



HAL
open science

Diexcitation électronique de He par un photon au voisinage du seuil de double ionisation

Celsus Bouri

► **To cite this version:**

Celsus Bouri. Diexcitation électronique de He par un photon au voisinage du seuil de double ionisation. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00265629

HAL Id: tel-00265629

<https://theses.hal.science/tel-00265629>

Submitted on 19 Mar 2008

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

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

UNIVERSITE DE DOUALA
FACULTE DES SCIENCES
CAMEROUN
Centre de Physique Atomique
Moléculaire et Optique Quantique
CEPAMOQ

UNIVERISTE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY
FRANCE
Laboratoire d'Interaction
du Rayonnement X Avec la Matière
LIXAM

Année académique 2006-2007

**DIEXCITATION ELECTRONIQUE DE He PAR UN PHOTON
AU VOISINAGE DU SEUIL DE DOUBLE IONISATION**

Thèse en Cotutelle

présentée et soutenue le 27 avril 2007

par

Celsus BOURI

N° Matricule : 01Z629

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur ès Sciences de l'Université de Douala
et de

Docteur ès Sciences de l'Université Paris XI

SPÉCIALITÉ : Atomes et Molécules

Jury

Président :	Pr. Samuel DOMNGANG	Université de Yaoundé I, Cameroun
Rapporteurs :	Pr. Moïse KWATO NJOCK	Université de Douala, Cameroun
	Dr. Henri BACHAU	Directeur de Recherche, CNRS, France
	Dr. Dominique DELANDE	Directeur de Recherche, CNRS, France
Examineurs :	Pr. Oumarou BOUBA	Université de Ngaoundéré, Cameroun
	Pr. Claude LE SECH	Université Paris XI, France
	Dr. Laurence MALEGAT	Directrice de Recherche, CNRS, France

*A mes grands-parents,
A ma tante Yédjou et à mon oncle Ndjé
qui n'auront pas vu cette thèse s'achever !*

Remerciements

Pour ceux qui s'apprêtent à parcourir ce manuscrit par intérêt ou par amitié, cette page est l'une des premières -courage! qu'ils liront. Pour moi, elle rime avec la touche finale d'un travail qui n'aurait pu s'achever ni commencer sans certaines rencontres. L'heure est enfin venue d'adresser des remerciements pour l'aide, le soutien et les encouragements.

Je voudrais commencer par remercier Dr. Laurence Malébat et Pr. Moïse Kwato Njock qui ont dirigé cette thèse. Leurs précieux conseils et leur enthousiasme constant ont permis de réaliser ce travail, je leur en suis profondément reconnaissant. Ils surent m'apporter leur soutien aussi bien scientifique qu'amical et m'ont aidé à mener ce travail à son terme en me communiquant le goût de la rigueur tout en me concédant une latitude fantaisiste dans la conduite de mes recherches. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde sympathie et qu'ils soient remerciés pour toutes les discussions sur le "pourquoi-du-comment-du-parce-que" de la Physique. Laurence et Moïse, merci pour votre patience!

Je voudrais également adresser mes remerciements à Alain Huetz de m'avoir accepté dans son laboratoire, le LIXAM, et de m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie le Pr. Samuel Domngang d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Mes remerciements au Dr. Dominique Delande et Dr. Henri Bachau pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je leur suis reconnaissant pour leur lecture attentive et leurs commentaires constructifs de ce manuscrit. Je remercie également le Pr. Claude Le Sech et le Pr. Oumarou Bouba d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans les ressources informatiques nécessaires. Pour cette raison, je voudrais exprimer ma gratitude au centre de calcul IDRIS pour son appui à travers le projet 041485.

Merci aux chercheurs du LIXAM, en particulier Patricia pour les vives et chaleureuses discussions, Mathieu et Olivier pour l'ambiance bon enfant du bureau 254, Martine pour les échanges prolifiques et intéressantes sur les structures des matrices et enfin Sylvie pour toute son aide dans les démarches administratives.

J'exprime ma gratitude à l'administration de l'Université de Douala en général, à la Faculté des Sciences et au CEPAMOQ, en particulier pour avoir assuré l'évolution de ce travail localement. Je voudrais aussi saluer le concours financier de la Coopération

Française par son Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC), l'Université Paris-Sud (France), le CNRS (France) et l'Université de Douala (Cameroun) qui m'ont permis de séjourner au LIXAM afin de bien mener mes travaux de recherches. Je remercie également le Centre International Abdus Salam de Physique Theorique (ICTP, Trieste, Italie) pour son soutien d'un bout a l'autre de ma formation au CEPAMOQ à travers le projet OEA-AC-71.

Ces années de thèse ont constitué un cheminement difficile qu'il m'eut été difficile de parcourir seul. Je voudrais commencer par Delphine qui m'a encouragé et supporté, ou plus exactement a supporté mes absences tout au long de ce travail. Je la remercie de tout mon cœur pour cela et pour tout le reste. Merci pour le soutien inconditionnel de tous les cepamoquois, en particulier Sisqo, Saïs, Alix, Soul, "Jacquet" Edimo, "Chou Peppé" Yvette et "Kissongo" Brice. Dans ce registre, je remercie également tous mes amis qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à Banga, Valentin, Bollé, Gao, "W".

Je ne saurais passer sous silence la précieuse contribution de ma famille "africaine". Je voudrais témoigner ma gratitude et mon affection à mes parents et à mes frères et sœurs. Qu'ils trouvent à travers ce manuscrit le début de la récompense de leurs perpétuels et continus efforts. Je voudrais exprimer également ma gratitude aux familles Beidi, Tayé, Dalbé et Passinri.

Résumé

Nous étudions dans ce mémoire de thèse les états diexcités $^1P^o$ de l'atome d'hélium, situés au voisinage de son seuil de double ionisation (79 eV), atteints par absorption d'un photon. Ces états diexcités sont soit les états du double continuum situés au-dessus du seuil de double ionisation soit les états doublement excités situés en dessous. Ces deux types d'états diexcités sont dégénérés aux états du continuum simple avec ou sans excitation de l'ion résiduel He^+ et sont donc fortement couplés à ces derniers. Dans un processus de photoabsorption à un photon, ces états ne peuvent être accessibles que grâce aux corrélations électroniques du système. Le travail que nous avons réalisé s'inscrit dans une démarche qui vise à étudier tous ces états par une seule et même méthode contrairement aux travaux antérieurs où les méthodes se spécialisaient dans le traitement d'un seul type d'état.

Nous utilisons pour cela la méthode HRM-SOW (Hyperspherical \mathcal{R} -Matrix with Semiclassical Outgoing Waves), initialement dédiée à l'étude du double continuum de He . Dans ce travail, elle est étendue à la description du continuum simple avec ou sans excitation. Ainsi, nous avons pu calculer les sections efficaces de photoionisation simple avec ou sans excitation jusqu'à $n = 50$ de He à 100 meV seulement au-dessus de son seuil de double ionisation. Une analyse détaillée en ondes partielles a permis de mettre en évidence le rôle des corrélations angulaires et radiales dans les états du simple continuum de He . Nous avons ensuite établi une relation de continuité entre la photoionisation double et la photoionisation simple avec une excitation infinie de l'ion résiduel He^+ . La méthode HRM-SOW permet également de calculer la section efficace intégrée de double photoionisation avec une grande précision y compris à très basse énergie. Nous l'avons donc appliquée pour différentes énergies de photon au voisinage du seuil afin de tester la loi de seuil de Wannier. Les résultats obtenus sont en accord d'une part avec les prédictions théoriques de Wannier, d'autre part avec les résultats expérimentaux. La méthode HRM-SOW apparaît donc comme une méthode complète au-dessus du seuil de double ionisation.

Nous avons poursuivi ce travail en amorçant l'étude des états doublement excités autoionisants. Ceux-ci se manifestent comme des résonances dans les sections efficaces d'ionisation sous le seuil de double ionisation. Nos calculs de sections efficaces partielles intégrées et différentielles nous ont permis d'identifier ce type d'états dans la région allant jusqu'au cinquième seuil d'ionisation simple. Certains ont été observés pour la première fois.

Mots Clés :

Photoionisation, double continuum, continuum simple avec ou sans excitation, états autoionisants, corrélations électroniques, sections efficaces.

Abstract

This work presents a study of the $^1P^o$ excited states of He that can be reached by absorption of a single photon carrying an energy close to the double ionization threshold (DIT) (79 eV). Above the DIT, these states are the double continuum states; below, they are the double excited states. These two types of states are tightly coupled to the single continuum states with or without excitation of the residual ion He^+ , owing to their degeneracy in energy. In a one-photon process, these states can only be formed owing to the electronic correlations in the system which must be well described to obtain quantitative good results. Our study is a part of line of work which aims at a unified description of all these doubly excited, ionized-excited, and double continuum states. This explains the title of this thesis **One-photon two-electron processes in He close to the double ionization threshold**.

We use the Hyperspherical \mathcal{R} -Matrix with Semiclassical Outgoing Waves (HRM-SOW) method, initially dedicated to double photoionization studies. We extend it to extract information on the single continuum. This extension allows us to compute cross sections of single photoionization with or without excitation up to $n = 50$ for an excess of 100 meV just above the double ionization threshold. A deep insight into this process is given by a partial waves analysis. The results obtained shed light on the key role of angular and radial correlations. The numerous data we obtain on double and single ionization allow us to establish a continuity relation between these two processes. We show that single ionization with an infinite excitation of the residual ion merges into double photoionization when the excess energy is redistributed between the two electrons. It appears that this relation is valid not only for low but also for high photon energies. Since the HRM-SOW can produce the integrated cross section for double photoionization with high accuracy in the low energy domain, we check the Wannier threshold law. The parameters extracted support strongly this threshold law, and are in good agreement with experimental results.

We complete this work with the study of doubly excited autoionizing states. The latter manifest themselves as Fano-like resonances in the ionization cross section below the double ionization threshold. We compute partial integrated as well as differential cross sections which allow us to identify a large number of resonances up to the fifth single ionization threshold. Some of them are observed for the first time.

Keywords :

Photoionization, double continuum, single continuum with or without excitation, autoionizing states, electronic correlations, cross sections.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Liste des abréviations	xvii
Introduction	1
1 <i>Etats diexcités de l'hélium</i>	11
1.1 Spectre de l'atome d'hélium	12
1.2 Expériences de photoionisation : instrumentation, observables	14
1.3 Le continuum simple avec excitation de <i>He</i>	15
1.3.1 Etudes expérimentales	15
1.3.2 Etudes théoriques	16
1.4 Etats doublement excités	17
1.4.1 Premières observations et interprétations	17
1.4.2 Les différentes classifications des états doublement excités	18
1.4.3 Les études expérimentales	21
1.4.4 Les études numériques	22
1.5 Le double continuum	23
1.5.1 Etudes expérimentales	23
1.5.2 La problématique théorique du double continuum	24
1.5.3 Théorie de Wannier	25
1.5.4 Construction des solutions analytiques approchées dans la région asymptotique	27
1.5.5 Construction numérique de la solution physique dans tout l'espace	28
1.6 Vers une description théorique unifiée de tous les états diexcités	29

2	<i>La méthode HRM-SOW pour l'ionisation double</i>	35
2.1	Position du problème	36
2.1.1	Approximations	36
2.1.2	Transformations unitaires et jauge	37
2.1.3	Equation de base, fonction d'onde de photoabsorption	38
2.1.4	Système de coordonnées hypersphériques	41
2.1.5	Sections efficaces	43
2.2	Principe de la résolution	45
2.2.1	Extraction de la solution en R_0	46
2.2.2	Découplage adiabatique en R_0	50
2.2.3	Propagation hyperradiale	53
2.3	Implémentation numérique	56
2.3.1	Région interne	57
2.3.2	Région externe	61
2.4	Un résultat caractéristique : les distributions angulaires à 100 meV	66
3	<i>Extension au traitement de l'ionisation simple</i>	73
3.1	Enjeux de l'identification des différents processus	74
3.1.1	Intrication des différents processus	74
3.1.2	Limites de la méthode	75
3.2	Projection sur les états de l'ion hydrogénoïde He^+	77
3.3	Implémentation de la projection à R fixe	79
3.3.1	Condition de validité	79
3.3.2	Expression des sections efficaces	81
3.3.3	Evolution des sections efficaces avec R	82
3.3.4	Rayon optimal d'extraction, incertitudes	83
3.4	Sections efficaces pour $n = 1$ à 50 à 0.1 eV	85
4	<i>Analyse en ondes partielles</i>	93
4.1	Position du problème	94
4.2	Le groupe de symétrie $\mathcal{SO}(4)$ de l'hydrogène	95
4.3	Choix du référentiel lié au photoélectron	98
4.4	Ionisation-excitation dans le BF_1	100
4.5	Sections efficaces d'ionisation-excitation	103
4.6	Ondes partielles sphériques	104
4.7	Ondes partielles paraboliques	107
4.8	Corrélations angulaire et radiale	109
4.9	Généralité du mécanisme de Wannier	111
5	<i>Continuité entre ionisation simple avec excitation et ionisation double</i>	115
5.1	Introduction	116
5.1.1	Continuité du spectre de l'hydrogène	116
5.1.2	Continuité du spectre de l'hélium : cas des hautes énergies	116
5.2	Limite asymptotique de σ_n et de β_n	117
5.2.1	Limite de σ_n	117

5.2.2	Limite de β_n	118
5.3	Limites de la SDCS et de β^{++} pour un partage d'énergie asymétrique . . .	121
5.3.1	Fonction d'onde approchée de double ionisation	121
5.3.2	Construction de SDCS et de β "purs"	122
5.3.3	Forme de la SDCS	125
5.3.4	Forme de β	126
5.4	Continuité entre ionisation-excitation et double ionisation au voisinage du seuil d'ionisation double	128
6	<i>La loi de seuil de Wannier pour l'ionisation double</i>	133
6.1	Introduction	134
6.2	Calcul de la section efficace intégrée	136
6.3	Paramètres de la loi de seuil de Wannier	138
6.3.1	Procédure de fit	138
6.3.2	Fits 2D	140
6.3.3	Fits 1D	144
6.3.4	Résultats	145
6.4	Discussion	146
7	<i>Les résonances doublement excitées de l'atome d'hélium</i>	151
7.1	Expression des résonances dans les sections efficaces d'ionisation	152
7.1.1	Section efficace totale intégrée d'ionisation ; profils de Fano	152
7.1.2	Sections efficaces partielles intégrées ; effets miroir	154
7.1.3	Paramètre d'asymétrie	155
7.2	Spécificités de nos calculs sous le seuil I^{++}	156
7.2.1	Section efficace totale intégrée	156
7.2.2	Sections efficaces partielles intégrées et différentielles vers les niveaux $n = 1, 2$ et 3	156
7.2.3	Sections efficaces partielles intégrées et différentielles $n > 3$	157
7.2.4	Paramètre d'asymétrie β^+	160
7.3	Résonances observées	161
7.3.1	Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 2$	161
7.3.2	Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 3$	164
7.3.3	Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 4$	167
7.3.4	Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 5$	169
	Conclusion et Perspectives	175
A	<i>Éléments de matrice hyperradiaux</i>	179
A.1	Rappels	179
A.2	Calcul des éléments de matrice	180

Table des figures

1.1	<i>Schéma du spectre de l'atome d'hélium. Les niveaux discrets sont représentés par des traits horizontaux; les continus par des bandes obliques grisées.</i>	13
1.2	<i>Valeurs propres du hamiltonien tourné dans le plan complexe.</i>	22
1.3	<i>Potentiel coulombien à trois corps en coordonnées sphériques en fonction de α et θ_{12}.</i>	26
2.1	<i>Schéma récapitulatif des différentes étapes de la méthode HRM-SOW.</i>	45
2.2	<i>Coupe qualitative du potentiel coulombien $\mathcal{V}(\alpha, \theta_{12})/R$ de He pour $\theta_{12} = \pi$ et $R = 60$ u.a. Les lignes horizontales définissent les domaines de α où sont localisés les niveaux d'énergie $E_n = -Z^2/2n^2$ pour les états $n = 1 - 3$ de He^+ qui se situent sous la barrière $\mathcal{V}(\pi/4, \pi)/R$ notée $-Z_W/R$ en référence aux travaux de Wannier [21].</i>	50
2.3	<i>Energies propres des 9 premiers canaux adiabatiques en fonction de R_0.</i>	51
2.4	<i>Comparaison des énergies Stark E_s (\times) et des énergies adiabatiques E_λ (+) en $R_0 = 60$ u.a. correspondant aux états $n = 2, \dots, 5$. L'échelle (en u.a.) est la même dans toutes les figures pour permettre une évaluation "à l'œil" de l'évolution des écarts $E_s - E_\lambda$ avec n.</i>	53
2.5	<i>Courbes de niveau de $\frac{\partial \lambda_E}{\partial R}(R)$.</i>	55
2.6	<i>Allure de $\alpha = \frac{\pi}{4}(1 - \cos 2x)$ en fonction de x.</i>	58
2.7	<i>Représentation géométrique du système formé par deux électrons photoéjectés.</i>	68
2.8	<i>TDCS ($b/eV/sr^2$) en fonction de l'angle d'éjection θ_2 du second électron dans le plan de détection pour $\theta_1 = 0^\circ$ et les trois géométries coplanaires étudiés dans [9] : $\theta_1 = 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$. ● avec barres d'erreur : résultats expérimentaux [9] après révision de la procédure de normalisation [43]; trait continu : nos calculs.</i>	69
3.1	<i>Evolution de la SDCS à $E = 0.1$ eV avec R de 10^3 à 10^6 u.a.; point-tiret : $R = 10^3$ u.a., trait continu : $R = 10^4$ u.a., tiret : $R = 10^5$ u.a., pointillé : $R = 10^6$ u.a.</i>	75
3.2	<i>Zoom sur la figure (3.1). au voisinage de $\alpha = 0$. Les lignes verticales localisent grossièrement la limite entre la double et la simple ionisation. Pointillé : $R = 10^3$ u.a., trait continu : $R = 10^4$ u.a.</i>	76
3.3	<i>Equivalence des deux techniques de projection.</i>	80

3.4	<i>Précision de la méthode de projection à R fixe pour un niveau n donné en fonction de R (La largeur du secteur angulaire $\Delta\alpha$ a été agrandie pour plus de clarté).</i>	82
3.5	<i>Section efficace d'ionisation-excitation σ_n (en kb) et paramètre d'anisotropie β_n en fonction de R (en u.a.) pour $n = 7, 19$ et 39. Les lignes verticales indiquent la valeur de R où σ_n et β_n sont extraits.</i>	83
3.6	<i>Moyenne $\overline{\sigma}_7(R)$ (haut) et déviation standard $\overline{\Delta\sigma}_7(R)$ (bas) sur 100 points autour de chaque valeur de R de $\sigma_7(R)$ en fonction de R. Tirets verticaux : Position de R_7^σ du minimum de $\overline{\Delta\sigma}_7(R)$; tirets horizontaux (bas) : $\Delta\sigma_7$; lignes verticales : limites de l'intervalle $[R_7^{\sigma<}, R_7^{\sigma>}]$.</i>	84
3.7	<i>Intervalles ΔR_n définissant la région d'extraction des sections efficaces d'ionisation-excitation pour $n = 4 - 50$. Barres verticales : ΔR_n (en 10^5 u.a.); ligne continue $10^2 \times$ portée de $F_{n\ell=n-1}(r)$; tirets : $10^2 \times$ portée de $F_{n\ell=0}(r)$. (La portée de l'orbitale radiale est définie comme le plus large rayon où l'amplitude de l'orbitale est réduite à 1% de sa valeur maximum.)</i>	85
3.8	<i>Sections efficaces d'ionisation-excitation σ_n pour $n = 10 - 50$ pour un excès d'énergie de photon de 0.1 eV.</i>	87
3.9	<i>Paramètres d'anisotropie d'ionisation-excitation β_n pour $n = 12 - 50$ pour un excès d'énergie de photon de 0.1 eV.</i>	88
4.1	<i>Sections efficaces partielles relatives $\sigma_{n\ell}/\sigma_n$ en fonction de n pour $\ell = 0, \dots, 9$. Chaque bande verticale définit le domaine des valeurs de n dans lequel la contribution dominante de $\sigma_{n\ell}/\sigma_n$ correspond à la valeur de ℓ donnée par le chiffre au-dessus de la bande. σ_{n0}/σ_n est l'unique contribution qui décroît de façon monotone quand n croît.</i>	105
4.2	<i>Sections efficaces partielles relatives $\sigma_{n\ell}/\sigma_n$ en fonction de ℓ pour $n = 0, \dots, 50$. Les distributions intermédiaires $n = 10, 20, 30$ et 40 sont mises en évidence par des points-tirets. La distribution de $n = 50$ est représentée par une ligne continue épaisse.</i>	106
4.3	<i>Pseudo moment angulaire dominant non-entier ℓ_{dom} en fonction de n.</i>	107
4.4	<i>Sections efficaces partielles relatives σ_{nK}/σ_n en fonction de $n - K$ pour $n = 10$ (ligne continue), $n = 20$ (pointillé), $n = 30$ (tirets), $n = 40$ (point-tiret) et $n = 50$ (point-tiret-tiret).</i>	108
4.5	<i>Sections efficaces partielles relatives σ_{nK}/σ_n en fonction de n. <u>Gauche</u> : Contributions $T = 1$ \blacktriangledown $K = n - 2$; \blacktriangle $K = n - 4$; \blacklozenge $K = n - 6$; \bullet $K = n - 8$; \blacksquare $K = n - 10$. <u>Droite</u> : Contributions $T = 0$ \blacktriangledown $K = n - 1$; \blacktriangle $K = n - 3$; \blacklozenge $K = n - 5$; \bullet $K = n - 7$; \blacksquare $K = n - 9$; $*$ $K = n - 11$.</i>	109
4.6	<i>Valeur moyenne de $\cos\theta_{12}$ en fonction de n. \bullet dans le sous-espace ($n, T = 0$); \blacktriangle : dans le sous-espace ($n, T = 1$).</i>	110
5.1	<i>Comportement asymptotique des sections efficaces d'ionisation-excitation par unité d'énergie $n^3\sigma_n/Z^2$ (kb/eV) dans l'hélium pour une énergie de 79.1 eV.</i>	117

5.2	<i>Comportement asymptotique des sections efficaces d'ionisation-excitation par unité d'énergie $\frac{n^3}{Z^2}\sigma_n \left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m}$ (kb/eV) dans l'hélium pour une énergie de photon de 79.1 eV.</i>	119
5.3	<i>Détermination de la limite de β_n quand $n \rightarrow \infty$. Du bas vers le haut. \bullet : β_n; \blacktriangledown : $\sigma_n^{T=0}/\sigma_n$; \blacktriangle : $\sigma_n^{T=1}/\sigma_n$. Traits continus : fits.</i>	120
5.4	<i>Allure de la SDCS (kb/eV) issue de $\bar{\Psi}_{50}(R_{max}; \Omega)$. A gauche : la SDCS dans tout le domaine de α; à droite : agrandissement de la région au voisinage de $\alpha = 0$ correspondant aux partages d'énergie très asymétriques.</i>	122
5.5	<i>Fonctions $D_g(\alpha)$, $N_g(\alpha)$ et $N_u(\alpha)$. Trait continu : nos résultats, tirets épais : meilleur fit satisfaisant les conditions aux limites en $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$.</i>	124
5.6	<i>SDCS (kb/eV) reconstruite.</i>	125
5.7	<i>Paramètre d'anisotropie reconstruit. \bullet avec barre d'erreur : mesure expérimentale [17], \blacktriangle avec barre d'erreur : mesure expérimentale [16].</i>	127
6.1	<i>Schéma de parallélisation du code pour la loi de seuil.</i>	137
6.2	<i>Section efficace intégrée pour la double photoionization de He en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil d'ionisation double. Les sections calculées sont représentées par des points affectées de leurs barres d'erreur. La ligne continue qui joint ces points est un guide pour l'œil.</i>	139
6.3	<i>Paramètre q de qualité d'un fit en fonction de χ^2 et du degré de liberté ν.</i>	140
6.4	<i>L'exposant de Wannier m (bas) et la constante de proportionnalité C (haut) en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit. A droite, un agrandissement des figures représentées à gauche.</i>	141
6.5	<i>Le chi-carré réduit χ_r^2 (\bullet) et le paramètre de qualité q (\blacktriangledown) en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit 2D de la figure 6.4.</i>	141
6.6	<i>Paramètres de la loi de seuil et leurs incertitudes. Rectangle avec des bandes verticales : C_{max} et m_{max} à partir des fits 2D; rectangle blanc : \bar{C}_{max} et \bar{m}_{max} à partir de la moyenne des précédents fits; segments horizontaux : fits 1D de m pour $C = \bar{C}_{max} \pm \Delta\bar{C}_{max}$; segments verticaux : fits 1D de C pour $m = \bar{m}_{max} \pm \Delta\bar{m}_{max}$; rectangle avec des points : le recouvrement entre la région minimale scannée par m quand $C \in [\bar{C}_{max} - \Delta\bar{C}_{max}, \bar{C}_{max} + \Delta\bar{C}_{max}]$, et la région minimale scannée par C quand $m \in [\bar{m}_{max} - \Delta\bar{m}_{max}, \bar{m}_{max} + \Delta\bar{m}_{max}]$; rectangle avec des bandes horizontales : résultats expérimentaux [21].</i>	142
6.7	<i>L'exposant de Wannier moyenné \bar{m} (bas) et la constante de proportionnalité moyennée \bar{C} (haut) en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle sur lequel on effectue cette moyenne. A droite, un agrandissement des figures représentées à gauche.</i>	143
6.8	<i>Haut : l'exposant de Wannier m en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit 1D avec $C = \bar{C}_{max}$. Bas : χ_r^2 (\bullet) et q (\blacktriangledown).</i>	144
6.9	<i>Haut : La constante C en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit 1D avec $m = \bar{m}_{max}$. Bas : χ_r^2 (\bullet) et q (\blacktriangledown).</i>	145

6.10	<i>Sections efficaces intégrées de double ionisation de He en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil d'ionisation. La section calculée est représentée par un point et une barre d'erreur. La ligne continue qui joint les points est un guide pour l'œil. La ligne tiretée représente la loi de seuil que nous obtenons.</i>	146
7.1	<i>Représentation des profils de Fano pour différentes valeur de $q = 0, \pm 0.5, \pm 1, \pm 1.5$. Les valeurs des autres paramètres sont données dans la figure.</i>	153
7.2	<i>Temps de calcul des différents processus requis dans le calcul des sections efficaces d'ionisation simple sous le seuil I_5^+. Ces temps sont normalisés au temps du processus maître (processus 0) qui est 30 779 secondes.</i>	160
7.3	<i>Section efficace de photoionisation (en kb) en fonction de l'énergie du photon en (eV) dans la région des états doublement excités autoionisants de He convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 2$. Les positions des résonances de la série principale sont portées sur l'axe horizontal en haut de la figure. Les flèches localisent les séries secondaires. En bas : des agrandissements des régions d'énergie autour des états $(2, 1)_4, (2, 1)_5$ et $(2, 1)_6$.</i>	162
7.4	<i>Sections efficaces totale (σ^+) et partielles (σ_1, σ_2) de photoionisation en fonction de l'énergie du photon dans la région d'énergie des états doublement excités convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 3$. Les segments verticaux dans la partie supérieure de la figure représentent les positions des résonances doublement excitées que nous avons obtenues complétées par les résultats théoriques de [8].</i>	165
7.5	<i>Paramètres d'asymétrie β (en haut) et β_2 (en bas) sous le seuil d'ionisation I_3^+.</i>	167
7.6	<i>Sections efficaces totale (σ^+) et partielles ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) de photoionisation en fonction de l'énergie du photon dans la région des états doublement excités convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 4$.</i>	168
7.7	<i>Paramètres d'asymétrie β (haut), β_2 (milieu) et β_3 (bas) sous le seuil d'ionisation I_4^+.</i>	169
7.8	<i>Sections efficaces totale (σ^+) et partielles ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$) de photoionisation en fonction de l'énergie du photon dans la région des états doublement excités convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 5$. • : résultats expérimentaux [11]. Les points expérimentaux sont reliés pour guider l'œil.</i>	170
7.9	<i>Paramètres d'asymétrie $\beta, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ sous le seuil d'ionisation I_5^+. • : résultats expérimentaux [11]. Les points expérimentaux sont reliés pour guider l'œil.</i>	171

Liste des tableaux

2.1	<i>Comparaison des énergies Stark E_s et des énergies adiabatiques E_λ en $R_0 = 60$ u.a. correspondant aux états $n = 1, \dots, 5$. La notation $8.52568547(3)$ signifie $8.52568547 \times 10^{-3}$. Les énergies sont données en u.a.</i>	52
3.1	<i>Sections efficaces et paramètre d'anisotropie d'ionisation-excitation pour un excès d'énergie de photon de 0.1 eV. Les incertitudes sur la dernière décimale sont données entre parenthèses.</i>	86
3.2	<i>Rapports $\rho_n = \sigma_n/\sigma_1$, exprimés en %, calculés dans ce travail (a), obtenus par extrapolation de [9–12] (b) et à partir des spectres de photoélectrons de seuil [13] (c).</i>	88
7.1	<i>Energie E_r, largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 2$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.</i>	163
7.2	<i>Vérification des prédictions de Fano et Cooper [2] sur les résonances calculées dans ce travail.</i>	164
7.3	<i>Energie E_r, largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 3$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.</i>	166
7.4	<i>Energie E_r, largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 4$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.</i>	169
7.5	<i>Energie E_r, largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 5$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.</i>	170

Liste des abréviations

3C	Three Coulomb wavefunctions,
BF	Body Frame,
CCC	Convergent Close-Coupling,
COLTRIMS	COLd Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy,
DDCS	Doubly Differential Cross Section,
DIT	Double Ionization Threshold,
DVR	Discrete Variable Representation,
ECOC	Ensemble Complet des Observables qui Commutent,
ECS	External Complex Scaling,
EWRM	Extended Wannier Ridge Model,
HRM-SOW	Hyperspherical \mathcal{R} -Matrix with Semiclassical Outgoing Waves,
HSCC	HyperSpherical Close Coupling,
ICS	Integrated Cross Section,
LF	Laboratory Frame,
PECS	Propagating External Complex Scaling,
SDCS	Singly Differential Cross Section,
TDCC	Time-Dependent Close-Coupling,
TDCS	Triply Differential Cross Section

Introduction

Une configuration de trois particules dans laquelle les interactions entre paires sont du même ordre de grandeur définit un problème à trois corps. Un tel problème ne peut pas se ramener à trois problèmes à deux corps, où chaque particule évoluerait indépendamment des autres dans un potentiel moyen. Cette faillite de la description à particules indépendantes définit un système corrélé. Les corrélations interparticulaires augmentent de plusieurs ordres de grandeur la complexité de la dynamique du système. De ce point de vue, on peut dire que la notion de corrélation introduit une véritable ligne de démarcation entre les systèmes à un ou deux corps d'un côté, et les systèmes à trois corps et plus de l'autre. Les exemples de systèmes à trois corps sont nombreux dans les divers domaines de la physique et de la chimie. Nous pouvons citer le système (Terre - Lune - Soleil) [1] cher à la mécanique céleste, l'ion moléculaire H_2^+ [2] étudié en chimie interstellaire, ou encore l'ion hydrogène H^- [3] ou l'atome d'hélium [4, 5] en physique atomique. Du point de vue classique ou quantique, le problème à trois à corps est d'un intérêt fondamental : il constitue un cas idéal non trivial de problème non soluble analytiquement. La difficulté à résoudre analytiquement un problème à N corps en général et un problème à trois corps en particulier est due à la grande dimension de son espace des phases. Celle-ci rend également très difficile l'obtention de solutions numériques, en particulier dans le cas où l'interaction entre les particules est de longue portée. Il apparaît donc que l'étude des systèmes à N corps constitue un défi persistant pour la description théorique. C'est le cas notamment en physique atomique en dépit des développements de la mécanique quantique.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à un système atomique en apparence fort simple, mais qui présente néanmoins toutes les complexités dues à la dynamique fortement corrélée des particules qui le constituent : il s'agit de l'atome d'hélium excité par absorption d'un photon porteur d'une énergie très voisine du seuil de double ionisation I^{++} . Dans cette région d'énergie, deux processus différents ont mobilisé l'attention des chercheurs dans les dernières années. Le premier, observable sous le seuil I^{++} , est la formation d'états doublement excités autoionisants [6–12]. Le second, qui apparaît au-dessus du seuil I^{++} , est précisément l'ionisation double [13–18]. Chacun de ces processus est, par ailleurs, couplé aux processus concurrents d'ionisation simple avec excitation de l'ion résiduel. Ainsi, lorsque nous observons le voisinage du seuil I^{++} , nous voyons d'emblée apparaître trois types de processus biélectroniques induits par l'absorption d'un seul photon. Ces processus, qui seraient interdits dans une approche à électrons indépendants, sont donc entièrement tributaires des corrélations électroniques du système. Ils sont au cœur de ce

travail de thèse dont ils ont motivé le titre ”**Diexcitation électronique de He par un photon au voisinage du seuil de double ionisation**”.

Le chapitre 1 de ce travail présente succinctement l’état actuel de nos connaissances et de nos interrogations concernant l’ionisation double, l’excitation double et l’ionisation-excitation de l’atome d’hélium.

Lorsque j’ai commencé ce travail de thèse, mon équipe d’accueil avait validé une méthode *ab initio* originale pour l’étude de l’ionisation double à un photon des systèmes à deux électrons actifs : la méthode HRM-SOW pour Hyperspherical \mathcal{R} -Matrix with Semiclassical Outgoing Waves [18] basée comme son nom l’indique, sur une combinaison inédite des techniques \mathcal{R} -matrice et semiclassique. Dépassant le stade de la simple validation, l’équipe avait déjà établi solidement la capacité de la méthode à reproduire fidèlement les sections efficaces mesurées, en échelle absolue, sur l’hélium ou les alcalino-terreux, pour des polarisations variées du rayonnement incident, et dans des conditions cinématiques très diverses [19–21]. Lors de mon arrivée dans le groupe, les efforts se portaient sur la simulation d’une expérience ”complète”¹ réalisée à seulement 100 meV au-dessus du seuil [22]. Dans ce domaine d’énergie, les électrons émis interagissent longtemps et donc sur de grandes distances, et leurs mouvements s’en trouvent très étroitement corrélés : c’était donc le domaine crucial pour tester toute description théorique des corrélations électroniques.

Le chapitre 2 de ce travail présente en détail la méthode HRM-SOW telle qu’elle se présentait au début de ce travail. Une vision claire de la méthode est en effet nécessaire pour comprendre les extensions qui en ont été faites dans le cadre de cette thèse et qui sont exposées plus loin. Les performances de la méthode sont illustrées par une comparaison de ses résultats à 100 meV au-dessus de I^{++} avec les mesures de [22] évoquées ci-dessus.

En dépit de ses succès que je viens d’évoquer, la méthode HRM-SOW, dans l’état de développement qui était le sien lorsque je l’ai découverte, n’était pas une méthode complète. J’entends par là qu’elle ne produisait pas l’ensemble des observables physiques associées à l’ensemble des processus initiés par l’absorption d’un photon d’énergie $\hbar\omega \geq I^{++}$. Tous les efforts avaient en effet porté, jusque là, sur la construction de la fonction d’onde associée à l’état stationnaire atteint par le système après absorption d’un photon. Cependant, cette fonction d’onde ne se présente pas comme une superposition *explicite* des fonctions d’onde associées aux différents processus permis à l’énergie considérée : ionisation simple laissant l’ion résiduel dans son état fondamental $n = 1$, ou dans un état excité $n = 2, \dots, \infty$, ionisation double. Ainsi, bien qu’elle contienne, *implicitement*, toute l’information relative à tous ces processus, l’extraction de cette information n’est pas une tâche triviale. A mon arrivée, on se contentait d’exploiter le fait que dans l’approche

¹c’est-à-dire une expérience où tous les paramètres cinématiques de l’état final sont mesurés : énergie et direction d’émission de chaque électron.

\mathcal{R} -matrice hypersphérique utilisée, certains canaux se découplent "naturellement" de leurs concurrents dans certaines représentations. Dans la représentation "position" définie notamment par le rayon hypersphérique $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ et l'angle de corrélation radiale $\alpha = \arctan(r_2/r_1)$, on observe ainsi pour R grand un découplage naturel entre d'un côté l'ensemble des canaux d'ionisation simple, confinés au voisinage de $\alpha = 0$ et $\pi/2$, et de l'autre côté l'ionisation double associée à des partages d'énergie $E_2/E_1 = (\tan \alpha)^2 \neq 0, \infty$ "non extrêmes" c'est-à-dire excluant le cas où l'un des électrons est émis avec une énergie nulle, l'autre emportant tout l'excès d'énergie par rapport au seuil. De même, dans la représentation "adiabatique" définie par diagonalisation du hamiltonien à R fixe égal au rayon R_0 de l'hypersphère qui limite la région interne dans le traitement \mathcal{R} -matrice, les canaux d'ionisation simple laissant l'ion résiduel dans l'état $n = 1, 2$ et 3 se découplent naturellement les uns des autres et du reste de la fonction d'onde, et peuvent être identifiés individuellement. L'information produite concernant l'ionisation-excitation était donc extrêmement réduite. Celle concernant l'ionisation double était certes très abondante, mais néanmoins incomplète, puisque les partages d'énergie très asymétriques étaient inaccessibles, ce qui compromettait le calcul de la section efficace intégrée. *Mon premier travail a donc consisté à étendre la méthode afin d'extraire de la fonction d'onde de l'état final l'information relative à chaque processus permis, individuellement.*

Le chapitre 3 présente la méthode de projection de la fonction d'onde finale sur les états de l'ion hydrogénoïde résiduel que j'ai mise en place afin d'identifier les canaux d'ionisation simple. Il détaille son implémentation à R fixe et illustre ses performances en montrant les sections efficaces σ_n et les paramètres d'asymétrie β_n obtenus à 100 meV au-dessus du seuil pour n allant de 1 à 50. Ces résultats sont inclus dans une publication parue en 2005 dans *Physical Review A* [23].

Les sections efficaces d'ionisation laissant l'ion résiduel dans un sous niveau $n\ell$ de moment angulaire ℓ d'un niveau n retiennent l'attention des expérimentateurs comme des théoriciens depuis plusieurs décennies. A l'origine de cet intérêt, une remarque de Fano [24] pointant le rôle des corrélations électroniques dans la population de niveaux de Rydberg de n et ℓ élevés par impact électronique sur un atome au voisinage d'un seuil d'ionisation. Plus récemment, le constat que les états doublement excités autoionisants se manifestent plus clairement dans les sections efficaces "les plus différentielles" ou "les plus partielles", a renouvelé cet intérêt [25, 26]. Ces sections efficaces partielles $\sigma_{n\ell}$ [$\beta_{n\ell}$] sont cependant très difficilement accessibles à l'expérience pour les systèmes hydrogénoïdes du fait de la dégénérescence des sous niveaux $n\ell$. La simulation numérique apparaît donc comme un meilleur moyen d'accès à ces grandeurs. *C'est pourquoi j'ai prolongé mes calculs des sections efficaces σ_n [β_n] par une analyse en ondes partielles de ces sections.*

Le chapitre 4 présente une analyse en ondes partielles des sections efficaces d'ionisation simple avec excitation. Cette analyse est menée dans le repère lié au photoélectron à la fois dans une représentation sphérique ($n\ell$) et dans une représentation parabolique (nK). Les résultats obtenus dans ces deux repré-

sentations permettent :

1. de tester des prédictions théoriques antérieures relatives au moment angulaire maximal atteint ;
2. et d'établir un lien entre le continuum simple qui s'étend au-dessus d'un seuil et la série de Rydberg d'états autoionisants qui converge vers ce seuil.

Ils ont fait l'objet d'une publication parue en 2006 dans *Physical Review A* [27].

L'idée d'une continuité entre la partie discrète et la partie continue du spectre d'un atome a une longue histoire en physique atomique. Fano et Cooper [28] lui ont donné une expression quantitative dans le cas du spectre de photoabsorption de l'hydrogène. Plus tard, Amusia [29] a proposé une généralisation au spectre de photoionisation de l'hélium, dans la région des énergies de photon $\hbar\omega \gg I^{++}$. Il a établi ainsi une relation entre la section efficace d'ionisation avec excitation vers le niveau n , multipliée par la densité d'état au voisinage de ce niveau, et la section efficace différentielle en énergie d'ionisation double, prise pour un partage complètement asymétrique de l'énergie entre les deux électrons, ceci dans la limite $n \rightarrow \infty$. Curieusement, cette relation a été utilisée plus tard pour des basses énergies de photon $\hbar\omega \geq I^{++}$, bien que sa validité dans ce domaine d'énergie n'ait jamais été prouvée. Or, suite aux extensions de la méthode HRM-SOW exposées au chapitre 3, nous avons tous les outils nécessaires pour tester cette relation. *J'ai donc été chargé d'étudier, aux basses énergies de photon, la relation entre ionisation simple avec excitation vers un niveau $n \rightarrow \infty$, et ionisation double.*

Le chapitre 5 présente une analyse très fouillée des comportements limites des sections efficaces σ_n pour n tendant vers l'infini d'une part, et de la section efficace différentielle en énergie d'ionisation double lorsqu'un des électrons emporte toute l'énergie disponible d'autre part. Suite à cette analyse, nous montrons que la relation d'Amusia n'est pas valable aux basses énergies de photon dans sa forme initiale, et nous présentons les modifications nécessaires pour étendre son domaine de validité jusqu'au voisinage du seuil I^{++} . Ces résultats sont inclus dans deux publications, l'une parue en 2006 dans *Physical Review A* [30] et l'autre sous presse à *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* [31].

La "loi de seuil de Wannier" [32] constitue l'un des résultats les plus célèbres dans notre domaine. Elle établit la forme de la dépendance en énergie de la section efficace intégrée de "double fuite électronique" au voisinage du seuil et concerne donc aussi bien le processus de photoionisation double qui nous occupe ici que le processus apparenté d'ionisation simple par impact d'électron. Elle constitue le premier énoncé quantitatif qui ait été formulé à propos du double continuum électronique. En dépit de sa postérité impressionnante, on ne peut pas affirmer que sa validité ait été testée sans ambiguïté. La très grande majo-

rité des vérifications expérimentales repose en effet sur une procédure indirecte entachée d'imprécision. La vérification expérimentale directe est très difficile et nécessite des outils sophistiqués : de fait, il n'existe qu'une seule expérience directe récente [33], qui d'ailleurs tend à conforter la loi de Wannier. Dernièrement, grâce au développement des études *ab initio* du double continuum, appuyées sur les ressources informatiques les plus récentes, un nouveau type de vérification est apparu, basé sur la simulation numérique. On peut parler "d'expériences numériques". Celles-ci sont néanmoins très difficiles à mener au voisinage du seuil. La seule réalisée à ce jour [34], qui porte sur l'ionisation de l'hydrogène par impact d'électron, ne nous semble pas tout à fait probante, non pas du fait des calculs eux-mêmes, mais à cause de l'analyse qui en est faite. Or, les études menées au chapitre 5 nous ont permis de mettre au point deux méthodes fiables pour le calcul de la section efficace intégrée d'ionisation double : soit par soustraction des canaux d'ionisation simple extrapolés jusqu'à n infini, soit par intégration de la section efficace différentielle en énergie sur tous les partages d'énergie y compris les partages totalement asymétriques. Nous étions donc outillés pour étudier la validité de la loi de Wannier. *J'ai donc réalisé une expérience numérique visant à tester la loi de Wannier.*

Le chapitre 6 présente en détail la méthode de calcul utilisée ainsi que la méthode d'analyse des résultats en termes de loi de Wannier. Nos calculs confirment la loi de Wannier avec une précision similaire à celle de l'expérience de Kossmann [33]. Ils ont fait l'objet d'une publication parue en 2007 dans Journal of Physics B [35].

Nous avons déjà noté dans cette introduction que les états doublement excités autoionisants situés sous le seuil I^{++} sont actuellement l'objet de recherches intensives en liaison notamment avec la mise en évidence d'un "chaos quantique". Nous avons également souligné qu'ils sont d'autant plus visibles dans les sections efficaces d'ionisation que celles-ci sont "plus partielles" ou "plus différentielles". Il était donc naturel d'appliquer à l'étude de ces états autoionisants les outils que nous avons développés dans les chapitres précédents pour calculer les sections efficaces partielles intégrées ou différentielles pour l'ionisation avec excitation de l'ion résiduel vers un niveau n voire un sous niveau sphérique $n\ell$ ou parabolique nK .

J'ai donc entamé une série de calculs de sections efficaces et de paramètres d'anisotropie pour l'ionisation simple laissant l'ion résiduel dans l'état $n = 1, \dots, N - 1$ dans le domaine d'énergie, situé sous le seuil I_N^+ , où se manifestent les séries de Rydberg d'états autoionisants convergeant vers ce seuil.

Le chapitre 7 présente les premiers résultats obtenus. Ils s'inscrivent dans une démarche, à poursuivre, qui vise à construire, à partir de la méthode HRM-SOW, un outil unique pour l'analyse de la dynamique au voisinage du seuil, qu'il s'agisse du double continuum qui s'étend juste au-dessus, ou de la région chaotique qui s'étend au-dessous, marquée par les recouvrements entre séries de Rydberg d'états autoionisants.

La conclusion fait le point des résultats obtenus et des difficultés rencontrées et propose quelques pistes pour la suite.

Les unités utilisées tout au long de cette thèse sont les unités atomiques $m = \hbar = e = 1$ et $c = 1/\alpha$, où m et e sont respectivement la masse et la valeur absolue de la charge d'un électron et $\alpha = 1/137.036$, la constante de structure fine.

