seuil $He^+(n=1)$ dans la symétrie $^4S^e$.

Résonances	Nos résultats		Brandefelt et Lindroth [2]	
	E (u.a.)	Γ (u.a.)	E (u.a.)	Γ (u.a.)
1 : 1s3s4s	-2.069140	3.06×10^{-6}	-2.069312	5.8×10^{-6}
2 : 1s4s5s	-2.037844	2.60×10^{-5}	-2.037889	2.7×10^{-5}
3 : 1s4d5d	-2.032845	1.66×10^{-4}	-2.032839	5.6×10^{-6}
4 : 1s5s6s	-2.024155	1.58×10^{-4}	-2.024158	2.0×10^{-4}

signaler avant de continuer qu'il est inutile d'attacher une importance particulière sur les appellations de ces résonances ; $1s3s4s\ ^4S$ signifie simplement que l'on repère cette résonance par rapport au seuil $1s3s\ ^3S$ et $4s$ pour indiquer que c'est la première résonance de la série. La troisième résonance est appelée $1s4d5d\ ^4S$ car elle est dominée par la configuration sdd [2]. Brandefelt et Lindroth ont utilisé une approche similaire à la notre : ils décrivent la partie radiale de la fonction d'onde à l'aide des B-splines tandis que nous utilisons les fonctions sturmiennes. Pour la première résonance par exemple, Brandefelt et Lindroth ont utilisé une base de 9078 vecteurs. Nos résultats obtenus en une seule diagonalisation avec une base de 10330 vecteurs sont assez proches des leurs.

C.4.4 Energie de l'état fondamental du lithium

Contrairement à l' He^- , l'état fondamental du lithium est un doublet de spin. Il a une symétrie $^2S^e$ avec pour configuration dominante $1s^22s$. Nous avons démontré précédemment que les fonctions propres du spin total associées à $S = 1/2$ ne sont ni symétriques, ni antisymétriques. Par conséquent, on ne peut plus séparer la partie spatiale de la fonction d'onde de la partie spinorielle. Les fonctions de base dans ce cas deviennent

$$\phi_{i,S}^{L,M}(q_1, q_2, q_3) = A\phi_{i,S,space}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)\chi_S(1, 2, 3). \quad (C.66)$$

où

$$\begin{aligned} \phi_{i,S,space}^{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = & S_{n_1l_1}^{\kappa_1}(r_1)S_{n_2l_2}^{\kappa_2}(r_2)S_{n_3l_3}^{\kappa_3}(r_3) \\ & \times \Lambda_{l_1l_2l_3l_{23}}^{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3). \end{aligned} \quad (C.67)$$

$\chi_S(1, 2, 3)$ est une combinaison linéaire des deux fonctions de spin $\chi_{S_1}(1, 2, 3)$ et $\chi_{S_2}(1, 2, 3)$ qui engendrent l'espace de spin correspondant à $S = 1/2$ et $S_z = +1/2$:

$$\chi_S(1, 2, 3) = A_{1S} \chi_{S_1}(1, 2, 3) + A_{2S} \chi_{S_2}(1, 2, 3), \quad (C.68)$$

avec

$$\chi_{S_1}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{2}}[|++> -|-++>] \quad (C.69)$$

et

$$\chi_{S_2}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}}[|+ - + \rangle + |- + + \rangle - 2|+ + - \rangle]. \quad (\text{C.70})$$

Dans son état fondamental, le lithium a la configuration $1s^2 2s$: une couche interne ($1s$) pleine et un électron de valence. Si on ne s'intéresse qu'aux deux électrons de la couche interne, on peut dire qu'ils sont équivalents. La fonction de spin qui leur est associée est $\frac{1}{\sqrt{2}}(|- + \rangle - |- + \rangle)$. Si $\Theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la partie spatiale décrivant ces deux électrons, elle doit être symétrique puisque l'état de spin est antisymétrique. L'électron de valence est dans un état de spin $|+ \rangle$ et peut alors être décrit par une fonction spatiale $\vartheta(\vec{r}_3)$. Donc, l'état fondamental du lithium peut être décrit en bonne approximation par une fonction d'onde

$$\Psi(q_1, q_2, q_3) = A \{ \Theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (|- + \rangle - |- + \rangle) \vartheta(\vec{r}_3) | + \rangle \} \quad (\text{C.71})$$