Bibliographie

- [1] M. C. Gutzwiller, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 589 (1998).
- [2] J. Carbonell, R. Lazauskas, D. Delande, L. Hilico, and S. Kiliç, *Europhys. Lett.* **64**, 316 (2003).
- [3] P. G. Harris, H. C. Bryant, A. H. Mohagheghi, R. A. Reeder, H. Sharifian, C. Y. Tang, H. Tootoonchi, J. B. Donahue, C. R. Quick, D. C. Rislove, W. W. Smith, and J. E. Stewart, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 309 (1990); P. G. Harris, H. C. Bryant, A. H. Mohagheghi, R. A. Reeder, C. Y. Tang, H. Tootoonchi, J. B. Donahue, and C. R. Quick, *Phys. Rev. A* **42**, 6443 (1990);
- [4] U. Fano, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 97 (1983).
- [5] G. Tanner, K. Richter, and J. M. Rost, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 497 (2000).
- [6] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, and D. Wintgen, *Phys. Rev. A* **53**, 1424 (1996).
- [7] A. Menzel, S. P. Frigo, S. B. Whitfield, and C. D. Caldwell, *Phys. Rev. A* **54**, 2080 (1996).
- [8] Y. H. Jiang, R. Püttner, R. Hentges, J. Viefhaus, M. Poiguine, U. Becker, J. M. Rost, and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **69**, 042706 (2004).
- [9] A. Czasch, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 243003 (2005).
- [10] Y. K. Ho, *Phys. Rep.* **99**, 1 (1983).
- [11] B. Grémaud, and D. Delande, *Europhys. Lett.* **40**, 363 (1997).
- [12] D. Wintgen, and D. Delande, *J. Phys. B* **26**, L399 (1993).
- [13] M. Brauner, J. S. Briggs, and H. Klar, *J. Phys. B* **22**, 2265 (1989); F. Maulbetsch, and J. S. Briggs, *J. Phys. B* **26**, 1679 (1993).
- [14] D. Proulx, and R. Shakeshaft, *Phys. Rev. A* **48**, R875 (1993); M. Pont, and R. Shakeshaft, *J. Phys. B* **28**, L571 (1995); M. Pont, R. Shakeshaft, F. Maulbetsch, and J. S. Briggs, *Phys. Rev. A* **53**, 3671 (1996).
- [15] I. Bray and A. T. Stelbovics, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 53 (1992); I. Bray and A. T. Stelbovics, *Phys. Rev. A* **46**, 6995 (1992); I. Bray and D. V. Fursa, *Phys. Rev. A* **54**, 2991 (1996); I. Bray, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4721 (1997); A. Kheifets and I. Bray, *J. Phys. B* **31**, L447 (1998).

- [16] C. W. McCurdy, and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **56**, R4369 (1997); T. N. Rescigno, M. Baertschy, W. A. Isaacs, and C. W. McCurdy, *Science* **286**, 2474 (1999); N. Rescigno, C. W. McCurdy, W. A. Isaacs, and M. Baertschy, *Phys. Rev. A* **60**, 3740 (1999); M. Baertschy, T. N. Rescigno, W. A. Isaacs, X. Li, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **63**, 22712 (2001); M. Baertschy, T. N. Rescigno, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **64**, 22709 (2001); C. W. McCurdy, M. Baertschy, and T. N. Rescigno, *J. Phys. B* **34**, R137 (2004)
- [17] M. S. Pindzola and F. Robicheaux, *Phys. Rev. A* **57**, 318 (1998); M. S. Pindzola and F. Robicheaux, *Phys. Rev. A* **61**, 52707 (2000); J. Colgan, M. S. Pindzola and F. Robicheaux, *J. Phys. B* **34**, L457 (2001); J. Colgan, and M. S. Pindzola, *Phys. Rev. A* **65** 032729, (2002)
- [18] L. Malegat, P. Selles, and A. Kazansky, *Phys. Rev. A* **60**, 3667 (1999); L. Malegat, P. Selles, and A. Kazansky, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4450 (2000); P. Selles, L. Malegat and A. Kazansky, *Phys. Rev. A* **65**, 32711 (2002).
- [19] D P Seccombe, S A Collins, T J Reddish, P Selles, L Malegat, A K Kazansky, and A Huetz., *J. Phys. B* **35**, 3767 (2002).
- [20] S. A. Collins, S. Cvejanovic, C. Dawson, T. J. Reddish, D. P. Seccombe, A. Huetz, L. Malegat, P. Selles, A. K. Kazansky, A. Danjo, K. Soejima, K. Okuno, and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **65**, 052717 (2002).
- [21] L. Malegat, F. Citrini, P. Selles, and P. Archirel, *J. Phys. B* **33**, 2409 (2000); F. Citrini, L. Malegat, P. Selles, and A. K. Kazansky, *Phys. Rev. A* **67**, 042709 (2003).
- [22] A. Huetz, and J. Mazeau, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 530 (2000).
- [23] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, J. M. Teuler, M. G. Kwato Njock, and A. K. Kazansky, *Phys. Rev. A* **72**, 042716 (2005).
- [24] U. Fano, *J. Phys. B* **7**, L401 (1974).
- [25] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, P. Hammond, and Y. Azuma, *J. Phys. B* **36**, L319 (2003).
- [26] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, Y. Azuma, J. G. Lambourne, F. Penent, R. I. Hall, P. Lablanquie, K. Bucar, M. Zitnik, and P. Hammond, *J. Phys. B* **38**, L153 (2005).
- [27] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, and M. G. Kwato Njock, *Phys. Rev. A* **74**, 032704 (2006).
- [28] U. Fano, and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- [29] M. Y. Amusia, E. G. Drukarev, V. G. Gorshkov, M. P. Kazachkov, *J. Phys. B* **8**, 1248 (1975).
- [30] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, and M. G. Kwato Njock, *Phys. Rev. A* **73**, 022724 (2006).
- [31] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, and M. G. Kwato Njock, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.*, doi :10.1016/j.elspec.2007.02.014 (2007).
- [32] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- [33] H. Kossmann, V. Schmidt, and T. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1266 (1988).

-
- [34] P. L. Bartlett, and A. T. Stelbovics, Phys. Rev. Lett. **93**, 233201(R) (2004).
- [35] C. Bouri, L. Malegat, P. Selles, and M. G. Kwato Njock, J. Phys. B, **40**, F51 (2007).

Chapitre 1

Etats diexcités de l'hélium

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter le spectre des états $^1P^o$ de He qui fixe le cadre de notre travail. Nous nous concentrons sur la région voisine du seuil de double ionisation. Ensuite, nous décrivons tour à tour les différentes études expérimentales et théoriques sur les états du continuum simple avec excitation, les états doublement excités et les états du double continuum. Il apparaît que chaque étude théorique se spécialise dans la description d'un type d'état diexcité. Nous concluons ce chapitre en soulignant l'intérêt qu'il y aurait à traiter tous ces états diexcités par une méthode unique : mon travail de thèse constitue un effort dans cette direction.

1.1 Spectre de l'atome d'hélium

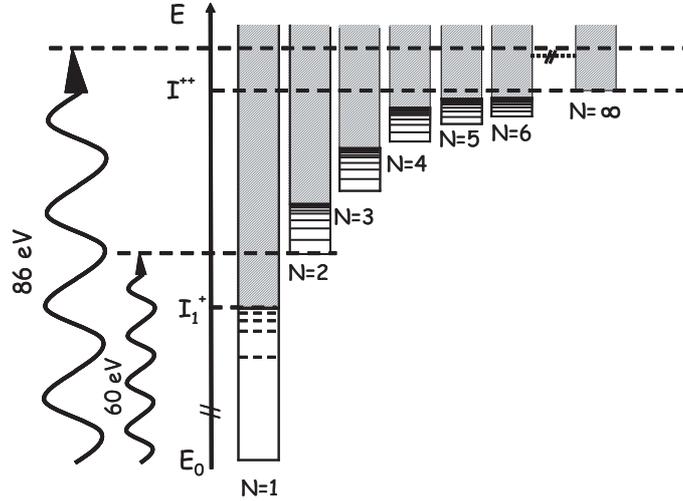
La classification des états d'un système est reliée à la diagonalisation simultanée d'opérateurs représentant des grandeurs physiques conservées. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, les trois nombres quantiques (n, ℓ, m) sont respectivement reliés à la diagonalisation du hamiltonien, du moment angulaire total et de sa projection sur un axe fixe. Dans le cas de l'atome de l'hélium, les seuls bons nombres quantiques sont le moment angulaire orbital total L , le spin total S , la parité π . Comme la fonction d'onde d'un système à deux électrons se factorise en un produit d'une fonction spatiale et d'une fonction de spin, le spin total nous renseigne sur la symétrie de la fonction d'onde spatiale dans la permutation des deux électrons. En effet, comme les fonctions de spin singulet ($S = 0$) ou triplet ($S = 1$) sont respectivement antisymétriques ou symétriques dans cette opération, la fonction d'onde spatiale doit s'adapter de sorte que la fonction d'onde totale soit antisymétrique d'après le postulat de symétrisation. Notons que, comme les processus collisionnels ou radiatifs les plus intenses conservent le spin, les états singulets et triplets apparaissent comme ceux de deux types d'atome d'hélium : le *parahélium* ($S = 0$) et l'*orthohélium* ($S = 1$) [1]. Quant au nombre π , il décrit la parité de la fonction d'onde sous l'opération de réflexion spatiale. Ces trois nombres quantiques permettent de caractériser les états de l'atome d'hélium par la notation spectroscopique $^{2S+1}L^\pi$.

Au-delà de ces trois nombres quantiques exacts, qui caractérisent la paire d'électrons, des nombres quantiques approchés caractérisant chaque électron individuellement peuvent être introduits dans le modèle des électrons indépendants. Il apparaît en effet que les systèmes à deux électrons et plus peuvent être décrits approximativement dans une approche de champ moyen autocohérent. Cette description est basée sur l'hypothèse que chaque électron se meut dans un potentiel central effectif qui tient compte non seulement de son interaction avec le noyau mais également de son interaction avec l'autre électron. Il s'en suit une classification en termes de nombres quantiques principaux n_1, n_2 et de nombres quantiques angulaires ℓ_1, ℓ_2 associés à chaque électron individuellement et définissant une configuration $(n_1 \ell_1 n_2 \ell_2)$. Dans cette approche, on caractérisera donc un état de l'atome d'hélium par $(n_1 \ell_1 n_2 \ell_2)^{2S+1}L^\pi$. Cette description est bien entendu approchée puisqu'elle ne tient pas compte des corrélations électroniques. L'effet de celles-ci serait de "mélanger" différentes configurations au sein d'un même état. L'approche à électrons indépendants demeure cependant pertinente sur un plan qualitatif tant qu'une configuration dominante peut être identifiée, ce qui est le cas pour les états faiblement excités. Cette classification approchée nous fournit en tout cas un outil pratique pour décrire à grand trait le spectre de l'hélium représenté sur la figure (1.1). La première bande verticale, notée $N = 1$, comporte l'état fondamental E_0 et l'ensemble des états monoexcités, c'est-à-dire

1. les états liés $1sn'\ell'$ ($n' > 1$) qui forment une série de Rydberg convergeant vers le premier seuil d'ionisation simple I_1^+ ,
2. et le simple continuum $1s\varepsilon\ell$ formé de l'ion résiduel dans son état fondamental et d'un électron libre.

Les bandes suivantes correspondent à des états diexcités. La bande N comporte ainsi toutes les séries de Rydberg du type $N\ell n'\ell'$ ($n' \geq N$) qui convergent vers le seuil d'io-

FIG. 1.1 – Schéma du spectre de l'atome d'hélium. Les niveaux discrets sont représentés par des traits horizontaux; les continua par des bandes obliques grisées.



nisation I_N^+ , ainsi que les continua $N\ell\varepsilon'\ell'$ formés de l'ion résiduel dans le niveau excité $N\ell$ et d'un électron libre d'énergie ε' et de moment angulaire ℓ' . Les seuils successifs d'ionisation I_N^+ , qui correspondent aux niveaux de l'ion He^+ , forment à leur tour une série de Rydberg qui converge vers le seuil de double ionisation I^{++} . La dernière bande, qui démarre à I^{++} , ne comporte pas d'états discrets, et correspond au double continuum $\varepsilon\ell\varepsilon'\ell'$.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux états de symétrie $^1P^o$ de l'hélium, qui sont atteints à partir de l'état fondamental $^1S^e$ par absorption d'un photon. La structure de ce sous-ensemble est également décrite par la figure (1.1). L'énergie du photon ω balayera l'intervalle 60 - 86 eV marqué sur la figure (1.1), allant du premier état doublement excité situé sous le seuil I_2^+ à une énergie de 7 eV supérieure au seuil de double ionisation. Nous aurons donc à considérer deux types de situation. Pour une énergie de photon $60 \text{ eV} \leq \omega < I^{++}$, il y a dégénérescence entre un continuum (plusieurs continua) et un (ou plusieurs) état (s) doublement excité (s). Le couplage fort entre tous ces états conduit à la décroissance des états diexcités par autoionisation ainsi qu'à la compétition entre les différents canaux d'ionisation simple. Pour une énergie de photon $\omega > I^{++}$, il y a dégénérescence entre le double continuum et une infinité de continua simples, ce qui conduit à une compétition entre la double ionisation et l'ionisation simple avec ou sans excitation. Nous aurons donc à prendre en compte trois types de processus : la double excitation, l'ionisation-excitation et la double ionisation. Nous dressons dans la suite de ce chapitre, un bref état des connaissances actuelles relatives à ces trois processus.

1.2 Expériences de photoionisation : instrumentation, observables

L'étude expérimentale de la photoionisation simple ou multiple des atomes nécessite une source de lumière dans l'ultra violet pour ioniser l'atome, et des moyens de détection, d'identification, et d'analyse (en énergie interne et en impulsion) des fragments produits, électrons et ions. Elle a évidemment bénéficié des progrès technologiques réalisés dans la dernière décennie. Du côté des sources de lumière, on dispose maintenant, avec les synchrotrons de troisième génération, d'un outil extrêmement performant, qui délivre un rayonnement monochromatique accordable et polarisé de grande intensité. Du côté des détecteurs, l'apparition des détecteurs sensibles en position de grande surface, couplée au développement d'une électronique rapide, a révolutionné les techniques. Il est désormais possible de recueillir, en une seule expérience, les positions et les temps d'arrivée d'un très grand nombre de particules, ce qui permet de les identifier et de remonter à leurs impulsions. Cette situation contraste fortement avec celle qui prévalait il y a 15 ou 20 ans, lorsque les spectromètres électroniques traditionnels comptaient les électrons dans une direction donnée avec une énergie donnée, tandis que les spectromètres de masse traditionnels comptaient les particules de rapport m/q fixé. Les progrès considérables réalisés ne portent donc pas tant sur les résolutions angulaires ou énergétiques des détecteurs que sur leur capacité de traitement : en un temps donné, on recueille aujourd'hui infiniment plus d'information qu'il y a 20 ans. Cette circonstance a permis de multiplier les mesures des sections efficaces partielles et/ou différentielles en énergie et/ou en angle.

Nous terminons ce paragraphe en recensant les sections efficaces couramment mesurées - ce qui nous permettra de préciser le sens des qualificatifs "partielles" ou "différentielles" que nous venons d'utiliser. La section efficace totale intégrée d'ionisation simple, notée $\sigma^+(E)$ est proportionnelle au nombre d'ions He^+ produits. La section efficace partielle intégrée d'ionisation simple laissant l'ion He^+ dans le niveau n , notée $\sigma_n^+(E)$, est proportionnelle au nombre d'ions He^+ produits dans le niveau n . La section efficace totale différentielle en angle d'ionisation simple, notée $d\sigma^+/d\Omega$, est proportionnelle au nombre d'électrons émis dans l'angle solide $d\Omega$ suite à une ionisation simple de He . Son homologue partielle, notée $d\sigma_n^+/d\Omega$, est proportionnelle au nombre d'électrons émis dans l'angle solide $d\Omega$ suite à l'ionisation simple de He laissant l'ion résiduel dans l'état n . Compte tenu du caractère dipolaire de l'interaction entre l'atome et le rayonnement, les sections efficaces différentielles sont reliées aux sections efficaces totales par

$$\frac{d\sigma_n^+(E)}{d\Omega} = \frac{\sigma_n^+(E)}{4\pi} \left(1 + \beta_{(n)}^+(E) P_2(\cos \theta) \right) \quad (1.1)$$

dans le cas d'un rayonnement polarisé linéairement - des relations similaires peuvent être obtenues dans les autres cas de polarisation. Ici, θ désigne l'angle entre la direction d'émission de l'électron et le vecteur polarisation du rayonnement. On voit à partir de (1.1) que deux mesures de la section efficace différentielle pour deux angles différents sont suffisants pour obtenir la section efficace totale σ_n^+ et le paramètre d'asymétrie $\beta_{(n)}^+$, et donc pour reconstituer la section différentielle à tout angle.

Le processus plus complexe de double ionisation est traditionnellement étudié en mesurant la section efficace intégrée $\sigma^{++}(E)$ (ICS pour Integrated Cross Section), la section efficace différentielle par rapport à l'énergie d'un électron $d\sigma^{++}(E)/dE_1$, ou section efficace simplement différentielle (SDCS pour Singly Differential Cross Section), la section différentielle par rapport à l'énergie et à la direction d'émission d'un électron $d^2\sigma^{++}(E)/(dE_1d\Omega_1)$ (DDCS pour Doubly Differential Cross Section), et enfin la section efficace différentielle par rapport à l'énergie d'un électron et aux directions d'émission de chacun $d^3\sigma^{++}(E)/(dE_1d\Omega_1\Omega_2)$ (TDCS pour Triply Differential Cross Section). Notons que la DDCS peut s'exprimer en fonction de la SDCS et d'un paramètre d'asymétrie, en parfaite analogie avec le cas de l'ionisation simple. On a en effet

$$\frac{d^2\sigma^{++}(E)}{dE_1d\Omega_1} = \frac{1}{4\pi} \frac{d\sigma^{++}(E)}{dE_1} \left(1 + \beta^{++}(E; E_1)P_2(\cos\theta)\right). \quad (1.2)$$

Ces définitions étant posées, nous pourrions présenter clairement, dans la suite du chapitre, le type de résultats expérimentaux disponibles pour caractériser chacun des processus étudiés.

1.3 Le continuum simple avec excitation de He

Nous commençons par ce processus parce qu'il est permis dans tout le domaine d'énergie que nous étudions, au-dessous du seuil de double ionisation où il entre en compétition avec la double excitation, comme au-dessus du seuil où il concurrence l'ionisation double.

1.3.1 Etudes expérimentales

Les expériences réalisées ont toutes un outil commun : une source de rayonnement UV accordable, en général une source synchrotron. Elles diffèrent par le type d'analyse appliquée à la voie de sortie. Une première catégorie détecte les ions et nous fournit la section efficace totale intégrée $\sigma^+(\omega)$ dans un vaste domaine d'énergie de photon [2]. Les autres expériences utilisent différents spectromètres d'électrons. Certains auteurs s'intéressent à la distribution angulaire des électrons émis : ils dénombrent les électrons émis dans une direction donnée et en déduisent le paramètre d'asymétrie β^+ pour des énergies de photon choisies. La spectrométrie des électrons délivre non seulement une information angulaire mais une information énergétique. Celle-ci permet notamment, par conservation de l'énergie, de remonter au niveau n de l'ion puisque $E_e = \omega - I_n^+$, où E_e désigne l'énergie de l'électron, ω celle du photon, et I_n^+ le n -ième seuil d'ionisation simple. Cette propriété est mise à profit pour mesurer des sections efficaces et des paramètres d'asymétrie partiels σ_n^+ et β_n^+ . Selon que l'on fixe l'énergie du photoélectron en balayant celle du photon, ou qu'au contraire on balaie l'énergie du photoélectron à énergie de photon fixe, ou qu'enfin on fasse varier ces deux énergies tout en maintenant leur différence constante, on obtient différents types de spectres qui éclairent des aspects différents du processus d'ionisation-excitation.

1. Le premier groupe est constitué des expériences de spectroscopie des électrons de seuil [3–6]. Dans ce type d'expériences, on fait varier l'énergie de la source de photons et on collecte sur le spectromètre des électrons d'énergie cinétique quasi nulle c'est-à-dire variant de 0 à quelques meV compte tenu de la résolution en énergie du détecteur. On mesure alors, pour des énergies de photon ω inférieures à I^{++} , les sections efficaces d'ionisation-excitation au seuil $\sigma_n(I_n^+)$. Plus exactement, on mesure ces sections tant que la distance n^{-3} entre niveaux de l'ion est supérieure à la résolution énergétique expérimentale, ce qui sera vérifié typiquement pour $n < 10$. Pour des énergies de photons $I_{10}^+ < \omega < I^{++}$, la résolution expérimentale va généralement être insuffisante pour résoudre les pics associés aux différents niveaux de l'ion. On mesurera en fait une moyenne de ces pics pondérée par la densité d'états soit $\sigma_n(I_n^+)dn/dI_n^+$. Au-dessus de I^{++} , on accèdera à la SDCS pour un partage d'énergie extrême entre les deux électrons, un étant émis avec une énergie nulle, soit $\frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(E_1 = 0, E_2 = \omega - I^{++})$. Ce type d'expérience permet d'étudier la continuité entre l'ionisation-excitation et l'ionisation double au passage du seuil de double ionisation. Nous y reviendrons au chapitre 5.
2. Dans le deuxième groupe, l'énergie de la source de rayonnement est fixée (à une valeur inférieure ou supérieure à I^{++}) et l'énergie du photoélectron détecté varie. C'est la spectroscopie de photoélectrons satellites [2, 7–11]. On mesure les sections efficaces $\sigma_n(\omega)$ pour une énergie ω de photon donnée ; on les normalise généralement à σ_1 pour obtenir le rapport σ_n/σ_1 . Ce rapport de la section efficace d'ionisation simple avec excitation à la section efficace d'ionisation simple sans excitation peut être extrapolé à n infini pour l'énergie de photon considérée. Ces expériences peuvent être faites en recueillant une information angulaire : dans ce cas, elles donnent accès aux paramètres d'asymétrie $\beta_n(\omega)$. L'étude des populations relatives de ces différents canaux, celle de leurs distributions angulaires, renseignent sur la dynamique corrélée de la paire d'électrons comme nous le verrons au chapitre 4.
3. Le troisième groupe est constitué d'études expérimentales où l'énergie de photon ω et l'énergie du photoélectron détecté varient conjointement, leur différence étant maintenue constante, ce qui revient à fixer l'énergie de l'ion. On mesure alors les sections efficaces partielles $\sigma_n(\omega)$ et, si l'on a accès à une information angulaire, les paramètres d'asymétrie $\beta_n(\omega)$ en fonction de ω dans une large plage de valeurs. Ces expériences apportent énormément à l'étude des états doublement excités comme nous le verrons dans le paragraphe 1.4.3 et au chapitre 7.

1.3.2 Etudes théoriques

La description du continuum simple avec excitation ne pose pas de problème particulier. La raison est que l'on connaît la forme générale de la solution exacte dans la région asymptotique : elle se décompose en une superposition de fonctions régulière et irrégulière de Coulomb. Le processus d'ionisation-excitation peut donc être étudié par les méthodes standard de théorie des collisions qui exploitent la propriété que nous venons de rappeler. A courte distance, ces méthodes utilisent un développement close-coupling de la fonction

d'onde. La méthode close-coupling consiste à développer la fonction d'onde du système (électron + cible) sur une base de fonctions produits d'une fonction connue relative à la cible et d'une fonction relative à l'électron qu'il s'agit de déterminer. L'équation de Schrödinger prend alors la forme d'un système d'équations aux dérivées partielles couplées dont les inconnues sont les fonctions qui décrivent l'électron laissant derrière lui l'ion dans l'un des états considérés dans le développement close-coupling. Le terme close-coupling vient de ce qu'initialement, on limitait autant qu'il était possible le nombre d'états de la cible inclus dans le développement. Typiquement, on se restreignait aux quelques états de la cible susceptibles d'être excités dans le processus collisionnel. Plus tard, avec le développement des ressources informatiques, il est devenu possible d'étendre ces développements de manière considérable. Il est maintenant courant, pour décrire les états du continuum simple avec excitation, par exemple, de prendre en compte dans le développement de la fonction d'onde non seulement tous les états excités de l'ion résiduel accessibles à l'énergie considérée, mais aussi des pseudo-états à un électron d'énergie négative ou positive, ou des états liés à deux électrons. L'inclusion de ces canaux supplémentaires, qui ne peuvent pas être associés individuellement à un processus physique particulier, permet d'accélérer la convergence numérique, de simuler les corrélations électroniques à courte distance, la polarisation à grande distance, et le couplage avec des états doublement excités ou avec le double continuum selon que l'énergie considérée est inférieure ou supérieure au potentiel de double ionisation I^{++} . Nous pouvons citer une série de méthodes sophistiquées qui relèvent de ce schéma général mais qui se démarquent les unes des autres par le choix de coordonnées et de représentations ou par la méthode employée pour raccorder la fonction d'onde à distance à finie à sa solution asymptotique. Il s'agit entre autre des méthodes *HyperSpherical Close-Coupling* (HSCC) [12], *Convergent Close-Coupling* (CCC) [13] et *R-Matrix* [14].

1.4 Etats doublement excités

1.4.1 Premières observations et interprétations

Les premières observations des états doublement excités sont dues à Madden et Codling [15]. En dirigeant un rayonnement synchrotron sur l'état fondamental $1S^e$ de l'atome d'hélium, ils ont observé dans leur spectre d'absorption trois séries d'états $1P^o$ (favorisés par les règles de sélection dipolaires), d'intensités différentes, convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 2$. Or, le modèle des particules indépendantes prédisait trois séries d'égale intensité : $2snp$, $2pns$ et $2pnd$. La différence dans les intensités des séries du spectre enregistré était donc la signature des corrélations électroniques négligées dans le modèle des particules indépendantes. Par conséquent, les prédictions théoriques sur les positions des résonances des deux séries dominantes observées étaient également erronées.

Cooper *et al.* [16] proposèrent une explication basée sur le fait que les états $(2lnl') 1P^o$,

qui sont dégénérés dans le modèle à particules indépendantes, sont fortement couplés par l'interaction électron-électron $1/r_{12}$. Ils suggérèrent les combinaisons linéaires suivantes

$$(sp, 2n+) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2snp + 2pns), \quad (1.3a)$$

$$(sp, 2n-) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2snp - 2pns), \quad (1.3b)$$

$$(2p, nd) = 2pnd, \quad (1.3c)$$

qui diagonalisent $1/r_{12}$ dans le sous-espace concerné. En analysant la structure de ces fonctions d'onde, ils établirent que la série $(sp, 2n+)$ [$(sp, 2n-)$] correspondait à un mouvement en phase [en opposition de phase] des deux électrons. Les fonctions $(sp, 2n+)$, contrairement aux fonctions $(sp, 2n-)$, avaient donc une amplitude non nulle pour des configurations où les deux électrons sont proches du noyau. Il en résultait donc un recouvrement important entre l'état initial et les états de la série $(sp, 2n+)$, qui s'affirmait donc comme la plus intense. Les calculs basés sur ces combinaisons linéaires permettent de retrouver approximativement les positions des résonances observées expérimentalement. Cependant, ils restent néanmoins basés sur l'hypothèse que la répulsion biélectronique peut être traitée au premier ordre de perturbation. Or, on sait que dans le cas de l'atome d'hélium, où la charge du noyau est comparable à celle de l'électron, cette hypothèse ne pourra pas s'étendre aux états doublement excités élevés. En dépit de cette limite prévisible, cette approche fournit un schéma de classification très utile, qui a été étendu et systématisé par d'autres auteurs comme nous le verrons au paragraphe suivant.

1.4.2 Les différentes classifications des états doublement excités

Pour décrire les états doublement excités, Herrick *et al.* [17] utilisent les propriétés du groupe de symétrie $\mathcal{SO}(4)$. En se plaçant dans une symétrie ${}^{2S+1}L^\pi$, ils obtiennent la représentation $|NnKT; {}^{2S+1}L^\pi\rangle$, qui diagonalise approximativement le terme de répulsion électronique dans le sous espace des états sphériques $|N\ell_1 n\ell_2; {}^{2S+1}L^\pi\rangle$, soit

$$|NnKT; {}^{2S+1}L^\pi\rangle = \sum_{\ell_1 \ell_2} |N\ell_1 n\ell_2; {}^{2S+1}L^\pi\rangle D_{N\ell_1 n\ell_2}^{KTL\pi}, \quad (1.4)$$

avec

$$D_{N\ell_1 n\ell_2}^{KTL\pi} = (-1)^{\ell_2} [(n+K+T)(n+K-T)(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)]^{1/2} \times \begin{Bmatrix} \frac{N-1}{2} & \frac{n-1}{2} & \frac{n+K+T-1}{2} \\ \frac{N-1}{2} & \frac{n-1}{2} & \frac{n+K-T-1}{2} \\ \ell_1 & \ell_2 & L \end{Bmatrix} \sqrt{2 - \delta_{T0}}, \quad (1.5)$$

Les conditions de non nullité du symbole $9j$ [18] dans l'expression de $D_{N\ell_1 n\ell_2}^{KTL\pi}$ imposent que

$$T = 0, 1, \dots, \min(L, N - 1) \quad (1.6a)$$

$$K = N - 1 - T, N - 3 - T, \dots, -N + 3 + T, -N + 1 + T. \quad (1.6b)$$

Précisons que cette classification se révèle plus adaptée pour des états doublement excités $n = N$ puisque dans ce cas, K et T deviennent des nombres quantiques quasi-exacts. Pour les états $^1P^o$, T ne prend que deux valeurs possibles : 0 et 1. Par conséquent, pour un seuil d'ionisation N donné, il y a $2N - 1$ différentes séries de Rydberg. Nous noterons un état doublement excité par $N(K, T)_n$ pour désigner le ket $|NnKT; ^1P^o\rangle$. Cette nouvelle classification des états doublement excités a permis une avancée notable dans la compréhension des atomes à deux électrons. Elle est d'ailleurs la classification la plus utilisée actuellement. L'interprétation physique des nouveaux nombres quantiques K et T n'apparaît clairement que dans la limite $n \rightarrow \infty$. Le calcul de la valeur moyenne de l'angle mutuel θ_{12} des deux électrons est particulièrement éclairant. En effet, nous avons dans cette limite

$$\langle NnKT | \cos \theta_{12} | NnKT \rangle = -\frac{K}{N}. \quad (1.7)$$

En d'autres termes, K mesure la valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ quand un des électrons est très excité ($n \gg N$), c'est-à-dire la corrélation angulaire entre les deux électrons. Ainsi, pour les états $K > 0$, les deux électrons se trouvent de part et d'autre du noyau, tandis que pour les états $K < 0$, les deux électrons sont du même côté. Il en résulte que, plus K est grand, plus il est facile pour deux électrons de s'approcher simultanément du noyau, et plus le recouvrement avec les niveaux de N inférieur est favorisé. Par conséquent, l'auto-ionisation est favorisée pour les états de grande valeur de K . Cette interprétation du nombre quantique K n'est cependant pas complète, étant donné qu'il n'est un bon nombre quantique que pour $N = n$. Quant au nombre quantique T , il correspond à la projection du moment angulaire de l'électron de la couche interne sur la direction de l'électron externe. Très récemment, Themelis *et al.* [19] ont montré que le nombre quantique $F = N - K - 1$ caractérisait mieux les états doublement excités que le nombre quantique K lui-même, en particulier quand N croît ou quand les excitations dues aux corrélations deviennent importantes.

La classification d'Herrick ne fournit aucune information sur les corrélations radiales des électrons. Elle a donc été complétée plus tard par Lin [20] qui a introduit un nouveau nombre quantique A appelé nombre quantique de corrélation radiale. Pour cela, il s'est intéressé à la structure nodale de la fonction d'onde par rapport à l'angle hypersphérique $\alpha = \arctan(r_2/r_1)$, r_i étant la coordonnée radiale de l'électron i . La valeur particulière $\alpha = \pi/4$ correspond à la situation où les deux électrons se trouvent à égale distance du noyau. Si la fonction d'onde est symétrique par rapport à $\alpha = \pi/4$, alors $A = +1$. Si, par contre, elle est antisymétrique par rapport à $\alpha = \pi/4$, alors $A = -1$. Pour des fonctions d'onde ni symétriques ni antisymétriques, $A = 0$.

Dans les années 90, une autre classification, inspirée de l'approximation adiabatique de

Born-Oppenheimer en Physique Moléculaire, a été introduite par Feagin et Briggs [21]. Ces auteurs utilisent un référentiel "moléculaire" lié au système $(e - He^{++} - e)$ en définissant les coordonnées sphéroïdales

$$\lambda = \frac{r_2 + r_1}{r}, \quad (1.8a)$$

$$\mu = \frac{r_2 - r_1}{r}, \quad (1.8b)$$

où r est la distance électron-électron $r = |\vec{\mathbf{r}}_2 - \vec{\mathbf{r}}_1|$. Ces coordonnées sont complétées par l'angle φ qui repère l'orientation du plan formé par les trois particules autour de l'axe interélectronique par rapport à l'une de ses positions choisie comme origine. Cette classification dite "moléculaire" est basée sur le fait que, dans l'approximation où on traite la variable r adiabatiquement, le hamiltonien à deux centres (liés aux deux électrons) est séparable dans le système de coordonnées sphéroïdales. Cette séparabilité conduit à introduire de nouveaux nombres quantiques n_λ, n_μ ; qui dénombrent le nombre de nœuds des fonctions d'onde solutions des équations en λ et μ respectivement, et m qui représente le nombre quantique angulaire correspondant à la projection du moment angulaire total sur l'axe interélectronique. Ils sont reliés aux nombres quantiques K, T et A par [21]

$$\begin{aligned} n_\lambda &= \frac{1}{2}(N - K - 1 - T) \\ [n_\mu/2] &= \frac{1}{2}(N + K - 1 - T) \\ m &= T \\ (-1)^{n_\mu} &= A. \end{aligned} \quad (1.9)$$

La notation $[n_\mu/2]$ désigne la partie entière de $n_\mu/2$.

Revenons sur le spectre de la figure (1.1). Nous venons de montrer que les états doublement excités peuvent être caractérisés par la classification d'Herrick, ou de façon équivalente par celle de Feagin et Briggs. Cependant, ces classifications décrivent très bien les états autoionisants convergeant jusqu'au quatrième seuil d'ionisation simple. A partir du seuil $N = 5$, les premiers membres des séries principales convergeant vers un seuil N donné se recouvrent avec les membres de n grands des séries convergeant vers le seuil $N - 1$. C'est pourquoi ils perturbent les séries en question, ce qui justifie qu'on les qualifie de "perturbateurs". Ces interactions entre les états doublement excités deviennent de plus en plus importantes au fur et à mesure que l'on se rapproche du seuil de double ionisation, faisant apparaître ainsi un régime chaotique caractérisé par des fluctuations d'Ericsson [22]. Cette région d'énergie fait actuellement l'objet de nombreuses études théoriques [22–24].

Dans ce mémoire, nous utiliserons la classification d'Herrick pour caractériser les états doublement excités.

1.4.3 Les études expérimentales

Jusque dans les années 90, les études expérimentales des états doublement excités de He portaient essentiellement sur les séries de Rydberg convergeant vers le seuil $N = 2$ [15,25,26] et sur les premiers membres des séries principales $T = 1, K = N - 2$ convergeant vers un seuil d'ionisation $N \leq 5$ [26–30]. Ces séries étant observées dans les sections efficaces totales de photoabsorption σ ou de photoionisation σ^+ .

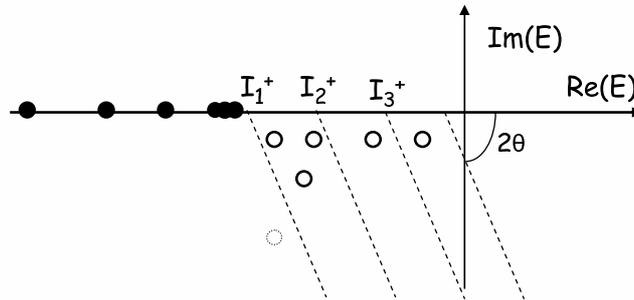
L'avènement des sources de rayonnement synchrotron de troisième génération et le développement de monochromateurs à haute résolution dédiés à ces sources ont permis d'obtenir ces sections efficaces d'ionisation avec une précision renouvelée. Par ailleurs, le développement des spectromètres d'électrons a stimulé les mesures des sections efficaces partielles et différentielles, comme nous l'avons signalé en 1.2. Pour observer les états doublement excités qui convergent vers un seuil N donné, on réalise des expériences où l'on fait varier l'énergie ω du rayonnement incident sous ce seuil, et on détecte les électrons éjectés avec l'énergie $\omega - I_n^+$, $n < N$. Le signal mesuré représente alors soit les sections efficaces partielles intégrées $\sigma_n(\omega)$ soit les sections efficaces partielles différentielles $d\sigma_n/d\Omega$, selon que l'on a ou pas accès à une information angulaire. A l'aide de ces techniques, on a alors mesuré σ [31], et les sections efficaces partielles totales et différentielles dans lesquelles les états autoionisants se manifestent plus distinctement que dans les sections efficaces totales de photoabsorption σ ou de photoionisation σ^+ . Les résonances doublement excitées jusqu'au seuil d'ionisation $N = 9$ [32,33] et jusqu'au seuil $N = 13$ [34] ont pu alors être observées dans les spectres des sections efficaces totales σ^+ et partielles σ_n d'ionisation laissant l'ion résiduel He^+ dans un état $n < N$ donné. Le groupe de [33] à Berlin s'est en outre intéressé aux spectres des paramètres d'asymétrie β^+ et β_n dans lesquels il a noté la manifestation spectaculaire des états doublement excités. Quelques années plus tôt, ces mesures avaient été faites mais étaient limitées à la région d'énergie inférieure à I_5^+ [35].

Très récemment, les états doublement excités ont été observés non pas par autoionisation vers le continuum simple avec ou sans excitation mais par voie de fluorescence [36,37]. Dans cette catégorie d'expériences, on détecte le rayonnement VUV produit par désexcitation de l'état doublement excité vers un état de basse énergie, en général l'état fondamental. Les sections efficaces partielles peuvent être obtenues par une analyse du rayonnement de fluorescence. Une telle analyse permet de fournir des informations aussi bien sur le nombre quantique principal N que sur le moment angulaire de ℓ de l'état excité. Ce qui se présente comme un avantage comparé aux techniques décrites plus haut compte tenu de la dégénérescence des sous-niveaux $N\ell$. Des sections efficaces partielles $\sigma_{N\ell}$ ont été mesurées et ont permis d'observer de nouvelles séries de Rydberg.

1.4.4 Les études numériques

Un très grand nombre d'investigations numériques des états doublement excités a permis d'améliorer notre compréhension des corrélations électroniques dans les systèmes à deux électrons. Ces investigations consistent, dans la majorité des cas, en un calcul direct des résonances en diagonalisant un hamiltonien à deux électrons transformé dans une base de fonctions \mathcal{L}^2 donnée. La transformation employée est la rotation complexe [38, 39] qui s'est révélée particulièrement adaptée à divers systèmes atomiques dont les états sont couplés au continuum. Cette technique permet d'utiliser des méthodes dédiées aux états liés pour calculer les positions, les largeurs et les fonctions d'onde des états autoionisants ainsi que les sections efficaces totales d'ionisation.

FIG. 1.2 – Valeurs propres du hamiltonien tourné dans le plan complexe.



La rotation complexe est réalisée en effectuant les opérations $r \rightarrow r \exp(i\theta)$ et $p \rightarrow p \exp(-i\theta)$ [39], où l'angle de rotation θ est quelconque. Le hamiltonien tourné résultant n'est plus hermitique mais complexe symétrique avec des valeurs propres complexes. Ce qui signifie que les propriétés du continuum sont représentées par une base discrète. Pour $\theta \leq \pi/2$, le spectre du nouveau hamiltonien possède les propriétés suivantes [40] qui sont illustrées dans le plan complexe par la figure (1.2) :

- les énergies des états liés sont identiques à celles du hamiltonien non tourné. Elles sont donc réelles et ne dépendent pas de θ ; elles sont représentées par des cercles pleins sur la figure (1.2) ;
- les seuils d'ionisation simple sont identiques donc également réels et indépendants de θ . Ils sont indiqués par I_N^+ sur la figure (1.2) ;
- les continua sont tournés de -2θ à partir de chaque seuil d'ionisation simple par rapport à l'axe de la partie réelle ; ils sont représentés par des lignes pointillées parallèles sur la figure (1.2) ;
- des valeurs propres complexes E_{res} apparaissent dans le demi-plan complexe inférieur

dès que θ est plus grand que $\frac{1}{2} \arg E_{res}$. Ces valeurs propres complexes sont associées aux paramètres de résonance comme $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$, où E_r et Γ sont la position et la largeur de la résonance respectivement. Elles sont représentées par des cercles vides. Le cercle en pointillé sur la figure (1.2) représente une résonance qui reste "cachée" pour l'angle de rotation utilisée.

Cette méthode a été largement utilisée par différents auteurs, les approches ne différant que par le choix des fonctions de la base. Tandis que Ho *et al.* [39] utilisent des fonctions de type Hylleraas, l'approche la plus aboutie repose sur une base de fonctions sturmiennes utilisant les coordonnées périmétriques [23,41]. La base des fonctions sturmiennes a l'avantage qu'elle conduit à des structures bandes de la représentation matricielle du hamiltonien. Avec les solutions du problème (valeurs et vecteurs propres), les auteurs sont capables de discuter de la structure spectrale du système atomique qu'ils étudient, l'atome de l'hélium par exemple, de son état fondamental jusqu'au domaine d'énergie correspondant au régime chaotique. Ils peuvent en outre reconstituer les sections efficaces totales en calculant la matrice de transition entre les états initial (en général l'état fondamental) et final du continuum simple, ce qui permet de valider toute l'approche par une comparaison directe avec les spectres expérimentaux. Cependant, dans son état actuel, la méthode ne fournit pas le paramètre d'asymétrie β , ni les sections efficaces partielles intégrées (σ_n) ou différentielles (β_n). C'est évidemment regrettable puisque ces différents spectres révèlent nombre de structures qui ne sont pas visibles dans la section efficace totale σ^+ , comme on l'a déjà noté au paragraphe précédent, et permettent donc une comparaison optimale entre l'expérience et la théorie.

1.5 Le double continuum

1.5.1 Etudes expérimentales

La troisième partie du spectre de He comprend les états du double continuum couplés au continuum simple avec et sans excitation. La dynamique à trois corps dans cette région d'énergie a fait l'objet de nombreuses études expérimentales par photoionisation de He . Comme dans les cas précédents des états du continuum simple ou des états doublement excités, les schémas expérimentaux dépendent des quantités que l'on veut mesurer. Si l'on s'intéresse à la section efficace totale intégrée de double ionisation, il suffit de compter les ions He^{++} produits par absorption d'un photon d'énergie $\omega > I^{++}$. Pour accéder à la SDCS définie en 1.2, il faut analyser l'énergie des électrons émis qui permet de discerner s'ils sont issus de l'ionisation simple ou d'une ionisation double. Pour accéder à la DDCS, une analyse angulaire est de plus nécessaire. Pour accéder à la TDCS, il est nécessaire de détecter deux particules en coïncidence, soit un électron et l'ion He^{++} , soit les deux électrons ionisés. Ce qui revient au même, étant donné les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Les premières expériences de ce type ont consisté à placer un analyseur d'électron à un angle fixe et à balayer un secteur angulaire aussi étendu que possible avec un second analyseur mobile [42].

Les développements technologiques ont assuré l'évolution des spectromètres. On est passé des spectromètres de première génération décrits dans le paragraphe précédent à des spectromètres de deuxième génération. Ceux-ci permettent de dénombrer toutes les coïncidences qui se produisent entre un détecteur classique fixe et un détecteur sensible en position [43] qui recueille tous les électrons émis dans un plan donné. Puis, des spectromètres sophistiqués dits de troisième génération ont fait leur apparition. Ils permettent la détection simultanée de tous les événements qui se produisent dans tout l'espace ; c'est la technique COLTRIMS (COLd-Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy) [44]. La combinaison de ce type de spectromètre à une source de rayonnement synchrotron conduit à des "expériences complètes" où tous les paramètres de l'état initial (l'énergie ω et la polarisation du rayonnement incident) et de l'état final (les vecteurs d'onde des deux électrons) sont parfaitement déterminés. Dans ce cas, toutes les sections efficaces sont accessibles : les sections efficaces différentielles en angle et en énergie, et les sections efficaces intégrées.

1.5.2 La problématique théorique du double continuum

Nous avons vu que la description du continuum simple ne posait pas de difficultés majeures étant donné que la forme générale de la solution asymptotique du problème était connue. Par contre, dans le cas du double continuum, la solution générale du problème asymptotique définie par $r_1 \rightarrow \infty$, $r_2 \rightarrow \infty$, où r_1 et r_2 sont les distances électron-noyau, n'est pas connue. En effet, quelle que soit la taille du système, mesurée par le rayon hypersphérique $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$, le problème conserve sa nature "à 3 corps" à cause de la longue portée des interactions coulombiennes. La théorie standard des collisions qui décrit correctement le continuum simple se révèle alors inadaptée. Elle a néanmoins été appliquée à l'étude du double continuum, par exemple, dans les méthodes CCC (Convergent Close-Coupling) [45] ou HSCC (Hyperspherical Close-Coupling) [12]. Dans ces méthodes, l'espace est divisé en deux régions et la solution exacte obtenue dans la région interne est raccordée à la solution asymptotique par nature incorrecte. Les résultats ne seront raisonnables que si le raccordement est effectué assez loin, en d'autres termes si la taille de la région interne est très grande, et si l'on rétablit l'équivalence des électrons brisée par la distinction électron lié-électron du continuum. Nous ne nous attardons pas sur ces techniques qui évacuent la spécificité du problème physique réel mais dont la carence a orienté les chercheurs vers des approches plus originales.

Sur un plan historique, l'approche de Wannier, basée sur l'analyse des équations classiques du mouvement, a été la première à produire des résultats quantitatifs sur le double continuum [46]. Elle a eu une très forte influence sur le domaine. Nous développons cette approche au paragraphe 1.5.3.

Une autre catégorie d'études consiste à modéliser le comportement asymptotique par un choix approprié de fonctions d'onde. Le fait que ces fonctions n'aient guère de valeur pour de petites tailles du système limite la portée de ces modèles qui ne peuvent donner lieu à des prédictions quantitatives fiables. Cependant, ces études ont permis d'analy-

ser qualitativement les propriétés du double continuum. Un exemple de ces différentes approches sera décrit au paragraphe 1.5.4.

Pour finir, on distingue un dernier groupe d'investigations théoriques qui s'affranchissent de la connaissance préalable de la solution asymptotique du problème du double continuum. On verra au paragraphe 1.5.5 que c'est le cas des méthodes basées sur la rotation complexe ou utilisant une propagation temporelle ou spatiale. Ces méthodes s'avèrent capables de reproduire quantitativement les résultats des mesures. Elles constituent donc un possible substitut à l'expérience, illustrant ainsi la notion "d'expérience numérique".

1.5.3 Théorie de Wannier

En 1953, Wannier [46] s'intéresse à la dépendance en énergie de la section efficace intégrée pour un processus de "double fuite électronique" où deux électrons sont éjectés d'un cœur ionique de charge Z , et ceci au voisinage du seuil de ce processus. Qu'il s'agisse de l'ionisation par impact électronique ou de la double ionisation par photoabsorption, ses conclusions sont identiques. Autrement dit, cette dépendance ne tient pas compte du mécanisme qui conduit à la double fuite. Il est évident que cette dépendance ne peut s'établir que dans la région de l'espace où le potentiel d'interaction coulombienne entre les trois particules est inférieur ou égal à cet excès d'énergie. Ce potentiel a pour expression en coordonnées hypersphériques

$$V(R, \alpha, \theta_{12}) = \frac{1}{R} \left[-\frac{Z}{\cos \alpha} - \frac{Z}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}} \right], \quad (1.10)$$

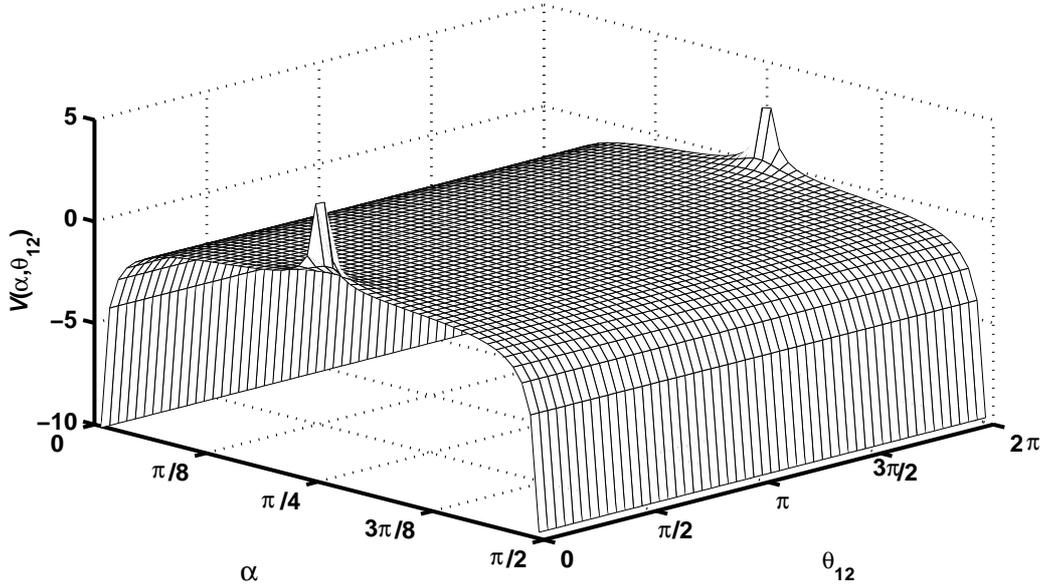
où R est le rayon hypersphérique donné par $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$, et $\alpha = \arctan r_2/r_1$ est désigné comme l'angle de corrélation radiale. Comme le potentiel V est en $1/R$, lorsque E est très faible, c'est donc la région où R est très grand, et par conséquent V très faible également, qui est déterminante du point de vue de la dépendance en E des grandeurs physiques. Dans cette région, où le potentiel varie très lentement avec R , on peut alors traiter le problème de manière classique et c'est ce qu'a fait Wannier. Il a ainsi obtenu la loi de seuil pour la section efficace de double ionisation

$$\sigma^{++} = CE^m, \quad (1.11)$$

avec $m = \frac{1}{4} \left(\sqrt{(100Z - 9)/(4Z - 1)} - 1 \right)$. Cette loi a été confirmée expérimentalement 20 ans plus tard [3]. Les idées de Wannier ne se limitent pas à l'équation (1.11). La beauté de sa théorie réside davantage dans la révélation du rôle clé que joue une géométrie particulière du système à trois corps formé du cœur ionique et de deux électrons. Pour mettre en évidence cette géométrie, analysons le potentiel (1.10) représenté sur la figure (1.3) dans le cas de l'atome de l'hélium ($Z = 2$) pour $R = 10$ u.a., en fonction de α et de θ_{12} .

Pour cela, considérons une coupe de la surface représentée sur la figure (1.3) en θ_{12} constant, en particulier en $\theta_{12} = \pi$. La courbe obtenue présente une barrière qui culmine en

FIG. 1.3 – *Potentiel coulombien à trois corps en coordonnées sphériques en fonction de α et θ_{12} .*



$\alpha = \pi/4$ et deux puits attractifs infinis en $\alpha = 0$ et $\pi/2$. Les puits deviennent plus étroits quand R devient plus grand. Ils correspondent à des situations physiques où $r_1 \gg r_2$ ou inversement, c'est-à-dire un des électrons est proche du cœur ionique tandis que l'autre en est très éloigné, ou réciproquement. Cette situation correspond physiquement à une ionisation simple. D'un autre côté, quand R croît, le sommet de la barrière tend vers 0 et celle-ci s'aplatit si bien qu'on obtient un plateau qui correspond à r_1 et r_2 grands.

Nous avons alors une position d'équilibre instable en $\alpha = \pi/4$. Ceci veut dire que pour de petites valeurs de R , la barrière est pentue de sorte que la durée de vie de l'état à deux électrons y est très courte; un des électrons va ainsi se retrouver très rapidement dans un des puits infinis localisés en $\alpha = 0$ ou en $\alpha = \pi/2$. Pour de grandes valeurs de R par contre, la paire d'électrons arrive à se stabiliser sur le plateau central pendant un temps relativement long, voire infini. A partir de cette analyse qualitative, on peut déjà prévoir que la simple ionisation est le processus dominant.

Considérons maintenant un autre plan de coupe, cette fois à α constant, en particulier $\alpha = \pi/4$ qui correspond à la "crête de Wannier". La section obtenue présente des barrières infinies en $\theta_{12} = 0$ et 2π qui correspondent à la divergence de la répulsion électron-électron. Entre ces deux barrières, on remarque une position d'équilibre stable en $\theta_{12} = \pi$. Au regard de la figure (1.3), le potentiel coulombien à R fixe en fonction de α et de θ_{12} a la forme d'une selle de cheval où les puits infinis en $(\alpha = 0, \theta_{12} = \pi)$ et $(\alpha = \pi/2, \theta_{12} = \pi)$ correspondent aux étriers et les barrières infinies $(\alpha = \pi/4, \theta_{12} = 0)$ et $(\alpha = \pi/4, \theta_{12} = 2\pi)$ aux pommeaux. La ligne joignant les barrières infinies croise la crête de Wannier en un point d'équilibre $(\alpha = \pi/4, \theta = \pi)$ stable par rapport à θ_{12} mais instable par rapport α

qui joue un très grand rôle dans la double ionisation. Cette configuration correspond à la géométrie où les deux électrons sont à égale distance et de part et d'autre du cœur ionique laquelle minimise la répulsion biélectronique. Les deux électrons, décrits collectivement, auront tendance à s'échapper de l'attraction du noyau s'ils arrivent à se maintenir sur la crête de Wannier $\alpha = \pi/4$ au lieu de tomber dans les puits. On comprend aisément que la double ionisation n'est assurée que pour de grandes valeurs de R pour lesquelles le plateau est large, et donc plus stable.

La géométrie particulière que nous venons de mettre en évidence a inspiré plusieurs théories qui se réclament de Wannier. Elles s'intéressent à la dynamique des électrons du double continuum au voisinage du point selle. Nous pouvons citer les théories semiclassiques [47–49] ou les théories quantiques [50]. Elles apportent des informations qualitatives sur la répartition de l'excès d'énergie entre les deux électrons et sur la direction d'émission de ceux-ci.

1.5.4 Construction des solutions analytiques approchées dans la région asymptotique

Nous présentons dans ce paragraphe la méthode 3C (Three Coulomb wave functions) qui rentre dans la classe des méthodes qui modélisent la solution du problème asymptotique. Cette méthode, introduite par Brauner, Briggs et Klar [51], décrit de manière très simple le problème asymptotique du double continuum. Elle est basée sur l'idée physique que la nature à trois corps du problème, qui s'ancre dans l'égale importance des interactions électron 1 - noyau, électron 2 - noyau et électron - électron, sera bien exprimée par une fonction d'onde où ces trois interactions seront traitées sur un pied d'égalité. Par conséquent, la solution asymptotique s'écrit comme un produit de trois fonctions d'onde coulombiennes dont chacune est associée à une paire de particules en interaction, d'où son nom de méthode 3C. Chaque fonction dépend d'une charge effective qui peut être ajustée pour prendre en compte les effets d'écrantage dus à la particule "étrangère" à la paire concernée. Ces fonctions, déduites d'arguments physiques très qualitatifs, constituent des solutions approchées du problème dans certaines régions de l'espace où l'une au moins des distances interparticulaires est grande. A cause de ce caractère approché, les résultats obtenus au moyen de ces méthodes dépendent de la jauge dans laquelle l'équation de Schrödinger est résolue. Cependant, à défaut d'être des méthodes prédictives, ces méthodes se présentent comme des outils d'analyse qualitative des propriétés du double continuum. Elles ont permis, par exemple, d'étudier le rôle de chacune des interactions de paire dans la dynamique du système à trois corps.

1.5.5 Construction numérique de la solution physique dans tout l'espace

La méthode ECS (External Complex Scaling)

La méthode ECS [52], appliquée à la photoionisation double de He , calcule la fonction d'onde de l'état atteint par l'atome après absorption d'un photon. Celle-ci est solution d'une équation de Schrödinger stationnaire comportant un terme source et satisfait une condition asymptotique d'onde sortante. Grâce à une rotation complexe des coordonnées des électrons dans la région extérieure, l'information minimale sur la solution asymptotique que représente cette condition s'avère suffisante pour déterminer la solution. La méthode ne requiert donc pas la connaissance préalable de la solution asymptotique. La rotation complexe extérieure consiste à redéfinir les coordonnées radiales des électrons comme

$$r_i = \begin{cases} r_i & \text{si } r_i < r_0 \\ r_0 + (r_i - r_0) \exp(i\phi) & \text{si } r_i \geq r_0, \end{cases} \quad (1.12)$$

avec $i = 1, 2$ et ϕ qui peut prendre n'importe quelle valeur de 0 à π . Cette opération de rotation complexe permet que la condition asymptotique d'ondes sortantes e^{ikr} (avec $k > 0$) appliquée à la fonction d'onde se ramène à une exponentielle décroissante $e^{-k(r_i - r_0) \sin \phi}$ à partir de r_0 sans toutefois altérer le comportement pour $r_i < r_0$, dans la région interne. On peut alors imposer à la fonction d'onde de s'annuler en $r_i = r_{max}$; ce qui fixe la taille de la boîte dans laquelle les auteurs résolvent l'équation de Schrödinger associée au problème du double continuum. Cette résolution utilise une représentation mixte de la fonction d'onde, dont la dépendance angulaire est développée sur la base des harmoniques bipolaires sphériques tandis que sa dépendance radiale est représentée sur une grille radiale à deux dimensions. Le système d'équations qui en découle est de dimension très élevée (de l'ordre de 10^6), c'est la raison pour laquelle les auteurs ont recours à des ordinateurs massivement parallèles. Ceux-ci, néanmoins, ne leur permettent tout de même pas de dépasser la valeur $r_0 = 200$ u.a. Les sections efficaces sont obtenues à partir de calculs des flux de la fonction d'onde à travers une hypersphère de rayon $r < r_0$ ou par projection de celle-ci sur des fonctions d'onde décrivant deux électrons libres. La lourdeur numérique de cette méthode la rend très dépendante des performances des ordinateurs qui, en dernier lieu, déterminent ses limites. Avec les ressources actuelles, elle décrit parfaitement le double continuum de quelques centaines d'eV à quelques eV au-dessus du seuil de double ionisation, mais se révèle incapable de s'approcher davantage de celui-ci. Toutefois, cette limitation a été repoussée par d'autres auteurs en lui associant une technique de propagation [53].

La méthode TDCC (Time Dependent Close-Coupling)

La méthode TDCC [54] contourne la difficulté liée aux conditions asymptotiques en adoptant une démarche dépendante du temps. Les auteurs résolvent l'équation de Schrö-

dingier dépendante du temps pour un atome initialement dans son état fondamental, et qui se met à évoluer à partir de l'instant $t = 0$ sous l'effet de son couplage dipolaire avec le rayonnement exciteur. La fonction d'onde du système est décomposée dans la base des harmoniques bipolaires et sur une grille radiale à deux dimensions comme dans la méthode ECS. Cette propagation temporelle est faite numériquement et se termine quand le paquet d'onde arrive aux limites de la grille radiale à deux dimensions d'une extension d'environ 100 u.a (ou plus exactement avant d'atteindre ces limites pour éviter une réflexion non physique). A cette distance, il est difficile de considérer que l'on se trouve dans la région asymptotique ; ce qui constitue un préjudice pour une telle méthode. Les sections efficaces sont obtenues par projection de la fonction à l'instant final sur des fonctions asymptotiques approchées. Ce qui rend les résultats dépendant du choix des fonctions asymptotiques. Cet aspect peut être considéré comme une faiblesse de la méthode à laquelle il faut ajouter sa grosse consommation de ressources numériques. Elle a néanmoins montré une remarquable capacité à rendre compte des résultats expérimentaux les plus variés.

La méthode HRM-SOW

Nous terminons cette revue des méthodes *ab initio* par la méthode HRM-SOW [55] que nous utilisons pour ce travail de thèse. Celle-ci résoud la même équation de Schrödinger stationnaire et inhomogène que la méthode ECS, mais en combinant une technique \mathcal{R} -matrice avec l'approche semiclassique utilisée dans la méthode EWRM (Extended Wannier Ridge Model) [49]. Elle résoud le problème des conditions asymptotiques en propageant dans l'espace la fonction d'onde décrivant l'état final d'énergie E . Elle ne figure ici que pour mémoire car nous la présentons en détail au chapitre 2.

1.6 Vers une description théorique unifiée de tous les états diexcités

La brève revue ci-dessus fait apparaître une certaine "spécialisation" des méthodes théoriques disponibles, qui sont souvent dédiées à l'étude d'une partie spécifique du spectre, celle qui est située au-dessous du seuil de double ionisation, par exemple, ou bien celle qui est située au-dessus. Il va de soi que de nombreux groupes s'efforcent de dépasser cette spécialisation relative. Ainsi, les méthodes collisionnelles les plus sophistiquées, qui produisent des sections efficaces d'ionisation simple très précises, peuvent être considérées comme des outils d'étude des états doublement excités : en effet, une analyse des spectres des sections efficaces en termes de profil de Fano [56] permet de remonter aux positions et aux largeurs des résonances. Inversement, les méthodes de rotation complexe qui produisent directement les positions et les largeurs des résonances peuvent être utilisées pour régénérer la section efficace totale d'ionisation. Mon travail de thèse s'ins-

crit dans cette démarche. Nous verrons ainsi au fil des chapitres qui suivent, comment la méthode HRM-SOW, initialement dédiée à l'étude du double continuum, a été progressivement étendue à l'étude de l'ionisation-excitation, puis à celle des états doublement excités. Mon projet de post-doc, dans le groupe de A. Buchleitner [57] se situe dans la même logique. Il consisterait à étendre la méthode de rotation complexe utilisée dans le groupe pour décrire les états doublement excités afin de lui permettre de générer les sections efficaces partielles d'ionisation. On voit donc qu'une évolution est engagée qui devrait aboutir à une vision unifiée de tous les processus de diexcitation. Ce travail en est partie prenante.

Bibliographie

- [1] H. A. Bethe, and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, (1994).
- [2] J. A. R. Samson, Phys. Rev. Lett. **22**, 693 (1969).
- [3] S. Cvejanović, and F. H. Read, J. Phys. B **7**, 1180 (1974); S. Cvejanović, R. C. Shiell, and T. J. Reddish, J. Phys. B **28**, L707 (1995).
- [4] P. A. Heimann, U. Becker, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, R. Wehlitz, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **34**, 3782 (1986).
- [5] D. B. Thompson, P. Bolognesi, M. Coreno, R. Camilloni, L. Avaldi, K. C. Prince, M. de Simone, J. Karvonen, and G. C. King, J. Phys. B **31**, 2225 (1998);
- [6] G. C. King, and L. Avaldi, J. Phys. B **33**, R215 (2000); G. C. King, Rad. Phys. Chem. **68**, 15 (2003)
- [7] T. A. Carlson, Phys. Rev. **56**, 412 (1967); T. A. Carlson, M. O. Krause, and W. E. Moddeman, J. Phys. **32**, C4 (1971).
- [8] M. O. Krause, and F. Wulleumier, J. Phys. B **5**, L143 (1972).
- [9] S. Svensson, B. Eriksson, N. Mårtensson, G. Wendin, and U. Gelius, J. Electron. Spectrosc. **47**, 327 (1988).
- [10] R. Wehlitz, I. A. Sellin, O. Hemmers, S. B. Whitfield, P. Glans, H. Wang, D. W. Lindle, B. Langer, N. Berrah, J. Viefhaus, and U. Becker, J. Phys. B **30**, L51 (1997).
- [11] D. W. Lindle, T. A. Ferrett, U. Becker, P. H. Kobrin, C. M. Truesdale, H. G. Kerkhoff, and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **31**, 714 (1985); D. W. Lindle, P. A. Heimann, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **35**, 1128 (1987).
- [12] J.-Z. Tang, S. Watanabe, and M. Matsuzawa, Phys. Rev. A **46**, 2437 (1992); J.-Z. Tang, and I. Shimamura, Phys. Rev. A **52**, R3413 (1995).
- [13] I. Bray, and A. T. Stelbovics, Phys. Rev. A **46**, 6995 (1992); I. Bray, Phys. Rev. A **49**, 1066 (1994).
- [14] K. W. Meyer, and C. H. Greene, Phys. Rev. A **50**, R3573 (1994); K. W. Meyer, J. L. Bohn, C. H. Greene, and B. D. Esry, J. Phys. B **30**, L641 (1997).
- [15] R. P. Madden, and K. Codling, Phys. Rev. Lett. **10**, 516 (1963).
- [16] J. W. Cooper, U. Fano, and F. Prats, Phys. Rev. Lett. **10**, 518 (1963).
- [17] O. Sinanoglu, and D. R. Herrick, J. Chem. Phys. **62**, 886 (1975).

- [18] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, New-Jersey, Hong-Kong (1988).
- [19] S. I. Themelis, Y. Kominos, and C. A. Nicolaides, *Eur. Phys. J. D* **18**, 277 (2002).
- [20] C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **10**, 1986 (1974), C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **29**, 1019 (1984).
- [21] J. M. Feagin, and J. S. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 984 (1986). J. M. Feagin, and J. S. Briggs, *Phys. Rev. A* **37**, 4599 (1988).
- [22] R. Püttner, B. Grémaud, D. Delande, M. Domke, M. Martins, A. Schlachter, and G. Kaindl, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3747 (2001).
- [23] B. Grémaud, and D. Delande, *EuroPhys. Lett.* **40**, 363 (1997).
- [24] A. Th. Le, T. Morishita, X. M. Tong, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **72**, 032511 (2005).
- [25] D. Morgan, and D. L. Ederer, *Phys. Rev. A* **29**, 1901 (1984).
- [26] H. Kossmann, B. Krässig, and V. Schmidt, *J. Phys. B* **21**, 1489 (1988).
- [27] P. Dhez, and D. L. Ederer, *J. Phys. B* **6**, L59 (1973).
- [28] P. Woodruff, and J. A. R. Samson, *Phys. Rev. A* **25**, 848 (1982).
- [29] M. A. Hayes, and M. P. Scott, *J. Phys. B* **21**, 1499 (1988).
- [30] M. Zubek, G. C. King, P. M. Rutter, and F. H. Read, *J. Phys. B* **22**, 3411 (1989).
- [31] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, and D. Wintgen, *Phys. Rev. A* **53**, 1424 (1996).
- [32] Y. H. Jiang, R. Püttner, R. Hentges, J. Viefhaus, M. Poiguine, U. Becker, J. M. Rost, and G. Kaindl, *Phys. Rev. A* **69**, 042706 (2004).
- [33] Y. H. Jiang, *Ph.D Thesis*, Berlin, Allemagne (2006).
- [34] A. Czasch, M. Schöffler, M. Hattas, S. Schössler, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, J. Titze, C. Wimmer, S. Kammer, M. Weckenbrock, S. Voss, R. E. Grisenti, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. M. Rost, T. Schneider, C.-N. Liu, I. Bray, A. S. Kheifets, and K. Bartschat, *Phys. Rev. Lett* **95**, 243003 (2005).
- [35] A. Menzel, S. P. Frigo, S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, M. O. Krause, J.-Z. Tang, and I. Shimamura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1479 (1995); A. Menzel, S. P. Frigo, S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, and M. O. Krause, *Phys. Rev. A* **54**, 2080 (1996).
- [36] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, P. Hammond, and Y. Azuma, *J. Phys. B* **36**, L319 (2003); J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, Y. Azuma, J. G. Lambourne, F. Penent, R. I. Hall, P. Lablanquie, K. Bucar, M. Zitnik, and P. Hammond, *J. Phys. B* **38**, L153 (2005).
- [37] M. Žitnik, K. Bučar, M. Štuhec, F. Penent, R. I. Hall, and P. Lablanquie, *Phys. Rev. A* **65**, 032520 (2002); J. G. Lambourne, F. Penent, P. Lablanquie, R. I. Hall, M. Ahmad, M. Žitnik, K. Bučar, P. Hammond, S. Stranges, R. Richter, M. Alagia, and M. Coreno, *J. Phys. B* **36**, 4351 (2003)
- [38] B. R. Junker, *Adv. At. Mol. Phys.* **18**, 207 (1982).
- [39] Y. K. Ho, *Phys. Rep.* **99**, 1 (1983).

-
- [40] E. Baslev, and J. M. Combes, *Commun. Math. Phys.* **22**, 280 (1971).
- [41] D. Wintgen, and D. Delande, *J. Phys. B* **26**, L399 (1993).
- [42] O. Schwarzkopf, B. Krässig, J. Elmiger, and V. Schmidt, *Phys. Rev. Lett* **70**, 3008 (1993); O. Schwarzkopf, B. Krässig, V. Schmidt, F. Maulbetsch, and J. Briggs, *J. Phys. B* **27**, L347 (1994); O. Schwarzkopf, and V. Schmidt, *J. Phys. B* **28**, 2847 (1995); *J. Phys. B* **29**, 1877 (1996).
- [43] A. Huetz, P. Lablanquie, L. Andric, P. Selles, and J. Mazeau, *J. Phys. B* **27**, L13 (1994).
- [44] R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schmidt, P. Jardin, R. E. Olson, R. Mann, R. Dörner, V. Mergel, U. Buck, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3371 (1994).
- [45] A. S. Kheifets, and I. Bray, *Phys. Rev. A* **62**, 065402 (2000); *Phys. Rev. A* **65**, 022708 (2002).
- [46] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- [47] R. Peterkop, *J. Phys. B* **4**, 513 (1971); **16**, L587 (1983).
- [48] J. M. Feagin, *J. Phys. B* **17**, 2433 (1984); **29**, L551 (1996).
- [49] A. K. Kazansky and V. N. Ostrovsky, *J. Phys. B.* **27**, 447 (1994); **28**, 1453, L333 (1995); *Phys. Rev. A* **51**, 3712 (1995); **52**, 1775 (1995); *J. Phys. B.* **30**, 921 (1997).
- [50] A. R. P. Rau, *Phys. Rev. A* **4**, 207 (1971); *J. Phys. B* **9**, L283 (1976).
- [51] M. Brauner, J. S. Briggs, and H. Klar, *J. Phys. B* **22**, 2265 (1989); F. Maulbetsch, and J. S. Briggs, *J. Phys. B* **26**, 1679 (1993).
- [52] C. W. McCurdy, and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **56**, R4369 (1997); T. N. Rescigno, M. Baertschy, W. A. Isaacs, and C. W. McCurdy, *Science* **286**, 2474 (1999); N. Rescigno, C. W. McCurdy, W. A. Isaacs, and M. Baertschy, *Phys. Rev. A* **60**, 3740 (1999); M. Baertschy, T. N. Rescigno, W. A. Isaacs, X. Li, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **63**, 22712 (2001); M. Baertschy, T. N. Rescigno, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **64**, 22709 (2001); C. W. McCurdy, M. Baertschy, and T. N. Rescigno, *J. Phys. B* **34**, R137 (2004)
- [53] P. L. Bartlett, A. Stelbovics, and I. Bray, *Phys. Rev. A* **68**, 030701(R) (2003).
- [54] M. S. Pindzola and F. Robicheaux, *Phys. Rev. A* **57**, 318 (1998); M. S. Pindzola and F. Robicheaux, *Phys. Rev. A* **61**, 52707 (2000); J. Colgan, M. S. Pindzola and F. Robicheaux, *J. Phys. B* **34**, L457 (2001); J. Colgan, and M. S. Pindzola, *Phys. Rev. A* **65** 032729, (2002).
- [55] L. Malegat, P. Selles, and A. Kazansky, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4450 (2000); P. Selles, L. Malegat and A. Kazansky, *Phys. Rev. A* **65**, 32711 (2002).
- [56] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [57] A. Buchleitner, Max-Planck-Institut, Dresden, Allemagne.

Chapitre 2

La méthode HRM-SOW pour l'ionisation double

Développée par l'équipe de Malegat et al. [1, 2], la méthode **Hyperspherical R-Matrix with Semiclassical Outgoing Waves**, (HRM-SOW), est une approche *ab-initio* initialement dédiée à l'étude des processus de double photoionisation de l'atome d'hélium



Le bon accord de ses résultats avec l'expérience a permis d'étendre son cadre d'étude à une grande variété de situations dynamiques [3–5] ainsi qu'aux alcalino-terreux tels que le béryllium considérés comme des systèmes à deux électrons actifs [6, 7]. Dans ce type de systèmes, le processus de double photoionisation ne peut être que direct, contrairement à ce qui se passe dans des cibles plus complexes où un processus Auger, par exemple, devient possible. Dans cette réaction, l'état final est constitué de deux électrons et d'un noyau doublement chargé. On a affaire à un problème coulombien à trois corps idéal. Ce processus élémentaire est fortement dépendant des corrélations électroniques. En effet, l'opérateur dipolaire étant monoélectronique, la probabilité de transition associée à ce processus à un photon et deux électrons dans le modèle des particules indépendantes est nulle ; ce qui est évidemment contraire aux observations expérimentales. Donc la prise en compte des corrélations électroniques est un enjeu essentiel de la méthode. Nous dérivons dans la première partie de ce chapitre l'équation de base de la méthode que nous résolvons en plusieurs étapes décrites dans la deuxième partie. Nous décrivons l'implémentation numérique de la méthode dans la troisième partie et nous terminons le chapitre en présentant quelques résultats importants qui valident la méthode dans le domaine des basses énergies qui est étudié dans ce travail.

2.1 Position du problème

2.1.1 Approximations

La méthode vise à modéliser les expériences de photoionisation de l'hélium menées auprès des sources de rayonnement synchrotron à l'aide des dispositifs assurant la détection en coïncidence et l'analyse en direction et en énergie de tous les fragments de la réaction. Comme nous l'avons déjà noté, les expériences de ce type sont qualifiées de "complètes" parce qu'elles déterminent l'ensemble des paramètres cinématiques de l'état final, c'est-à-dire les impulsions de tous les fragments. La précision de ces expériences définit la précision que nous attendons de notre méthode et par conséquent, les approximations que nous pouvons nous permettre sans que la comparaison théorie-expérience s'en trouve affectée.

La résolution énergétique dans ce type d'expériences est au mieux de l'ordre de la dizaine de meV [8,9], et les sections efficaces sont mesurées avec une précision relative qui est au mieux de 10%. Dans ces conditions, nous pourrions négliger les effets relativistes, dont l'ordre de grandeur est donné par les écarts spin-orbite dans le premier état ${}^3P^o$ de He , qui sont de l'ordre du centième de meV [10]. Cette approximation conduit à des simplifications importantes. Nous savons, en effet, que la fonction d'onde d'un système à deux électrons peut s'écrire sans approximation comme le produit d'une fonction des variables de spin par une fonction des variables d'espace. Le hamiltonien n'agissant pas sur le spin, et l'état fondamental de He étant singulet, la fonction de spin est tout simplement $(|m_{s_1} = 1/2 m_{s_2} = -1/2\rangle - |m_{s_1} = -1/2 m_{s_2} = 1/2\rangle) / \sqrt{2}$. Notre traitement visera donc à déterminer la fonction spatiale. Compte tenu de l'antisymétrie de la fonction de spin dans l'échange des deux électrons, le postulat de symétrisation imposera à la fonction spatiale d'être symétrique dans l'échange des coordonnées d'espace des deux électrons : cette contrainte constituera le seul effet sensible du spin dans le problème que nous traitons. Nous pouvons également considérer que le noyau a une masse infinie, car l'erreur relative commise, de l'ordre de $m/M \sim 1/2000$ c'est-à-dire cinq pour dix mille (m étant la masse de l'électron et M celle du proton), n'a aucune chance d'affecter la comparaison théorie-expérience. Nous supposons donc que le noyau est immobile à l'origine des coordonnées dans le repère du laboratoire, identifié au repère du centre de masse du système, et nous assimilerons la masse réduite à la masse propre de l'électron.

Il est également important de comparer l'ordre de grandeur du champ électromagnétique associé au rayonnement synchrotron à celui du champ intra-atomique. Pour cela, considérons une onde électromagnétique plane de pulsation ω et de vecteur d'onde $\vec{\mathbf{k}}$. Le flux d'énergie qui lui est associé, c'est-à-dire la quantité d'énergie traversant l'unité de surface perpendiculaire au vecteur d'onde $\vec{\mathbf{k}}$ pendant l'unité de temps est donnée dans le

système d'unités MKSA rationalisé par

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c \mathcal{E}_0^2, \quad (2.1)$$

où ε_0 est la permittivité électrique du vide, c la vitesse de la lumière et \mathcal{E}_0 le module du champ électrique décrivant l'onde électromagnétique. Le flux de photons \mathcal{F}_{phot} s'en déduit en divisant par le quantum d'énergie $\hbar\omega$, \hbar étant la constante de Planck

$$\mathcal{F}_{phot} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c \frac{\mathcal{E}_0^2}{\hbar\omega}. \quad (2.2)$$

Calculons alors le flux de photons qui serait nécessaire pour produire un champ électrique de l'ordre du champ électrique intra-atomique

$$E_{at} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 a_0^2} = \frac{m^2 e^5}{(4\pi\varepsilon_0)^3 \hbar^4}, \quad (2.3)$$

où e est la charge de l'électron et a_0 le rayon de Bohr. Avec $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-2} \text{ s}^4 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_{at} = 5 \times 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, et en considérant des photons d'énergie $\hbar\omega = 100 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-17} \text{ J}$ de l'ordre de grandeur du potentiel de double ionisation de l'hélium, nous obtenons $\mathcal{F}_{phot} = 10^{31} \text{ photons} \times \text{s}^{-1} \times \text{mm}^{-2}$. Ce flux est considérablement supérieur à celui qui est disponible en pratique au niveau des expériences. En effet, même dans le cas d'une source synchrotron de troisième génération comme SOLEIL caractérisée par une brillance très élevée [11], le flux disponible auprès des expériences après monochromatisation et focalisation du rayonnement, n'excède pas 10^{12} à $10^{13} \text{ photons} \times \text{s}^{-1} \times \text{mm}^{-2}$. Nous pouvons donc être sûrs que le champ électrique associé au rayonnement incident sera toujours très inférieur au champ intra-atomique. Dans ces conditions, nous pourrions traiter l'interaction atome-champ au premier ordre de perturbation. Par contre, le flux de photons du rayonnement incident est assez élevé pour que le champ électromagnétique associé soit décrit dans une formulation classique.

Pour en finir avec les approximations, notons qu'un photon de 100 eV est associé à une longueur d'onde de l'ordre de 120 Å très largement supérieure aux dimensions du système atomique. Dès lors, nous pourrions négliger les variations spatiales du champ électromagnétique, ce qui constitue l'approximation dite dipolaire ou des grandes longueurs d'onde.

2.1.2 Transformations unitaires et jauge

Il est bien connu que les prédictions de la Mécanique Quantique sont invariantes si on applique à la fonction d'onde et aux observables une transformation unitaire quelconque. Cette propriété ouvre la possibilité de formuler un même problème d'une multiplicité de façons différentes et néanmoins équivalentes.

Une forme particulière de flexibilité apparaît lorsqu'on traite l'évolution d'un système sous l'effet de son interaction avec un champ électromagnétique. Cette évolution est gouvernée par une équation de Schrödinger dépendante du temps qui se déduit de sa contrepartie en l'absence de champ au moyen de la prescription du couplage minimal

$$i\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\frac{\partial}{\partial t} - \varphi, \quad (2.4a)$$

$$-i\vec{\nabla} \rightarrow -i\vec{\nabla} - \vec{\mathcal{A}}. \quad (2.4b)$$

Précisons que nous employons dans tout ce mémoire (sauf mention contraire) les unités atomiques pour les grandeurs mécaniques et les unités gaussiennes pour le champ électromagnétique. Dans l'expression ci-dessus, $\vec{\mathcal{A}}$ et φ sont les potentiels vecteur et scalaire associés au champ électromagnétique. Il est important de noter que les quantités qui interviennent dans la dynamique ne sont pas les champs physiques eux-mêmes, mais les potentiels abstraits dont ils dérivent, qui ne sont pas définis de manière unique. En effet, le couple $(\vec{\mathcal{A}}', \varphi')$ qui se déduit de $(\vec{\mathcal{A}}, \varphi)$ par la transformation de jauge

$$\vec{\mathcal{A}}' = \vec{\mathcal{A}} + \vec{\nabla}\chi, \quad (2.5a)$$

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial\chi}{\partial t} \quad (2.5b)$$

où χ est une fonction quelconque de l'espace et du temps, conduit aux mêmes champs électrique et magnétique. La fonction d'onde Ψ' obtenue dans la jauge $(\vec{\mathcal{A}}', \varphi')$ conduira donc aux mêmes prévisions physiques que la fonction d'onde Ψ obtenue dans la jauge $(\vec{\mathcal{A}}, \varphi)$. En d'autres termes, les fonctions d'onde Ψ' et Ψ seront connectées par une transformation unitaire.

Dans ce travail, nous nous placerons tout d'abord en jauge de Coulomb ($div\vec{\mathcal{A}} = 0, \varphi = 0$). Par la suite, à partir de la formulation du problème obtenue, nous générerons deux formulations équivalentes, l'une grâce à une transformation unitaire associée à un changement de jauge, l'autre grâce à une transformation unitaire plus générale, et qui ne se ramène pas à un changement de jauge.

2.1.3 Equation de base, fonction d'onde de photoabsorption

Le système est initialement dans son état fondamental Ψ_0 , d'énergie E_0 et de symétrie ${}^1S^e$, solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H_0\Psi_0(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = E_0\Psi_0(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2), \quad (2.6)$$

où le hamiltonien

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2.7)$$

contient non seulement les interactions coulombiennes entre les électrons et le noyau, mais aussi l'interaction coulombienne électron-électron, cette dernière rendant le problème non

séparable. A partir de $t = 0$, le système interagit avec un faisceau de photons issus du rayonnement synchrotron, et son évolution obéit à l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2; t) = (H_0 + H_1(t)) \Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2; t). \quad (2.8)$$

L'expression de $H_1(t)$ résulte de l'application du principe du couplage minimal dans la jauge de Coulomb ($\text{div} \vec{\mathcal{A}} = 0, \varphi = 0$) :

$$H_1(t) = \frac{1}{2} \left[i \left(\vec{\mathcal{A}}(\vec{\mathbf{r}}_1, t) \cdot \vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_1 \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{\mathbf{r}}_1, t) \right) \right] + \frac{1}{2} \mathcal{A}^2(\vec{\mathbf{r}}_1, t) + \frac{1}{2} \left[i \left(\vec{\mathcal{A}}(\vec{\mathbf{r}}_2, t) \cdot \vec{\nabla}_2 + \vec{\nabla}_2 \cdot \vec{\mathcal{A}}(\vec{\mathbf{r}}_2, t) \right) \right] + \frac{1}{2} \mathcal{A}^2(\vec{\mathbf{r}}_2, t). \quad (2.9)$$

Dans l'approximation dipolaire électrique, le potentiel vecteur $\vec{\mathcal{A}}$ ne dépend pas de la coordonnée spatiale. Les termes en \mathcal{A}^2 , qui ne dépendent que du temps, se traduisent donc au niveau de la fonction d'onde par un facteur de phase global sans conséquence physique. Nous pouvons le négliger. Le potentiel vecteur va par ailleurs commuter avec le gradient. L'expression de $H_1(t)$ se simplifie donc en

$$H_1(t) = i \vec{\mathcal{A}}(t) \cdot (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2). \quad (2.10)$$

Nous pouvons représenter le rayonnement synchrotron, en jauge de Coulomb, et dans l'approximation dipolaire, par une onde électromagnétique plane monochromatique de pulsation ω associée à un potentiel vecteur

$$\vec{\mathcal{A}}(t) = -\vec{\mathcal{A}}_0 \sin \omega t, \quad (2.11)$$

où $\vec{\mathcal{A}}_0$ est un vecteur réel. Le champ électrique s'écrit alors

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t, \quad \text{avec} \quad \vec{\mathcal{E}}_0 = \frac{\omega \vec{\mathcal{A}}_0}{c}. \quad (2.12)$$

Comme l'atome est initialement dans son état fondamental, nous pouvons ne retenir que la composante résonante du champ électrique, en $e^{-i\omega t}$, correspondant à l'absorption d'un photon, et négliger la composante antirésonante en $e^{+i\omega t}$. Nous arrivons ainsi à

$$H_1(t) = \frac{\vec{\mathcal{E}}(t)}{\omega} \cdot (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2). \quad (2.13)$$

A ce stade, il est temps d'introduire un vocabulaire qui présente l'avantage d'être imagé et familier aux lecteurs des manuels de base de Mécanique Quantique, même s'il n'est pas absolument rigoureux. Nous appellerons donc l'expression (2.13) hamiltonien en forme "vitesse", en référence à la présence des opérateurs gradient. Nous introduisons ensuite la transformation unitaire

$$T_l = \exp \left(-i \vec{\mathcal{A}}(t) \cdot (\vec{\mathbf{r}}_1 + \vec{\mathbf{r}}_2) \right), \quad (2.14)$$

correspondant au changement de jauge $\chi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathcal{A}}(t)$, qui permet de passer à la forme "longueur" du hamiltonien d'interaction. Et pour finir, la transformation unitaire

$$T_a = \exp(i\vec{\mathbf{a}} \cdot (\vec{\mathbf{p}}_1 + \vec{\mathbf{p}}_2)), \quad (2.15a)$$

$$\vec{\mathbf{a}} = - \int^t \vec{\mathcal{A}}(\tau) d\tau, \quad (2.15b)$$

qui n'est pas associée à un changement de jauge, mais qui conduit à la forme "accélération" du hamiltonien d'interaction. Le hamiltonien d'interaction peut donc s'écrire de manière générale

$$H_1(t) = \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}}_G, \quad (2.16)$$

où l'opérateur dipolaire $\vec{\mathbf{D}}_G$ s'écrit en forme longueur, vitesse et accélération

$$\vec{\mathbf{D}}_L = \vec{\mathbf{r}}_1 + \vec{\mathbf{r}}_2, \quad (2.17a)$$

$$\vec{\mathbf{D}}_V = \frac{1}{\omega} (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2), \quad (2.17b)$$

$$\vec{\mathbf{D}}_A = \frac{Z}{\omega^2} \left(\frac{\vec{\mathbf{r}}_1}{r_1^3} + \frac{\vec{\mathbf{r}}_2}{r_2^3} \right). \quad (2.17c)$$

Chacune de ces formes sonde la fonction d'onde à laquelle elle s'applique dans un domaine spatial différent : les grandes valeurs de r pour $\vec{\mathbf{D}}_L$, les petites valeurs de r pour $\vec{\mathbf{D}}_A$, et la région des forts gradients pour $\vec{\mathbf{D}}_V$. C'est pourquoi elles ne conduisent aux mêmes résultats physiques, comme elles le doivent, que si elles agissent sur des fonctions d'onde qui soient d'excellente qualité dans tous ces domaines. En pratique, à cause du terme de répulsion biélectronique dans le hamiltonien H_0 qui ne permet pas une résolution analytique exacte du problème à trois corps, assurer l'indépendance des résultats vis-à-vis de la forme de l'opérateur dipolaire est une tâche délicate. Cela fait de cette indépendance de forme un moyen important pour vérifier la cohérence du modèle utilisée et la précision des méthodes numériques.

Nous avons déjà vu que le seul processus significatif dans les conditions envisagées est l'absorption d'un photon. Nous pouvons alors rechercher la solution de (2.8) sous la forme d'une superposition des deux états stationnaires mis en jeu dans la réaction, affectés des facteurs de phase qui décrivent leur évolution temporelle : l'état fondamental Ψ_0 , d'énergie E_0 , et l'état excité Ψ_1 d'énergie $E = E_0 + \omega$ atteint par absorption d'un photon.

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2; t) = \Psi_0(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) e^{-iE_0 t} + \Psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) e^{-i(E_0 + \omega)t}. \quad (2.18)$$

En portant (2.18) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps (2.8), et en tenant compte de (2.12) et de (2.16), on obtient

$$(H_0 - E) \Psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = -\frac{1}{2} \vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{\mathbf{D}}_G \Psi_0(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2). \quad (2.19)$$

Cette équation stationnaire et inhomogène constitue le point de départ de la méthode. Une autre manière de l'obtenir consiste à suivre la démarche de Floquet [12], applicable

dès lors que le hamiltonien est une fonction périodique du temps, et conduisant à un système d'équations stationnaires inhomogènes couplées : en exprimant ce système au premier ordre de perturbation, on retrouve les équations (2.6) et (2.19). Dans le cas qui nous intéresse, où les énergies de photon sont supérieures au seuil de double ionisation I^{++} , la fonction d'onde de l'état atteint par absorption d'un photon, située dans le double continuum, a un comportement asymptotique d'onde sortante. L'équation (2.19) doit donc être résolue moyennant cette condition limite.

Il est important de bien comprendre que la fonction d'onde Ψ_1 contient toute l'information physique concernant le processus d'absorption d'un photon. Nous l'appellerons pour cette raison fonction d'onde de photoabsorption. Comme l'absorption d'un photon d'énergie $\omega > I^{++}$ peut donner lieu à une infinité de processus concurrents, l'ionisation double ou l'ionisation simple laissant l'ion résiduel dans l'état $n = 1, \dots, \infty$, la fonction Ψ_1 recèle toute l'information relative à chacun de ces processus, même si l'extraction de cette information n'est pas toujours triviale comme nous le verrons par la suite.

Avant de clore ce paragraphe, précisons que compte tenu des règles de sélection dipolaire : $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$ avec $\Delta L = 0$ interdit pour un état de départ S , et changement de parité *even* \leftrightarrow *odd*, la fonction d'onde Ψ_1 est de symétrie $^1P^o$.

2.1.4 Système de coordonnées hypersphériques

Pour décrire les corrélations électroniques dans un système, l'on a souvent recours à un développement *implicitement* corrélé sur une base de produits de fonctions d'onde monoélectroniques convenablement symétrisés. Dans le cas où le développement ne contient qu'un seul terme, celui-ci décrit la dynamique des électrons dans le modèle des particules indépendantes. Dès qu'il contient plus d'un terme, on sort du modèle à particules indépendantes et l'on prend en compte les corrélations, et ceci d'autant mieux que le nombre de termes est plus élevé. C'est sur ce principe qu'est basée la méthode d'Interaction de Configuration. Les principales différences qui existent entre les différentes approches d'Interaction de Configuration résident dans le choix des parties radiales des fonctions d'onde monoélectroniques. L'avantage de la méthode est sa généralité : elle n'est pas restreinte aux systèmes à deux électrons. Cependant, elle présente l'inconvénient de demander une somme infinie de termes pour représenter au mieux les corrélations.

Une alternative consiste à faire prendre en compte les corrélations *explicitement* par le système de coordonnées lui-même, en introduisant des variables collectives non particulières. Les électrons ne sont plus décrits individuellement mais collectivement. Ce genre d'approche est toutefois limité aux systèmes à deux électrons. Pour de tels systèmes, les coordonnées de Hylleraas [13], $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$ et $u = r_{12}$ et les coordonnées périmétriques [14] $u = r_1 + r_2 - r_{12}$, $v = r_1 - r_2 + r_{12}$ et $w = -r_1 + r_2 + r_{12}$ qui contiennent le terme binaire r_{12} , responsable des corrélations électroniques, permettent de prendre celles-ci en compte de manière très efficace. Ces deux systèmes de coordonnées, quoique

bien adaptés à décrire les états de courte portée, ont l'inconvénient de nécessiter, dans l'évaluation des éléments de matrice, des intégrations à trois dimensions dont la troisième doit satisfaire l'inégalité triangulaire $|r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$. Un dernier exemple de systèmes de coordonnées collectives est le système de coordonnées hypersphériques [15] que nous utilisons dans cette thèse. Il permet de décrire collectivement la dynamique des deux électrons fortement corrélés en introduisant le rayon hypersphérique

$$R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}, \quad (2.20)$$

et l'hyperangle α tel que

$$\tan \alpha = \frac{r_2}{r_1}. \quad (2.21)$$

Les angles sphériques (θ_i, φ_i) , notés collectivement Ω_i repèrent la direction de l'électron i , $i = 1, 2$. Pour simplifier, nous noterons Ω l'ensemble des coordonnées angulaires $(\alpha, \Omega_1, \Omega_2)$.

Les avantages liés au choix des coordonnées hypersphériques sont nombreux. Sur un plan purement conceptuel, elles facilitent un calcul direct des sections efficaces de photoionisation à partir de leur définition comme étant le rapport du flux de la fonction d'onde de photoabsorption à travers une hypersphère de très grand hyperrayon R au flux de photons incident. D'autre part, sur un plan numérique, elles réduisent les problèmes de convergence, puisque l'hyperrayon R est la seule variable à s'étendre jusqu'à l'infini.

En plus, la définition de la variable α permet de séparer l'ionisation simple avec ou sans excitation de l'ionisation double quand R devient infini. En effet, considérons le cas où l'électron 1 reste lié au noyau, dans un état de l'ion résiduel He^+ , excité ou non, tandis que l'électron 2 s'échappe à l'infini. Pour $R \rightarrow \infty$, cette situation correspond à $r_1 \ll r_2$, $r_2 \sim R$, et par conséquent $\alpha \sim \pi/2$. La situation inverse aurait conduit à $r_2 \ll r_1$, $r_1 \sim R$ et $\alpha \sim 0$. Nous observons donc que la simple fuite reste exclusivement confinée au voisinage des bornes $\alpha = 0$ ou $\alpha = \pi/2$. Ainsi par opposition, en se plaçant à R infini, le domaine $]0, \pi/2[$ décrit la double fuite.