Ce type de fonction a été utilisé avec succès par Öhrn et Nordling [22]. L'état de spin de la fonction $\Psi(q_1, q_2, q_3)$ est parfaitement identique à $\chi_{S_1}(1, 2, 3)$. Par conséquent, on s'attend à ce que la contribution du second état de spin $\chi_{S_2}(1, 2, 3)$ dans le calcul de l'énergie du fondamental soit négligeable. Les résultats de Larson [23] confirment cette hypothèse : en supposant non nul A_{2_S} dans ses calculs, les résultats sont modifiés au sixième chiffre. Nous pouvons dès lors ne considérer dans nos calculs que la première fonction de spin : $A_{2_S} = 0$. Les fonctions propres sont cherchées sous la forme

$$\Psi_j^{L,M,S=1/2}(q_1, q_2, q_3) = \sum_i^{dim j} C_{ij}^{L,M,S} \phi_{i,S}^{L,M}(q_1, q_2, q_3). \quad (\text{C.72})$$

Depuis les années 70, plusieurs auteurs se sont intéressés au calcul de l'énergie de l'état fondamental du lithium [16, 17, 18, 21, 23]. La plupart d'entre eux ont utilisé des bases explicitement corrélées avec les coordonnées d'Hylleraas $(r_1, r_2, r_3, r_{12}, r_{13}, r_{23})$ [17, 18, 21, 23]. King et Bersbaken [17, 18] ont utilisé une méthode basée sur le principe variationnel en coordonnées de Hylleraas. Quant à Chung [19], Jitrik et Bunge [20], leur méthode est du type IC. McKenzie et Drake [21] utilisent la même technique que King mais ils considèrent une plus grande base : 1130 fonctions. Dans le tableau C.7, nous étudions la convergence de l'énergie de l'état fondamental

TAB. C.7 – *Etude de la convergence de l'énergie de l'état $1s^2 2s^2 S$ du lithium.*

		Cas 1		Cas 2		Cas 3	
l_{23}	(l_1, l_2, l_3)	E (u.a.)	Taille	E (u.a.)	Taille	E (u.a.)	Taille
0	0 0 0	-7.4153362	105	-7.4470841	210	-7.4477838	315
0	0 1 1	-7.4307552	305	-7.4689568	610	-7.4706288	915
0	0 2 2	-7.4318608	505	-7.4705262	1010	-7.4722941	1525
0	0 3 3	-7.4319385	705	-7.4706568	1410	-7.4724401	2115
1	1 1 2	-7.4319386	894				

Valeur de référence [15] : **-7.478073**

en fonction du nombre de configurations angulaires. Comme précédemment, nous considérons trois cas. Dans le premier cas, un seul ensemble de paramètres non linéaires est utilisé. Il s'agit du numéro 6 de la table C.2. Pour le second cas, les ensembles 6 et 7 sont utilisés pour chaque configuration angulaire. Enfin, pour le dernier cas et pour chaque configuration angulaire, nous avons utilisé les ensembles 6, 7 et 8. L'accord entre nos résultats et la valeur de référence obtenue par Bunge [15] est excellent. $1s^2 2s$ est la configuration largement dominante, avec un poids d'environ 99.60 % (estimé avec la valeur -7.4477838 u.a. obtenue avec 3 ensembles de paramètres non linéaires). La prise en compte des autres configurations permet simplement d'affiner le résultat. Notre meilleur résultat, -7.4724401 u.a. est obtenu avec une base de 2115 fonctions et trois ensembles de paramètres non linéaires pour chaque configuration angulaire. Dans le tableau C.8, nous comparons notre résultat aux valeurs obtenues par des techniques plus sophistiquées utilisant des fonctions d'onde explicitement corrélées de type Hylleraas, et des méthodes de type IC. Avec une base de 2115 vecteurs, nous avons obtenu pour le fondamental une énergie de -7.4724401 u.a., valeur en accord avec les autres résultats. Nous pensons que l'écart de 0.04% par rapport à la valeur exacte est lié à la manière dont les corrélations inter-électroniques sont prises en compte dans les calculs. En augmentant la taille de la base et le nombre de configurations angulaires, nous devrions affiner notre résultat.