Dans le cas de la double ionisation, on peut considérer qu'à R très grand, les deux électrons éjectés se comportent classiquement et suivent des trajectoires rectilignes à vitesse constante. Leurs coordonnées radiales r_1 et r_2 sont alors proportionnelles à leurs vitesses asymptotiques, c'est-à-dire à la racine carrée de leurs énergies asymptotiques E_1 et E_2 respectivement, dont la somme est égale à l'énergie totale E du système si nous prenons le zéro d'énergie au seuil d'ionisation double. Nous avons alors

$$E_1 = E \cos^2 \alpha, \quad (2.22a)$$

$$E_2 = E \sin^2 \alpha; \quad (2.22b)$$

La variable α est alors directement reliée au partage de l'énergie disponible E entre les deux électrons

$$\tan \alpha = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}}. \quad (2.23)$$

2.1.5 Sections efficaces

Dans les problèmes de collision, la grandeur intéressante que peuvent comparer les expérimentateurs et les théoriciens est la section efficace. La section efficace totale associée à un processus d'ionisation simple, par exemple, se définit comme le rapport du nombre d'électrons émis par unité de temps au nombre de photons incidents par unité de temps et par unité de surface [16]. L'unité de section efficace est le barn ($1b = 10^{-24}\text{cm}^2$). Cette définition doit être aménagée quand on a deux particules dans la voie de sortie, comme c'est le cas pour la double ionisation, et quand on s'intéresse à des sections efficaces différentielles. Dans ce cas, la quantité mesurée est le nombre $d^3N(E_1, \Omega_1, \Omega_2)$ d'événements dans lesquels un des électrons est détecté dans la direction Ω_1 à $d\Omega_1$ près avec l'énergie E_1 , en coïncidence avec l'autre électron détecté, quant à lui, dans la direction Ω_2 à $d\Omega_2$ près avec l'énergie $E_2 = E - E_1$, déterminée par la conservation de l'énergie. Ce nombre s'exprime comme la somme des flux de la fonction d'onde Ψ_1 à travers deux surfaces élémentaires, définies sur l'hypersphère $R = R_\infty$, au voisinage des deux configurations $(\alpha, \Omega_1, \Omega_2)$ et $(\pi/2 - \alpha, \Omega_2, \Omega_1)$, qui correspondent toutes deux à l'événement qui vient d'être décrit. Compte tenu du fait que la fonction d'onde est symétrique dans l'échange des électrons, ces deux flux élémentaires sont égaux et le nombre d'événements recherché s'écrit

$$d^3N(E_1, \Omega_1, \Omega_2) = 2 \lim_{R \rightarrow \infty} \mathcal{F}_R(R; \Omega) dS_5, \quad (2.24)$$

$\mathcal{F}_R(R; \Omega)$ étant la composante hyperradiale du vecteur flux associé à la fonction d'onde Ψ_1

$$\mathcal{F}_R(R; \Omega) = \frac{1}{2i} \left(\Psi_1^*(R; \Omega) \frac{\partial \Psi_1(R; \Omega)}{\partial R} - \Psi_1(R; \Omega) \frac{\partial \Psi_1^*(R; \Omega)}{\partial R} \right), \quad (2.25)$$

et dS_5 l'élément d'hypersurface autour du point $(\alpha, \Omega_1, \Omega_2)$ donné par

$$dS_5 = R^5 (\sin \alpha \cos \alpha)^2 d\alpha d\Omega_1 d\Omega_2 = \frac{R^5}{4E} \sin 2\alpha dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (2.26)$$

compte tenu de $|dE_1| = E \sin 2\alpha d\alpha$ d'après la relation (2.22).

Les particules incidentes dans cette interaction sont des photons. Le flux incident à considérer est donc le flux de photons \mathcal{F}_{phot} soit le nombre de photons traversant l'unité de surface perpendiculaire à leur direction de propagation pendant une unité de temps. On peut ainsi établir l'expression de la section efficace la plus différentielle pour la double photoionisation, la section efficace triplement différentielle ou "Triply Differential Cross Section" (TDCS) en anglais

$$\frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{1}{2E \mathcal{F}_{phot}} \lim_{R \rightarrow \infty} R^5 \sin 2\alpha \Im \left(\Psi_1^*(R; \Omega) \frac{\partial \Psi_1(R; \Omega)}{\partial R} \right). \quad (2.27)$$

La TDCS est la section efficace qui fournit le plus d'informations concernant la double photoionisation de He . Elle contient tous les paramètres cinématiques de l'état final, c'est-à-dire les impulsions des deux électrons. C'est la grandeur à laquelle accèdent les expérimentateurs dans une expérience "complète" comme nous l'avons déjà signalé.

Après intégration de la TDCS sur la direction de l'un des électrons, nous obtenons la section efficace doublement différentielle ou "Doubly Differential Cross Section" (DDCS) en anglais ; cette section efficace différentielle renseigne sur l'impulsion d'un électron indépendamment de la direction d'éjection de l'autre

$$\frac{d^2\sigma}{dE_1 d\Omega_1} = \int d\Omega_2 \frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2}. \quad (2.28)$$

La section efficace simplement différentielle, encore appelée distribution en énergie ou en anglais "Singly Differential Cross Section" (SDCS),

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2} \quad (2.29)$$

renseigne sur la manière dont l'énergie totale est répartie entre les deux électrons.

La dernière section efficace est la section efficace totale, ou en anglais "Integrated Cross Section" (ICS). Elle s'obtient par la relation

$$\sigma^{++} = \int_{0^+}^{E/2} dE_1 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2}, \quad (2.30)$$

où nous remarquons que :

- la borne inférieure 0^+ de l'intégrale en E_1 rappelle que $E_1 = 0$ correspond à l'ionisation simple et doit être exclu de l'intégration ;
- la borne supérieure $E/2$ prend en compte le fait que les deux électrons sont indiscernables et permet d'éviter de considérer deux fois le même événement : la détection d'un électron d'énergie E_1 s'accompagne toujours de la détection d'un deuxième électron d'énergie $E_2 = E - E_1$ symétrique par rapport à $E_1 = E/2$ soit $\alpha = \pi/4$ et réciproquement ; ces deux événements sont donc physiquement identiques.

Si par contre, on pousse l'intégration jusqu'à $E_1 = 0$, la section efficace que l'on obtient est le rapport du flux total sortant associé à la fonction d'onde Ψ_1 au flux de photons incidents, c'est-à-dire la section efficace totale d'ionisation $\sigma = \sigma^+ + \sigma^{++}$, où σ^+ est la section efficace totale d'ionisation simple avec ou sans excitation.

En polarisation linéaire et en choisissant un référentiel ayant son axe Z selon la direction de polarisation, la DDCS a une structure angulaire très simple. Elle s'écrit en fonction de la SDCS :

$$\frac{d^2\sigma}{dE_1 d\Omega_1} = \frac{1}{4\pi} \frac{d\sigma}{dE_1} (1 + \beta P_2(\cos \theta_1)), \quad (2.31)$$

où P_2 est le polynôme de Legendre de degré 2 et β un paramètre sans dimension, appelé paramètre d'anisotropie, dépendant non seulement de l'énergie totale, mais aussi du partage d'énergie entre les deux électrons. Il contrôle la forme de la distribution angulaire d'un des électrons indépendamment de la direction d'éjection de l'autre. Il est donné par

$$\beta = 5 \frac{\int P_2(\cos \theta_1) (d^2\sigma/dE_1 d\Omega_1) d\Omega_1}{(d\sigma/dE_1)} \quad (2.32)$$

2.2 Principe de la résolution

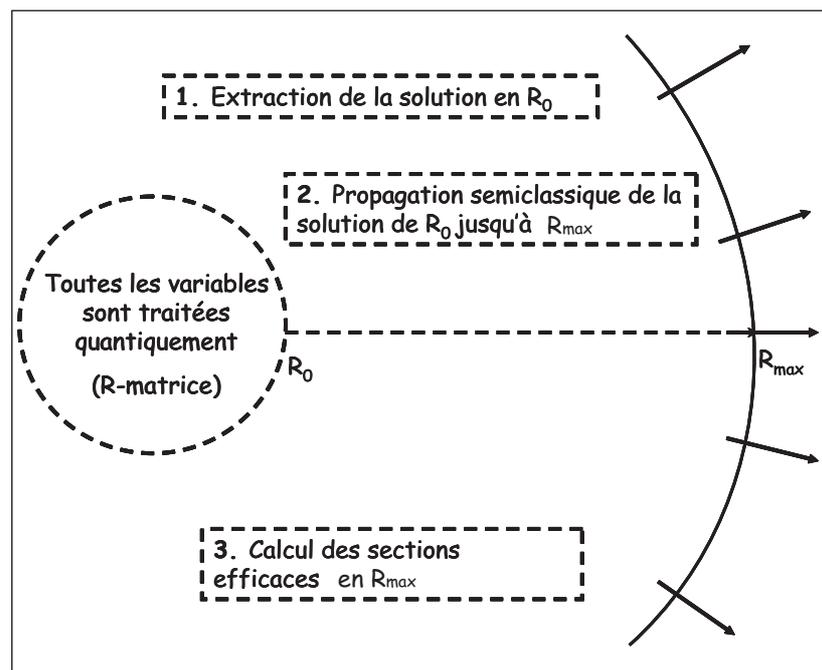
La méthode HRM-SOW est originale en ce sens, comme son nom l'indique, qu'elle est une combinaison de la technique \mathcal{R} -matrice très utilisée en théorie des collisions, reformulée ici dans un système de coordonnées hypersphériques, et d'une approche semiclassique. Comme dans toute approche \mathcal{R} -matrice, l'espace de configurations est divisé en deux régions. Ici, ces deux régions sont délimitées par l'hypersphère d'hyperrayon R_0 :

- une région interne $R \leq R_0$ où toutes les variables dynamiques sont traitées de manière quantique et sans approximation,
- et une région externe $R \geq R_0$ dans laquelle des approximations peuvent être introduites. Ici, la dynamique de la variable R est traitée semiclassiquement, tandis que toutes les variables angulaires continuent d'être traitées de manière quantique.

Cette combinaison de méthodes ramène la résolution de l'équation (2.19) à trois étapes consécutives décrites par le schéma de la figure (2.1) :

- la résolution de (2.19) dans la région interne qui conduit à l'extraction de la solution Ψ_1 en R_0 ;
- la résolution de (2.19) dans la région externe qui se ramène à un problème de propagation spatiale de R_0 jusqu'à des distances macroscopiques R_{max} de l'ordre de 10^6 u.a.
- et enfin, le calcul des quantités mesurables telles que les sections efficaces différentielles et totale, et le paramètre d'anisotropie, en R_{max} .

FIG. 2.1 – Schéma récapitulatif des différentes étapes de la méthode HRM-SOW.



2.2.1 Extraction de la solution en R_0

Relation \mathcal{R} -matrice

L'extraction de la solution sur l'hypersurface R_0 est subordonnée à la résolution de l'équation (2.19) dans la région interne. Nous utilisons la technique \mathcal{R} -matrice introduite par Wigner et Eisenbund [17] dans l'étude des réactions nucléaires et qui a été étendue plus tard à l'étude des processus atomiques [18].

Nous réécrivons l'équation (2.19) dans le système de coordonnées hypersphériques en effectuant le changement de fonction solution

$$\Phi(R, \alpha, \Omega_1, \Omega_2) = R^{5/2} \sin 2\alpha \Psi_1(R, \alpha, \Omega_1, \Omega_2), \quad (2.33)$$

et en multipliant l'équation à gauche par $R^{5/2} \sin 2\alpha$. Nous obtenons

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{T}(\Omega)}{R^2} - \frac{1}{8R^2} + \frac{\mathcal{V}(\Omega)}{R} - E \right) \Phi(R; \Omega) = \Phi^G(R; \Omega). \quad (2.34)$$

Le terme source de cette équation est donné par

$$\Phi^G(R; \Omega) = -\frac{1}{2} R^{5/2} \sin 2\alpha \left(\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \mathbf{D}_G \right) \Psi_0(R; \Omega). \quad (2.35)$$

Le premier terme de (2.34) représente l'énergie cinétique pour la variable hyperradiale R . Quant à $\mathcal{T}(\Omega)/R^2$, il désigne l'opérateur énergie cinétique angulaire, avec

$$\mathcal{T}(\Omega) = -\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \frac{\vec{\ell}_1^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{\vec{\ell}_2^2}{\sin^2 \alpha}, \quad (2.36)$$

$\vec{\ell}_1$ et $\vec{\ell}_2$ étant respectivement les moments angulaires individuels des électrons 1 et 2. $\mathcal{T}(\Omega)$ est également connu comme le "grand moment angulaire" [19]. Le potentiel $\mathcal{V}(\Omega)/R$ est la somme des interactions électron-noyau et électron-électron :

$$\mathcal{V}(\Omega) = \mathcal{V}_{en}(\Omega) + \mathcal{W}(\Omega), \quad (2.37a)$$

$$\mathcal{V}_{en}(\Omega) = -\frac{Z}{\cos \alpha} - \frac{Z}{\sin \alpha}, \quad (2.37b)$$

$$\mathcal{W}(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}}}, \quad (2.37c)$$

où θ_{12} est l'angle mutuel des deux électrons. Il peut être vu comme un potentiel coulombien en $1/R$ associé à une charge effective $\mathcal{V}(\Omega)$ dépendant de la configuration géométrique du système. Sa forme caractéristique a été discutée dans le chapitre 1.

Suivant la technique \mathcal{R} -matrice et le formalisme matriciel de la mécanique quantique, il est nécessaire d'avoir une base complète sur laquelle on peut développer la fonction

d'onde Φ . Nous choisissons comme fonctions de base les vecteurs propres Φ^k associés aux valeurs propres E_k de l'opérateur du membre de gauche de (2.34) rendu hermitique dans la région interne en lui adjoignant un terme de surface dit de Bloch $\frac{1}{2}\delta(R - R_0)\frac{\partial}{\partial R}$ [20]. L'équation aux valeurs propres associée s'écrit

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}\delta(R - R_0)\frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{2}\frac{\mathcal{T}(\Omega)}{R^2} - \frac{1}{8R^2} + \frac{\mathcal{V}(\Omega)}{R} - E_k\right)\Phi^k(R; \Omega) = 0, \quad R \leq R_0. \quad (2.38)$$

Les équations (2.34) et (2.38) ayant la même dépendance angulaire, il est naturel de développer leurs fonctions d'onde solutions sur la même base angulaire orthonormale de fonctions $\psi_m(\Omega)$

$$\Phi(R, \Omega) = \sum_m f_m(R)\psi_m(\Omega) \quad (2.39a)$$

$$\Phi^k(R, \Omega) = \sum_m f_m^k(R)\psi_m(\Omega). \quad (2.39b)$$

Précisons que les fonctions $\psi_m(\Omega)$ doivent s'annuler en $\alpha = 0$ et $\pi/2$ afin de garantir l'hermiticité du terme $\partial^2/\partial\alpha^2$ du hamiltonien dans la base considérée.

En prenant la différence du produit de Φ_k^* par l'équation (2.34) et du produit de Φ^* par l'équation (2.38), et en l'intégrant sur toute la région interne, l'élément de volume étant $dV = dRd\alpha d\Omega_1 d\Omega_2/4$ compte tenu du changement de fonction (2.33), nous obtenons alors la relation \mathcal{R} -matrice de la méthode HRM-SOW en R_0

$$f_m(R_0) = \sum_{m'} \mathcal{R}_{mm'}(R_0)f_{m'}'(R_0) + \mathcal{I}_m(R_0) \quad (2.40)$$

avec la matrice \mathcal{R} dont les éléments de matrice s'écrivent

$$\mathcal{R}_{mm'}(R_0) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{f_m^k(R_0)f_{m'}^{k*}(R_0)}{E_k - E}, \quad (2.41)$$

et le terme inhomogène

$$\mathcal{I}_m(R_0) = \sum_k \frac{\langle \Phi^k | \Phi^G \rangle}{E_k - E} f_m^k(R_0), \quad (2.42)$$

qui trouve son origine dans le terme source de l'équation (2.34). Il est important de noter que ces deux quantités ont une dépendance analytique simple par rapport à l'énergie totale E du système : c'est là l'avantage bien connu des méthodes \mathcal{R} -matrice, qui permettent de traiter un grand nombre d'énergies pour un coût minimal.

La relation matricielle (2.40), comme toute relation \mathcal{R} -matrice, relie linéairement les fonctions de canal ou fonctions de voies $f_m(R)$ à leurs dérivées premières $f_m'(R)$ en $R = R_0$. Elle n'est cependant pas standard puisqu'elle est déterminée sur une hypersphère dont le rayon R_0 est une variable collective associée à l'ensemble des deux électrons, et non sur une sphère dont le rayon serait la coordonnée radiale d'une particule bien précise. Un autre aspect particulier de la relation \mathcal{R} -matrice ci-dessus tient à la présence du terme inhomogène \mathcal{I}_m .

Condition d'onde sortante adiabatique

La relation \mathcal{R} -matrice ne nous fournit malheureusement pas la solution du problème. Une deuxième relation est donc nécessaire pour déterminer l'ensemble des fonctions $f_m(R_0)$. Pour cela, nous introduisons la base angulaire orthonormale formée des vecteurs propres $X_\lambda(R; \Omega)$ associés aux valeurs propres $E_\lambda(R)$ du hamiltonien à R fixe

$$[\tilde{H}(R) - E_\lambda(R)] X_\lambda(R; \Omega) = 0, \quad (2.43a)$$

$$\tilde{H}(R) = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{T}(\Omega)}{R^2} + \frac{\mathcal{V}(\Omega)}{R} - \frac{1}{8R^2}. \quad (2.43b)$$

Cette base est optimale pour décrire la dynamique au voisinage de R puisqu'elle prédiagonalise toute une partie du hamiltonien. Elle est reliée à la base initiale des $\psi_m(\Omega)$ par une transformation unitaire qui s'écrit en notation matricielle

$$X(R; \Omega) = U(R)\psi(\Omega), \quad (2.44a)$$

$$\psi(\Omega) = U(R)^\dagger X(R; \Omega). \quad (2.44b)$$

Dans cette nouvelle base, la fonction $\Phi(R; \Omega)$ se décompose comme

$$\Phi(R; \Omega) = \sum_\lambda F_\lambda(R) X_\lambda(R; \Omega). \quad (2.45)$$

Portons cette expression dans (2.34) et analysons l'équation résultante dans l'hypothèse où nous ne nous intéressons qu'à la dynamique locale au voisinage immédiat de R_0 . Tout d'abord, si R_0 est suffisamment grand devant la portée de l'état fondamental Ψ_0 , nous pouvons négliger le terme inhomogène. Ensuite, nous pouvons supposer que les valeurs propres E_λ et les vecteurs propres X_λ varient peu au voisinage de R_0 : nous remplaçons alors $E_\lambda(R)$ par $E_\lambda(R_0)$ et nous négligeons les dérivées partielles $\left. \frac{\partial X_\lambda}{\partial R} \right|_{R_0}$ et $\left. \frac{\partial^2 X_\lambda}{\partial R^2} \right|_{R_0}$. Ceci revient à faire, *au voisinage de R_0* , l'approximation dite "adiabatique" qui conduit à une séparation approximative du mouvement hyperradial et du mouvement angulaire, analogue à la séparation du mouvement nucléaire et du mouvement électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Ici, le mouvement angulaire, rapide, s'ajusterait donc "adiabatiquement" au mouvement hyperradial, lent. C'est la raison pour laquelle les valeurs propres $E_\lambda(R)$ sont appelées potentiels adiabatiques, et la base associée, base adiabatique. Notons qu'ici, contrairement à ce qui se passe dans de nombreux travaux [15, 19] utilisant cette base, l'approximation adiabatique n'est utilisée qu'au voisinage de R_0 . En pratique, il sera toujours possible de trouver une valeur de R_0 pour laquelle elle sera valable. Compte tenu de ce qui précède, nous arrivons à un système d'équations complètement découplées pour les fonctions de voies $F_\lambda(R)$

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + (E_\lambda(R_0) - E) \right) F_\lambda(R) = 0. \quad (2.46)$$

Les solutions de cette équation sont soit des ondes entrantes soit des ondes sortantes

$$F_\lambda(R) \sim e^{\pm ip_\lambda(R_0)R}, \quad (2.47)$$

où les impulsions $p_\lambda(R_0)$ sont données par

$$p_\lambda(R_0) = \sqrt{2(E - E_\lambda(R_0))} \quad \text{pour} \quad E > E_\lambda(R_0), \quad (2.48a)$$

$$p_\lambda(R_0) = i\sqrt{2(E_\lambda(R_0) - E)} \quad \text{pour} \quad E \leq E_\lambda(R_0). \quad (2.48b)$$

Il est important de noter que dans le cas où $E \leq E_\lambda(R_0)$, la fonction canal solution de (2.46) a une allure exponentiellement décroissante qui décrit les conditions asymptotiques des états liés. Ce point met ainsi en évidence la capacité de la méthode à décrire en même temps les états liés et les continua du système atomique.

Dans le domaine asymptotique, la solution physique Φ doit vérifier une condition d'onde sortante. Cette condition est à même d'être imposée en R_0 à condition que R_0 soit assez grand pour que la dépendance en R^{-1} du potentiel soit peu violente et ne puisse pas provoquer une réflexion partielle de la fonction d'onde sortante. Nous pouvons dès lors légitimement choisir comme solution de (2.46) les ondes sortantes. Celles-ci vérifient la relation

$$F'_\lambda(R_0) = ip_\lambda(R_0)F_\lambda(R_0), \quad (2.49)$$

qui vient compléter opportunément la relation \mathcal{R} -matrice (2.40).

Nous sommes donc maintenant en mesure d'obtenir le vecteur $F_\lambda(R_0)$, solution de notre problème. En effet, en portant (2.44b) dans (2.40), nous pouvons exprimer la relation \mathcal{R} -matrice dans la base adiabatique. Nous portons alors (2.49) dans cette relation et nous obtenons après quelques réarrangements le système d'équations linéaires inhomogènes qui détermine notre solution. Il s'écrit sous forme matricielle comme

$$(ip + pURU^\dagger p) F = ipU\mathcal{I}. \quad (2.50)$$

L'équation (2.50) détermine complètement et de façon unique les fonctions hyperradiales $F_\lambda(R_0)$ et permet ainsi de reconstituer la fonction totale $\Phi(R_0; \Omega)$ sur l'hypersphère séparant la région interne de la région externe. Remarquons qu'on peut déjà calculer la section efficace totale de photoionisation au moyen du flux total de la fonction d'onde Φ à travers l'hypersphère R_0 ; elle vaut

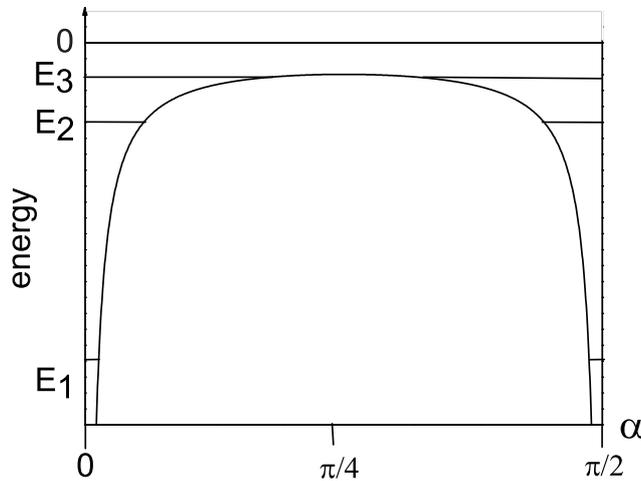
$$\sigma = \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \sum_{E_\lambda \leq E} p_\lambda(R_0) |F_\lambda(R_0)|^2. \quad (2.51)$$

L'accord entre la section calculée et les données expérimentales et théoriques disponibles permet de justifier *a posteriori* la condition d'onde sortante imposée à la solution Φ .

2.2.2 Découplage adiabatique en R_0

L'analyse de la fonction d'onde permet d'identifier certains canaux adiabatiques, plus précisément les plus bas, avec les voies d'ionisation simple avec ou sans excitation de l'ion résiduel He^+ .

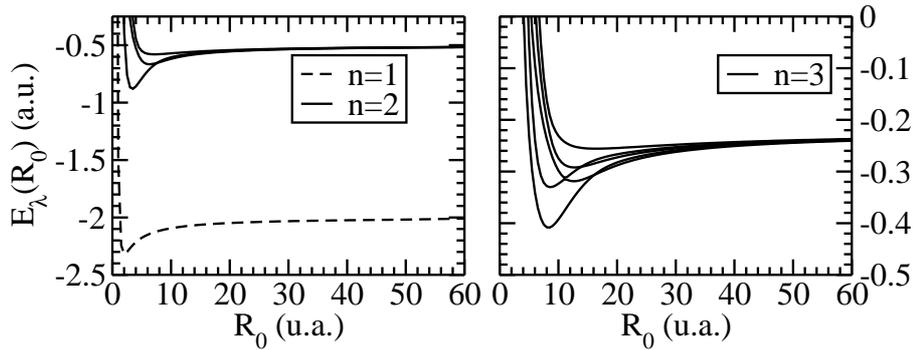
FIG. 2.2 – Coupe qualitative du potentiel coulombien $\mathcal{V}(\alpha, \theta_{12})/R$ de He pour $\theta_{12} = \pi$ et $R = 60$ u.a. Les lignes horizontales définissent les domaines de α où sont localisés les niveaux d'énergie $E_n = -Z^2/2n^2$ pour les états $n = 1 - 3$ de He^+ qui se situent sous la barrière $\mathcal{V}(\pi/4, \pi)/R$ notée $-Z_W/R$ en référence aux travaux de Wannier [21].



Pour mieux comprendre ce découplage, considérons la coupe qualitative du potentiel coulombien à trois corps $\mathcal{V}(\Omega)/R = \mathcal{V}(\alpha, \theta_{12})/R$ donné par les expressions (2.37) pour $\theta_{12} = \pi$ et $R = 60$ u.a. représentée par la figure (2.2). Nous avons déjà vu au chapitre 1 que les puits infinis en $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$ jouent un rôle très important dans l'étude de ce problème à trois corps. Notons ici que, comme le montre la figure (2.2), les trois premiers niveaux de He^+ sont localisés dans ces puits de potentiel et sont situés sous la barrière de potentiel qui culmine en $\mathcal{V}(\pi/4, \pi)/R$. La charge effective $(4Z-1)/\sqrt{2}$ au point $\alpha = \pi/4, \theta_{12} = \pi$, point selle de la surface $\mathcal{V}(\alpha, \theta_{12})/R$ identifié par Wannier [21], sera notée Z_W en référence à cet auteur. Chaque niveau $n = 1 - 3$ est associé à deux intervalles $\Delta\alpha_n$ situés respectivement au voisinage de $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$, et décrivant une situation où soit l'électron 2 soit l'électron 1 est lié. Plus encore, le produit $R\Delta\alpha_n$ est sensiblement égal à la portée r_n de l'état hydrogénoïde considéré. Ceci suggère que l'ionisation simple de He laissant l'ion résiduel dans les états 1, 2 et 3 peut être bien décrite à $R = 60$ u.a. En d'autres termes, la fonction d'onde de photoabsorption pour une énergie $E > 0$ extraite à cette distance comporte des composantes confinées dans des secteurs angulaires $\Delta\alpha_n$ autour de $\alpha = 0$ et $\pi/2$ qui doivent pouvoir être associées à l'ionisation simple laissant l'ion résiduel dans un état n , le photoélectron éjecté emportant l'excès d'énergie $E - E_n$.

Le développement de la fonction d'onde sur une base angulaire localement adaptée, la base adiabatique qui diagonalise le hamiltonien à $R = R_0$, permet d'identifier ces composantes. Nous représentons dans la figure (2.3) l'évolution des énergies des neuf premiers canaux adiabatiques en fonction de R_0 . Ils se répartissent en trois groupes bien distincts

FIG. 2.3 – *Energies propres des 9 premiers canaux adiabatiques en fonction de R_0 .*



qui ne se recouvrent pas. Le premier comporte une seule courbe qui tend, pour R grand, vers la valeur -2 voisine de l'énergie de l'état $n = 1$ de He^+ . Le deuxième comporte trois courbes qui tendent, pour R grand, vers la valeur -0.5 voisine de l'énergie de l'état $n = 2$ de He^+ . Le troisième, enfin, comporte cinq courbes qui tendent, pour R grand, vers la valeur -0.24 proche de l'énergie de l'état $n = 3$ de He^+ . Les courbes correspondant aux canaux adiabatiques suivants convergent, pour R grand, vers des valeurs proches des énergies des états hydrogénoïdes plus élevées $n = 4, 5, \dots$. Cependant, elles ne sont pas bien séparées pour des distances intermédiaires, et c'est pourquoi nous ne les représentons pas. Cette brève analyse conforte l'idée qui émergeait déjà de l'examen du potentiel coulombien à trois corps : il doit être possible d'identifier certains canaux adiabatiques avec des canaux d'ionisation simple. Pour donner à cette idée une expression quantitative, nous comparons dans la table (2.1) et sur la figure (2.4) les vingt-cinq premières énergies adiabatiques définies en $R_0 = 60$ u.a. avec les énergies Stark [22] de l'ion He^+ dans l'état $n = 1$ à 5 perturbé par le champ électrique d'un électron situé à la distance R_0 de l'ion. Ces énergies sont indicées par la différence des nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2 caractérisant les niveaux Stark. Les écarts entre énergies adiabatiques et niveaux Stark sont inférieurs à 0.2% pour $n = 1$ à 3. En revanche, ils varient de 0.4 à 1.6% pour $n = 4$ et 5. Ceci nous invite à conclure que, comme nous le pressentions, les neuf premiers canaux adiabatiques définis en $R_0 = 60$ u.a. donnent une représentation quantitative de l'ionisation simple laissant l'ion résiduel dans l'état $n = 1$ à 3. Les sections efficaces correspondantes peuvent donc être extraites en R_0 à partir des flux des composantes adiabatiques appropriées de la fonction d'onde Ψ_1 . Leurs valeurs $\sigma_1 = 681$ kb, $\sigma_2 = 55$ kb et $\sigma_3 = 13.75$ kb obtenues à 100 meV au-dessus du seuil d'ionisation double [23] sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles au voisinage de cette énergie $\sigma_1 = 650 \pm 10$ kb, $\sigma_2 = 57 \pm 3$ kb et $\sigma_3 = 11.15 \pm 0.70$ [24], ce qui valide l'analyse précédente.

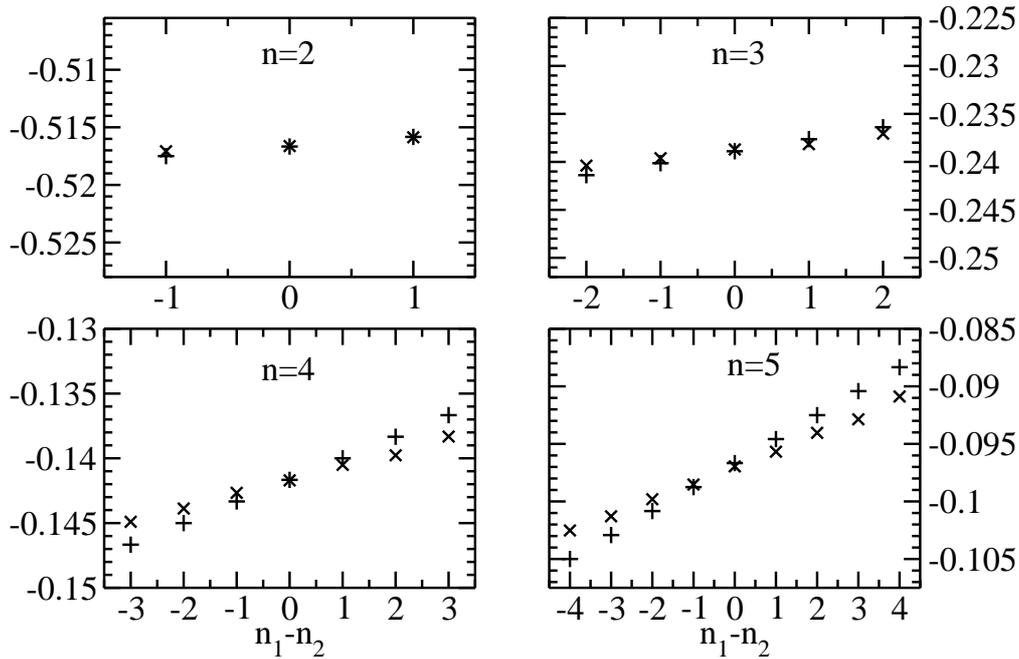
Les canaux d'ionisation simple $n = 1$ à 3 étant découplés du reste de la fonction

TAB. 2.1 – Comparaison des énergies Stark E_s et des énergies adiabatiques E_λ en $R_0 = 60$ u.a. correspondant aux états $n = 1, \dots, 5$. La notation $8.52568547(3)$ signifie $8.52568547 \times 10^{-3}$. Les énergies sont données en u.a.

$n_1 - n_2$	E_s	E_λ	Ecart relatif (%)
n=1			
0	-2.016666667	-2.016494749	8.52568547(3)
n=2			
-1	-0.517083333	-0.517084816	2.86800145(4)
0	-0.516666667	-0.516646782	3.84866424(3)
1	-0.51625	-0.515868153	7.40200761(2)
n=3			
-2	-0.240138889	-0.240392720	1.05590136(1)
-1	-0.239513889	-0.239623493	4.57400894(2)
0	-0.238888889	-0.238705275	7.69207970(2)
1	-0.238263889	-0.238159427	4.38622150(2)
2	-0.237638889	-0.237062043	2.43331236(1)
n=4			
-3	-0.144166667	-0.144903678	5.08621320(1)
-2	-0.143333333	-0.143880502	3.80294058(1)
-1	-0.142500000	-0.142666461	1.16676339(1)
0	-0.141666667	-0.141705313	2.72699732(2)
1	-0.140833333	-0.140508042	2.31512732(1)
2	-0.140000000	-0.139772751	1.62582473(1)
3	-0.139166667	-0.138320390	6.11822297(1)
n=5			
-4	-0.100833333	-0.102519724	1.64494298
-3	-0.997916667(1)	-0.101288787	1.47807111
-2	-0.987500000(1)	-0.998086810(1)	1.06071034
-1	-0.977083333(1)	-0.985276391(1)	8.31549205(1)
0	-0.966666667(1)	-0.969531882(1)	2.95525815(1)
1	-0.956250000(1)	-0.956784011(1)	5.58145816(2)
2	-0.945833333(1)	-0.940357577(1)	5.81691019(1)
3	-0.935416667(1)	-0.928627232(1)	5.16134666(1)
4	-0.925000000(1)	-0.908826873(1)	3.90592715(1)

d'onde de photoabsorption dès $R_0 = 60$ u.a., il ne sert à rien de les conserver lors de la propagation ultérieure de cette fonction au-delà de R_0 . Nous les soustrayons donc de la fonction à propager dans la région externe. Cette soustraction se révèle d'ailleurs indispensable pour conserver le caractère *ab initio* de la méthode dans la région externe, comme nous allons le voir un peu plus loin.

FIG. 2.4 – Comparaison des énergies Stark E_s (\times) et des énergies adiabatiques E_λ (+) en $R_0 = 60$ u.a. correspondant aux états $n = 2, \dots, 5$. L'échelle (en u.a.) est la même dans toutes les figures pour permettre une évaluation "à l'œil" de l'évolution des écarts $E_s - E_\lambda$ avec n .



2.2.3 Propagation hyperradiale

Approximations

Dans la région externe, nous négligeons, dans l'équation (2.34), le membre de droite, proportionnel à la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental, de portée très inférieure à R_0 . Ainsi, la dépendance de jauge de l'équation, contenue dans le terme source, disparaît et l'équation (2.34) devient indépendante de jauge. L'invariance de jauge des résultats finaux résultera de l'invariance de jauge dans la région interne.

Dans la région externe, nous faisons l'hypothèse que le mouvement hyperradial est sensiblement le même dans tous les canaux, si bien que l'on peut le factoriser approximativement. Par ailleurs, comme le potentiel coulombien du système atomique varie lentement avec l'hyperrayon, nous pouvons traiter le gros du mouvement hyperradial semiclassique-

ment. Nous recherchons alors la solution Φ sous la forme

$$\Phi(R; \Omega) = \frac{1}{\sqrt{p_E(R)}} \exp\left(i \int_{R_0}^R p_E(R') dR'\right) \tilde{\Phi}(R; \Omega), \quad (2.52)$$

qui introduit une séparation approchée entre le mouvement hyperradial et le mouvement angulaire. Cette forme a été introduite dans la méthode EWRM (Extended Wannier Ridge Method, en anglais) [25]. Cependant, contrairement à ce qui se passe dans la méthode EWRM, $\Phi(R; \Omega)$ ne sera pas raccordé en R_0 à une fonction arbitraire, mais à la solution physique extraite précédemment, amputée des canaux d'ionisation simple déjà découplés.

Le premier terme de (2.52) est une onde sortante semiclassique (Semiclassical Outgoing Waves (SOW) en anglais) qui décrit le mouvement hyperradial associé à l'impulsion locale

$$p_E(R) = \sqrt{2 \left(E + \frac{Z_{eff}(R)}{R} \right)}. \quad (2.53)$$

Elle correspond à un mouvement hyperradial d'énergie E dans un potentiel coulombien moyen associé à une charge effective $Z_{eff}(R)$. Cette charge est obtenue par le biais d'une interpolation à un paramètre η entre ses deux valeurs limites $Z_0 = Z_{eff}(R_0)$ et $Z_W = Z_{eff}(R_\infty)$. La charge effective Z_0 est obtenue à partir des conditions de conservation de la norme et du flux en R_0 pour la fonction d'onde de photoabsorption, ce qui conduit à

$$p_E(R_0) = \frac{\sum'_{E_\lambda \leq E} p_\lambda(R_0) |F_\lambda(R_0)|^2}{\sum'_{E_\lambda \leq E} |F_\lambda(R_0)|^2}, \quad (2.54)$$

où le signe prime sur \sum signifie l'exclusion des canaux d'ionisation simple laissant l'ion résiduel dans l'état $n = 1$ à 3. Schématiquement, l'exclusion de ces canaux revient à "boucher" les puits infinis localisés autour de $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$ jusqu'au niveau E_3 (voir figure (2.2)). Par ailleurs, les seules autres singularités du potentiel coulombien à trois corps sont les barrières infinies localisées en $(\alpha = \pi/4, \theta_{12} = 0)$ et $(\alpha = \pi/4, \theta_{12} = 2\pi)$, qui n'ont aucune incidence sur la dynamique puisqu'elles définissent des régions interdites. La charge effective ressentie par la fonction d'onde en R_0 , amputée des canaux spécifiés, va donc dépendre peu de α et θ_{12} , et prendre une valeur voisine de la charge effective au point selle ou charge de Wannier Z_W . C'est bien ce que l'on observe lorsque l'on déduit Z_0 de (2.54) conformément à (2.53). Pour de grandes valeurs de R , le potentiel coulombien à trois corps $\mathcal{V}(\alpha, \theta_{12})/R$ s'assimile de plus en plus à un plateau centré sur le point selle, et il est naturel de postuler $Z_{eff}(R_\infty) = Z_W$. Dans ces conditions, on se rend bien compte que le choix de la formule d'interpolation, comme la valeur du paramètre qui y figure, ne seront pas du tout critiques. On a choisi

$$Z_{eff}(R) = Z_W \frac{\eta(R - R_0)^2}{1 + \eta(R - R_0)^2} + Z_0 \left(1 - \frac{\eta(R - R_0)^2}{1 + \eta(R - R_0)^2} \right). \quad (2.55)$$

où le paramètre η contrôle la vitesse d'évolution de Z_{eff} entre ses deux valeurs limites : plus η est grand, plus on tend rapidement vers la charge de Wannier. Cependant, vu la

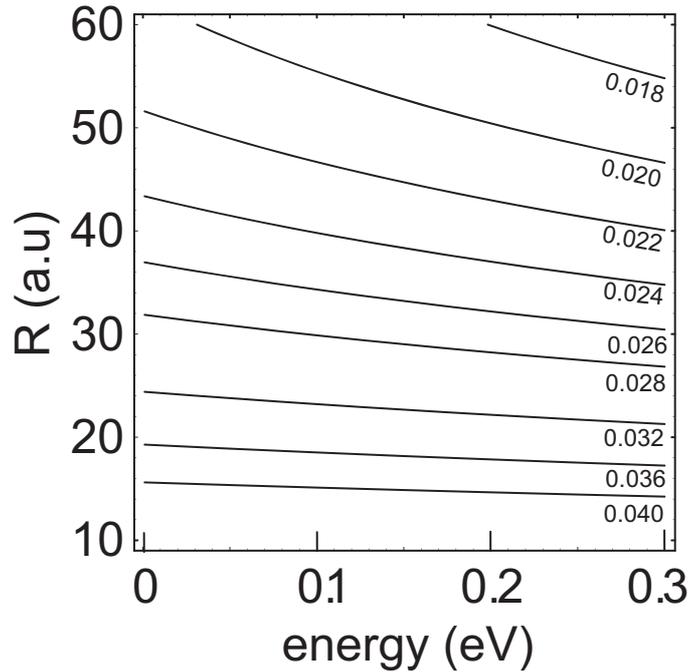
proximité de Z_0 et de Z_W , sa valeur a un impact négligeable sur les résultats. Ce qui permet de considérer la méthode comme une méthode sans paramètre.

La charge effective $Z_{eff}(R)$ étant connue, nous pouvons en déduire l'impulsion locale $p_E(R)$, et la longueur d'onde locale $\lambda_E(R) = p_E^{-1}(R)$. La condition qui garantit la validité de l'approximation semiclassique s'écrit

$$\left| \frac{\partial \lambda_E(R)}{\partial R} \right| \ll 1. \quad (2.56)$$

La figure (2.5) montre que la condition (2.56) est valable dans un large domaine ($E \times R$). Pour de faibles valeurs d'énergie, en particulier, les calculs peuvent être menés pour des tailles de région interne raisonnables.

FIG. 2.5 – Courbes de niveau de $\left| \frac{\partial \lambda_E(R)}{\partial R} \right|$.



Considérons maintenant le deuxième facteur de (2.52). Il représente une fonction d'onde réduite qui dépend faiblement de R . Elle décrit la dynamique angulaire des électrons. L'idée de l'approximation qui consiste à séparer l'essentiel du mouvement hyperradial du mouvement angulaire est basée sur le fait que R , qui mesure la taille globale du triangle atomique électron-noyau-électron est moins critique pour la dynamique à grande distance que les variables angulaires α et θ_{12} qui contrôlent la forme de ce triangle. Cela revient en pratique à négliger l'énergie et l'impulsion radiales associées à la fonction réduite

$\tilde{\Phi}$ par rapport à leurs homologues associées à l'onde sortante semiclassique ; c'est-à-dire

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial R^2} \ll p_E^2 \tilde{\Phi}, \quad \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial R} \ll p_E \tilde{\Phi}. \quad (2.57)$$

Ces relations constituent l'approximation la plus importante de la méthode HRM-SOW.

Propagation de la solution de R_0 à R_∞

La fonction d'onde Φ donnée par (2.52) satisfait l'équation homogène obtenue à partir de l'équation (2.34) en supprimant le terme source pour $R \geq R_0$. Les approximations exprimées en (2.57) nous permettent de négliger la dérivée seconde par rapport à R de la fonction réduite $\tilde{\Phi}$ et donc, de nous ramener à une équation différentielle de premier ordre en R , virtuellement analogue à une équation de propagation temporelle du premier ordre en temps. Pour expliciter cette analogie, nous introduisons une nouvelle variable, le pseudo-temps τ , par la relation $Rp(R)d\tau = dR$. Cette substitution permet de réécrire l'équation semiclassique du premier ordre par rapport à R comme une équation de Schrödinger non stationnaire par rapport à τ . Nous obtenons ainsi l'équation de propagation de Φ dans la région externe sous la forme

$$i \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{2} \frac{\mathcal{T}(\Omega)}{R(\tau)} + \mathcal{V}(\Omega) \right) \tilde{\Phi}. \quad (2.58)$$

Celle-ci peut être résolue avec une grande efficacité nous permettant d'atteindre des valeurs de R quasi-macroscopiques. A une énergie E en excès au-dessus du seuil de double ionisation, la dynamique corrélée gouvernée par le potentiel coulombien à trois corps $\mathcal{V}(\Omega)/R$ s'étend sur une région dont l'extension varie comme E^{-1} , la région dite asymptotique s'étendant au-delà. La méthode HRM-SOW apparaît donc comme particulièrement adaptée à l'étude des basses énergies. De plus, sa capacité à générer la fonction d'onde jusque dans la région asymptotique elle-même permet de calculer les sections efficaces directement à partir de leurs définitions données en (2.27) à (2.32), sans introduire aucune approximation. Ces deux propriétés distinguent clairement la méthode HRM-SOW des méthodes concurrentes comme ECS et TDCC, dont nous avons parlé au chapitre 1.

2.3 Implémentation numérique

Nous développons dans ce paragraphe les techniques numériques utilisées pour résoudre les équations présentées dans le paragraphe précédent soient (2.38), (2.43a) et (2.50) pour la région interne, et (2.58) pour la région externe.

2.3.1 Région interne

Base angulaire

La dépendance en Ω_1 et Ω_2 de la fonction d'onde Φ , fonction propre du moment angulaire total de He , est décrite par un développement sur les harmoniques sphériques bipolaires [26]

$$\mathcal{Y}_{\ell_1, \ell_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1, m_2} \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | LM \rangle Y_{\ell_1, m_1}(\Omega_1) Y_{\ell_2, m_2}(\Omega_2), \quad (2.59)$$

où le symbole $\langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | LM \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan de couplage des moments angulaires individuels ℓ_1 et ℓ_2 des deux électrons, et $Y_{\ell_i, m_i}(\Omega_i)$ est l'harmonique sphérique associée à l'électron i . Or nous savons que la fonction d'onde Φ est de symétrie ${}^1P^o$. Comme nous nous plaçons en polarisation linéaire, nous avons également $M = 0$. Les fonctions pertinentes vérifieront donc $L = 1$, $M = 0$, $\ell_2 = \ell_1 \pm 1$. Pour tenir compte de l'indiscernabilité des électrons, nous introduisons les harmoniques bipolaires ${}^g_u \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2)$ symétrisées

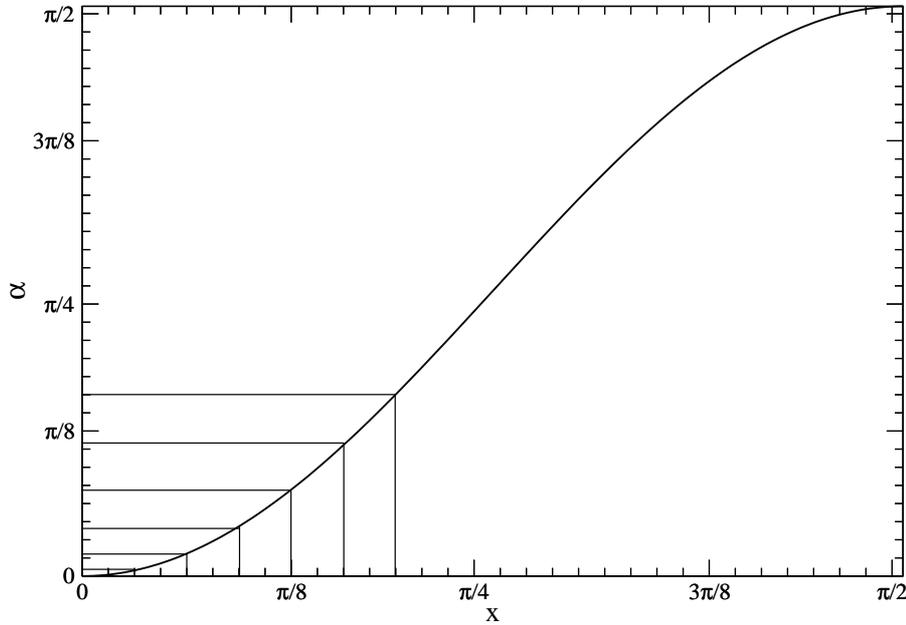
$${}^g_u \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) \pm \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_2, \Omega_1) \right). \quad (2.60)$$

Les indices g (*gerade*) et u (*ungerade*) se réfèrent respectivement aux composantes symétriques et antisymétriques dans la permutation des angles $\Omega_1 \leftrightarrow \Omega_2$. Les harmoniques bipolaires $\{\mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2), \mathcal{Y}_{\ell+1, \ell}^{10}(\Omega_1, \Omega_2)\}$ pour $\ell = 0, \dots, \infty$ forment une base complète et orthonormée. Il en va de même de $\{{}^g \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2), {}^u \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2)\}$ pour ℓ allant de 0 à l'infini. Cette dernière base est beaucoup plus adaptée car elle permet d'imposer explicitement la propriété de symétrie de la fonction d'onde totale dans l'échange des deux électrons. La fonction d'onde peut se décomposer sur cette base sous la forme

$$\Phi(R, \Omega) = \sum_{\ell=0}^{n_\ell} \left(c_\ell^g(R, \alpha) {}^g \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) + c_\ell^u(R, \alpha) {}^u \mathcal{Y}_{\ell, \ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) \right), \quad (2.61)$$

où les coefficients $c_\ell^g(R, \alpha)$ et $c_\ell^u(R, \alpha)$ sont respectivement pair et impair dans la transformation $\alpha \rightarrow \pi/2 - \alpha$ qui correspond à l'échange $r_1 \leftrightarrow r_2$. Ce qui préserve la symétrie de Φ dans la permutation des électrons conformément au postulat de symétrisation.

En ce qui concerne la variable α , le choix de la base n'est pas évident. En effet, la première idée consiste, suivant Fano [19], à prendre des polynômes de Jacobi tels que leurs produits par les harmoniques sphériques (2.59) définissent des fonctions propres du "grand moment angulaire" $\mathcal{T}(\Omega)$ de l'équation (2.36). Cependant, on s'est aperçu que le développement des états diexcités de l'hélium sur cette base convergerait très lentement. On s'attend à ce qu'il en aille de même pour les états du double continuum. C'est pourquoi nous préférons construire une base *ad hoc* satisfaisant les contraintes physiques du problème. De prime abord, cette base doit être complète pour toute fonction définie sur

FIG. 2.6 – Allure de $\alpha = \frac{\pi}{4}(1 - \cos 2x)$ en fonction de x .

le domaine de variation de α c'est-à-dire $[0, \pi/2]$. C'est le cas de la base de fonctions de Fourier $e^{\pm i4n\alpha}$. Puis, elle doit se décomposer en un sous-ensemble de fonctions paires et un sous-ensemble de fonctions impaires dans la transformation $\alpha \rightarrow \pi/2 - \alpha$, on pense donc aux composantes $\cos 4n\alpha$ et $\sin 4n\alpha$ de la base de Fourier définie précédemment. Ensuite, la base doit décrire efficacement le comportement en $\alpha^{\ell+1}$ $[(\pi/2 - \alpha)^{\ell+1}]$ de la fonction au voisinage de $\alpha = 0$ $[\alpha = \pi/2]$ qui se déduit de l'examen de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien angulaire à R fixe au voisinage de ces valeurs de la variable α . Les fonctions qui vérifient ces propriétés s'expriment comme

$${}^g\omega_n^\ell(\alpha) = (\sin \alpha \cos \alpha)^{\ell+1} \cos 4n\alpha, \quad (2.62a)$$

$${}^u\omega_n^\ell(\alpha) = (\sin \alpha \cos \alpha)^\ell \sin 4n\alpha. \quad (2.62b)$$

Cependant, la grille qui sous-tend cette base est à pas constant. Pour décrire convenablement les fortes singularités au voisinage de $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$, une base de fonctions associée à une grille à pas variable dont le pas serait minimal aux bornes de α serait plus adaptée. Nous choisissons pour cela d'utiliser une variable intermédiaire x telle que

$$\alpha = \frac{\pi}{4}(1 - \cos 2x), \quad x \in [0, \pi/2]. \quad (2.63)$$

On voit sur la figure (2.6) qu'un pas constant en x correspond à un pas qui varie avec α et présente un minimum près des bornes. Notons alors que le domaine de variation de x est le même que celui de α , et que la transformation $\alpha \leftrightarrow \pi/2 - \alpha$ se traduit par la transformation $x \leftrightarrow \pi/2 - x$. Les fonctions de Fourier $\cos 4nx$ et $\sin 4nx$ forment donc une

base adaptée à notre problème. Reste à incorporer le comportement des fonctions d'onde aux bornes de l'intervalle. Pour cela, notons qu'au voisinage de $\alpha = 0$ [$\pi/2$] $\alpha \sim x^2$ [$\pi/2 - \alpha \sim (\pi/2 - x)^2$]. Les fonctions adéquates sont donc

$${}^g\omega_n^\ell(\alpha) = (\sin x \cos x)^{2\ell+2} \cos 4nx, \quad n = 0, \dots, n_\alpha - 1 \quad (2.64a)$$

$${}^u\omega_n^\ell(\alpha) = (\sin x \cos x)^{2\ell+1} \sin 4nx, \quad n = 1, \dots, n_\alpha, \quad (2.64b)$$

où l'indice n représente l'ordre de la fonction dans la base en α . Notons que la base (2.64) n'est pas orthonormée. Nous choisissons donc comme base orthonormée en α celle qui se déduit de (2.64) par la transformation orthogonale qui diagonalise la matrice de recouvrement des vecteurs d'origine. Nous obtenons donc finalement la base angulaire orthonormale de dimension $2n_\ell n_\alpha$ que nous avons notée précédemment $\psi_m(\Omega)$: l'indice m représente donc collectivement les nombres quantiques ϵ et ℓ et le nombre n qui identifie un vecteur de la base en α .

Réseau hyperradial

Pour définir la base hyperradiale, nous utilisons la méthode de collocation dont l'intérêt est de faciliter le calcul des éléments de matrice. Elle est, en effet, basée sur l'utilisation conjointe de deux types de représentation étroitement connectés : une représentation *globale* et une représentation *locale*. La représentation globale est définie par une base de fonctions analytiques ; elle est bien adaptée au calcul des éléments de matrice des opérateurs différentiels comme l'opérateur énergie cinétique puisque les fonctions peuvent être dérivées exactement. Quant à la représentation locale, elle est définie par une série de points appelée grille et bien adaptée à la description des potentiels locaux ; les éléments de matrice associés sont approximés par la valeur de ce potentiel aux points de la grille. Ce principe de calcul est à l'origine de la DVR ("Discrete Variable Representation") [27, 28] et des réseaux de Lagrange de Baye *et al* [29, 30].

Un intervalle $[a, b]$ étant donné, un réseau de Lagrange est, par définition, constitué de deux éléments. Le premier est une grille de n_r points r_i associés à des poids w_i telle que toute intégrale définie sur l'intervalle $[a, b]$ peut être approximée par la quadrature de Gauss généralisée

$$\int_a^b g(r) dr \simeq \sum_{i=1}^{n_r} w_i g(r_i). \quad (2.65)$$

Le second est une base de fonctions dite de Lagrange $h_i(r)$ définies sur $[a, b]$ satisfaisant

– la condition de Lagrange

$$h_i(r_j) = w_i^{-\frac{1}{2}} \delta_{ij}, \quad (2.66)$$

– et la condition d'orthonormalisation

$$\int_a^b h_i^*(r) h_j(r) dr = \delta_{ij}. \quad (2.67)$$

Chaque fonction de Lagrange est donc, par définition, nulle en tous les points de la grille sauf un et leur ensemble forme une base orthonormée.

Une telle paire formée d'une grille et d'une base de fonctions peut être associée à tout ensemble de polynômes $P_k(r)$, $k = 0, \dots, n_r$, orthogonaux sur un intervalle $[a, b]$ relativement à la fonction poids $\omega(r)$. Dans ce cas, la grille consiste en les zéros r_i , $i = 1, \dots, n_r$ du polynôme $P_{n_r}(r)$ tandis que la base orthonormale est formée des fonctions de Lagrange

$$h_i(r) = \frac{k_{n_r}}{k_{n_r-1}} h_{n_r-1}^{-1/2} \left[\frac{P_{n_r-1}(r_i)}{P'_{n_r}(r_i)} \right]^{1/2} \omega^{1/2}(r) \frac{P_{n_r}(r)}{r - r_i}, \quad (2.68)$$

où k_{n_r} et h_{n_r} sont respectivement le facteur de standardisation et le carré de la norme du polynôme $P_{n_r}(r)$. Le choix des polynômes orthogonaux $P_{n_r}(r)$ est dicté par le domaine de définition et par les conditions aux limites de l'équation à résoudre.

Comparé aux calculs utilisant une base de fonctions ordinaire, le calcul basé sur l'approche réseau présente plusieurs avantages comme nous l'avons annoncé. En fait, en utilisant les équations différentielles satisfaites par les polynômes orthogonaux, ainsi que des techniques de régularisation introduites pour supprimer les singularités des potentiels [30,31], on peut, dans la quasitotalité des cas, exprimer les éléments de matrice tant cinétique que potentiel à partir d'intégrales calculables exactement par la quadrature associée au réseau. On obtient de cette façon des expressions algébriques exactes dont le calcul est extrêmement rapide.

Dans le cadre de cette étude, le domaine de variation de R étant $[0, R_0]$, celui de la variable réduite $r = R/R_0$ se ramène à $[0, 1]$ et le comportement à l'origine de la fonction d'onde hyperradiale étant de la forme $r^{5/2}$, nous avons choisi comme points de la grille les zéros r_i ($i = 1, \dots, n_r$) du polynôme de Jacobi shifté $G_{n_r}^{66}(r)$ de degré n_r [32], associé à la fonction poids $\omega(r) = r^5$. Les fonctions de base sont les fonctions de Lagrange orthonormalisées correspondantes $h_i(r)$ définies sur $[0, 1]$ par

$$h_i(r) = \xi_i r^{5/2} \frac{G_{n_r}^{66}(r)}{r - r_i}, \quad (2.69)$$

avec

$$\xi_i = (-1)^i \sqrt{r_i(1 - r_i)} \frac{(2n_r + 5)!}{n_r!(n_r + 5)!}, \quad i = 1, \dots, n_r \quad (2.70)$$

Nous avons donc au total une représentation de dimension $2n_\ell n_\alpha n_r$ dans la région interne.

Formulation matricielle du problème

La résolution du problème dans la région interne consiste pour l'essentiel à trouver les solutions des équations aux valeurs propres (2.38) et (2.43a) dans les représentations

définies ci-dessus. A partir de leurs valeurs et vecteurs propres, on peut en effet construire la matrice et le vecteur qui définissent le système d'équations linéaires inhomogènes (2.50) dont la solution nous donne la fonction d'onde cherchée en R_0 . Notons, pour être complet, que la fonction d'onde du fondamental Ψ_0 utilisée dans cette étude est une fonction de type Hylleraas [13] à 20 termes calculée par Hart et Herzberg [33].

Pour résoudre l'équation (2.38), nous récrivons la fonction inconnue $f_m^k(R)$ de (2.39b) comme $f_m^k(R) = R_0 r g_m^k(r)$; et nous multiplions l'équation à gauche par $R_0 r$, avant de développer $g_m^k(r)$ sur la base des fonctions de Lagrange. Le but de ces manipulations est d'éliminer les divergences en R^{-2} dans (2.38) afin que les éléments de matrice radiaux puissent être calculés avec précision par la quadrature de Gauss associée au réseau radial. Une conséquence de ces manipulations est que (2.38) devient une équation aux valeurs propres généralisées, c'est-à-dire où la valeur propre est multipliée par une matrice qui ne se réduit pas à la matrice identité. Cette équation de dimension $2n_\ell n_\alpha n_r$ est résolue à l'aide de la routine "dspgv" de la bibliothèque LAPACK.

La convergence des résultats par rapport à l'hyperrayon R_0 et aux dimensions n_r , n_ℓ et n_α a été discutée dans [5]. Les valeurs nécessaires pour converger le calcul à une énergie de 100 meV au-dessus du seuil de double ionisation, par exemple, sont $n_\ell = 5$, $n_\alpha = 29$, $n_r = 90$ pour $R_0 = 60$ u.a. Ainsi la taille de la matrice associée à l'équation (2.38) est 26100×26100 . La diagonalisation d'une matrice de cette taille, produisant tous les vecteurs propres et toutes les valeurs propres, prenait environ 8 heures sur la machine vectorielle NEC-SX5, caractérisée par 40 processeurs de 8 Gflops et de 224 Go de mémoire partagée, du centre de calcul IDRIS remplacée à l'été 2006 [34].

L'équation aux valeurs propres (2.43a), exprimée dans la base angulaire $\psi_m(\Omega)$ de dimension $2n_\ell n_\alpha$, est résolue à l'aide de la routine LAPACK "dspev". A 100 meV au-dessus du seuil, la dimension du problème est 290×290 , et la diagonalisation prend un temps tout à fait négligeable.

Enfin, la résolution du système linéaire inhomogène (2.50) de dimension $2n_\ell n_\alpha$, est assurée par la routine "zspsv" de LAPACK. Le temps de calcul est à peine d'une minute.

2.3.2 Région externe

Propagateurs

La fonction d'onde Φ prend la forme (2.52) dans la région externe et la fonction réduite $\tilde{\Phi}$ peut se développer sur la base des harmoniques sphériques bipolaires convenablement

symétrisées comme

$$\tilde{\Phi}(\tau; \alpha, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{\ell=0}^{n_L-1} \sum_{\epsilon=g,u} a_{\ell}^{\epsilon}(\tau; \alpha)^{\epsilon} \mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2). \quad (2.71)$$

En portant l'équation (2.71) dans l'équation de propagation (2.58) et en projetant sur les harmoniques sphériques bipolaires, on obtient un système d'équations aux dérivées partielles couplées pour les coefficients $a_{\ell}^{\epsilon}(\tau; \alpha)$:

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} a_{\ell}^{\epsilon}(\tau; \alpha) = \left(-\frac{1}{2R(\tau)} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + \mathcal{U}_{\ell}(\tau; \alpha) \right) a_{\ell}^{\epsilon}(\tau; \alpha) + \mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha) a_{\ell}^{-\epsilon}(\tau; \alpha) + \sum_{\ell'} \mathcal{W}_{\ell\ell'}^{\epsilon}(\alpha) a_{\ell'}^{\epsilon}(\tau; \alpha), \quad (2.72)$$

où

$$\mathcal{U}_{\ell}(\tau; \alpha) = \frac{2(\ell+1)^2}{R(\tau) \sin^2 2\alpha} - \frac{Z}{\cos \alpha} - \frac{Z}{\sin \alpha}, \quad (2.73a)$$

$$\mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha) = \frac{2(\ell+1) \cos 2\alpha}{R(\tau) \sin^2 2\alpha}, \quad (2.73b)$$

$$\mathcal{W}_{\ell\ell'}^{\epsilon}(\alpha) = \langle {}^{\epsilon} \mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10} | \mathcal{W} | {}^{\epsilon} \mathcal{Y}_{\ell'\ell'+1}^{10} \rangle. \quad (2.73c)$$

$\mathcal{W} = R/r_{12}$ prenant la forme (2.37c).

Il ressort de l'équation (2.72) que les termes peuvent être regroupés en deux catégories suivant leurs propriétés. D'une part, $\mathcal{W}_{\ell\ell'}^{\epsilon}(\alpha)$ ne dépend pas de τ , ne présente aucune singularité en α et couple les ondes partielles ℓ et ℓ' pour une parité ϵ donnée. D'autre part, les termes $\mathcal{U}_{\ell}(\tau; \alpha)$ et $\mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha)$ présentent des singularités en $\alpha = 0$ et en $\alpha = \pi/2$; $\mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha)$ connecte les composantes *gerade* et *ungerade* pour une onde partielle ℓ donnée tandis que l'opérateur différentiel $\partial^2/\partial\alpha^2$ couple, quant à lui, des valeurs voisines de α pour une onde ℓ et une symétrie ϵ données. Il est donc commode de traiter séparément les contributions dues à chacun de ces termes.

Pour cela, nous utilisons la méthode du "split-operator" [35] très usitée dans les problèmes de propagation. Le hamiltonien qui contrôle l'évolution du problème étant sous la forme d'une somme de deux opérateurs A et B qui ne commutent pas entre eux, l'opérateur d'évolution élémentaire correspondant peut être factorisé comme

$$\mathcal{P}(d\tau; A + B) = \mathcal{P}(d\tau/2; A) \mathcal{P}(d\tau; B) \mathcal{P}(d\tau/2; A) + \mathcal{O}(d\tau^3), \quad (2.74)$$

signifiant que cette égalité est valable jusqu'au troisième ordre en $d\tau$; de sorte que le propagateur sur un temps $\tau = nd\tau$ s'écrit

$$\mathcal{P}(\tau; A + B) = \mathcal{P}(d\tau/2; A) [\mathcal{P}(d\tau; B) \mathcal{P}(d\tau; A)]^n \mathcal{P}(-d\tau/2; A). \quad (2.75)$$

En appliquant cet opérateur à la fonction d'onde en R_0 , nous pouvons évaluer la fonction d'onde à n'importe quel instant τ ultérieur et par conséquent en n'importe quel hyperrayon $R(\tau) > R_0$. D'après l'équation ci-dessus, il apparaît que les opérateurs A et B contribuent de façon équivalente à la propagation. Nous choisissons ici $A = \mathcal{W}$, B comprenant tous les autres termes du hamiltonien.

L'évolution due à A obéit à

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} a_{\ell}^{\epsilon}(\tau; \alpha) = \sum_{\ell'} \mathcal{W}_{\ell\ell'}^{\epsilon}(\alpha) a_{\ell'}^{\epsilon}(\tau; \alpha), \quad (2.76)$$

alors que celle contrôlée par l'opérateur B s'exprime plus simplement en termes des coefficients

$$b_{\ell}^{\pm}(\tau; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\ell}^{+}(\tau; \alpha) \pm a_{\ell}^{-}(\tau; \alpha)), \quad (2.77)$$

qui satisfont les équations aux dérivées partielles

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} b_{\ell}^{\mu}(\tau; \alpha) = \left(-\frac{1}{2R(\tau)} \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \mathcal{U}_{\ell}(\tau; \alpha) + \mu \mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha) \right) b_{\ell}^{\mu}(\tau; \alpha), \quad (2.78)$$

avec $\mu = \pm$ [36].

Avant de décrire le schéma de résolution approprié à ces équations de propagation, complétons la représentation angulaire. Dans la région externe, le potentiel coulombien de l'atome d'hélium varie très rapidement au voisinage des limites du domaine de α . La description de ces singularités nécessiterait une base de très grande dimension. Il est plus commode d'utiliser une grille non uniforme présentant une forte densité de points au voisinage des bornes du domaine de α . La grille choisie est définie par

$$\alpha_i = \left(x_i - \frac{1}{4} \sin 4x_i \right), \quad x_i = \frac{i\pi}{2(N+1)}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.79)$$

qui assure un pas en N^{-3} au voisinage de $\alpha = 0$ et de $\alpha = \pi/2$. Les potentiels locaux de (2.72) sont représentés par leurs valeurs aux points de la grille $\mathcal{U}_{\ell}(\tau; \alpha_i)$, $\mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha_i)$ et $\mathcal{W}_{\ell\ell'}^{\epsilon}(\alpha_i)$ et les opérateurs différentiels par des formules de différence finie de second ordre $y_i'' = s_i y_{i-1} + c_i y_i + d_i y_{i+1}$, les poids de différentiation associés à la grille non uniforme étant donnés par

$$s_i = \frac{2}{(\alpha_{i-1} - \alpha_i)(\alpha_{i-1} - \alpha_{i+1})}, \quad (2.80a)$$

$$c_i = \frac{2}{(\alpha_i - \alpha_{i-1})(\alpha_i - \alpha_{i+1})}, \quad (2.80b)$$

$$d_i = \frac{2}{(\alpha_{i+1} - \alpha_{i-1})(\alpha_{i+1} - \alpha_i)}. \quad (2.80c)$$

Les équations de propagation (2.76) et (2.78) peuvent être réécrites sous forme matricielle comme

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} \mathbf{a}(\tau) = \mathbf{A} \mathbf{a}(\tau), \quad (2.81a)$$

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} \mathbf{b}(\tau) = \mathbf{B}(\tau) \mathbf{b}(\tau). \quad (2.81b)$$

Les éléments des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} de dimension $2n_L N$ sont donnés par

$${}_{\ell c i} A_{\ell' c' i'} = \delta_{c c'} \delta_{i i'} \mathcal{W}_{\ell \ell'}^c(\alpha_i), \quad (2.82a)$$

$$\begin{aligned} {}_{\ell \mu i} B_{\ell' \mu' i'}(\tau) = & -\delta_{\mu \mu'} \delta_{\ell \ell'} \left(\frac{s_i}{2R(\tau)} \delta_{i i'+1} + \left(\frac{c_i}{2R(\tau)} - \mathcal{U}_{\ell}(\tau; \alpha_i) + \mu \mathcal{V}_{\ell}(\tau; \alpha_i) \right) \delta_{i i'} \right. \\ & \left. + \frac{d_i}{2R(\tau)} \delta_{i i'-1} \right). \end{aligned} \quad (2.82b)$$

Les équations (2.82) mettent en évidence les différentes propriétés des deux équations de propagation (2.81) : d'une part, l'indépendance en τ de l'opérateur A , lequel induit un couplage à "longue portée" des ondes partielles ℓ ; d'autre part, la dépendance en τ et le couplage des indices i de B qui conduit à une matrice tridiagonale. Par conséquent, on peut leur appliquer différents schémas de résolution.

A l'opérateur A , nous associons un propagateur exponentiel, $\mathcal{P}(d\tau; A) = \exp(-iAd\tau)$. Pour cela, nous prenons l'exponentielle de la représentation matricielle de A définie comme un développement en série de $(id\tau A)$, qui préserve l'unitarité à tous les ordres en $d\tau$. Comme A est indépendant de τ , le calcul de ce propagateur est fait une fois pour toutes au début de la propagation. La propagation selon A consiste donc à effectuer le produit d'une matrice connue et constante par un vecteur qui évolue

$$\mathbf{a}(\tau + d\tau) = \mathcal{P}(d\tau; A) \mathbf{a}(\tau). \quad (2.83)$$

A cause de la structure diagonale par bloc de la matrice de \mathbf{A} qui est conservée dans le propagateur $\mathcal{P}(d\tau; A)$, l'équation ci-dessus se ramène à $2N$ produits matrice \times vecteur de dimension n_L .

En revanche, la technique décrite ci-dessus ne peut être appliquée au propagateur associé à B . En effet, comme B dépend de τ , cela reviendrait à évaluer son exponentielle à chaque pas de propagation, ce qui alourdirait le temps de calcul. De plus, ses singularités en $\alpha = 0$ et en $\alpha = \pi/2$ pourraient rendre l'exponentiation délicate. Il est plus commode d'utiliser le propagateur de Crank-Nicholson [37] de la forme

$$\mathcal{P}(d\tau; B) = \left(1 + i \frac{d\tau}{2} B \right)^{-1} \left(1 - i \frac{d\tau}{2} B \right). \quad (2.84)$$

qui est un opérateur unitaire à tous les ordres en $d\tau$ et permet de tirer profit de la structure de la matrice \mathbf{B} , qui non seulement est diagonale par bloc, mais aussi tridiagonale dans

chacun des blocs. Une propagation élémentaire sur un pas $d\tau$ revient à alors résoudre $2n_L$ systèmes linéaires inhomogènes et tridiagonaux de dimension N

$$\left(1 + i\frac{d\tau}{2}B\right) \mathbf{b}(\tau + d\tau) = \left(1 - i\frac{d\tau}{2}B\right) \mathbf{b}(\tau). \quad (2.85)$$

Remarquons que la méthode HRM-SOW s'écarte de l'implémentation standard de la méthode du "split-operator" en combinant deux représentations différentes des propagateurs associés à A et B .

Le propagateur $\mathcal{P}(d\tau; A + B)$ a l'avantage d'être rigoureusement unitaire, ce qui permet la conservation du flux total à travers la région externe. La section efficace totale de photoionisation calculée en R_0 sera donc conservée pour tout $R > R_0$. La propagation dans la région externe présente deux aspects intéressants :

- elle est très rapide ; à R grand, l'impulsion locale $p(R)$ tend vers $\sqrt{2E}$, et comme $dR = Rp(R)d\tau$, R croît comme $\exp(\sqrt{2E}\tau)$. Nous pouvons alors atteindre rapidement des valeurs macroscopiques de l'ordre de 10^6 u.a.
- l'évolution de la fonction d'onde Φ avec R peut être visualisée de R_0 jusque dans la région asymptotique. On peut ainsi mieux appréhender la dynamique du processus de photoionisation et le processus de construction des sections efficaces.

Détails numériques

La propagation élémentaire décrite par le propagateur $\mathcal{P}(d\tau; B)\mathcal{P}(d\tau; A)$ requiert la réalisation des étapes suivantes :

1. - $2N$ produits indépendants d'une matrice de dimension $n_L \times n_L$ par un vecteur de même taille pour propager \mathbf{a} ,
2. - $2n_L N$ combinaisons linéaires indépendantes pour passer de \mathbf{a} à \mathbf{b} ,
3. - la résolution de $2n_L$ systèmes indépendants de N équations tridiagonales pour propager \mathbf{b} ,
4. - $2n_L N$ combinaisons linéaires indépendantes pour ramener \mathbf{b} à \mathbf{a} .

Si on analyse cette propagation en vue de la parallélisation de la procédure, on s'aperçoit que chacune des étapes ci-dessus inviterait à une parallélisation sur des sous-ensembles différents d'indices. La parallélisation de la procédure nécessiterait donc des communications entre les étapes successives de la propagation, ce qui réduirait ses performances d'autant plus que le nombre de processeurs requis serait élevé. Il apparaît que ce problème de propagation ne se prête pas à une parallélisation poussée. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de le paralléliser en ℓ ; cette parallélisation nous fait gagner du temps de calcul au niveau de l'étape 3, et elle ne nous en fait pas perdre trop en communication parce que le nombre de valeurs de ℓ est limité. Notre problème se prête par

contre très bien à une vectorisation. Le produit d'une matrice par un vecteur et les combinaisons linéaires sont des opérations naturellement vectorisables, ce qui n'est pas le cas de la résolution du système d'équations tridiagonal. Nous avons cependant implémenté un algorithme de réduction cyclique [38–40] qui permet une vectorisation à chaque étape de réduction. Au total, l'exploitation du code s'est révélée optimale sur la machine vectorielle modestement parallèle NEC-SX5 de l'IDRIS (remplacée depuis par la NEC-SX8).

Les paramètres importants de la propagation dans la région externe sont les dimensions n_L de la base angulaire, N de la grille en α , le pas de propagation $d\tau$ et R_{max} la valeur finale de R . A cause des effets cumulés de la répulsion biélectronique qui peuplent des ondes partielles de plus en plus élevées au cours de la propagation, n_L doit être relativement grand. Pour des raisons que nous justifierons au chapitre 3, nous choisissons $n_L = 50$. D'autre part, à cause de la forte localisation des canaux d'ionisation simple avec excitation au voisinage de $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$ quand R croît, nous choisissons $N = 4000$ pour la grille "cubique" en la variable α définie par (2.79). Le pas de la grille en α atteint ainsi un minimum de 0.16×10^{-9} rad aux bords de son domaine et un maximum de l'ordre de 0.78×10^{-3} rad en $\pi/4$. Le pas élémentaire $d\tau$ choisie est $d\tau = 0.001$ u.a. qui est relié à un pas en R allant de 0.025 u.a. en $R_0 = 60$ u.a. à 86 u.a. à $R_{max} = 10^6$ u.a. pour une énergie de 100 meV. Ce qui correspond à 90 000 pas de propagation en 3 heures environ de temps monoprocasseur. Cette possibilité de propager dans la région externe est importante pour étudier le découplage progressif des canaux d'ionisation-excitation durant la propagation, ce qui constitue un aspect essentiel de mon travail.

2.4 Un résultat caractéristique : les distributions angulaires à 100 meV

La méthode HRM-SOW a décrit avec succès autant la double photoionisation de He dans des cinématiques très variées [1–5] que la double photoionisation des alcalino-terreux [6, 7] dans le domaine des énergies intermédiaires : de quelques eV à quelques dizaines d'eV. Dans tous les cas examinés, les résultats des calculs se sont révélés quasi indépendants de la jauge employée, et en excellent accord avec les mesures disponibles en échelle absolue. Notre but dans ce travail étant d'appliquer la méthode HRM-SOW à l'étude de l'ensemble des processus qui se développent dans le voisinage, supérieur et inférieur, du seuil d'ionisation double I^{++} , il est essentiel de vérifier que cette méthode est satisfaisante aux très basses énergies.

Dans ce domaine d'énergie, la qualité des résultats théoriques dépend fortement de la qualité de la description de l'interaction électron-électron à longue portée, et la rareté des résultats reflète les difficultés qu'ont les théoriciens à rendre compte de la dynamique de deux électrons fortement corrélés dans un état non borné. Au niveau expérimental, les difficultés augmentent également en raison inverse de l'énergie, aussi bien à cause de la faiblesse du signal, que de la difficulté à contrôler des électrons de très basse énergie, et

de la dégradation de la résolution en énergie. Revenons plus précisément sur les difficultés du traitement théorique. Le problème est qu'il faut traiter la dynamique corrélée jusqu'à des distances $R \gg E^{-1}$ telles que le potentiel coulombien à trois corps devient négligeable devant l'énergie E des deux électrons éjectés. Il est donc très difficile de s'approcher du seuil. Les méthodes concurrentes de HRM-SOW présentées dans le chapitre 1, c'est-à-dire essentiellement TDCC et ECS, ne peuvent pas traiter des régions de plus de 500 u.a., ce qui les cantonne en pratique à des énergies supérieures à quelques eV. Et ceci en dépit du fait que ces méthodes exploitent à fond les fonctionnalités des superordinateurs massivement parallèles les plus performants actuellement disponibles. Dans ce contexte, le traitement semiclassique du mouvement hyperradial dans la région extérieure constitue un atout essentiel, puisqu'il permet de propager la fonction d'onde du système jusqu'à des distances quasi macroscopiques.

Nous avons donc choisi d'illustrer les performances de la méthode à l'énergie la plus basse pour laquelle des mesures un peu substantielles aient été réalisées : 100 meV. A cette énergie, des distributions angulaires ont en effet été mesurées pour un partage égal de l'énergie entre les deux électrons [9]. Ces mesures ont été reportées sur une échelle absolue en utilisant une procédure de normalisation [8] validée pour des énergies nettement plus hautes. On a montré plus tard qu'à basse énergie, cette procédure perdait son auto-cohérence et devait être révisée substantiellement pour prendre en compte de manière plus réaliste le profil énergétique du faisceau de photons et la variation des sections efficaces à l'intérieur d'un intervalle angulaire et énergétique de comptage [43]. Nous comparons donc nos résultats aux mesures expérimentales revisitées.

Compte tenu de l'expression de la fonction d'onde Ψ_1 dans la région externe donnée par (2.33) et (2.52), la TDCS, donnée par (2.27) se réécrit

$$\frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2} = 2 \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \frac{1}{E \sin 2\alpha} \left| \tilde{\Phi}(\Omega) \right|^2. \quad (2.86)$$

En utilisant le développement (2.71) de $\tilde{\Phi}$ sur les harmoniques bipolaires et les relations [41]

$${}^g\mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) = (-1)^\ell \frac{\sqrt{6}}{8\pi} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \sqrt{\ell+1} P_\ell^{01}(\cos \theta_{12}), \quad (2.87a)$$

$${}^u\mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) = (-1)^{\ell+1} \frac{\sqrt{6}}{8\pi} (\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \sqrt{\ell+1} P_\ell^{10}(\cos \theta_{12}), \quad (2.87b)$$

où $P_\ell^{01}(\cos \theta_{12})$ et $P_\ell^{10}(\cos \theta_{12})$ sont des polynômes de Jacobi, on peut exprimer la TDCS sous la forme

$$\frac{d^3\sigma}{dE_1 d\Omega_1 d\Omega_2} = |(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) A_g(\Omega) + (\cos \theta_1 - \cos \theta_2) A_u(\Omega)|^2, \quad (2.88)$$

prédite par Huetz *et al.* [42]. Les paramètres dynamiques $A_g(\Omega)$ et $A_u(\Omega)$ sont donnés par

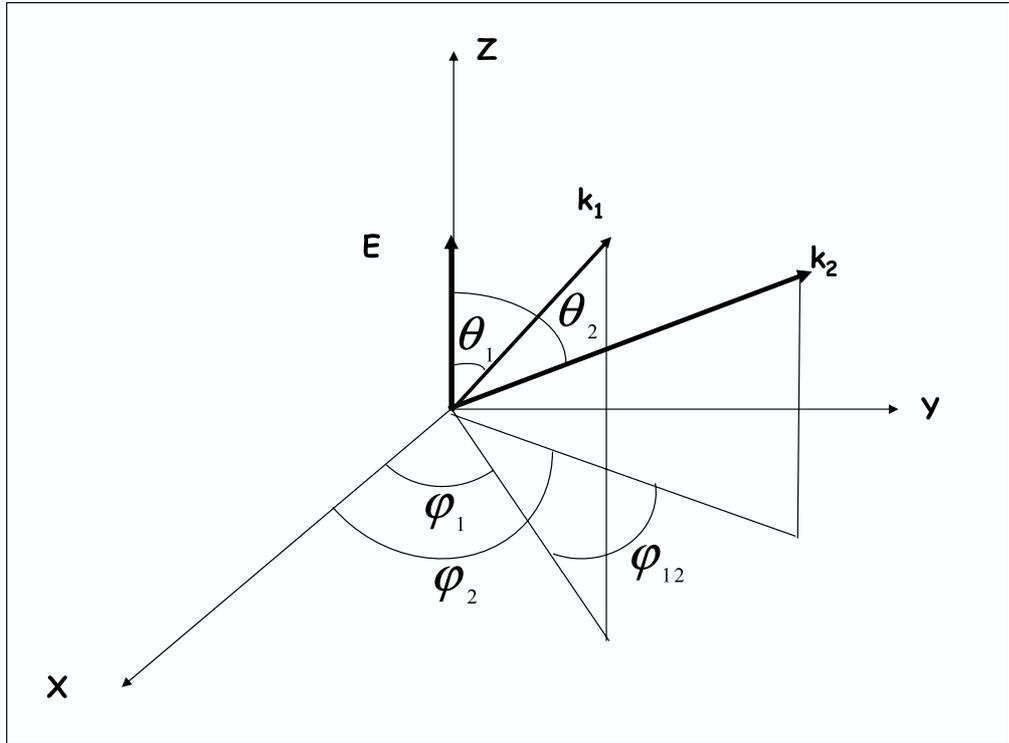
$$A_g(\Omega) = \sqrt{\frac{3\omega}{8\pi c \mathcal{E}_0^2 E \sin 2\alpha}} \sum_{\ell} (-1)^{\ell} \sqrt{\ell+1} P_{\ell}^{01}(\cos \theta_{12}) a_{\ell}^g(\tau; \alpha) \quad (2.89a)$$

$$A_u(\Omega) = \sqrt{\frac{3\omega}{8\pi c \mathcal{E}_0^2 E \sin 2\alpha}} \sum_{\ell} (-1)^{\ell+1} \sqrt{\ell+1} P_{\ell}^{10}(\cos \theta_{12}) a_{\ell}^u(\tau; \alpha). \quad (2.89b)$$

L'expression (2.88) permet de mettre en évidence les règles de sélection qui déterminent l'allure générale des distributions angulaires. On voit en effet que la TDCS est nulle si

- les deux électrons sont émis perpendiculairement à la polarisation du rayonnement synchrotron qui, nous le rappelons, définit l'axe Z de notre référentiel de travail ;
- pour un partage égal d'énergie, $\alpha = \pi/4$, les deux électrons sont émis dans des directions opposées.

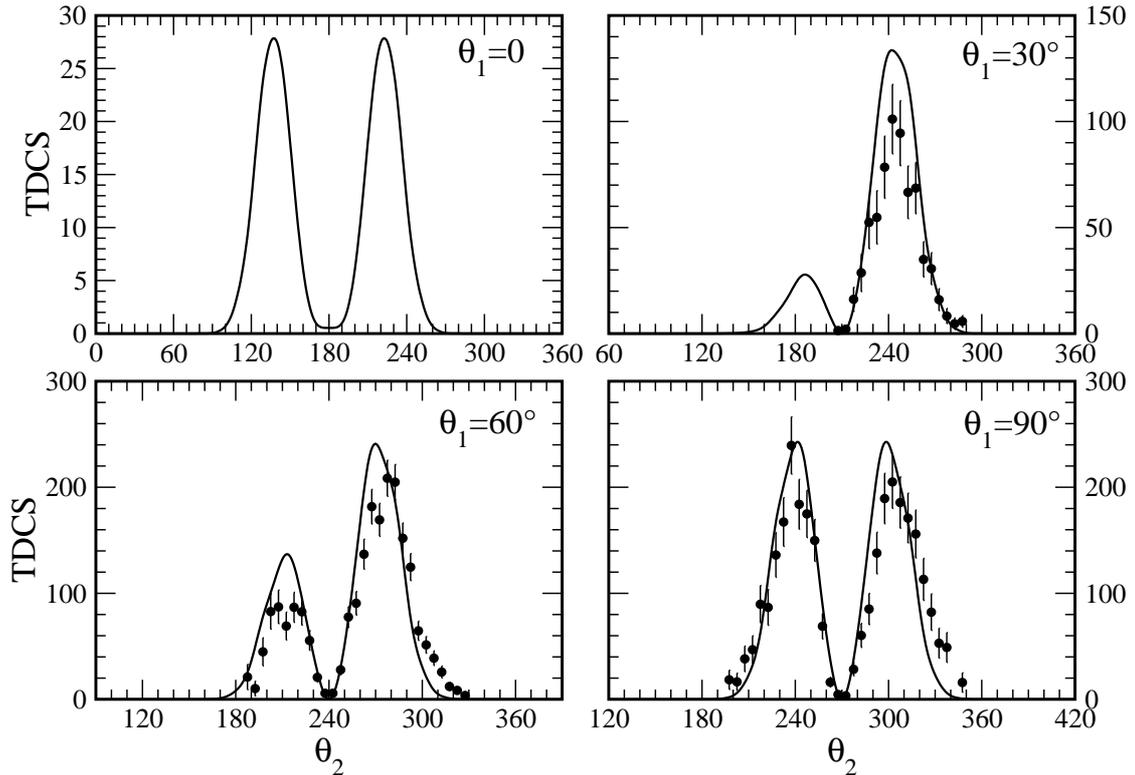
FIG. 2.7 – Représentation géométrique du système formé par deux électrons photoéjectés.



Les TDCS peuvent être représentées dans différentes configurations géométriques. L'axe Z du référentiel du laboratoire étant suivant l'axe de polarisation du rayonne-

ment synchrotron, l'axe X est, quant à lui, parallèle au faisceau de photons incidents. La direction d'éjection de l'électron i est alors repérée par l'angle $\theta_i = (Z, \mathbf{k}_i)$ défini sur $[0, 2\pi]$ et par l'angle φ_i défini sur $[0, \pi]$ formé par les plans (Z, X) et (Z, \mathbf{k}_i) . A l'aide des angles φ_i , on définit l'angle mutuel $\varphi_{12} = \varphi_2 - \varphi_1$. La figure (2.7) permet d'avoir une idée plus claire de la géométrie du système formé par les deux électrons. On peut remarquer sur cette figure que le système est invariant par rotation autour de l'axe Z ; et donc les TDCS ne dépendront pas de φ_1 ou de φ_2 individuellement mais seulement de leur différence φ_{12} . C'est ce qu'on vérifie immédiatement sur (2.88) et (2.89) compte tenu de ce que $\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi_{12}$.

FIG. 2.8 – TDCS ($b/eV/sr^2$) en fonction de l'angle d'éjection θ_2 du second électron dans le plan de détection pour $\theta_1 = 0^\circ$ et les trois géométries coplanaires étudiés dans [9] : $\theta_1 = 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$. • avec barres d'erreur : résultats expérimentaux [9] après révision de la procédure de normalisation [43]; trait continu : nos calculs.



L'expérience [9, 43] a été réalisée avec un rayonnement synchrotron caractérisé par un paramètre de Stokes $S_1 = 0.95$. Nous avons vérifié que nos calculs donnent les mêmes résultats dans ce cas et dans l'hypothèse d'une source de rayonnement synchrotron complètement et linéairement polarisée ($S_1 = 1$). Les TDCS ont été mesurées pour une configuration géométrique coplanaire où les directions d'éjection des électrons et la polarisation

du champ sont dans le même plan, c'est-à-dire $\varphi_{12} = 0$ (voir figure (2.7)). Elles sont représentées en fonction de l'angle d'éjection θ_2 du second électron, l'angle du premier θ_1 étant fixé à 30, 60 et 90°. Nous avons fait figurer nos calculs pour les mêmes géométries ainsi que pour $\theta_1 = 0^\circ$, dans un souci de complétude. Nous notons que la TDCS s'annule pour $\theta_2 - \theta_1 = 0$, qui correspond à la situation où les deux électrons seraient émis dans la même direction, interdite par le terme de répulsion électronique. Des noeuds se manifestent aussi dans le cas où $\theta_2 - \theta_1 = \pi$ conformément à la deuxième règle de sélection, évoquée précédemment, qui s'applique lorsque les deux électrons émis ont la même énergie. On note également que les sections efficaces sont symétriques par rapport à ce noeud en $\theta_2 = \theta_1 + \pi$ pour $\theta_1 = 0^\circ$ et 90° , comme on peut le déduire des équations (2.88) et (2.89).

Au-delà de ces propriétés de symétrie, ce que nous souhaitons souligner, c'est qu'il ressort de cette figure un excellent accord entre nos résultats et les résultats expérimentaux. Ceci confirme que la méthode HRM-SOW est un outil bien adapté pour mener à bien l'étude que nous envisageons dans le cadre de cette thèse.

Bibliographie

- [1] L. Malegat, P. Selles, and A. Kazansky, Phys. Rev. Lett **85**, 4450 (2000).
- [2] P. Selles, L. Malegat, and A. K. Kazansky, Phys. Rev. A **65**, 032711 (2002).
- [3] D P Seccombe, S A Collins, T J Reddish, P Selles, L Malegat, A K Kazansky, and A Huetz., J. Phys. B **35**, 3767 (2002).
- [4] S. A. Collins, S. Cvejanovic, C. Dawson, T. J. Reddish, D. P. Seccombe, A. Huetz, L. Malegat, P. Selles, A. K. Kazansky, A. Danjo, K. Soejima, K. Okuno, and A. Yagishita, Phys. Rev. A **65**, 052717 (2002).
- [5] P. Selles, L. Malegat, A. Huetz, A. K. Kazansky, and S. A. Collins, Phys. Rev. A **69**, 052707 (2004).
- [6] F. Citrini, *Etude Théorique de la Double Photoionisation des Alcalino-Terreux*, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, Orsay (2002).
- [7] F. Citrini, L. Malegat, and P. Selles, Phys. Rev. A **67**, 042709 (2003).
- [8] H. Braüning, R. Dörner, C. L. Cocke, M. H. Prior, B. Krässig, A. S. Kheifets, I. Bray, A. Braüning-Demian, K. Carnes, S. Dreuil, V. Mergel, P. Richard, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking, J. Phys. B **31**, 5149 (1998).
- [9] A. Huetz, and J. Mazeau, Phys. Rev. Lett. **85**, 530 (2000).
- [10] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl>
- [11] <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/machine/performances/brillance.html>
- [12] F. H. M. Faisal, *Theory of Multiphoton Processes*, NY Plenum Press, New-York (1993).
- [13] E. A. Hylleraas, Z. Phys. **65**, 209 (1930).
- [14] B. Grémaud, and D. Delande, Europhys. Lett. **40**, 363 (1997).
- [15] J. Macek, J. Phys. B **1**, 831 (1968).
- [16] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland, American Elsevier (1975).
- [17] E. P. Wigner, and L. Eisenbud, Phys. Rev. **72**, 29 (1947).
- [18] P. G. Burke, and W. D. Robb, Adv. At. Mol. Phys. **11**, 143 (1975).
- [19] U. Fano, Rep. Prog. Phys. **46**, 97 (1983).
- [20] C. Bloch, Nucl. Phys. **4**, 503 (1957).

- [21] G. H. Wannier, Phys. Rev. **90**, 817 (1953).
- [22] L. Landau, and E. Lifschitz, *Mécanique Quantique* Mir, Moscou (1966).
- [23] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, J. M. Teuler, M. G. Kwato Njock, and A. K. Kazansky, Phys. Rev. A **72**, 022714 (2005).
- [24] J. M. Bizau, and F. Wuilleumier, J. Elect. Spec. Rel. Phen. **71**, 205 (1995).
- [25] A. K. Kazansky, and V. N. Ostrovsky, J. Phys. B **27**, 447 (1994); **28** 1453 (1995); Phys. Rev. A **51**, 3712 (1995); **52**, 1775 (1995); J. Phys. B **30**, 921 (1997).
- [26] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, New-Jersey, Hong-Kong (1988).
- [27] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, Chem. Phys. Lett. **89**, 483 (1982).
- [28] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, J. Chem. Phys. **82**, 1400 (1985).
- [29] D. Baye, and P.-H. Heenen, Phys. Rev. C **29**, 1056 (1984); J. Phys. A **19**, 2041 (1986); D. Baye, M. Hesse, J.-M. Sparenberg, and M. Vincke, J. Phys. B **31**, 3439 (1998); D. Baye, and M. Vincke, Phys. Rev. E **59**, 7195 (1999).
- [30] L. Malegat, and M. Vincke, J. Phys. B **27**, 645 (1994); L. Malegat, J. Phys. B **27**, L691 (1994).
- [31] M. Vincke, L. Malegat, and D. Baye, J. Phys. B **26**, 811 (1993).
- [32] *Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz and I. Stegun, Dover, New-York (1972).
- [33] J. F. Hart, and G. Herzberg, Phys. Rev. **106**, 79 (1957).
- [34] www.idris.fr
- [35] M. D. Feit, and J. A. Fleck, J. Chem. Phys. **78**, 301 (1982); **80**, 2578 (1984); M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, J. Comp. Phys. **47**, 412 (1982).
- [36] A. D. Bandrauk, and H. Shen, J. Chem. Phys. **99**, 1185 (1993).
- [37] A. Goldberg, H. M. Schey, and J. L. Schwartz, AM. J. Phys. **35**, 177 (1967).
- [38] B. L. Buzbee, G. H. Golub, and C. W. Nielson, J. Num. Anal. **7**, 627 (1970).
- [39] R. A. Sweet, J. Num. Anal. **14**, 706 (1977).
- [40] R. W. Hockney, and C. R. Jesshope, *Parallel Computers : Architecture, Programming, and Algorithms*, Adam Hilger, Bristol (1975).
- [41] L. Malegat, P. Selles, and A. Huetz, J. Phys. B **30**, 251 (1997).
- [42] A. Huetz, P. Selles, D. Waymel, and J. Mazeau, J. Phys. B **24**, 1917 (1991).
- [43] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, and M. G. Kwato Njock, Phys. Rev. A **73**, 022724 (2006).