TAB. C.8 – *Comparaison de l'énergie de fondamental du lithium avec d'autres approches.*

Auteurs	Méthode	E (u.a.)
Kleindienst et Beutner [16]	"310-term SCC"	-7.47805824
King [17]	"602-term Hylleraas"	-7.478059
King et Bergsbaken [18]	"296-term Hylleraas"	-7.478059523
Chung [19]	"extrapolated IC"	-7.4780597
MCKenzie et Drake [21]	"1134-term Hylleraas"	-7.478060326
Jitrik et Bunge [20]	"extrapolated IC"	-7.47806241
Larson [23]	"60-functions Hylleraas"	-7.478025
notre valeur	IC-Sturmienes	-7.47229

C.5 Conclusion

Dans cette annexe, nous avons entamé l'étude de deux systèmes à trois électrons : l'ion He^- et le lithium. Pour ces calculs préliminaires, nous nous sommes intéressés au calcul de l'énergie du fondamental de chacun des deux systèmes. Dans les deux cas, nous avons obtenus des résultats en bon accord avec les autres théories. De plus, l'utilisation de plusieurs ensembles de paramètres non linéaires est l'un des avantages de notre technique : l'énergie du fondamental est d'autant meilleure que le nombre d'ensembles de paramètres non linéaires utilisés par configuration angulaire est grand. Les énergies de certaines résonances ont également été calculées pour l'ion He^- . Nous envisageons étudier le comportement des systèmes à trois électrons en présence d'un champ laser. Plus précisément, nous nous intéressons à l'étude des processus multiphotoniques dans lithumoides. Le calcul des éléments de matrice dipolaire est en cours.

Références

- [1] Varshalovich D.A., Moskalev A. N. et Khersonskii V. K., *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, (1988).
- [2] Brandefelt N. et Lindroth E., *Phys. Rev. A* **59**, 2691, (1999).
- [3] Sanz-Vicario J. L., Lindroth E. et Brandefelt N., *Phys. Rev. A* **66**, 052713, (2002).
- [4] Xi J. et Fischer F. C., *Phys. Rev. A* **53**, 3169, (1996).
- [5] Brandefelt N. et Lindroth E., *Phys. Rev. A* **65**, 032503, (2002).
- [6] Abramowitz M. et Stegun I.A., *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover Publications, New York (1970).
- [7] Bethe H.A. et Salpeter E.E., *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer-Verlag, Berlin (1967).
- [8] Lagmago Kamta G., Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain (1999).
- [9] Andersen T., Andersen L. H., Balling P., Haugen H. K., Hvelplund P., Smith W. W. et Taulbjerg K., *Phys. Rev. A* **47**, 890, (1993).
- [10] Bunge A. V. et Bunge C. F., *Phys. Rev. A* **30**, 2179, (1984).
- [11] Klinmüller A. E., Haeffler G., Hanstorp D. Kiyani I. Y., Berzinsh U., Ingram C. W., Pegg D. J. et Peterson J. R., *Phys. Rev. A* **56**, 2788, (1997).
- [12] Hiby J. W., *Anal. Phys.* **34**, 473, (1939).
- [13] Grémaud B., Thèse de Doctorat, Université de Paris 6 (1997).
- [14] Messiah A., *Mécanique Quantique, tome II*, Dunod, Paris, (1960).
- [15] Bunge C. F., *Phys. Rev. A* **16**, 2496, (1977).
- [16] Kleindienst H. et Beutner S., *Chem. Phys. Lett* **164**, 291, (1989).
- [17] King F. W., *Phys. Rev. A* **40**, 1735, (1989).
- [18] King F. W. et Bergsbaken M. P., *J. Chem. Phys* **93**, 2470, (1977).

- [19] Chung K. T., *Phys. Rev. A* **44**, 5421, (1991).
- [20] Jitrik O. et Bunge C. F., *Phys. Rev. A* **43**, 5804, (1991).
- [21] McKenzie D. K. et Drake G. W. F., *Phys. Rev. A* **44**, R6973, (1991).
- [22] Örhén Y. et Nordling J., *Arkiv Physic* **31**, 471, (1966).
- [23] Larson S., *Phys. Rev.* **169**, 49, (1968).
- [24] Kristensen P, Pedersen U. V., Petrunin V. V., Andersen T. et Chung K. T., *Phys. Rev. A* **55**, 978, (1997).
- [25] Bylicki M. et Peska G., *J. Phys. B* **29**, L353-L357, (1996).
- [26] Davis B. F. et Chung K. T., *Phys. Rev. A* **36**, 1948, (1987).
- [27] Miecznik G., Brage T. et Fischer C. F., *Phys. Rev. A* **47**, 3718, (1993).