Chapitre 3

Extension au traitement de l'ionisation simple

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la méthode HRM-SOW qui décrit l'atome d'hélium après qu'il ait absorbé un photon d'énergie supérieure au seuil de double ionisation. Cependant, cette méthode en son état actuel n'est pas complète parce qu'elle ne sépare pas parfaitement la double ionisation du processus concurrent qu'est l'ionisation avec ou sans excitation vers différents états n de l'ion résiduel He^+ . Dans ce chapitre, nous comblons cette lacune. Nous mettons en évidence dans un premier temps les conséquences de la non-séparation des différentes voies ouvertes. Nous présentons ensuite le principe de la technique utilisée pour séparer tous les processus concurrents. Dans une troisième partie, nous détaillons l'implémentation de cette technique dans le cadre de notre approche, où nous l'appliquerons à rayon hyperradial fixé. Nous présentons finalement les sections efficaces σ_n et les paramètres d'asymétrie β_n à 0.1 eV au-dessus du seuil de double ionisation. Pour ce faible excès d'énergie, de fortes corrélations se développent entre les électrons qui permettent de peupler des niveaux n très élevés : nous montrons les sections efficaces d'ionisation-excitation jusqu'à $n = 50$.

3.1 Enjeux de l'identification des différents processus

3.1.1 Intrication des différents processus

La méthode HRM-SOW présentée dans le chapitre précédent décrit la dynamique des électrons de He au-dessus du seuil de double ionisation. Or, comme nous l'avons souligné au chapitre 1, l'une des difficultés de cette étude réside dans la superposition de la voie de double ionisation et d'un nombre infini de voies d'ionisation-excitation. Cette superposition des canaux apparaît clairement dans la section efficace différentielle en énergie (SDCS) de double ionisation définie en (2.29) qui s'exprime comme

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = 2 \frac{2\pi\omega}{\mathcal{E}_0^2 c} \frac{1}{E \sin 2\alpha} \int d\Omega_1 d\Omega_2 |\tilde{\Phi}(R_{max}; \Omega)|^2, \quad (3.1)$$

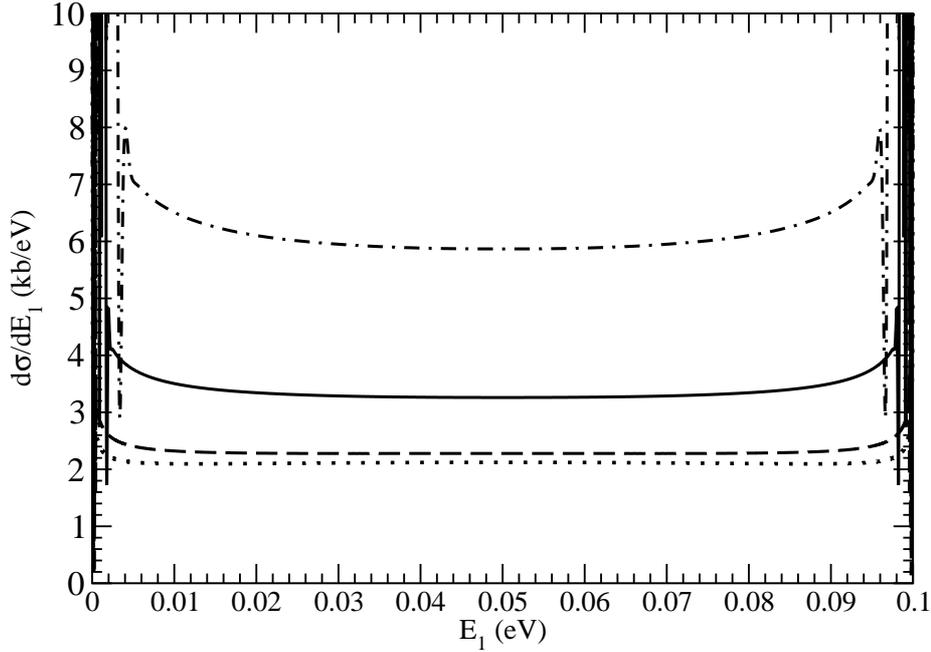
où $\tilde{\Phi}(R; \Omega)$ est la fonction réduite associée à la fonction d'onde de photoabsorption Ψ_1 conformément aux équations (2.33) et (2.52) qui donnent

$$\Psi_1(R; \Omega) = \frac{1}{R^{5/2} \sin 2\alpha} \frac{1}{\sqrt{p(R)}} e^{i \int_{R_0}^R p(R') dR'} \tilde{\Phi}(R; \Omega). \quad (3.2)$$

La figure (3.1) montre l'évolution des SDCS pour différentes valeurs de l'hyperrayon R allant de 10^3 à 10^6 u.a. pour un excès d'énergie $E = 0.1$ eV. Chaque SDCS comprend un plateau et de fortes oscillations aux bords du domaine de variation de E_1 , et donc de α . Cependant, quand R augmente, nous remarquons que ce plateau s'étend et devient de plus en plus plat d'une part, et que les oscillations sont repoussées vers les bords $E_1 = E$ ($\alpha = 0$) et $E_1 = 0$ ($\alpha = \pi/2$) d'autre part. Ces oscillations sont la manifestation des processus de simple ionisation. Nous avons en effet déjà noté au paragraphe 2.1.4 que pour $R \rightarrow \infty$, l'ionisation simple correspondant à r_2 fini et r_1 infini ou inversement devient confinée dans de petits secteurs angulaires au voisinage de $\alpha = 0$ et $(\pi/2)$, tandis que la double ionisation correspondant à r_1 et r_2 infinis est décrite par le domaine complémentaire $]0, \pi/2[$, la valeur de α étant alors reliée au partage d'énergie entre les deux électrons par l'équation (2.23).

Le confinement de l'ionisation simple est d'autant plus efficace que l'on se place à R plus grand comme l'attestent la figure (3.1), et de manière encore plus claire, la figure (3.2) qui représente une vue agrandie de la région des $\alpha \sim 0$. L'intervalle où sont confinées les oscillations passe de $\Delta\alpha = 0.165$ pour $R = 10^3$ u.a. à $\Delta\alpha = 0.125$ pour $R = 10^4$ u.a. Ces valeurs de $\Delta\alpha$ ont une interprétation différente selon que l'on s'intéresse à la double ionisation $\alpha > \Delta\alpha$ ou à la simple ionisation $\alpha < \Delta\alpha$. Dans le premier cas, on dira que la SDCS est bien représentée dans le domaine angulaire $\alpha > \Delta\alpha$, c'est-à-dire pour des énergies E_1 ou $E_2 > E \sin^2 \Delta\alpha$. Pour une énergie $E = 0.1$ eV, la SDCS sera donc bien représentée par un calcul à $R = 10^4$ u.a. pour des énergies E_1 ou $E_2 > 0.0016$ eV. Notons que cette valeur limite est nettement plus petite que les meilleures résolutions énergétiques expérimentales actuellement réalisables, qui sont de l'ordre de la dizaine de meV [1]. Dans

FIG. 3.1 – Evolution de la SDCS à $E = 0.1$ eV avec R de 10^3 à 10^6 u.a. ; point-tiret : $R = 10^3$ u.a., trait continu : $R = 10^4$ u.a., tiret : $R = 10^5$ u.a., pointillé : $R = 10^6$ u.a.



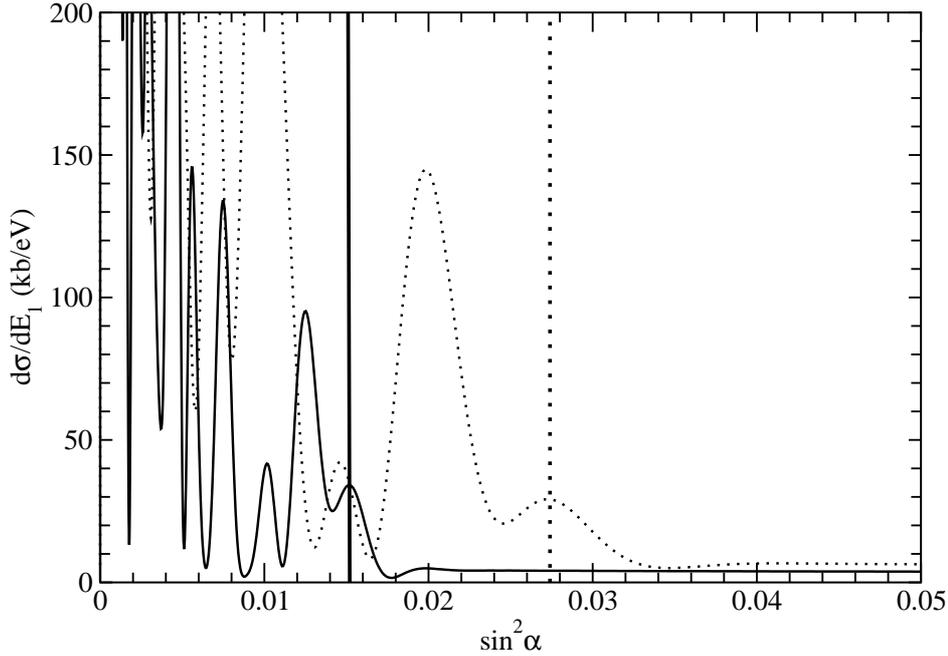
le second cas, $\Delta\alpha$ peut être relié au nombre quantique n caractérisant l'état le plus excité de l'ion He^+ qui puisse être peuplé de manière significative dans le processus d'ionisation simple-excitation. Si nous notons r_n la portée d'un tel état, nous avons, pour une valeur de R donnée, $\Delta\alpha \sim r_n/R$. Comme par ailleurs r_n est proportionnelle à n^2 , nous en déduisons $n \sim \sqrt{R\Delta\alpha}$. A $E = 0.1$ eV, nous obtenons ainsi $n \sim 13$ à $R = 10^3$ u.a., et $n \sim 35$ à $R = 10^4$ u.a.

3.1.2 Limites de la méthode

Cette analyse nous permet de cerner les limites de la méthode HRM-SOW dans l'état de développement où elle se trouvait au début de ce travail.

S'agissant de la double ionisation, il est clair qu'elle peut fournir correctement toutes les sections efficaces différentielles, sauf pour des partages d'énergie extrêmes qui ne sont pas accessibles à l'expérience avec les résolutions actuelles. Nous disposons donc d'une méthode susceptible de reproduire les TDCS, les paramètres d'asymétrie et les SDCS mesurées. Son incapacité à distinguer la double ionisation, dans les conditions où l'un

FIG. 3.2 – Zoom sur la figure (3.1). au voisinage de $\alpha = 0$. Les lignes verticales localisent grossièrement la limite entre la double et la simple ionisation. Pointillé : $R = 10^3$ u.a., trait continu : $R = 10^4$ u.a.



des électrons emporte toute l'énergie, de la simple ionisation avec excitation, constitue néanmoins un handicap sérieux. En effet, nous ne pouvons pas obtenir la section efficace totalement intégrée pour la double photoionisation par intégration de la SDCS. Ceci nous interdit, par exemple, de tester la fameuse loi de Wannier [2] évoquée au chapitre 1, qui décrit le comportement de la section efficace totale au seuil. C'est d'autant plus dommage que la méthode est par ailleurs particulièrement bien adaptée à la description de la dynamique au seuil comme nous l'avons noté en 2.2.3.

Les limites de la méthode sont tout à fait flagrantes pour ce qui concerne l'ionisation simple avec ou sans excitation. Le découplage adiabatique en R_0 a permis d'identifier les canaux $n = 1, 2$ et 3 , et d'obtenir toutes les sections efficaces associées. La mesure des secteurs angulaires $\Delta\alpha$ marqués par des oscillations violentes de la SDCS nous permet d'évaluer approximativement le nombre de niveaux excités. L'intégration de la SDCS sur ces intervalles nous donne une idée de la section efficace totale d'ionisation-excitation vers les niveaux $n > 3$ - la double ionisation apportant une contribution négligeable dans ce domaine de valeurs de α . L'information que nous sommes susceptibles d'obtenir concernant les canaux $n > 3$ est donc globale. La méthode en l'état actuel ne renseigne pas sur chaque canal individuellement. Et c'est tout à fait dommage, notamment parce que les

sections efficaces $\sigma_n(E)$ et, plus encore, les paramètres d'anisotropie $\beta_n(E)$ constituent, pour $E \leq 0$, les canaux privilégiés pour l'observation des états doublement excités de l'hélium qui suscitent encore actuellement énormément d'études. Ceci est d'autant plus dommage que la méthode est par ailleurs bien adaptée à la description du domaine d'énergie correspondant, comme nous l'avons déjà noté.

Compte tenu des limites notées ci-dessus, concernant tant l'ionisation simple que l'ionisation double, il est clair que la méthode, en l'état actuel, ne permet pas d'étudier la validité de la relation de continuité postulée par différents auteurs entre l'ionisation-excitation vers un niveau $n \rightarrow \infty$ et la double ionisation pour un partage complètement asymétrique entre les deux électrons.

Il apparaît donc clairement que ce qui est crucial, pour repousser les limites de la méthode, c'est d'analyser la fonction d'onde de photoabsorption plus à fond afin de départager les différentes voies de sortie et d'identifier chacune individuellement, qu'il s'agisse de l'ionisation double ou de l'ionisation avec excitation vers un niveau donné n de l'ion. Ce travail nécessite des efforts substantiels, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

3.2 Projection sur les états de l'ion hydrogénoïde He^+

L'identification des voies d'ionisation-excitation, à laquelle nous nous attelons maintenant, est grandement facilitée par le fait que l'ion He^+ est un hydrogénoïde dont les états sont connus exactement. Suivant la notation de Dirac, notons $|nlm; i\rangle$ l'état propre hydrogénoïde de l'électron i caractérisé par les nombres quantiques nlm ; il est décrit par la fonction d'onde

$$\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}_i) = F_{nl}(r_i)Y_{lm}(\Omega_i), \quad (3.3)$$

où F_{nl} est la fonction radiale normalisée à l'unité

$$F_{nl}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} e^{-Zr/n} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right), \quad (3.4)$$

les polynômes de Laguerre $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r)$ étant définis suivant la convention d'Abramowitz et Stegun [3]. Notons $\mathbf{P}_{nlm}^i = |nlm; i\rangle\langle nlm; i|$ le projecteur associé, qui n'agit que sur les coordonnées de l'électron i , et désignons par \bar{i} l'autre électron, étant entendu que $\bar{i} = 2$ si $i = 1$ et réciproquement. Intuitivement, il semble naturel d'associer à l'ionisation simple avec excitation de l'électron i vers l'état $|nlm\rangle$ la fonction d'onde

$$\Psi_{nlm}^i = \mathbf{P}_{nlm}^i \Psi_1 \quad (3.5)$$

obtenue par l'action du projecteur \mathbf{P}_{nlm}^i sur la fonction d'onde de photoabsorption. Comme dans le cas de la double photoionisation, on peut évaluer la section efficace σ_{nlm}^i associée à ce processus en calculant le rapport du flux total de Ψ_{nlm}^i à travers une hypersphère

de rayon approprié R_n au flux de photons incident. Celle-ci prend une forme plus simple si nous écrivons la fonction d'onde $\Psi_{n\ell m}^i$ sous la forme du produit d'une fonction réduite $\tilde{\Phi}_{n\ell m}^i$ par une onde semiclassique sortante et un facteur de volume conformément aux équations (2.33) et (2.52). Nous posons donc

$$\Psi_{n\ell m}^i(R; \alpha, \Omega_i, \Omega_{\bar{i}}) = \frac{1}{R^{5/2} \sin 2\alpha} \frac{1}{\sqrt{p(R)}} e^{i \int_{R_0}^R p(R') dR'} \tilde{\Phi}_{n\ell m}^i(R; \alpha, \Omega_i, \Omega_{\bar{i}}). \quad (3.6)$$

en analogie avec (3.2). Dans ces conditions, la section efficace pour l'éjection de l'électron \bar{i} et l'excitation de l'électron i vers un état $|n\ell m; i\rangle$ s'écrit

$$\sigma_{n\ell m}^i = \frac{2\pi\omega}{\mathcal{E}_0^2 c} \int_{R=R_n} d\alpha d\Omega_i d\Omega_{\bar{i}} \left| \tilde{\Phi}_{n\ell m}^i(\alpha, \Omega_i, \Omega_{\bar{i}}) \right|^2. \quad (3.7)$$

La section efficace différentielle correspondante s'écrit de façon identique en terme de flux à travers l'hypersurface élémentaire définie sur l'hypersphère $R = R_n$ par l'angle solide $d\Omega_{\bar{i}}$ centrée en $\Omega_{\bar{i}}$

$$\frac{d\sigma_{n\ell m}^i}{d\Omega_{\bar{i}}} = \frac{2\pi\omega}{\mathcal{E}_0^2 c} \int_{R=R_n} d\alpha d\Omega_i \left| \tilde{\Phi}_{n\ell m}^i(\alpha, \Omega_i, \Omega_{\bar{i}}) \right|^2. \quad (3.8)$$

Les sections efficaces associées à l'ionisation de l'électron \bar{i} avec excitation de l'électron i vers le niveau n se déduisent de (3.7) et (3.8) en effectuant une sommation sur ℓ et m . La section efficace différentielle s'écrit alors en fonction de la section totale σ_n^i et d'un paramètre d'asymétrie β_n^i comme

$$\frac{d\sigma_n^i}{d\Omega_{\bar{i}}} = \frac{\sigma_n^i}{4\pi} (1 + \beta_n^i P_2(\cos \theta_{\bar{i}})), \quad (3.9)$$

et le paramètre d'asymétrie est donné par

$$\beta_n^i = \sqrt{20\pi} \frac{\sum_{\ell m} \int_{R=R_n} d\alpha d\Omega_i d\Omega_{\bar{i}} \left| \tilde{\Phi}_{n\ell m}^i \right|^2 Y_{20}^*(\Omega_{\bar{i}})}{\sum_{\ell m} \int_{R=R_n} d\alpha d\Omega_i d\Omega_{\bar{i}} \left| \tilde{\Phi}_{n\ell m}^i \right|^2}. \quad (3.10)$$

Les sections efficaces observées se déduisent finalement de la somme sur $i = 1, 2$ des sections efficaces σ_n^i et $d\sigma_n^i/d\Omega_{\bar{i}}$. L'indiscernabilité des électrons implique que les deux termes dans chaque somme sont égaux. On a donc finalement

$$\sigma_n = 2 \sum_{\ell m} \sigma_{n\ell m}^i, \quad (3.11a)$$

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{\sigma_n}{4\pi} (1 + \beta_n P_2(\cos \theta)), \quad (3.11b)$$

où $\beta_n = \beta_n^i$ et $\sigma_{n\ell m}^i$ sont indépendants de la valeur 1 ou 2 donnée à i .

On voit donc que tous les résultats peuvent être obtenus en considérant le projecteur $\mathbf{P}_{n\ell m}^i$ agissant uniquement sur les coordonnées de l'électron i . On pourrait, bien entendu,

pour plus de correction formelle, introduire le projecteur sur le sous espace des états dans lesquels l'un *quelconque* des deux électrons est dans l'état caractérisé par les nombres quantiques $n\ell m$. Ce projecteur s'écrirait

$$\mathbf{P}_{n\ell m} = \mathbf{P}_{n\ell m}^1 \otimes \mathbf{I}^2 + \mathbf{P}_{n\ell m}^2 \otimes \mathbf{I}^1 - \mathbf{P}_{n\ell m}^1 \otimes \mathbf{P}_{n\ell m}^2 \quad (3.12)$$

où \mathbf{I}^i désigne l'opérateur identité dans le sous espace associé à l'électron i . Il faut noter que les contributions aux intégrales effectuées à $R = R_n$ grand, venant du dernier terme du projecteur, sont nulles : en effet, à R grand, l'un au moins de r_1 ou r_2 est grand, ce qui assure la nullité de l'orbitale radiale correspondante de portée finie (3.4). Le dernier terme du projecteur peut donc être omis dans tous les calculs. On obtiendrait alors la fonction d'onde Ψ_n associée à l'ionisation-excitation vers le niveau n en faisant agir ce projecteur sur la fonction d'onde de photoabsorption et en sommant sur ℓ et m conformément à

$$\Psi_n = \mathbf{P}_n \Psi_1, \quad \mathbf{P}_n = \sum_{\ell m} \mathbf{P}_{n\ell m}. \quad (3.13)$$

Les sections efficaces s'exprimeraient alors très simplement en termes de la fonction réduite $\tilde{\Phi}_n$ associée Ψ_n

$$\sigma_n = \frac{2\pi\omega}{\mathcal{E}_0^2 c} \int_{R=R_n} d\alpha d\Omega_1 d\Omega_2 \left| \tilde{\Phi}_n \right|^2, \quad (3.14a)$$

$$\beta_n = \sqrt{20\pi} \frac{\oint_{R=R_n} d\alpha d\Omega_1 d\Omega_2 \left| \tilde{\Phi}_n \right|^2 Y_{20}^*(\Omega_1)}{\oint_{R=R_n} d\alpha d\Omega_1 d\Omega_2 \left| \tilde{\Phi}_n \right|^2}, \quad (3.14b)$$

où le symbole \oint implique que l'intégration suivant α est restreinte à l'intervalle $[0, \pi/4]$ pour éviter de compter deux fois le même événement.

3.3 Implémentation de la projection à R fixe

3.3.1 Condition de validité

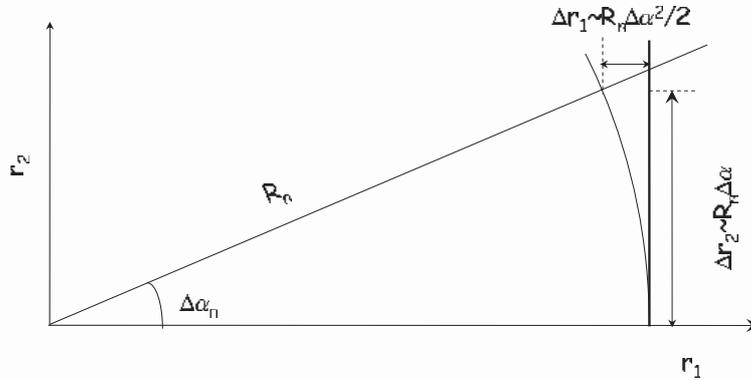
Nous avons vu que tous les calculs peuvent s'effectuer en spécifiant le numéro de l'électron ionisé. Nous supposons ici qu'il s'agit de l'électron 1. L'électron excité est donc l'électron 2. Le calcul de l'action de $\mathbf{P}_{n\ell m}^2$ sur Ψ_1 requerrait en principe trois différentes étapes successives :

- une interpolation de $\Psi_1(R, \alpha, \Omega_1, \Omega_2)$ dans une grille à 2 dimensions $r_1 \times r_2$ pour obtenir $\Psi_1(r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2)$,
- une projection sur un état hydrogénoïde $|n\ell m; 2\rangle$ de l'électron 2 qui implique l'intégration sur r_2 à r_1 fixé afin d'accéder à $\Psi_{n\ell m}^2(r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2)$,

- et enfin, une interpolation à une dimension sur la grille en α à $R = R_{max}$ pour en déduire $\Psi_{nlm}^2(R_{max}, \alpha, \Omega_1, \Omega_2)$ et par suite $\tilde{\Phi}_{nlm}^2(R_{max}, \alpha, \Omega_1, \Omega_2)$, fonction d'onde réduite associée à Ψ_{nlm}^2 , d'où on peut déduire comme on vient de le voir les sections efficaces par (3.7) et (3.8).

Ces interpolations répétées seraient tout à fait fastidieuses. De plus, dans le cas où l'on souhaiterait étudier la convergence des sections efficaces avec R , il faudrait stocker la fonction d'onde Ψ_1 sur un grand domaine $r_1 \times r_2$, ce qui pourrait poser des problèmes de taille mémoire. Cette difficulté peut être contournée si l'intégration sur r_2 à r_1 fixe peut être approximée par une intégration sur α à $R = R_n$ fixe, le domaine utile d'intégration étant donnée par la portée r_n de l'état hydrogénoïde n .

FIG. 3.3 – *Equivalence des deux techniques de projection.*



Le schéma de la figure (3.3) illustre la situation. Intégrer sur r_2 à r_1 fixe revient à intégrer sur la tangente à l'arc de cercle. Par contre, intégrer à R fixe revient à évaluer l'intégrale sur l'arc de cercle lui-même. Pour que ces deux opérations soient équivalentes, il faut que Δr_1 soit négligeable devant r_n , c'est-à-dire que $\Delta \alpha_n/2$ soit négligeable devant 1. Nous considérons ici que $\Delta \alpha_n = 10^{-2}$ rad est une valeur suffisamment petite. Elle sera réalisée si l'on effectue la projection sur l'état hydrogénoïde n sur une hypersphère de rayon R_n tel que $\Delta \alpha = r_n/R_n \leq 10^{-2}$ rad, soit $R_n \geq 10^2 r_n$. Si cette condition est remplie, les trois étapes ci-dessus se réduisent en une seule qui consiste en une projection à $R = R_n$ fixe.

3.3.2 Expression des sections efficaces

Dans cette approche, les sections efficaces présentées au paragraphe 3.2 prennent des formes simples que nous explicitons ci-dessous.

La fonction d'onde réduite $\tilde{\Phi}_{nlm}^2(R_n, \alpha, \Omega_1, \Omega_2)$ s'écrit en effet

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{nlm}^2(R_n, \alpha, \Omega_1, \Omega_2) &= R_n^3 \sin \alpha \cos \alpha \psi_{nlm}(R_n \sin \alpha, \Omega_2) \\ &\times \left\{ \langle \ell m \ell + 1 - m | 10 \rangle I_{n\ell\ell}^-(R_n) Y_{\ell+1-m}(\Omega_1) + \langle \ell m \ell - 1 - m | 10 \rangle I_{n\ell\ell-1}^+(R_n) Y_{\ell-1-m}(\Omega_1) \right\}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

où les intégrales $I_{n\ell L}^\pm(R_n)$ s'écrivent en fonction des coefficients $a_\ell^{g/u}(R_n; \alpha)$ du développement (2.71) de $\tilde{\Phi}(R_n, \alpha, \Omega_1, \Omega_2)$ dans la base $\{\epsilon \mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2)\}$,

$$I_{n\ell L}^\pm(R_n) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin \alpha F_{n\ell}(R_n \sin \alpha) \left[a_L^g(R_n, \alpha) \pm a_L^u(R_n, \alpha) \right]. \quad (3.16)$$

Notons que la sommation de 0 à $\pi/2$ dans les expressions des intégrales $I_{n\ell L}^\pm$ n'est pas en contradiction avec la technique de projection à R fixe que nous avons décrite plus haut. Le domaine $\alpha > \Delta\alpha$ correspondant à $R_n \sin \alpha > r_n$ fournit en effet une contribution négligeable à l'intégrale du fait de la présence de l'exponentielle décroissante dans la partie radiale $F_{n\ell}$ de la fonction d'onde hydrogénoïde.

La section efficace et le paramètre d'asymétrie pour l'ionisation excitation vers un état n s'expriment simplement en terme des intégrales $I_{n\ell L}^\pm(R_n)$

$$\sigma_n = 2 \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} R_n^3 \left(\sum_{\ell=0}^{n_L-2} |I_{n\ell+1\ell}^+|^2 + \sum_{\ell=0}^{n_L-1} |I_{n\ell\ell}^-|^2 \right), \quad (3.17a)$$

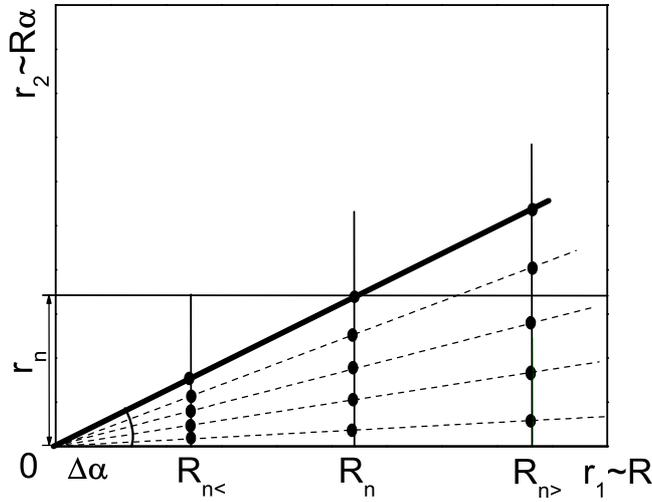
$$\begin{aligned} \beta_n &= \frac{\sum_{\ell=0}^{n_L-1} \frac{\ell+2}{2\ell+1} |I_{n\ell\ell}^-|^2 - 6 \sum_{\ell=0}^{n_L-2} \frac{\sqrt{(\ell+1)(\ell+2)}}{2\ell+3} \Re e(I_{n\ell+1\ell+1}^- I_{n\ell+1\ell}^{+*})}{\sum_{\ell=0}^{n_L-2} |I_{n\ell+1\ell}^+|^2 + \sum_{\ell=0}^{n_L-1} |I_{n\ell\ell}^-|^2} \\ &+ \frac{\sum_{\ell=0}^{n_L-3} \frac{\ell+1}{2\ell+5} |I_{n\ell+2\ell+1}^+|^2}{\sum_{\ell=0}^{n_L-2} |I_{n\ell+1\ell}^+|^2 + \sum_{\ell=0}^{n_L-1} |I_{n\ell\ell}^-|^2}. \end{aligned} \quad (3.17b)$$

Nous notons que σ_n a une dépendance explicite en R , contrairement à β_n qui n'en dépend qu'implicitement via les intégrales $I_{n\ell L}^\pm$. La limite des électrons fortement corrélés est obtenue pour $E \rightarrow 0$ et $n \rightarrow \infty$. Dans cette limite, les composantes symétriques a_ℓ^g et les ondes partielles ℓ élevées dominent de sorte que $|I_{n\ell\ell-1}^+|^2 \simeq |I_{n\ell\ell}^-|^2 \simeq \Re e(I_{n\ell\ell-1}^+ I_{n\ell\ell}^{*-})$ dans l'expression de β_n ci-dessus; dans ce cas, β_n tend vers -1 . A l'opposé, la limite non corrélée est obtenue pour $n = 1$ quand l'on a affaire à une ionisation sans excitation; dans ce cas, les termes $I_{n\ell+1\ell}^+$ et $I_{n\ell+2\ell+1}^+$ disparaissent et on retrouve $\beta_1 = 2$.

3.3.3 Evolution des sections efficaces avec R

La présentation précédente suggère qu'on peut identifier tous les canaux d'ionisation-excitation par projection à R_{max} puisque pour $R_{max} = 10^6$ u.a., la condition $R_{max} \geq 10^2 r_n$ est satisfaite même pour les niveaux les plus élevés. Cependant, il n'en est rien, comme on peut le comprendre à partir de la figure (3.4). Pour tracer celle-ci, nous avons, par

FIG. 3.4 – Précision de la méthode de projection à R fixe pour un niveau n donné en fonction de R (La largeur du secteur angulaire $\Delta\alpha$ a été agrandie pour plus de clarté).

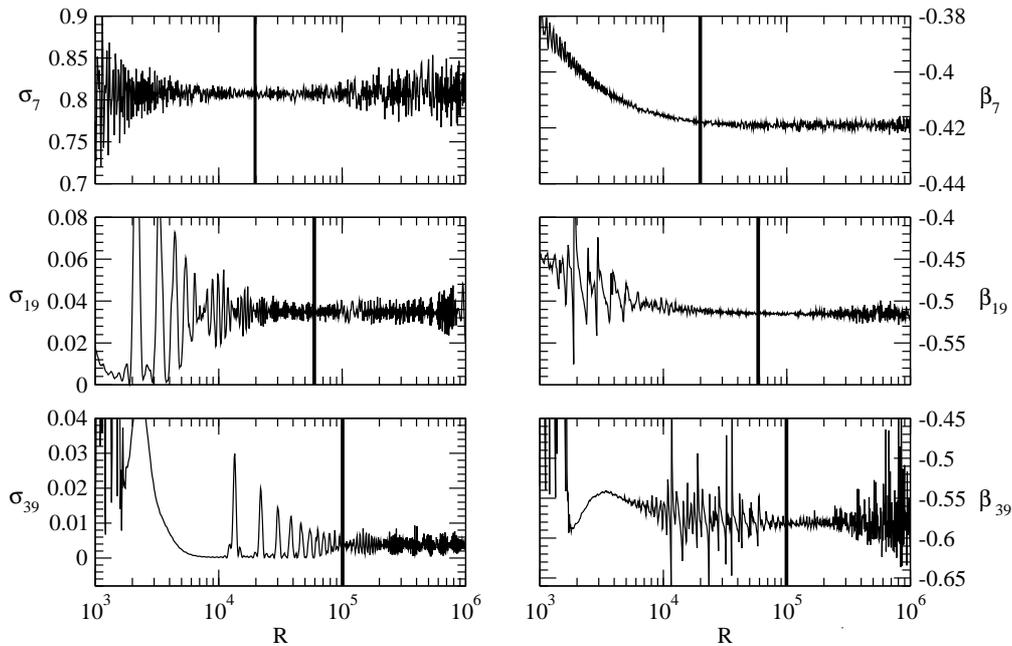


souci de clarté, agrandi considérablement le secteur angulaire "permis" $\Delta\alpha = 10^{-2}$ rad au voisinage de $\alpha = 0$. Il est délimité par le trait épais sur la figure (3.4). A l'intérieur de ce secteur, les traits pointillés symbolisent ceux des points de la grille en α que nous utilisons dans la région externe qui sont situés à l'intérieur du secteur angulaire permis. Les points à R fixe illustrent l'équivalence entre les points de quadrature en α et les points de quadrature en r_2 pour la valeur de R considérée.

A $R_{n<}$, nous avons $r_n > R_{n<} \Delta\alpha$, l'état hydrogénoïde n ne rentre pas dans le secteur angulaire permis; une bonne partie de sa densité $|\psi_n|^2$ n'est donc pas prise en compte correctement par l'intégration à R fixe. A R_n , on a par définition $R_n \Delta\alpha = r_n$. L'état rentre exactement dans le secteur angulaire permis et sa description bénéficie de la contribution de tous les points de la grille en α situés dans ce secteur. Par contre, à $R_{n>}$, la description de l'état d'ionisation-excitation n se détériore parce que le nombre de points de quadrature en α disponibles dans la région d'extension r_n diminue. Cette analyse qualitative laisse prévoir un comportement assez complexe de σ_n et de β_n en fonction de R .

Celui-ci est illustré par la figure (3.5) pour des états $n = 7, 19$ et 39 . On observe dans tous les cas de fortes oscillations pour de faibles et de grandes valeurs de R . Aux valeurs de R intermédiaires, on observe une région où les oscillations sont bien moindres.

FIG. 3.5 – Section efficace d’ionisation-excitation σ_n (en kb) et paramètre d’anisotropie β_n en fonction de R (en u.a.) pour $n = 7, 19$ et 39 . Les lignes verticales indiquent la valeur de R où σ_n et β_n sont extraits.

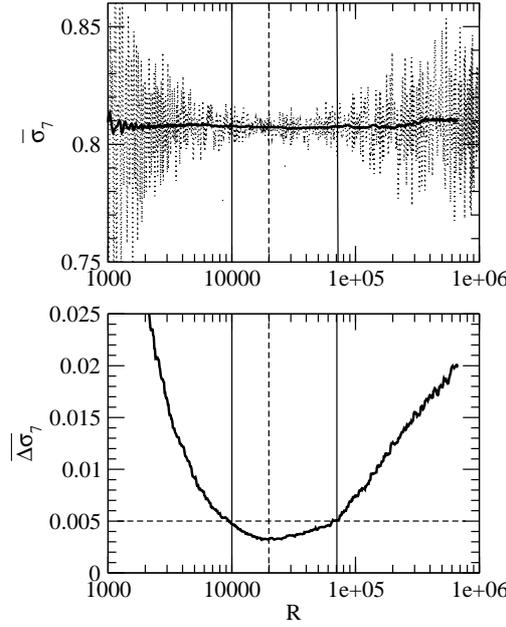


Le centre de cette région, marqué sur la figure (3.5) par un trait vertical épais que nous définirons précisément un peu plus loin, se déplace vers les R grands quand n augmente. Sa largeur, par contre, diminue au fur et à mesure que l’état lié devient de plus en plus excité ; elle demeure cependant relativement grande vu que l’échelle des abscisses R est logarithmique. Cette décroissance de la largeur de la zone ”plate” est moins critique dans le spectre de β_n que dans celui de σ_n . La particularité de l’allure de β_n s’explique par le fait que le paramètre β_n , étant un rapport de sections efficaces qui évoluent de manière similaire avec R , évolue, quant à lui, plutôt modérément. Le comportement des courbes de σ_n et de β_n est en accord avec les prédictions déduites de l’analyse de la figure (3.4).

3.3.4 Rayon optimal d’extraction, incertitudes

L’extraction des sections efficaces physiques n’est donc pas immédiate. Elle nécessite une analyse soignée des résultats bruts dont la figure (3.5) donne un échantillon. Explicitons cette analyse en prenant le niveau $n = 7$ comme exemple. En chaque R , nous calculons donc la moyenne $\bar{\sigma}_7(R)$ de σ_7 sur 100 valeurs successives du rayon hypersphériques centrées sur la valeur courante R , ainsi que la déviation standard associée $\overline{\Delta\sigma}_7(R)$. Ces deux quantités sont représentées sur la figure (3.6). La déviation standard présente un minimum bien défini pour $R = R_7^\sigma = 20000$ u.a. Nous définissons la section efficace calculée par $\sigma_7 = \bar{\sigma}_7(R_7^\sigma) = 0.8075$ kb. Nous effectuons le même travail sur le

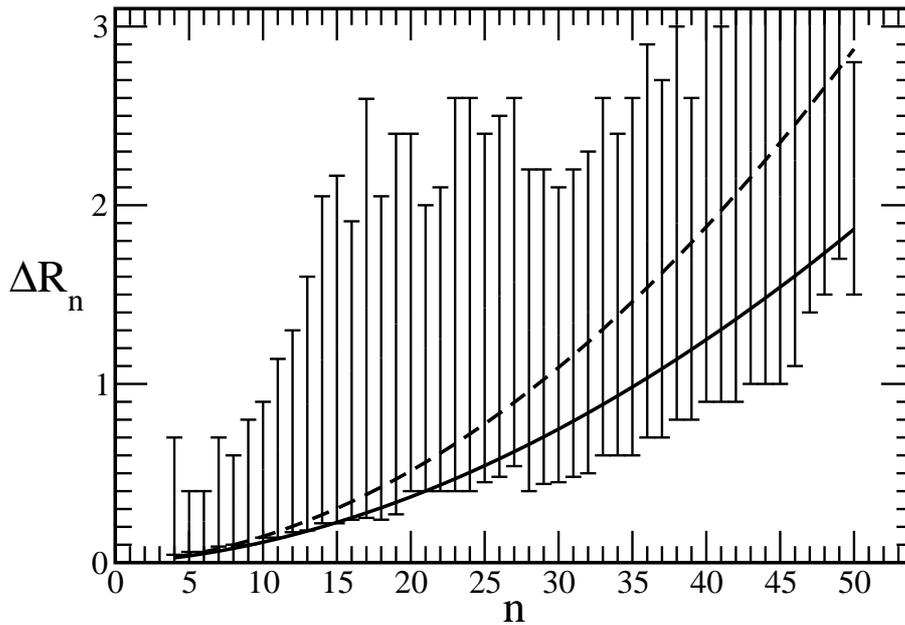
FIG. 3.6 – Moyenne $\bar{\sigma}_7(R)$ (haut) et déviation standard $\overline{\Delta\sigma}_7(R)$ (bas) sur 100 points autour de chaque valeur de R de $\sigma_7(R)$ en fonction de R . Tirets verticaux : Position de R_7^σ du minimum de $\overline{\Delta\sigma}_7(R)$; tirets horizontaux (bas) : $\Delta\sigma_7$; lignes verticales : limites de l'intervalle $[R_7^{\sigma<}, R_7^{\sigma>}]$.



paramètre d'asymétrie β_7 . La déviation standard $\overline{\Delta\beta}_7(R)$ présentant un minimum pour $R = R_7^\beta = 30000$, nous posons $\beta_7 = \bar{\beta}_7(R_7^\beta) = -0.354$. Nous notons que R_7^β est différent de R_7^σ . Il reste maintenant à caractériser la précision des valeurs de σ_7 et β_7 que nous avons sélectionnées. Nous *définissons* l'incertitude $\Delta\sigma_7$ de façon à ce que $\Delta\sigma_7/\sigma_7$ soit aussi petit que possible tout en garantissant que $\overline{\Delta\sigma}_7(R) < \Delta\sigma_7$ sur un intervalle $[R_7^{\sigma<}, R_7^{\sigma>}]$ aussi grand que possible incluant R_7^σ et R_7^β . En choisissant $\Delta\sigma_7 = 0.005$, nous obtenons une incertitude relative inférieure à 6 pour mille sur l'intervalle $[10000, 70000]$, comme on peut le vérifier sur la figure. En procédant de même pour β_7 , nous trouvons que $\Delta\beta_7 = 0.002$ nous garantit une incertitude relative inférieure à 4 pour mille sur un intervalle $[R_7^{\beta<}, R_7^{\beta>}]$ non borné défini par $R > 7000$. Nos résultats complets incluant section efficace totale et paramètre d'anisotropie, énoncés avec les barres d'erreur que nous venons de définir, sont donc valides en tout point du domaine $[R_7^{\sigma<}, R_7^{\sigma>}] = [10000, 70000]$, intersection des deux domaines introduits précédemment. Nous avons donc mené cette analyse systématiquement, à partir de $n = 4$, pour n croissant.

Les intervalles pertinents pour l'extraction de σ_n et β_n sont représentés en fonction de n sur la figure (3.7). Nous avons représenté en même temps sur cette figure la portée de l'orbitale la plus circulaire $F_{n\ell=n-1}$ (trait continu) et celle de l'orbitale s amplifiées du facteur $(\Delta\alpha)^{-1} = 10^2$. Les deux courbes sont contenues dans les intervalles ΔR_n . Ceci justifie *à posteriori* l'analyse que nous avons faite de l'évolution avec R , schématisée sur la figure (3.4), ainsi que le choix de $\Delta\alpha = 10^{-2}$. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons

FIG. 3.7 – Intervalles ΔR_n définissant la région d'extraction des sections efficaces d'ionisation-excitation pour $n = 4 - 50$. Barres verticales : ΔR_n (en 10^5 u.a.); ligne continue $10^2 \times$ portée de $F_{n\ell=n-1}(r)$; tirets : $10^2 \times$ portée de $F_{n\ell=0}(r)$. (La portée de l'orbitale radiale est définie comme le plus large rayon où l'amplitude de l'orbitale est réduite à 1% de sa valeur maximum.)



comme rayon d'extraction des sections efficaces la portée de l'orbitale s amplifiée du facteur 100. Notons pour finir que cette analyse, et par conséquent la paramétrisation de R_n en fonction de n , est indépendante de l'excès d'énergie E .

3.4 Sections efficaces pour $n = 1$ à 50 à 0.1 eV

Les valeurs de σ_n et de β_n extraites aux hyperrayons adéquats R_n sont données par la Table 3.1 pour $n = 4 - 50$ [4]. Nous nous sommes limités à $n = 50$ car au-delà les incertitudes associées aux sections efficaces deviennent comparables à celles-ci. Les données correspondantes pour $n = 1 - 3$ sont obtenues à partir des canaux adiabatiques découplés en R_0 .

La section efficace sans excitation est de 5% plus élevée que la valeur de référence 630 ± 10 kb [5]. Ceci résulte du caractère très local de l'orbitale $1s$ qui n'est pas bien pris en compte par la dimension $n_\alpha = 29$ de la base de fonctions de α dans la région interne. Par contre, la section efficace σ_2 est en excellent accord avec la valeur de référence 57 ± 3 kb. Quant à la section efficace σ_3 , elle est surestimée par rapport à la valeur recommandée

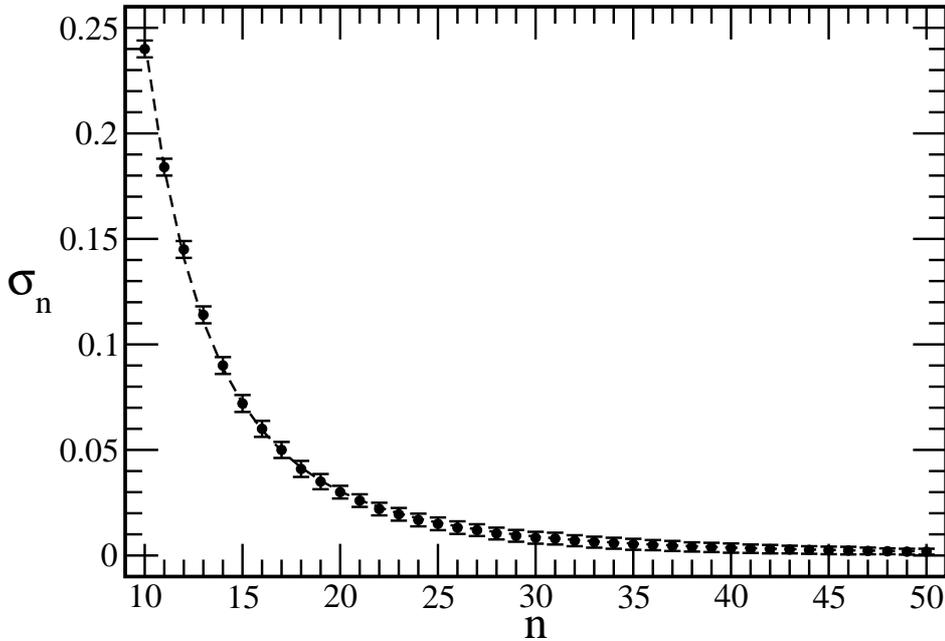
TAB. 3.1 – Sections efficaces et paramètre d'anisotropie d'ionisation-excitation pour un excès d'énergie de photon de 0.1 eV. Les incertitudes sur la dernière décimale sont données entre parenthèses.

n	$\sigma_n \pm \Delta\sigma_n$ (kb)	$\beta_n \pm \Delta\beta_n$	n	$\sigma_n \pm \Delta\sigma_n$ (kb)	$\beta_n \pm \Delta\beta_n$
1	681	2	26	0.0132(30)	-0.552(5)
2	55	0.86	27	0.0120(28)	-0.556(5)
3	13.75	0.14	28	0.0104(28)	-0.559(5)
4	1.834(5)	-0.296(2)	29	0.0093(28)	-0.562(5)
5	2.324(5)	-0.344(2)	30	0.0084(28)	-0.564(5)
6	1.024(5)	-0.354(2)	31	0.0080(28)	-0.567(5)
7	0.8075(50)	-0.418(2)	32	0.0070(26)	-0.569(7)
8	0.625(5)	-0.399(2)	33	0.0063(26)	-0.571(7)
9	0.351(5)	-0.456(2)	34	0.0058(26)	-0.573(7)
10	0.240(4)	-0.464(2)	35	0.0053(26)	-0.575(7)
11	0.184(4)	-0.455(2)	36	0.0049(24)	-0.58(1)
12	0.145(4)	-0.456(2)	37	0.0045(24)	-0.58(1)
13	0.114(4)	-0.463(2)	38	0.00405(220)	-0.58(1)
14	0.090(4)	-0.472(2)	39	0.0038(22)	-0.58(1)
15	0.072(4)	-0.485(2)	40	0.0035(22)	-0.58(2)
16	0.0600(38)	-0.493(2)	41	0.0032(20)	-0.58(2)
17	0.0500(38)	-0.500(3)	42	0.003(2)	-0.58(2)
18	0.0410(38)	-0.508(3)	43	0.0028(18)	-0.58(2)
19	0.0350(36)	-0.515(3)	44	0.0026(18)	-0.59(2)
20	0.030(3)	-0.523(3)	45	0.0024(18)	-0.59(2)
21	0.026(3)	-0.529(3)	46	0.0023(18)	-0.59(2)
22	0.022(3)	-0.534(3)	47	0.00215(160)	-0.59(2)
23	0.0195(30)	-0.539(5)	48	0.0020(14)	-0.59(2)
24	0.0168(30)	-0.544(5)	49	0.0018(14)	-0.59(2)
25	0.015(3)	-0.548(5)	50	0.0018(14)	-0.59(2)

de 11 kb. Mais ce manque de précision n'est probablement pas dû à la dimension de la base de fonctions de α . En effet, il indique vraisemblablement que le niveau $n = 3$ n'est pas complètement découplé adiabatiquement de la fonction d'onde totale à $R_0 = 60$ u.a. Une partie du flux des canaux d'ionisation-excitation vers $n = 4$ aurait donc été supprimée de façon inappropriée. Ce qui explique que le résultat $\sigma_4 = 1.834 \pm 0.005$ kb soit de manière inattendue plus petit que $\sigma_5 = 2.324 \pm 0.005$ kb. En revanche, cette imprécision inhérente au découplage adiabatique n'affecte pas les résultats des canaux supérieurs. En ce qui concerne le paramètre β_n , on obtient 2 pour $n = 1$ tel que prédit par (3.17b).

Pour $n \geq 10$ ([12]), σ_n [β_n] est décrit par une courbe lisse, décroissante et monotone comme le montre la figure (3.8) [(3.9)]. Cette décroissance reflète le rôle croissant des cor-

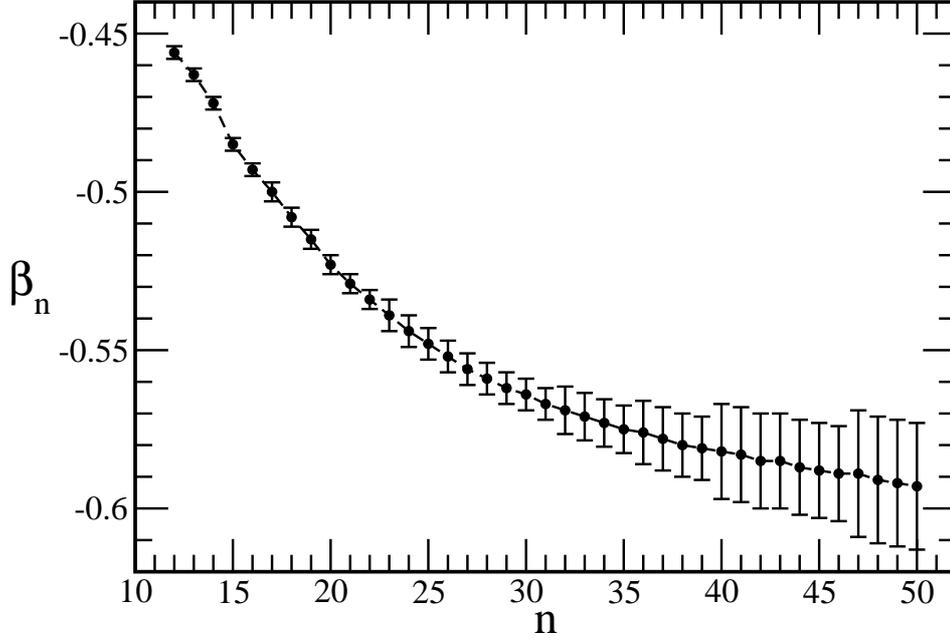
FIG. 3.8 – Sections efficaces d’ionisation-excitation σ_n pour $n = 10 - 50$ pour un excès d’énergie de photon de 0.1 eV.



relations électroniques dans le processus d’ionisation-excitation lorsque n croît ; les faibles valeurs de β_n traduisent de fortes corrélations électroniques dans la symétrie $^1P^o$ considérée comme nous le verrons dans le chapitre sur les ondes partielles, et de faibles valeurs de σ_n reflètent la difficulté qu’ont les deux électrons à rester corrélés assez longtemps pour peupler des niveaux n fortement excités.

Si la photoionisation simple avec excitation a fait l’objet de nombreuses études, celles-ci ont porté principalement sur les premiers états excités (essentiellement jusqu’à $n = 10$) ou sur des énergies de photon différentes de celles qui nous intéressent dans le cadre de ce chapitre. La plupart des travaux récents sont en effet motivés par l’étude des états doublement excités [6–8] si bien que les énergies de photons considérées se situent sous le seuil de double ionisation.

Néanmoins, il existe dans la littérature quelques résultats pour des énergies de photons entre 80 eV et 1 keV. Les rapports $\rho_n = \sigma_n/\sigma_1$ ont en effet été calculés dans ce domaine d’énergie pour des états faiblement excités comme $n = 2 - 4$ par la méthode HSCC (*Hyperspherical Close-Coupling*) [9], ou $n = 2 - 6$ par la méthode *Eigenchannel R-matrix* [10] et la méthode CCC (*Convergent Close-Coupling*) [11]. Ces résultats étant en bon accord entre eux et avec des résultats expérimentaux pour des énergies de 100 eV [12], ils peuvent être extrapolés au voisinage du seuil de double ionisation. Nous résumons ces comparaisons dans la table (3.2). Celle-ci montre que nos valeurs de ρ_n sont globalement

FIG. 3.9 – Paramètres d'anisotropie d'ionisation-excitation β_n pour $n = 12 - 50$ pour un excès d'énergie de photon de 0.1 eV.TAB. 3.2 – Rapports $\rho_n = \sigma_n/\sigma_1$, exprimés en %, calculés dans ce travail (a), obtenus par extrapolation de [9–12] (b) et à partir des spectres de photoélectrons de seuil [13] (c).

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(a)	8.1	2.01	0.27	0.34	0.15	0.12	0.09	0.05	0.035
(b)	8.5	1.75	0.65	0.25	0.1				
(c)						0.14	0.11	0.06	0.056

compatibles avec les ratios obtenus à partir de l'extrapolation des résultats de [9–12], excepté pour ρ_4 , du fait que σ_4 est sous-estimé dans nos calculs.

D'autres comparaisons sont aussi possibles, sur un plan qualitatif, avec des résultats expérimentaux [13–15] dans des régions d'énergie en-dessous et proches du seuil comme le montre la ligne (c) de la table (3.2). Ces résultats sont issus des spectres de photoélectrons de seuil [13], qui ne présentent un signal non nul que pour des énergies de photon correspondant exactement à l'énergie du niveau n de He^+ considéré, c'est-à-dire à résonance. Pour de telles énergies, le signal n'est pas perturbé par les états doublement excités. La table (3.2) montre que l'accord entre nos résultats et les mesures issues de [13], divisées par la valeur de référence $\sigma_1 = 630$ kb [5] est tout à fait correct : nos résultats apparaissent

comme systématiquement sous-estimés, ce qui est normal puisqu'ils sont obtenus à une énergie de photon supérieure, et que les sections efficaces décroissent avec l'énergie de photon.

Cette rareté des résultats concerne aussi le paramètre d'asymétrie. De même que pour les sections efficaces, la valeur de β_2 issue de [9] peut être extrapolée à 0.8 au seuil de double ionisation; elle s'accorde très bien avec la valeur 0.86 que nous obtenons à 100 meV au-dessus du seuil. Le paramètre $\beta_{10} = -0.48$ mesuré à 78.11 eV dans [15] s'accorde également avec notre résultat de -0.464 à 79.1 eV.

Conclusion

Nous venons de présenter une technique de projection à R fixe de la fonction d'onde de photoabsorption sur les états de l'ion He^+ qui permet à la méthode HRM-SOW de séparer les processus de double et de simple photoionisation. Elle nous a permis d'obtenir les sections efficaces et les paramètres d'asymétrie des états d'ionisation-excitation de He . Grâce à cette extension, la méthode HRM-SOW fournit maintenant une description complète de la dynamique fortement corrélée de l'atome d'hélium dans son double continuum. Nous avons appliqué cette technique dans la région proche du seuil caractérisée par une forte compétition des canaux d'ionisation-excitation et du canal de double ionisation. Le bon accord des résultats obtenus jusqu'à $n = 50$ avec le peu de résultats existant dans la littérature atteste de la qualité de la méthode. Le rôle des corrélations électroniques dans la dynamique des deux électrons conduisant à l'ionisation-excitation apparaît déjà clairement à travers les faibles valeurs de σ_n et de β_n . Toutefois, il se manifestera de manière encore plus nette dans les sections efficaces partielles correspondant à l'ionisation avec excitation vers un état bien spécifique de l'ion - et non vers un niveau d'énergie n dégénéré, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] A. Huetz, and J. Mazeau, Phys. Rev. Lett. **85**, 530 (2000).
- [2] G. H. Wannier, Phys. Rev. **90**, 817 (1953).
- [3] *Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz and I. Stegun, Dover, New-York (1972).
- [4] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat, J. M. Teuler, M. G. Kwato Njock, and A. K. Kazansky, Phys. Rev. A **72**, 022714 (2005).
- [5] J. M. Bizau, and F. Wuilleumier, J. Elect. Spec. Rel. Phen. **71**, 205 (1995).
- [6] T. Schneider, C.-N. Liu, and J. M. Rost, Phys. Rev. A **65**, 042715 (2002).
- [7] H. W. van der Hart, and C. H. Greene, Phys. Rev. A **66**, 022710 (2002).
- [8] Y. H. Jiang, R. Püttner, R. Hentges, J. Viefhaus, M. Poiguine, U. Becker, J. M. Rost, and G. Kaindl, Phys. Rev. A **69**, 022706 (2004).
- [9] J. Z. Tang, and J. Burgdörfer, J. Phys. B **30**, L523 (1997).
- [10] K.W. Meyer, J. L. Bohn, C. H. Greene, and B. D. Esry, J. Phys. B **30**, L641 (1997).
- [11] A. Kheifets, and I. Bray, Phys. Rev. A **57**, 2590 (1998).
- [12] R. Wehlitz, I. A. Sellin, O. Hemmers, S. B. Whitfield, P. Glans, H. Wang, D. W. Lindle, . Langer, N. Berrah, J. Viefhaus, and U. Becker, J. Phys. B **30**, L51 (1997).
- [13] P. A. Heimann, U. Becker, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, R. Wehlitz, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **34**, 3782 (1986).
- [14] D. W. Lindle, P. A. Heimann, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **35**, 1128 (1987).
- [15] R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, M. Zubek, K. Ellis, and G. King, J. Phys. B **24**, 115 (1991).

Chapitre 4

Analyse en ondes partielles

Ce chapitre discute du rôle des corrélations électroniques, les corrélations angulaires et les corrélations radiales. Cette discussion repose sur une analyse en ondes partielles des états du continuum simple de He obtenus par la technique de projection décrite dans le chapitre précédent. Nous commençons par fixer les idées en soulignant l'intérêt de cette analyse dans la première section. Nous rappelons ensuite dans la deuxième section quelques notions sur le groupe de symétrie $SO(4)$ nécessaires au choix du référentiel que nous effectuons dans la troisième section. Nous établissons ensuite l'expression de la fonction d'onde d'ionisation-excitation dans le référentiel choisi dans la quatrième section avant d'en déduire celle des sections efficaces dans la cinquième section. Les quatre dernières sections sont consacrées aux résultats qui portent respectivement sur l'analyse des sections efficaces partielles en ondes sphériques et en ondes paraboliques, sur l'analyse des corrélations angulaire et radiale et sur la généralité du mécanisme de Wannier.

4.1 Position du problème

Nous avons montré dans les deux précédents chapitres que les corrélations électroniques sont responsables de la double ionisation et de la simple ionisation avec excitation de l'atome d'hélium à un photon. Si elles n'existent pas, aucune transition biélectronique n'est possible par absorption d'un photon. Ainsi, l'analyse de l'ionisation-excitation à un photon nous fournit des informations sur les corrélations angulaires et les corrélations radiales des électrons, qui complètent celles obtenues dans le cadre des études précédentes portant sur la double photoionisation. Ces informations sont en partie masquées dans les sections efficaces intégrées σ_n et les paramètres d'asymétrie β_n de la simple ionisation avec excitation vers un niveau n de l'ion résiduel He^+ . Pour extraire ces informations plus complètes, nous devons exprimer ces quantités en termes des contributions dues à l'ionisation avec excitation vers les différents états dégénérés appartenant à ce niveau. Nous caractériserons ces états, dans ce chapitre, soit par les nombres quantiques sphériques $[n\ell m]$ soit par les nombres quantiques paraboliques $[n_1 n_2 m]$ définis par rapport à la direction de l'électron éjecté. Nous utiliserons le terme d'ondes partielles sphériques et d'ondes partielles paraboliques pour désigner les représentations associées de la paire d'électrons dans le continuum.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la détermination du poids relatif de la contribution $\sigma_{n\ell}$ de chaque onde partielle sphérique à une section efficace donnée σ_n , qu'il s'agisse de la section efficace d'ionisation-excitation par impact de photon sur l'atome d'hélium ou de la section efficace d'ionisation par impact d'électron sur l'atome d'hydrogène. En se basant sur la théorie de Wannier [1] et en utilisant des considérations classiques, Fano [2] fut le premier à prédire que grâce aux corrélations électroniques l'impact d'électron sur un atome au voisinage d'un seuil d'ionisation pourrait peupler les états de Rydberg de n et ℓ grands. Il émit l'hypothèse que le moment angulaire ℓ du sous niveau $|n\ell m\rangle$ le plus peuplé d'un niveau n donné varierait comme \sqrt{n} . Quelques années plus tard, Drukarev [3], par une approche utilisant les états paraboliques, et Rau [4], dans une approche de théorie des groupes, indépendamment l'un de l'autre, montrèrent que le moment angulaire dominant devrait être $\ell_{dom}^D \simeq \sqrt{n/2}$ et $\ell_{dom}^R \simeq \sqrt{n}/2$ respectivement. Des corrections furent apportées à ces expressions quelques années plus tard par les travaux expérimentaux de Hammond *et al.* [5] conduisant à introduire un facteur additif $-1/2$ à ces quantités. La confirmation expérimentale de ces lois a été apportée par des mesures de spectres de photoélectrons de seuil dans les gaz rares [5]. Pour des systèmes hydrogénoïdes, la dégénérescence de Coulomb des sous-niveaux ℓ d'un niveau n donné exclut des mesures directes des sections efficaces partielles $\sigma_{n\ell}$ par spectroscopie du photoélectron. Des estimations de σ_{2s} et de σ_{2p} [6–8], et de σ_{3s} , σ_{3p} et σ_{3d} de He [7], en accord avec les prédictions théoriques, ont été obtenues en analysant la désexcitation par fluorescence des états excités de He . Dans l'ensemble, les mesures ne sont toutefois pas assez précises ni assez nombreuses pour tester quantitativement et sans ambiguïté la validité des lois théoriques. Nous montrons dans ce chapitre que la méthode HRM-SOW, étendue à l'ionisation-excitation comme nous l'avons indiqué au chapitre 3, est capable de produire un ensemble très complet de sections efficaces partielles $\sigma_{n\ell}$ précises qui peuvent être confrontées aux prédictions

théoriques.

Les ondes partielles paraboliques, quant à elles, ont été introduites historiquement pour étudier l'atome d'hydrogène dès qu'un axe de l'espace est privilégié comme dans le cadre de l'effet Stark, où un champ électrique statique vient briser la symétrie initiale du problème [9, 10]. Plus tard, une analyse des états doublement excités basée sur la théorie des groupes a permis de les caractériser par de nouveaux nombres quantiques K et T [11]. Ces nombres quantiques ont été reliés aux nombres quantiques paraboliques de l'un des électrons par rapport à la direction d'éjection de l'autre par $K = n_2 - n_1$ et $T = |m|$ [12]. Pendant le même temps, comme nous l'avons signalé, Drukarev [3] et Rau [4] évaluaient ℓ_{dom} en utilisant respectivement les coordonnées paraboliques et une approche de théorie des groupes. Le résultat de Drukarev repose sur deux hypothèses : d'une part, la fonction d'onde de l'électron lié présente le maximum d'asymétrie par rapport au plan perpendiculaire à la direction de l'électron éjecté passant par le noyau ; et d'autre part, la projection du moment angulaire de l'électron lié sur cet axe est nulle. Quant à Rau, son résultat découle de l'hypothèse que l'état dominant est celui qui minimise la répulsion électron-électron, et qui est donc associé à la valeur de K la plus grande possible. La quasi-identité de leurs résultats mettait en évidence pour la première fois la relation entre les nombres quantiques introduits dans les deux approches. En parallèle, une approche hypersphérique adiabatique conduisait Lin [13] à introduire un nouveau nombre quantique A pour caractériser le comportement des états doublement excités dans l'échange des coordonnées radiales des deux électrons : $A = +1$ pour désigner des états symétriques, $A = -1$ pour des états antisymétriques et $A = 0$ pour tous les autres cas. Il en résultait la notation $N(K, T)_{n'}^A$ pour désigner les membres successifs n' des séries de Rydberg d'états doublement excités convergeant vers le N -ième seuil d'ionisation. Vu le succès de ce schéma de classification des séries de Rydberg, il est étonnant qu'il n'ait jamais été appliqué aux états du continuum vers lesquels ces séries convergent quand $n' \rightarrow \infty$. Nous comblons cette lacune dans ce chapitre.

4.2 Le groupe de symétrie $\mathcal{SO}(4)$ de l'hydrogène

Pour introduire les deux représentations des états de He^+ que nous utilisons dans ce chapitre, c'est-à-dire la représentation sphérique et la représentation parabolique, ainsi que la transformation unitaire qui les relie, nous rappelons ici les données générales concernant les symétries du problème hydrogénoïde.

L'énergie E et le moment cinétique \vec{L} d'une particule plongée dans un potentiel central de force Z sont des constantes du mouvement. Si en plus, le potentiel est coulombien, il existe une autre grandeur qui se conserve, le vecteur \vec{B} de Runge-Lenz [14]

$$\vec{B} = Z \frac{\vec{r}}{r} + \frac{1}{2} \vec{L} \times \vec{p}. \quad (4.1)$$

Cette propriété du vecteur $\vec{\mathbf{B}}$ a pour conséquence que les trajectoires de la particule correspondant à des états liés ($E < 0$) sont fermées et périodiques, soit des ellipses. Le vecteur $\vec{\mathbf{B}}$ est dirigé suivant le demi-grand axe de l'ellipse et son module détermine son excentricité.

Utilisant le principe de correspondance entre la mécanique classique et la mécanique quantique, Pauli [15] a donné l'expression de l'équivalent quantique du vecteur $\vec{\mathbf{B}}$ comme

$$\vec{\mathbf{B}} = Z \frac{\vec{\mathbf{r}}}{r} + i \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \times \vec{\mathbf{L}} - \vec{\mathbf{L}} \times \vec{\nabla}). \quad (4.2)$$

On vérifie facilement que cet opérateur commute avec le hamiltonien H d'un hydrogéoïde, et donc qu'il s'agit bien d'une constante du mouvement. En introduisant l'opérateur $\vec{\mathbf{A}} = n\vec{\mathbf{B}}/Z$ pour un sous-espace n donné, un calcul direct conduit aux règles de commutation suivantes

$$[L_j, L_k] = i\epsilon_{jkl}L_l, \quad [A_j, A_k] = i\epsilon_{jkl}L_l, \quad [L_j, A_k] = i\epsilon_{jkl}A_l, \quad (4.3)$$

où ϵ_{jkl} vaut 1 pour une permutation circulaire, -1 dans le cas contraire et 0 si deux indices sont identiques. Ces relations de commutation traduisent le fait que les quantités A_x , A_y et A_z ne peuvent avoir simultanément des valeurs déterminées en mécanique quantique. De plus, chacun de ces opérateurs commute avec la composante correspondante du moment angulaire mais pas avec le carré du moment L^2 . L'existence de cette grandeur conservative qui ne commute pas avec les autres constantes du mouvement, et dont les composantes ne commutent pas entre elles conduit à une dégénérescence dite accidentelle.

Nous savons que l'invariance par rotation du hamiltonien de l'atome d'hydrogène explique la dégénérescence par rapport au nombre quantique m dans la représentation $|n\ell m\rangle$, aucune direction de l'espace n'étant privilégiée. En revanche, les mêmes arguments ne permettraient pas de prévoir que la valeur de l'énergie soit indépendante du module du moment cinétique L . Cette dégénérescence, qui ne peut pas être reliée à une symétrie géométrique, résulte de la forme très particulière de l'énergie potentielle et disparaît dès qu'on s'en écarte. Cette forme est celle du potentiel coulombien en $1/r$. Tout terme additif comme l'effet d'écran à longue portée ou la répulsion à courte portée supprime cette dégénérescence accidentelle.

De même que $\vec{\mathbf{L}}$ est le générateur du groupe $\mathcal{SO}(3)$ des rotations dans l'espace à trois dimensions, $\vec{\mathbf{L}}$ et $\vec{\mathbf{A}}$ constituent ceux du groupe $\mathcal{SO}(4)$. Il s'agit du groupe de rotations dans l'espace quadridimensionnel dont la symétrie est dynamique contrairement aux symétries géométriques de $\mathcal{SO}(3)$. Dans ce groupe, nous avons alors deux représentations possibles : celle liée aux vecteurs propres communs aux opérateurs H , L^2 et L_z correspondant aux coordonnées sphériques et celle liée aux vecteurs propres communs à H , L_z et A_z correspondant aux coordonnées paraboliques. Pour établir la relation entre ces deux

différentes représentations, introduisons deux nouveaux pseudo moments cinétiques

$$\vec{\mathbf{J}}_+ = \frac{1}{2}(\vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{A}}), \quad (4.4a)$$

$$\vec{\mathbf{J}}_- = \frac{1}{2}(\vec{\mathbf{L}} - \vec{\mathbf{A}}), \quad (4.4b)$$

ces deux opérateurs obéissent à l'algèbre du moment cinétique et commutent entre eux. Nous pouvons remarquer tout de suite que $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{J}}_+ + \vec{\mathbf{J}}_-$. On vérifie que les valeurs propres de $\vec{\mathbf{J}}_+$, qui sont les mêmes que celles de $\vec{\mathbf{J}}_-$, sont $j(j+1)$, avec $j = (n-1)/2$. Par ailleurs, celles de J_{+z} et de J_{-z} sont respectivement m_+ et m_- , dont nous précisons le sens plus bas.

Si on se donne l'ECOC (*Ensemble Complet d'Observables qui Commutent*) (H, L^2, L_z) , nous pouvons labeller un état soit par le ket $|n\ell m\rangle$ soit par le ket $|\frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} \ell m\rangle$ étant donné qu'ils sont vecteurs propres de J_+^2 , J_-^2 , L^2 et L_z associés aux mêmes valeurs propres. Hughes [16] a montré que ces deux kets sont identiques soit

$$|n\ell m\rangle = \left| \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} \ell m \right\rangle. \quad (4.5)$$

Par contre, si on choisit d'utiliser les coordonnées paraboliques qui correspondent à l'ECOC (H, L_z, A_z) , nous pouvons caractériser un état du système, encore appelé état Stark, par $|n_1 n_2 m\rangle$ ou par $|\frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} m_+ m_-\rangle$ où n_1 et n_2 sont les nombres quantiques paraboliques satisfaisant $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$. On vérifie facilement que la valeur propre de A_z est $n_1 - n_2$, et on déduit alors de l'équation (4.4) que

$$\begin{aligned} m_+ &= \frac{1}{2}(m + n_1 - n_2), \\ m_- &= \frac{1}{2}(m - n_1 + n_2). \end{aligned}$$

Les kets $|n_1 n_2 m\rangle$ et $|\frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} m_+ m_-\rangle$ sont donc vecteurs propres de J_+^2 , J_-^2 , J_{+z} et de J_{-z} associés aux mêmes valeurs propres. La relation qui existe entre ces deux états s'écrit

$$|n_1 n_2 m\rangle = (-1)^{\frac{1}{2}(2n_2 + |m| - m)} \left| \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} m_+ m_- \right\rangle. \quad (4.7)$$

Des équations (4.5) et (4.7), on déduit que les éléments de matrice de la transformation qui relie les états Stark aux états $|n\ell m\rangle$ s'écrivent

$$\langle n_1 n_2 m | n\ell m' \rangle = (-1)^{\frac{1}{2}(2n_2 + |m| - m)} \left\langle \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} \ell m \left| \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} m_+ m_- \right. \right\rangle \delta_{mm'}. \quad (4.8)$$

Compte tenu de la relation $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{J}}_+ + \vec{\mathbf{J}}_-$, on peut dire du point de vue du couplage des moments cinétiques que les états de la représentation sphérique constituent une base couplée et les états de la représentation parabolique, la base découplée correspondante.

Ainsi, le terme $\left\langle \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} \ell m \left| \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} m_+ m_- \right. \right\rangle$ n'est autre qu'un coefficient de Clebsch-Gordan [17]. L'équation (4.8) peut se réécrire simplement [16]

$$\langle n_1 n_2 m | n \ell m' \rangle = (-1)^{\frac{1}{2}(2n_2 + |m| - m)} \left\langle \frac{n-1}{2} \frac{n-1}{2} m_+ m_- \left| \ell m \right. \right\rangle \delta_{mm'}. \quad (4.9)$$

La non nullité de cet élément de matrice exige que $m_+ + m_- = m$, que ℓ soit compris entre 0 et $n - 1$, et enfin que $n - 1$ et $m \pm n_1 \mp n_2$ aient la même parité.

4.3 Choix du référentiel lié au photoélectron

Jusqu'à maintenant, nous avons utilisé implicitement le référentiel du laboratoire (LF pour *Laboratory Frame* en anglais) dont l'axe Z coïncide avec l'axe de polarisation du champ électrique créé par le faisceau de photons. Chacun des deux électrons y est repéré par ses coordonnées sphériques $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, $i = 1, 2$. Du fait de la présence d'un photoélectron dans l'état final du système, le problème présente une symétrie cylindrique par rapport à l'axe dudit photoélectron. Il est donc plus approprié de choisir un référentiel lié à ce photoélectron. Nous avons vu au chapitre 3 que toutes les sections efficaces d'ionisation-excitation peuvent être obtenues à partir d'un calcul où l'on identifie par des labels distincts l'électron lié et le photoélectron. Cette propriété étant une conséquence de l'indiscernabilité des deux électrons. Nous supposons ici, comme au chapitre 3, que l'électron ionisé est l'électron 1. Nous définissons alors un référentiel lié au système noté BF_1 (pour *Body Frame* en anglais) ayant son axe z le long de la direction d'éjection du photoélectron repéré par ses angles sphériques (θ_1, φ_1) par rapport au LF. L'axe x est choisi de sorte que l'électron 2 se trouve dans le demi-plan $x > 0$ du plan xz . Ce référentiel est aussi connu sous le nom de référentiel de Breit [18].

Le second électron, qui est lié, est repéré dans le BF_1 par les angles sphériques $(\theta_{12}, 0)$. La rotation qui permet de passer du LF au BF_1 est alors caractérisée par les angles d'Euler $(\varphi_1, \theta_1, \phi)$. L'angle ϕ qui dépend de l'orientation arbitraire de l'axe X du LF n'apporte aucune information physique et par conséquent, n'apparaît dans aucune des expressions des quantités physiques ci-dessous.

Notre point de départ est l'expression de la fonction d'onde de photoabsorption Ψ_1 dans le LF. Il est commode ici de l'exprimer dans la base des harmoniques sphériques

bipolaires non symétrisées. Elle s'écrit alors

$$\Psi_1(R, \alpha, \Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\ell=0}^{n_L-1} \left(\left(f_\ell^g(R, \alpha) + f_\ell^u(R, \alpha) \right) \mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) \right. \\ \left. + \left(f_\ell^g(R, \alpha) - f_\ell^u(R, \alpha) \right) \mathcal{Y}_{\ell+1\ell}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) \right). \quad (4.10)$$

Dans la région externe, elle s'exprime comme le produit d'une onde semiclassique sortante et d'une fonction réduite, donnée par (2.71), et qui peut se réécrire

$$\tilde{\Phi}_1(R, \alpha, \Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\ell=0}^{n_L-1} \left(\left(a_\ell^g(R, \alpha) + a_\ell^u(R, \alpha) \right) \mathcal{Y}_{\ell\ell+1}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) \right. \\ \left. + \left(a_\ell^g(R, \alpha) - a_\ell^u(R, \alpha) \right) \mathcal{Y}_{\ell+1\ell}^{10}(\Omega_1, \Omega_2) \right), \quad (4.11)$$

avec

$$f_\ell^\epsilon(R, \alpha) = \frac{1}{R^{5/2} \sin 2\alpha} \frac{e^{i \int_{R_0}^R p(R') dR'}}{\sqrt{p(R)}} a_\ell^\epsilon(R, \alpha). \quad (4.12)$$

En appliquant aux harmoniques sphériques la rotation $R(\varphi_1, \theta_1, \phi)$ qui permet de passer du LF au BF₁ et en utilisant la formule de réduction d'un produit de matrices de rotation [17]

$$R_{m_1 m'_1}^{\ell_1} R_{m_2 m'_2}^{\ell_2} = \sum_{\ell=|\ell_1-\ell_2|}^{\ell_1+\ell_2} \sum_{m, m'=-\ell}^{\ell} \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell m \rangle R_{m m'}^\ell \langle \ell_1 m'_1 \ell_2 m'_2 | \ell m' \rangle, \quad (4.13)$$

ainsi que la relation

$$R_{0m}^\ell(\varphi_1, \theta_1, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi) \quad (4.14)$$

entre les harmoniques sphériques et une classe particulière de matrice de rotation [17], on obtient la fonction d'onde totale de photoabsorption dans le BF₁ sous la forme

$$\Psi_1^{BF_1}(R; \Omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\ell=0}^{n_L-1} \sum_{m=-1}^1 (-1)^\ell Y_{1m}(\theta_1, \phi) \\ \times \left\{ \left(f_\ell^g(R; \alpha) + f_\ell^u(R; \alpha) \right) \langle \ell - m 1 m | \ell + 10 \rangle Y_{\ell m}(\theta_{12}, 0) \right. \\ \left. - \left(f_\ell^g(R; \alpha) - f_\ell^u(R; \alpha) \right) \langle \ell + 1 - m 1 m | \ell 0 \rangle Y_{\ell+1 m}(\theta_{12}, 0) \right\}. \quad (4.15)$$

Cette expression de la fonction d'onde est d'une remarquable simplicité. En effet, à cause de la symétrie $^1P^o$ de la fonction d'onde et de la définition du BF₁, les éléments de

matrice de rotation qui interviennent dans le calcul se réduisent à l'harmonique sphérique $Y_{1m}(\theta_1, \phi)$ conformément à l'équation (4.14). Il s'en suit que la projection du moment angulaire de l'un des deux électrons sur la direction d'éjection de l'autre ne peut prendre que les valeurs $m = 0, \pm 1$. Plus encore, si cette projection est $m = 0$, la distribution angulaire du photoélectron est proportionnelle à $\cos^2 \theta_1$, le paramètre d'asymétrie associé prend sa valeur maximale $\beta = 2$ traduisant le fait que l'électron est éjecté préférentiellement dans la direction du champ électrique. Inversement, les projections $m = \pm 1$ correspondent à une distribution angulaire du photoélectron en $\sin^2 \theta_1$ et à la valeur minimale du paramètre d'asymétrie $\beta = -1$. Dans ce dernier cas, l'électron est éjecté préférentiellement dans la direction perpendiculaire au champ électrique. Cette correspondance biunivoque entre le paramètre d'asymétrie β et le nombre quantique $|m|$ avait déjà été prédite par Greene [19]. Par ailleurs, on vérifie aisément grâce à quelques outils d'algèbre angulaire que $\Psi_1(R; \alpha = \pi/4, \theta_{12} = \pi) = 0$, qui est une des propriétés remarquables de la symétrie ${}^1P^o$ [20].

La règle de sélection portant sur le nombre quantique m fait du BF_1 (comme du BF_2 , bien entendu) le référentiel le plus approprié pour décrire la simple photoionisation avec ou sans excitation en termes d'ondes partielles.

4.4 Ionisation-excitation dans le BF_1

Dans le cas de l'ionisation-excitation, l'électron lié 2 peut être décrit dans le BF_1 en utilisant soit les coordonnées sphériques soit les coordonnées paraboliques. Son état quantique sera alors caractérisé respectivement par $|n\ell m; 2\rangle$ ou par $|n_1 n_2 m; 2\rangle$. Il est intéressant de noter que dans ce repère, les nombres quantiques paraboliques sont reliés aux nombres quantiques K et T introduits par Herrick [11] pour classifier les états doublement excités. On en effet $K = n_2 - n_1$ et $T = |m|$. Il est alors commode, dans un souci de généralité, de noter l'état parabolique $|nK m; 2\rangle$. Dans ces conditions, on désignera un état hydrogénoïde par le ket $|n\gamma m; 2\rangle$ avec $\gamma = \ell$ en représentation sphérique et $\gamma = K$ en représentation parabolique.

Ce ket est décrit en représentation position dans le BF_1 par

$$\psi_{n\ell m}(\vec{\mathbf{r}}_2) = N_{n\ell} e^{-Zr_2/n} \left(\frac{2Zr_2}{n}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2Zr_2}{n}\right) Y_{\ell m}(\theta_{12}, 0), \quad (4.16)$$

pour $\gamma = \ell$ et par

$$\begin{aligned} \psi_{nK m}(\vec{\mathbf{r}}_2) &= \psi_{n_1 n_2 m}(\vec{\mathbf{r}}_2) \\ &= N_{n_1 n_2 m} e^{-(\xi_2 + \eta_2)/2n} (\xi_2 \eta_2)^{|m|/2} L_{n_1}^{|m|}(\xi_2/n) L_{n_2}^{|m|}(\eta_2/n), \end{aligned} \quad (4.17)$$

pour $\gamma = K$, les constantes de normalisation étant

$$N_{n\ell} = \frac{2Z^{3/2}}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}},$$

$$N_{n_1 n_2 m} = \frac{Z^{|m|+3/2}}{n^{|m|+2}} \sqrt{\frac{n_1! n_2!}{\pi(n_1+|m|)!(n_2+|m|)!}}.$$

Dans les équations ci-dessus, $L_n^\alpha(r_2)$ est un polynôme de Laguerre défini suivant la convention d'Abramowitz et Stegun [21] et les coordonnées paraboliques (ξ_2, η_2) sont définies par $\xi_2 = r_2 + r_2 \cos \theta_{12}$, $\eta_2 = r_2 - r_2 \cos \theta_{12}$. Le fait que l'angle azimutal soit nul a fait disparaître le facteur de phase correspondant dans (4.17). La fonction en représentation parabolique se déduit par ailleurs de sa contrepartie sphérique par la transformation (4.9).

Notons maintenant $\mathbf{P}_{n\gamma m}^2$ le projecteur sur l'état $|n\gamma m; 2\rangle$ et appliquons le à la fonction d'onde $\Psi_1^{BF_1}(R; \Omega)$ donnée en (4.15). Nous effectuons ce calcul sur une hypersphère de rayon adéquat R_n comme expliqué dans le chapitre 3. Nous en déduisons la fonction d'onde d'ionisation-excitation $\Psi_{n\gamma m}^{BF_1}(R; \Omega)$. Cette fonction peut être mise sous la forme du produit d'un facteur de volume, de l'onde semiclassique sortante et d'une fonction réduite qui prend la forme très simple

$$\tilde{\Phi}_{n\gamma m}^{BF_1}(R_n, \Omega) = R_n^3 \cos \alpha \sin \alpha S_{n\gamma m}(R_n) Y_{1m}(\theta_1, \phi) \psi_{n\gamma m}(R_n \sin \alpha, \theta_{12}, 0). \quad (4.19)$$

L'expression de $\tilde{\Phi}_{n\gamma m}^{BF_1}(R_n, \Omega)$ appelle quelques observations. Bien qu'elle apparaisse comme un produit de la fonction d'onde $\psi_{n\gamma m}(R_n \sin \alpha, \theta_{12}, 0)$ décrivant l'électron 2 lié et d'une deuxième fonction d'onde caractérisée par un moment angulaire unité et dépendant des coordonnées R_n et θ_1 du photoélectron, cette fonction n'est pas un produit de fonctions d'onde décrivant des électrons indépendants. En effet, le moment angulaire unité est le moment angulaire total des deux électrons de He . Ensuite, l'angle ϕ dans l'harmonique sphérique $Y_{1m}(\theta_1, \phi)$ n'a aucune pertinence physique puisqu'il dépend du choix arbitraire de l'axe X du LF. L'expression de $\tilde{\Phi}_{n\gamma m}^{BF_1}(R_n, \Omega)$ ne peut d'ailleurs pas s'interpréter dans le modèle des particules indépendantes puisque l'un des électrons est décrit dans un référentiel lié au second. Un autre point important qui ressort de l'équation (4.19) est que toute la dynamique des processus de photoionisation simple avec excitation est contenue dans les amplitudes $S_{n\gamma m}$. En effet, comme on l'a vu au chapitre 3, (équations (3.7) et (3.8)), les sections efficaces ne dépendent que du carré du module de la fonction d'onde réduite qui se réduit au carré des amplitudes $S_{n\gamma m}$ à cause de la normalisation des $\psi_{n\gamma m}$ et des harmoniques sphériques.

Les fonctions amplitudes $S_{n\gamma m}$ sont données dans la représentation sphérique par

$$S_{n\ell m}(R_n) = (-1)^\ell \{ \langle \ell - m | 1m | \ell + 10 \rangle I_{n\ell}^-(R_n) + \langle \ell - m | 1m | \ell - 10 \rangle I_{n\ell-1}^+(R_n) \}, \quad (4.20)$$

où les intégrales $I_{n\ell L}^\pm$, déjà introduits au chapitre 3, (équation (3.16)), s'expriment en fonction des coefficients de la fonction d'onde de photoabsorption réduite (4.11) et de la partie radiale de l'orbitale liée (4.16) comme

$$I_{n\ell L}^\pm(R_n) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin \alpha F_{n\ell}(R_n \sin \alpha) (a_L^g(R_n; \alpha) \pm a_L^u(R_n; \alpha)), \quad (4.21)$$

Les expressions explicites de ces fonctions amplitudes pour les deux valeurs possibles de $|m| = 0, 1$ s'écrivent simplement

$$S_{n\ell 0} = \frac{(-1)^\ell}{\sqrt{2\ell+1}} \left\{ I_{n\ell}^-(R_n)\sqrt{\ell+1} - I_{n\ell-1}^+(R_n)\sqrt{\ell} \right\}, \quad (4.22a)$$

$$S_{n\ell\pm 1} = \frac{(-1)^\ell}{\sqrt{2(2\ell+1)}} \left\{ I_{n\ell}^-(R_n)\sqrt{\ell} + I_{n\ell-1}^+(R_n)\sqrt{\ell+1} \right\}. \quad (4.22b)$$

Ces expressions mettent en évidence des règles de sélection quand n et ℓ tendent tous deux vers l'infini. En effet, dans cette limite où les corrélations sont fortement développées dans le système, les coefficients antisymétriques a_L^u deviennent négligeables devant leurs homologues symétriques. Ainsi, $I_{n\ell}^+ \rightarrow I_{n\ell}^-$. En outre, $\sqrt{\ell+1} \rightarrow \sqrt{\ell}$ dans la limite des grandes valeurs de ℓ . Il vient de toutes ces considérations que $S_{n\ell 0} \rightarrow 0$ dans la limite très corrélée. En d'autres termes, les états $|m| = 1$ sont favorisés dans cette limite pour la symétrie $^1P^o$ [19]. D'autre part, ces états favorisés sont peuplés par les composantes a_L^g de la fonction réduite de photoabsorption qui sont symétriques dans l'échange des coordonnées radiales des deux électrons $r_1 \leftrightarrow r_2$, ou de manière équivalente $\alpha \leftrightarrow \pi/2 - \alpha$. C'est pourquoi nous leurs associerons le nombre quantique $A = +1$ pour caractériser la symétrie dans l'échange $r_1 \leftrightarrow r_2$. Cette association ne signifie cependant pas que nous les caractérisons *directement* comme symétriques, puisque cette propriété perd son sens pour un état décrivant un électron lié et un électron du continuum dont les fonctions d'onde ne se recouvrent pas à R grand. A cette nuance près, ces observations montrent que les états du continuum formés par un électron libre et un électron lié très excité satisfont les règles de propensité, $T = |m| = 1$ et $A = +1$, observées pour les séries des états doublement excités. Ajoutons que dans le cas de la symétrie $^3P^o$, les résultats peuvent être déduits de ceux-ci en permutant les coefficients a_ℓ^g et a_ℓ^u de la fonction d'onde de photoabsorption. Cette opération conserve l'intégrale $I_{n\ell}^+$ mais change l'intégrale $I_{n\ell}^-$ en $-I_{n\ell}^-$. Il en résulte que, pour cette symétrie, les corrélations radiales favorisent les composantes $T = m = 0$ dans la limite très corrélée n et ℓ grands.

De même que l'équation (4.9) relie les états sphériques et paraboliques, de même elle relie les fonctions amplitudes dans les deux représentations. Les composantes $m = 0$ et 1 des amplitudes en représentation parabolique s'écrivent donc

$$S_{nK0} = \sum_{\ell=0}^{n-1} (-1)^\ell \begin{pmatrix} \frac{n-1}{2} & \frac{n-1}{2} & \ell \\ \frac{K}{2} & -\frac{K}{2} & 0 \end{pmatrix} \left\{ I_{n\ell}^-(R_n)\sqrt{\ell+1} - I_{n\ell-1}^+(R_n)\sqrt{\ell} \right\}, \quad (4.23a)$$

$$S_{nK1} = \sum_{\ell=1}^{n-1} \frac{(-1)^\ell}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{n-1}{2} & \frac{n-1}{2} & \ell \\ \frac{1+K}{2} & \frac{1-K}{2} & -1 \end{pmatrix} \left\{ I_{n\ell}^-(R_n)\sqrt{\ell} + I_{n\ell-1}^+(R_n)\sqrt{\ell+1} \right\}, \quad (4.23b)$$

et $S_{nK-1} = -S_{nK1}$, où les coefficients de Clebsch-Gordan ont été réécrits en termes de symboles $3j$ pour des raisons de commodité. La non nullité de ces coefficients impose des contraintes de parité aux nombres quantiques n et K , comme on l'a déjà vu à la fin du paragraphe 4.2. Pour $m = 0$, (4.23a) montre que n et K doivent être de parités opposées. Pour $m = 1$, au contraire, n et K doivent être de même parité. On retrouve, là encore, une règle de sélection très caractéristique des états doublement excités.

4.5 Sections efficaces d'ionisation-excitation

Les sections efficaces partielles, différentielles ou intégrées, sont obtenues à partir du calcul du flux de $\Psi_{n\gamma m}^{BF_1}$ à travers l'hypersphère d'hyperrayon $R = R_n$. Ce calcul de flux conduit à une expression qui ne dépend que de la forme réduite de la fonction de photoabsorption ainsi que nous l'avons annoncé au paragraphe précédent. On obtient alors

$$\sigma_{n\gamma m} = 2 \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \int_{R=R_n} d\Omega \left| \tilde{\Phi}_{n\gamma m}^{BF_1} \right|^2. \quad (4.24)$$

Compte tenu du fait que les fonctions d'onde $\psi_{n\gamma m}(R_n \sin \alpha, \theta_{12}, 0)$, comme les harmoniques sphériques, sont normalisées à l'unité, l'équation ci-dessus devient

$$\sigma_{n\gamma m} = 2 \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} R_n^3 |S_{n\gamma m}(R_n)|^2, \quad (4.25)$$

où le facteur 2 prend en compte l'identité des deux électrons. Nous notons que la section efficace est proportionnelle au carré du module du facteur dynamique $S_{n\gamma m}$ comme nous l'avons anticipé au paragraphe 4.4. Quant aux sections efficaces différentielles, elles peuvent être reconstruites à partir de la section efficace partielle intégrée ci-dessus et des paramètres d'asymétrie correspondants

$$\beta_{n\gamma 0} = 2, \quad \beta_{n\gamma \pm 1} = -1, \quad (4.26)$$

conduisant alors aux simples expressions,

$$\frac{d\sigma_{n\gamma 0}}{d\Omega_1} = \frac{3}{4\pi} \sigma_{n\gamma 0} \cos^2 \theta_1, \quad (4.27a)$$

$$\frac{d\sigma_{n\gamma \pm 1}}{d\Omega_1} = \frac{3}{8\pi} \sigma_{n\gamma \pm 1} \sin^2 \theta_1. \quad (4.27b)$$

Les sections efficaces partielles, différentielles ou totale, relatives à chaque onde partielle γ s'en déduisent en sommant sur toutes les valeurs de m possibles. Dans le cas des ondes paraboliques $\gamma = K$, compte tenu de la correspondance biunivoque entre m et la parité de $n - K$, cette somme se réduit à $m = 0$ pour les termes de $n - K$ impairs et à $m = \pm 1$ pour les termes $n - K$ pairs. Nous avons alors

$$\sigma_{nK} = 2\sigma_{nK1}, \quad \beta_{nK} = -1, \quad \text{si } n - K \text{ pair}, \quad (4.28a)$$

$$\sigma_{nK} = \sigma_{nK0}, \quad \beta_{nK} = +2, \quad \text{si } n - K \text{ impair}. \quad (4.28b)$$

En revanche, dans le cas des ondes sphériques, les contributions $m = 0, \pm 1$ s'additionnent de sorte qu'on a

$$\sigma_{n\ell} = \sigma_{n\ell 0} + 2\sigma_{n\ell 1}, \quad \beta_{n\ell} = 2 \frac{\sigma_{n\ell 0} - \sigma_{n\ell 1}}{\sigma_{n\ell 0} + 2\sigma_{n\ell 1}}. \quad (4.29)$$

En utilisant les expressions explicites de $S_{n\ell m}$ pour $m = 0, \pm 1$, $\sigma_{n\ell}$ et $\beta_{n\ell}$ ont des expressions simples en termes des intégrales $I_{n\ell}^{\pm}(R_n)$

$$\sigma_{n\ell} = 2 \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} R_n^3 (|I_{n\ell-1}^+|^2 + |I_{n\ell}^-|^2), \quad (4.30a)$$

$$\beta_{n\ell} = \frac{(\ell+2)|I_{n\ell}^-|^2 - 6\sqrt{\ell(\ell+1)}\Re e(I_{n\ell}^- I_{n\ell-1}^{+*}) + (\ell-1)|I_{n\ell-1}^+|^2}{(2\ell+1)(|I_{n\ell-1}^+|^2 + |I_{n\ell}^-|^2)}. \quad (4.30b)$$

L'intérêt de (4.30b) est qu'on peut vérifier que l'on retrouve bien les valeurs attendues du paramètre d'asymétrie $\beta_{n\ell}$ dans les limites où la corrélation est soit nulle soit totale. La limite des électrons fortement corrélés est obtenue pour $E \rightarrow 0$ et $n \rightarrow \infty$. Dans cette limite, les composantes symétriques a_ℓ^g et les ondes partielles ℓ élevées dominent de sorte que $|I_{n\ell-1}^+|^2 \simeq |I_{n\ell}^-|^2 \simeq \Re e(I_{n\ell-1}^+ I_{n\ell}^{*-})$ dans l'expression de $\beta_{n\ell}$ ci-dessus ; dans ce cas, β_n tend vers -1 . A l'opposé, la limite non corrélée est obtenue pour $n = 1$ quand l'on a affaire à une ionisation sans excitation ; dans ce cas, les termes $I_{n\ell-1}^+$ disparaissent et $\beta_1 = 2$.

Il est donc maintenant possible de reconstruire les sections efficaces et le paramètre d'asymétrie pour l'ionisation-excitation vers un niveau n de He^+ . Pour des raisons qui apparaîtront au chapitre 5, nous introduisons les contributions

$$\sigma_n^{T=0} = \sum_{\ell=0}^{n-1} \sigma_{n\ell 0} = \sum_{\substack{K=-n+1 \\ (n-K)\text{ odd}}}^{n-1} \sigma_{nK0}, \quad (4.31a)$$

$$\sigma_n^{T=1} = 2 \sum_{\ell=1}^{n-1} \sigma_{n\ell 1} = 2 \sum_{\substack{K=-n+2 \\ (n-K)\text{ even}}}^{n-2} \sigma_{nK1}, \quad (4.31b)$$

associées aux deux valeurs possibles du nombre quantique T , et nous obtenons finalement,

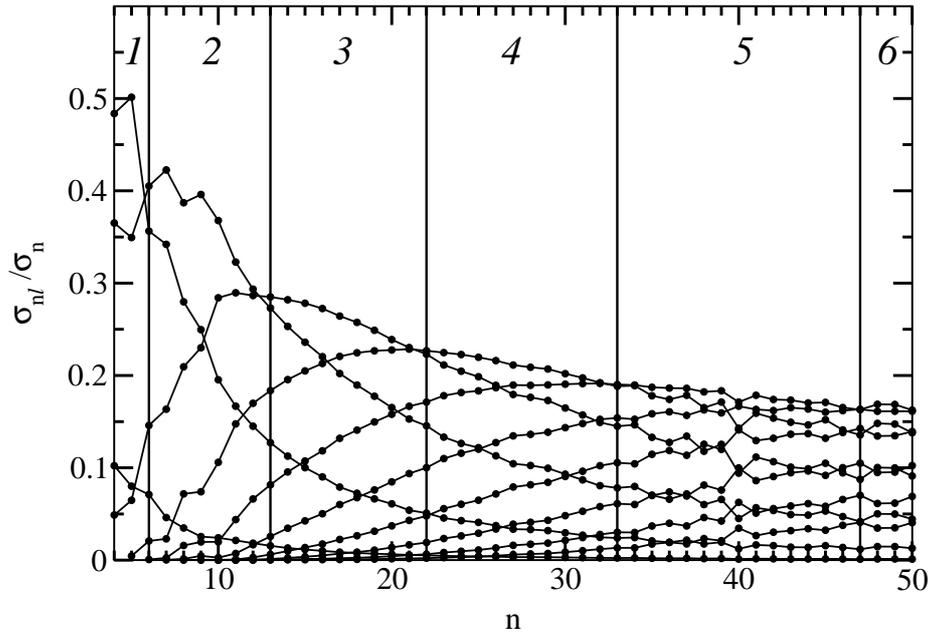
$$\sigma_n = \sigma_n^{T=0} + \sigma_n^{T=1}, \quad \beta_n = \frac{2\sigma_n^{T=0} - \sigma_n^{T=1}}{\sigma_n}. \quad (4.32)$$

On peut vérifier facilement que les expressions (4.32) redonnent bien les équations (3.17a) et (3.17b) du chapitre précédent compte tenu de (4.30) et (4.31).

4.6 Ondes partielles sphériques

La figure (4.1) montre les sections partielles relatives $\sigma_{n\ell}/\sigma_n$ en fonction de n pour les dix premières ondes partielles. Il ressort de cette distribution que l'onde partielle dominante est $\ell_{dom} = 1$ pour $4 < n \leq 5$, $\ell_{dom} = 2$ pour $6 \leq n \leq 12$, $\ell_{dom} = 3$ pour $13 \leq n \leq 21$, $\ell_{dom} = 4$ pour $22 \leq n \leq 32$, $\ell_{dom} = 5$ pour $33 \leq n \leq 46$ et $\ell_{dom} = 6$ pour $47 \leq n \leq 50$. Cette évolution de ℓ_{dom} avec n est en accord avec les résultats expérimentaux de Heimann *et al.* [22]. Ceux-ci montrent qu'il y a deux composantes dominantes de la distribution en

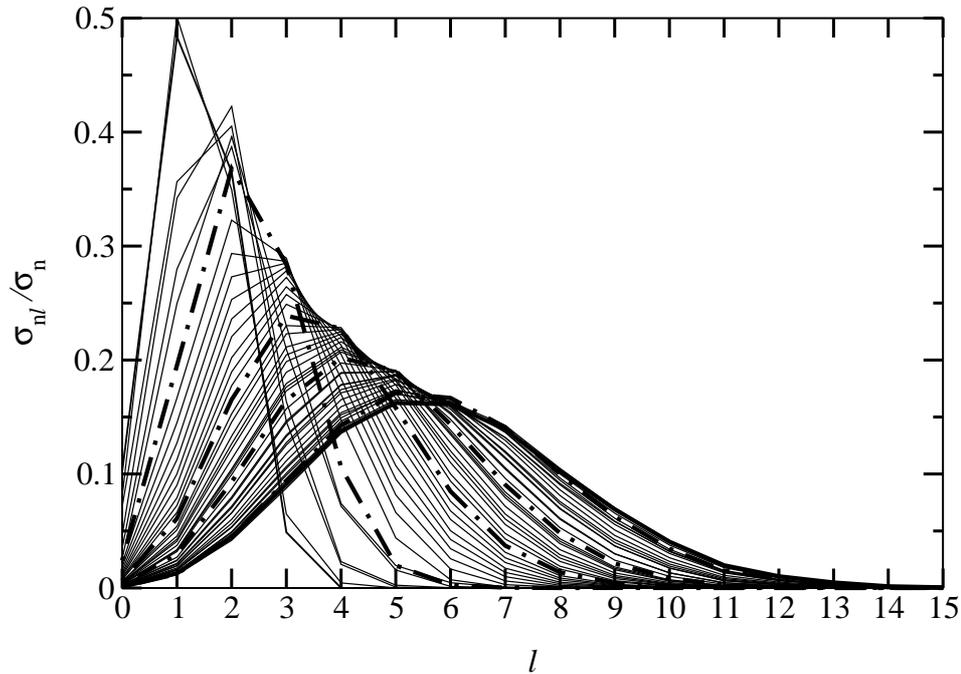
FIG. 4.1 – Sections efficaces partielles relatives $\sigma_{n\ell}/\sigma_n$ en fonction de n pour $\ell = 0, \dots, 9$. Chaque bande verticale définit le domaine des valeurs de n dans lequel la contribution dominante de $\sigma_{n\ell}/\sigma_n$ correspond à la valeur de ℓ donnée par le chiffre au-dessus de la bande. σ_{n0}/σ_n est l'unique contribution qui décroît de façon monotone quand n croît.



ℓ pour $n = 4$, à savoir $\ell = 1$ et $\ell = 2$, et une seule composante dominante, $\ell = 2$, pour $n = 6$. Un autre aspect remarquable de la distribution de la figure (4.1) est que le mélange des ondes partielles est de plus en plus prononcé au fur et à mesure que n croît ; ce qui est d'ailleurs plus visible dans la figure (4.2) où la distribution est représentée en fonction de ℓ pour $n = 4, \dots, 50$. Pour $n = 10$ par exemple, la contribution cumulée des quatre ondes partielles dominantes est de l'ordre de 95% de la section efficace totale. Cette proportion diminue très rapidement et atteint 60% à $n = 50$. En d'autres termes, ℓ ne peut pas être considéré comme un bon nombre quantique pour caractériser l'ionisation-excitation, et ceci d'autant moins que n est plus élevé.

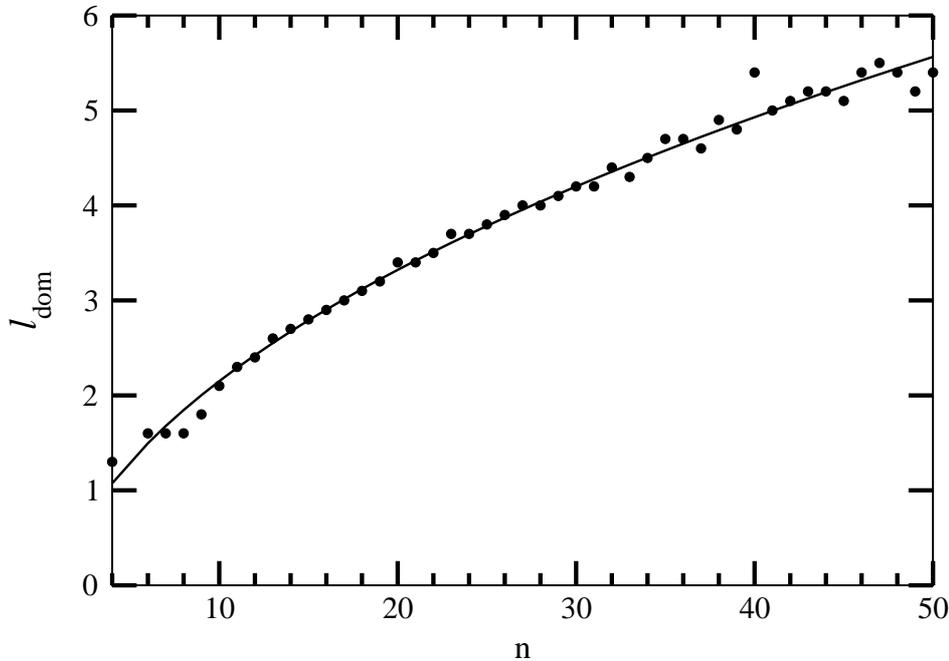
Dans la figure (4.2), on observe que quand n augmente, le centre de la distribution en ondes partielles se déplace vers de grandes valeurs de ℓ , tandis que celle-ci va en s'élargissant et en s'aplatissant. Cependant, cette évolution semble se stabiliser pour des valeurs de n comprises entre 40 et 50 dont les distributions, représentées respectivement par des points-tirets et par un trait continu, sont difficiles à distinguer. Chacune de ces distributions présente l'allure d'une gaussienne. C'est la raison pour laquelle, pour chaque valeur de n , la distribution en ℓ est fittée par une fonction de la forme $a_0(2\ell + 1) \exp(-(\ell - a_1)^2/a_2)$, permettant ainsi d'obtenir un pseudo moment angulaire dominant non-entier $\ell_{dom}(n)$ dont l'évolution est donnée par la figure (4.3). Notons que cette forme ressemble

FIG. 4.2 – Sections efficaces partielles relatives σ_{nl}/σ_n en fonction de l pour $n = 0, \dots, 50$. Les distributions intermédiaires $n = 10, 20, 30$ et 40 sont mises en évidence par des points-tirets. La distribution de $n = 50$ est représentée par une ligne continue épaisse.



formellement à la distribution de Drukarev [3] obtenue dans l'hypothèse où l'état dominant est celui pour lequel la densité de l'électron lié a le maximum d'asymétrie par rapport à la direction d'éjection du photoélectron. Etant donné que nous ne faisons aucune hypothèse sur l'état dominant, celui-ci résulte de la superposition de toutes les symétries possibles. C'est la raison pour laquelle la forme de la distribution à fitter que nous avons choisie est beaucoup plus flexible. Puis, deux fonctions d'essais ont été fittées à $\ell_{dom}(n)$: une fonction à deux paramètres $a_0 + a_1 n^{0.5}$ et une autre fonction à trois paramètres $a_0 + a_1 n^{a_2}$ permettant à ℓ_{dom} de s'écarter de la loi en \sqrt{n} . Elles conduisent toutes deux à des fits d'égale qualité qui ne peuvent être distinguées à l'échelle de la figure. Les lois obtenues sont $\ell_{dom}(n) = -0.999 + 1.1n^{0.456}$ et $\ell_{dom}(n) = -0.626 + 0.88n^{0.5}$ respectivement.

Par comparaison, il apparaît que la première loi que nous avons obtenue est sensiblement le double de celle Rau tandis que la deuxième est 1.24 fois plus grande que celle de Drukarev. Donc, aucune de nos lois n'est en accord avec celles prédites par Drukarev et Rau. Nous verrons au paragraphe suivant que ce désaccord peut se comprendre facilement à partir d'une analyse en ondes partielles paraboliques. Notons cependant que nos calculs confirment bien que ℓ_{dom} se comporte approximativement comme \sqrt{n} .

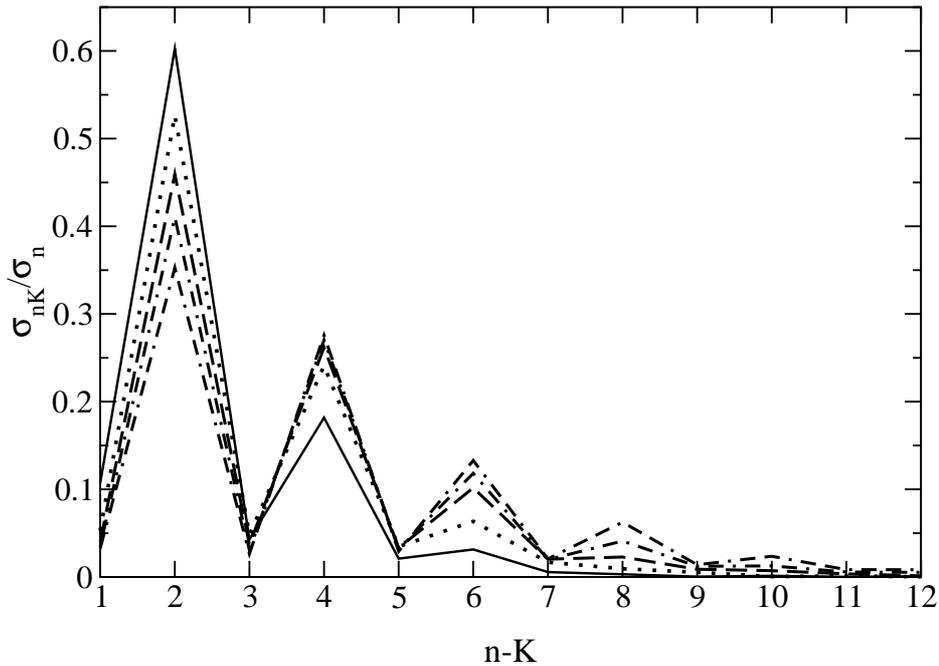
FIG. 4.3 – *Pseudo moment angulaire dominant non-entier l_{dom} en fonction de n .*

4.7 Ondes partielles paraboliques

Nous représentons dans la figure (4.4) les sections efficaces partielles relatives σ_{nK}/σ_n en fonction de $n - K$ pour une série de valeurs de n . Il ressort de cette figure deux aspects principaux. Primo, dans chaque distribution correspondant à une valeur donnée de n , les états "favorisés" ($n - K$) pair et $|m| = 1$ alternent avec les états "non favorisés" ($n - K$) impair et $m = 0$, dont les contributions sont voisines de zéro. Secundo, le signal décroît très rapidement quand ($n - K$) croît ; s'annulant bien avant que $n - K$ ait atteint sa valeur maximale $2n - 1$. En d'autres termes, à n donné, le processus est dominé par quelques valeurs de K , en fait les plus grandes ayant la parité de n , c'est-à-dire $n - 2, n - 4, n - 6, \dots$

La figure (4.5) permet d'avoir une meilleure idée des poids relatifs des ondes partielles paraboliques. Y sont représentées les sections efficaces partielles paraboliques σ_{nK}/σ_n en fonction de n pour les valeurs dominantes de K . Les contributions $n - K$ pair sont représentées dans la figure de gauche tandis que dans la figure de droite, on a les contributions $n - K$ impair. Les différentes échelles des deux figures mettent clairement en évidence le caractère dominant des contributions $T = 1$. En plus, elles font apparaître le comportement particulier de l'onde associée à la valeur maximale de K dans chacune de ces classes d'états : celle-ci domine très largement pour n petit, mais cela est de moins en moins vrai quand n augmente car le mélange des ondes paraboliques K devient important. Ce

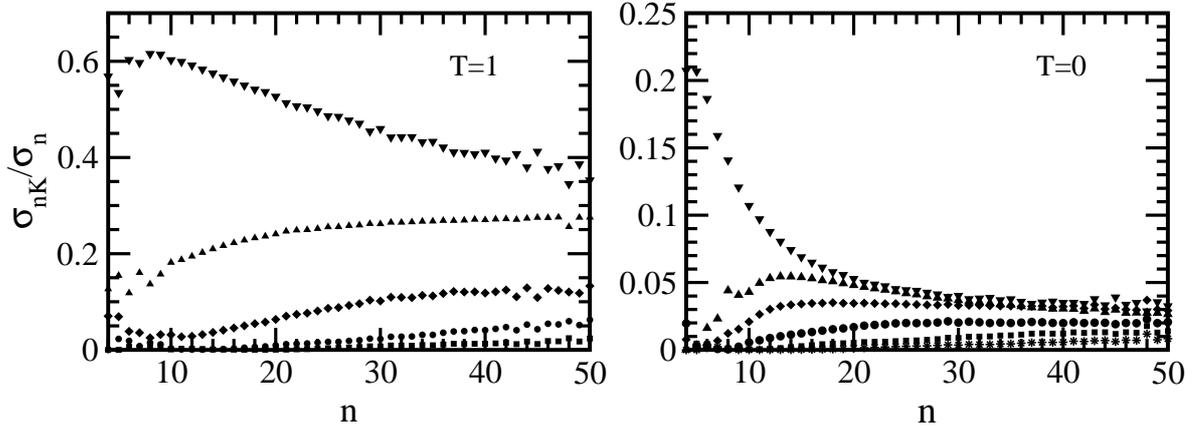
FIG. 4.4 – Sections efficaces partielles relatives σ_{nK}/σ_n en fonction de $n - K$ pour $n = 10$ (ligne continue), $n = 20$ (pointillé), $n = 30$ (tirets), $n = 40$ (point-tiret) et $n = 50$ (point-tiret-tiret).



mélange d'ondes paraboliques reste cependant moins prononcé que dans le cas des ondes sphériques. Certes, la somme des quatre contributions les plus importantes est du même ordre de grandeur dans les deux cas pour $n = 10$: 93% de la section efficace totale dans le cas parabolique comparé à 95 % dans le cas sphérique. Cependant, cette somme décroît beaucoup plus lentement avec n dans le cas parabolique puisqu'elle vaut encore 80 % de la section totale à $n = 50$, comparé à 60% dans le cas sphérique. D'autre part, les deux figures (4.5) ne comportent pas de croisements de courbes, contrairement à ce qu'on observe dans la figure (4.1). Comparé au moment angulaire ℓ , K est donc un meilleur nombre quantique approché pour caractériser la photoionisation avec excitation.

Comme annoncé dans le paragraphe précédent, ces résultats expliquent pourquoi les formes de ℓ_{dom} que l'on obtient sont différentes de celle de Drukarev et celle de Rau. En effet, ces auteurs ont supposé que le système est dans l'état le plus asymétrique possible signifiant que les électrons sont dans une configuration antiparallèle, c'est-à-dire situés de part et d'autre du noyau. Cet état est décrit par $n_2 = n - 1$, $n_1 = 0$ dans la représentation parabolique et par $K = n - 1$ et $T = 0$ dans l'approche théorie des groupes. Or, d'après notre analyse, pour un état de symétrie $^1P^o$, l'état $T = 0$ n'est pas favorisé de sorte que l'on s'attend à ce que ces traitements ne soient pas valables quantitativement dans ce cas. Plus important encore, dans leur dérivation, ils ont supposé que $n \gg 1$ alors que pour de

FIG. 4.5 – Sections efficaces partielles relatives σ_{nK}/σ_n en fonction de n . *Gauche* : Contributions $T = 1$ ▼ $K = n - 2$; ▲ $K = n - 4$; ◆ $K = n - 6$; • $K = n - 8$; ■ $K = n - 10$. *Droite* : Contributions $T = 0$ ▼ $K = n - 1$; ▲ $K = n - 3$; ◆ $K = n - 5$; • $K = n - 7$; ■ $K = n - 9$; * $K = n - 11$.



grandes valeurs de n , le mélange des ondes K devient non négligeable au point que leur hypothèse d'une unique contribution n'est plus valable.

4.8 Corrélations angulaire et radiale

L'analyse en ondes partielles paraboliques que nous venons de mener permet de bien mettre en évidence le rôle des corrélations angulaires et radiales dans les processus d'ionisation avec excitation.

Nous venons en effet de voir que, contrairement aux sections efficaces partielles sphériques, les sections efficaces partielles paraboliques obéissent à des règles de sélection approximatives : l'ionisation-excitation a lieu préférentiellement à travers les $T = 1$ et $K = n - 2$. Ces nombres quantiques trouvent leur origine dans leur relation avec les corrélations électroniques. On a déjà vu en effet que dans la limite des grands n et des grands ℓ , les amplitudes $T = 0$ s'annulent du fait du caractère dominant des composantes de la fonction d'onde de photoabsorption symétriques dans l'échange $r_1 \leftrightarrow r_2$ qui ont une amplitude non nulle sur la crête de Wannier (Wannier Ridge) définie par $r_1 = r_2$. Cette extinction des contributions $T = 0$, qui sont déjà inférieures à 10% pour $n = 10$, est donc la signature des corrélations radiales qui favorisent les configurations dans lesquelles les deux électrons sont à égale distance du noyau. D'autre part, le calcul de la valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ dans un état lié $\Psi_{nKT}^{BF_1}$ conduit à

$$\langle \Psi_{nKT}^{BF_1} | \cos \theta_{12} | \Psi_{nK'T'}^{BF_1} \rangle = \langle \cos \theta_{12} \rangle_{nKT} \delta_{KK'} \delta_{TT'} = -\frac{K}{n} \delta_{KK'} \delta_{TT'}. \quad (4.33)$$

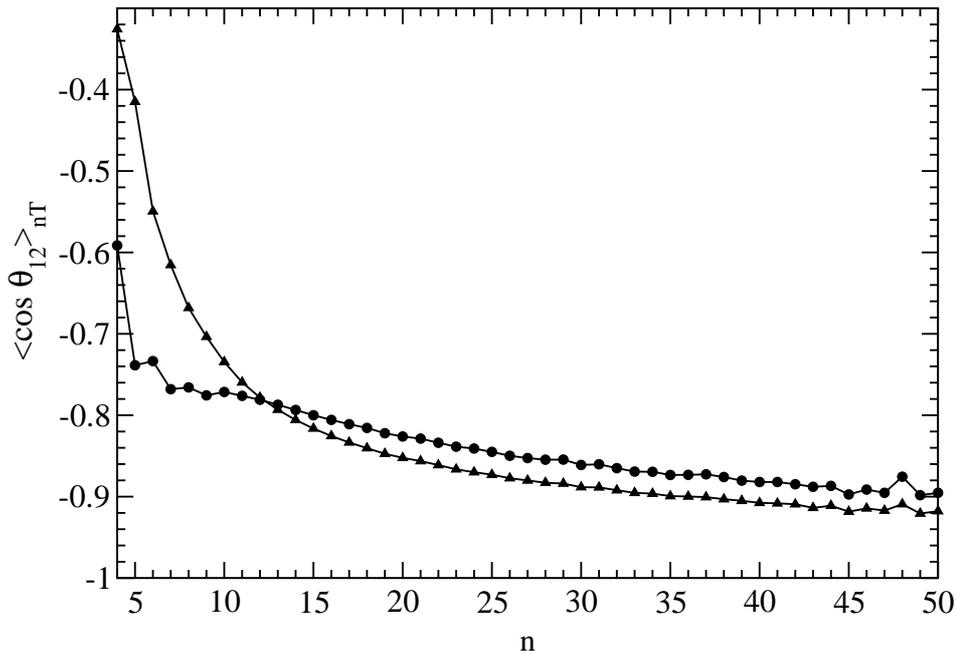
Ce résultat montre que dans un sous-espace n donné, plus K est grand, plus les élec-

trons ont tendance à se mouvoir dans des directions opposées, c'est-à-dire $\theta_{12} \rightarrow \pi$. Le caractère dominant des grandes valeurs positives de K est donc la signature des corrélations angulaires. Dans le souci de clarifier la relation entre les corrélations angulaires caractérisées par l'angle θ_{12} , et le paramètre d'asymétrie β , qui ne dépend que de T , nous avons également étudié le comportement de la valeur moyenne $\langle \cos \theta_{12} \rangle_{nT}$ de $\cos \theta_{12}$ dans les sous-espaces $T = 0$ et $T = 1$ séparément. Pour un sous-espace T donné, cette valeur moyenne s'écrit

$$\langle \cos \theta_{12} \rangle_{nT} = \frac{\sum_K \langle \cos \theta_{12} \rangle_{nKT} \sigma_{nKT}}{\sum_K \sigma_{nKT}}. \quad (4.34)$$

Les deux courbes de la figure (4.6) associées aux sous espaces $T = 0$ et $T = 1$ respectivement montrent une décroissance rapide de la valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ en fonction de n

FIG. 4.6 – Valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ en fonction de n . • dans le sous-espace $(n, T = 0)$; ▲ : dans le sous-espace $(n, T = 1)$.



jusque vers $n = 10$, suivie d'une décroissance lente conduisant finalement vers -1 pour n grand. Ceci montre que les corrélations angulaires sont également importantes dans $T = 0$ et dans $T = 1$, bien que ces sous espaces correspondent aux valeurs extrêmes du paramètre d'asymétrie, $\beta = 2$ et $\beta = -1$ respectivement. En d'autres termes, les corrélations angulaires influencent la disposition relative des trois particules du système sans affecter son orientation par rapport à la polarisation du champ électrique de la lumière incidente, et donc le paramètre β . Celui-ci, en fait, résulte du développement des corrélations radiales au sein d'un système de symétrie donnée. On a en effet déjà vu que les corrélations radiales favorisent les composantes $T = 1$, donnant $\beta = -1$ pour un atome de symétrie $^1P^o$ et, à l'inverse, les composantes $T = 0$ donnant $\beta = +2$ pour un atome de symétrie $^3P^o$. Ceci vient corroborer la conclusion à laquelle nous étions déjà parvenus : β ne renseigne

pas sur les corrélations angulaires. Pour terminer les observations liées aux corrélations, il faut noter que l'évolution de $\cos \theta_{12}$ est en accord avec une distribution centrée en $\theta_{12} = \pi$, dont la largeur décroît quand n croît alors que le nombre d'ondes partielles sphériques qui contribuent croît considérablement comme le montre la figure (4.2).

4.9 Généralité du mécanisme de Wannier

En étudiant la loi qui gouverne la section efficace intégrée de double ionisation au voisinage du seuil, Wannier [1] a mis en évidence l'importance d'une configuration particulière formée par un coeur ionique et deux électrons. Cette configuration correspond à une géométrie où les deux électrons s'échappent de part et d'autre du noyau tout en demeurant à égale distance de celui-ci; en d'autres termes, $\theta_{12} = \pi$ et $r_1 = r_2$. Il faut noter cependant que dans la symétrie $^1P^o$ les conditions requises par la parité, $\Psi_1(-\vec{\mathbf{r}}_1, -\vec{\mathbf{r}}_2) = -\Psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)$, et par le principe de Pauli $\Psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1) = \Psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)$, entrent en conflit pour $\vec{\mathbf{r}}_1 = -\vec{\mathbf{r}}_2$, ce qui conduit à un noeud paradoxal de la fonction d'onde dans cette géométrie. On évoque parfois à ce propos un conflit entre les corrélations radiales, qui favorisent $r_1 = r_2$, et les corrélations angulaires, qui favorisent $\theta_{12} = \pi$. Néanmoins, l'analyse en ondes partielles paraboliques que nous venons de présenter montre que l'ionisation-excitation est dominée par des canaux qui correspondent à des configurations aussi proches que possibles de celle de Wannier compte tenu des contraintes liées à la symétrie $^1P^o$. L'état $K = n - 1$, sélectionné par les corrélations angulaires, étant interdit par les corrélations radiales à cause de son caractère $T = 0$, c'est en effet l'état $K = n - 2$, $T = 1$, $A = +1$ qui prédomine dans les sections efficaces paraboliques. Cette prédominance des états de K élevés associés à $A = \pm 1$ confirme l'importance de la configuration de Wannier dans la dynamique de deux électrons de faible énergie, quel que soit le canal considéré, que ce soit la double ionisation ou l'ionisation-excitation.

D'un autre côté, les travaux de Herrick *et al.* [11], Feagin et Briggs [12], et Lin [13] ont permis de caractériser les membres $n' \geq n$ des séries de Rydberg des états doublement excités de symétrie $^{2S+1}L^\pi$ convergeant vers le n -ième seuil d'ionisation de He par les nombres quantiques K , T et A . Il a ainsi été démontré que le spectre de photoabsorption de He est dominé par les états $[n(K, T)_{n'}^A; ^1P^o]$, suivant la notation de Herrick [11], avec $K = n - 2$, $T = 1$ et $A = +1$ ([23, 24], pour ne citer que quelques références). La présente étude montre que les états du continuum simple peuplés par l'ionisation-excitation obéissent aux mêmes règles de sélection; ils apparaissent alors comme la limite des séries des états autoionisants $[n(K, T)_{n'}^A; ^1P^o]$ quand $n' \rightarrow \infty$. Il ressort, ainsi, de l'analyse de la photoionisation simple avec excitation et du lien qu'ont les canaux dominants de ce processus avec les états doublement excités que la dynamique mise en évidence par Wannier est repérée dans tous les processus présents au voisinage du seuil de double ionisation.

Conclusion

L'analyse en ondes partielles de la photoionisation simple avec excitation que nous venons de présenter montre que les sections efficaces partielles paraboliques σ_{nK} sont beaucoup plus sélectives par rapport au nombre quantique K que les sections efficaces sphériques $\sigma_{n\ell}$ par rapport au nombre quantique ℓ . En plus, elle permet d'établir une relation biunivoque entre la parité de $n - K$ et la valeur du paramètre d'asymétrie β_{nK} : $\beta_{nK} = +2$ [-1] si $n - K$ est impair [pair]. A l'opposé, la valeur du paramètre d'asymétrie $\beta_{n\ell}$ résulte du couplage des ondes partielles sphériques voisines ℓ et $\ell \pm 1$. Il en résulte que σ_{nK} peut se déduire d'une mesure unique de la section efficace différentielle $d\sigma_{nK}/d\Omega$ à un angle quelconque. Plus généralement, les sections efficaces paraboliques permettent d'avoir une compréhension plus poussée de la dynamique de deux électrons corrélés. Au-dessus du seuil de double ionisation comme l'a montré ce chapitre, les sections efficaces σ_{nK} reflètent les propriétés des états doublement excités convergeant vers le n -ième seuil d'ionisation. Sous le seuil, l'autoionisation de ces états doublement excités se fait préférentiellement vers un niveau Stark nK déterminé de l'ion résiduel He^+ . La mesure des sections efficaces partielles σ_{nK} constitue un défi intéressant pour les expérimentateurs.

Bibliographie

- [1] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- [2] U. Fano, *J. Phys. B* **7**, L401 (1974).
- [3] G. F. Drukarev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **83**, 946 (1982); G. F. Drukarev, *Sov. Phys.-JETP* **56**, 532 (1983).
- [4] A. R. P. Rau, *J. Phys. B* **17**, L75 (1984).
- [5] P. Hammond, F. H. Read, and G. C. King, *J. Phys. B* **21**, 3123 (1988).
- [6] P. R. Woodruff, and J. A. R. Samson, *Phys. Rev. A* **25**, 848 (1982).
- [7] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, P. Hammond, and Y. Azuma, *J. Phys. B* **36**, L319 (2003).
- [8] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, Y. Azuma, J. G. Lambourne, F. Penent, R. I. Hall, P. Lablanquie, K. Bucar, M. Zitnik, and P. Hammond, *J. Phys. B* **38**, L153 (2005).
- [9] H. A. Bethe, and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Academic, New-York (1957).
- [10] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, J. B. Sykes, and J. S. Bell, *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory*, Pergamon, Oxford (1965).
- [11] O. Sinagoglu and D. R. Herrick, *J. Chem. Phys.* **62**, 886 (1973); D. R. Herrick and A. O. Sinanoglu, *Phys. Rev. A* **11**, 97 (1975); D. R. Herrick and M. E. Kellman, *Phys. Rev. A* **21**, 418; D. R. Herrick, M. E. Kellman, and R. D. Poliak, *Phys. Rev. A* **22**, 1517; M. E. Kellman and D. R. Herrick, *Phys. Rev. A* **22**, 1536 (1980).
- [12] J. M. Feagin and J. S. Briggs, *Phys. Rev. A* **37**, 4599 (1988).
- [13] C. D. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1348 (1983); C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **29**, 1019 (1984).
- [14] M. J. Englefield, *Group Theory and the Coulomb Problem*, Wiley, New-York (1972).
- [15] W. Pauli, *Z. Phys.* **36**, 336 (1926).
- [16] J. W. B. Hughes, *Proc. Phys. Soc.* **91**, 810 (1967).
- [17] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, New-Jersey, Hong-Kong (1988).
- [18] G. Breit, *Phys. Rev.* **35**, 569 (1930).

- [19] C. H. Greene, Phys. Rev. Lett. **44**, 869 (1980).
- [20] A. Huetz, P. Selles, D. Waymel, and J. Mazeau, J. Phys. B **24**, 1917 (1991).
- [21] *Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz and I. Stegun, Dover, New-York (1972).
- [22] P. A. Heimann, U. Becker, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, R. Wehlitz, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **34**, 3782 (1986).
- [23] R. P. Madden, and K. Codling, Phys. Rev. Lett. **10**, 516 (1963).
- [24] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, and D. Wintgen, Phys. Rev. A **53**, 1424 (1996).

Chapitre 5

Continuité entre ionisation simple avec excitation et ionisation double

Dans ce chapitre, nous étudions s'il existe une relation de continuité entre l'ionisation avec excitation vers un niveau $n \rightarrow \infty$ et la double ionisation de He au voisinage du seuil. Dans la première partie, nous présentons la relation de continuité entre le spectre discret et le spectre continu de l'atome d'hydrogène et sa généralisation à l'ionisation-excitation et la double ionisation de He dans la limite des hautes énergies de photon. Dans le chapitre 3, nous avons montré comment extraire les sections efficaces d'ionisation simple avec excitation de la fonction d'onde de photoabsorption et nous avons appliqué notre méthode à des énergies de photon de 79.1 eV. Nous avons ainsi produit les sections efficaces et les paramètres d'asymétrie de l'ionisation-excitation de He laissant l'ion résiduel dans un état excité jusqu'à $n = 50$. Ces données sont suffisantes pour étudier, dans la deuxième partie, la limite asymptotique de σ_n et de β_n quand n devient infini. Dans la troisième partie, nous nous intéressons à la double ionisation et nous proposons un moyen d'obtenir la SDCS et le paramètre d'asymétrie pour des partages d'énergie très asymétriques. Nous terminons le chapitre en établissant la relation de continuité cherchée entre la double ionisation et l'ionisation simple avec excitation pour des énergies de photon proches du seuil de double ionisation.

5.1 Introduction

5.1.1 Continuité du spectre de l'hydrogène

Il est communément admis qu'il existe une continuité lors du passage du spectre discret au spectre continu de l'atome d'hydrogène. Cette continuité a été établie quantitativement pour la première fois par Fano et Cooper [1]; elle s'exprime par

$$\frac{dn}{dE_n} f_n(E_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{df}{dE}(I^+), \quad (5.1)$$

où $f_n(E_n)$ est la force d'oscillateur pour l'excitation résonante du niveau d'énergie E_n , dn/dE_n est la densité d'états autour de ce niveau. Quant au membre de droite de cette équation, il représente la force d'oscillateur par unité d'énergie au seuil d'ionisation I^+ . Dans le cas de l'atome d'hydrogène, et plus généralement des hydrogénoïdes de charge Z , la densité d'états vaut n^3/Z^2 , la relation (5.1) implique alors que la force d'oscillateur est décrite pour n infini par une loi en n^{-3} .

5.1.2 Continuité du spectre de l'hélium : cas des hautes énergies

Il est naturel de chercher à étendre la relation de continuité ci-dessus aux systèmes à deux électrons actifs. En considérant le processus de photoionisation de l'atome d'hélium par des photons d'énergie $\omega \gg I^{++}$, Amusia *et al.* [2] d'abord, puis Surić *et al.* [3] ont ainsi montré que cette continuité se traduit par la relation

$$\frac{dn}{dE_n} \sigma_n(\omega) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(\omega; E_1 = \omega - I^{++}), \quad (5.2)$$

qui relie la section efficace d'ionisation-excitation vers un état infiniment excité ($n \rightarrow \infty$) et la section efficace différentielle en énergie de double ionisation pour un partage complètement asymétrique de l'excès d'énergie $E = \omega - I^{++}$ entre les deux électrons. Compte tenu du fait qu'on a $\omega \gg I^{++}$, les deux électrons n'interagissent pas de manière significative de sorte qu'un électron emporte toute l'énergie en excès. Dès lors, l'autre électron se retrouve dans la situation de l'électron de l'atome d'hydrogène envisagée par Fano. L'ionisation-excitation et la double ionisation s'assimilent alors à l'excitation résonante et à l'ionisation au seuil en présence d'un électron spectateur dont l'unique rôle est d'emporter tout l'excès d'énergie disponible.

Pour de faibles énergies de photon voisines du seuil de double ionisation I^{++} , la dynamique des deux électrons est fortement corrélée et ceci sur de très grandes distances spatiales. La relation (5.2) établie pour de grandes énergies est-elle toujours valable au seuil? La méthode HRM-SOW peut répondre à cette question grâce aux extensions que nous avons présentées au chapitre 3. En effet, nous avons produit les sections efficaces

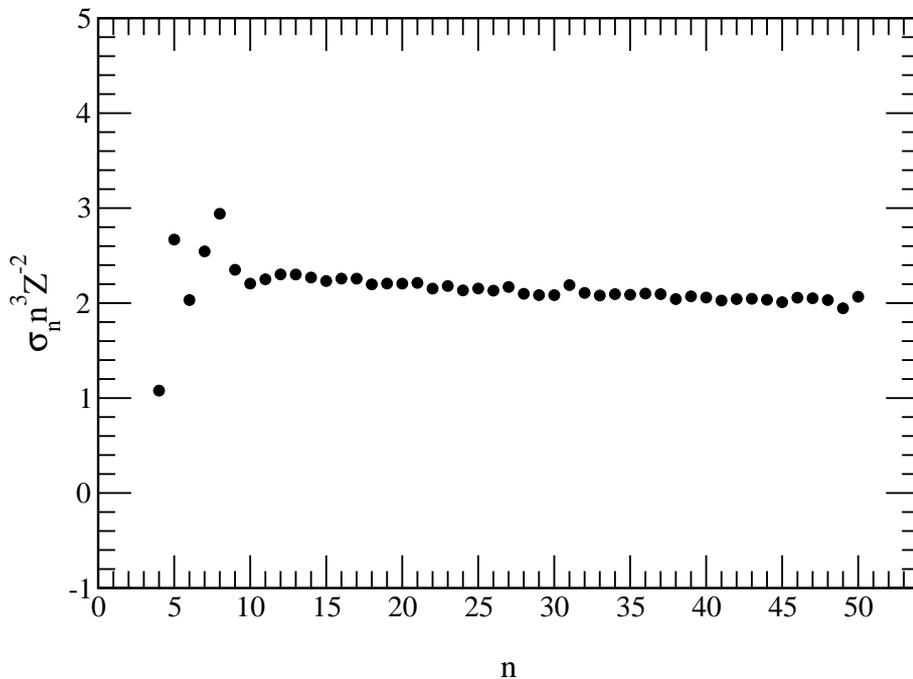
d'ionisation-excitation laissant l'ion résiduel He^+ jusque dans un état $n = 50$, ce qui nous permet de calculer le membre de gauche de l'équation (5.2); et d'autre part, nous connaissons la fonction d'onde de double photoionisation à partir de laquelle nous pouvons calculer le membre de droite.

5.2 Limite asymptotique de σ_n et de β_n

5.2.1 Limite de σ_n

Avec les données des sections efficaces d'ionisation-excitation de la table (3.1) du chapitre 3, nous étudions le comportement de $\frac{dn}{dE_n} \sigma_n(\omega)$ en fonction de n , représenté par la figure (5.1). Il apparaît clairement que la quantité $\frac{dn}{dE_n} \sigma_n(\omega)$ ne tend pas vers une

FIG. 5.1 – *Comportement asymptotique des sections efficaces d'ionisation-excitation par unité d'énergie $n^3 \sigma_n / Z^2$ (kb/eV) dans l'hélium pour une énergie de 79.1 eV.*



constante pour de grandes valeurs de n . En réalité, elle décroît faiblement avec n . Ce graphique révèle que la section efficace d'ionisation-excitation de He ne suit pas une loi en n^{-3} dans la région d'énergie au voisinage du seuil. Cette "violation" de la loi en n^{-3} est simplement due au fait que l'énergie qui influence la section efficace σ_n n'est pas l'énergie du photon, mais l'énergie du photoélectron éjecté $\omega - I_n^+$, I_n^+ désignant le n -ième potentiel d'ionisation. Si celui-ci n'est pas négligeable devant ω , l'excès d'énergie emporté

par le photoélectron dépend fortement du nombre quantique n , qui, à son tour, agit sur la dépendance de σ_n en n . Pour prendre en compte cette dépendance, nous utilisons les résultats des observations expérimentales et des modélisations numériques de Read et Cvejanović [4]. Ils montrent que pour des énergies $\omega = I^{++} + E$ légèrement au-dessus du seuil d'ionisation double, les sections efficaces d'ionisation-excitation par unité d'énergie et la SDCS sont proportionnelles à une puissance de la somme des énergies cinétiques des deux électrons, laquelle puissance est l'exposant de Wannier $m = 1.056$ [5] diminué d'une unité. En d'autres termes,

$$\frac{dn}{dE_n}\sigma_n(\omega) = C(T_1 + T_2)^{m-1} = C\left(E + \frac{Z^2}{n^2}\right)^{m-1}, \quad \frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(E; E_1 = E) = CE^{m-1} \quad (5.3)$$

T_i étant l'énergie cinétique de l'électron i . On en déduit

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dE_n}\sigma_n(\omega) &= \frac{1}{E^{m-1}}\left(E + \frac{Z^2}{n^2}\right)^{m-1} \frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(E; E_1 = E), \\ &= \left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{m-1} \frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(E; E_1 = E) \end{aligned} \quad (5.4)$$

La relation de continuité (5.2) doit donc être modifiée pour les énergies de photon comparables au potentiel de double ionisation. Elle devient

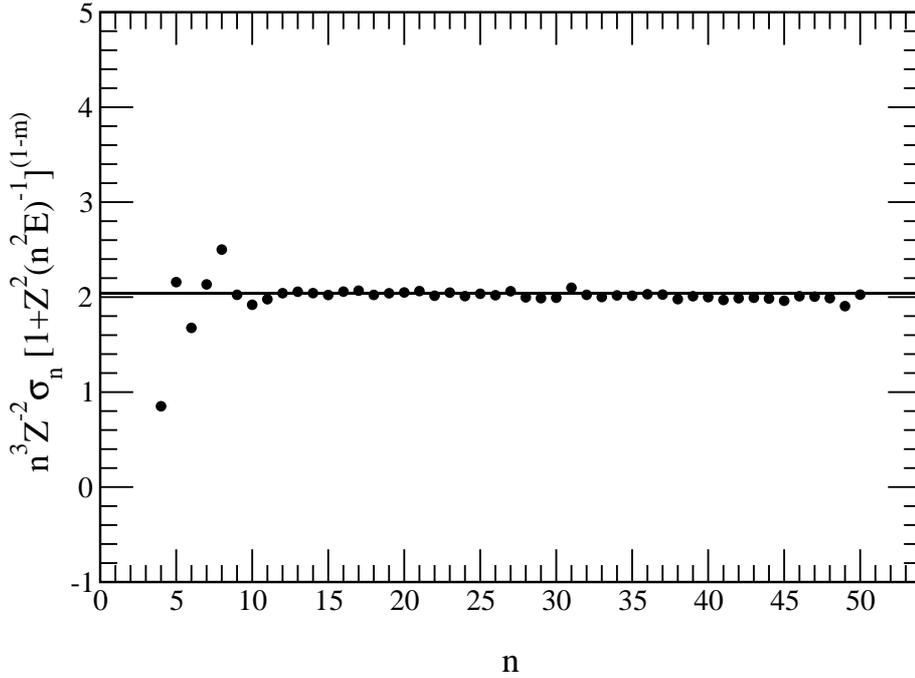
$$\left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m} \frac{dn}{dE_n}\sigma_n(\omega) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(E; E_1 = E). \quad (5.5)$$

Quand E est très grand, $\left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m}$ tend vers 1, et on retrouve bien la relation de continuité (5.2). D'après cette relation, $\left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m} \frac{dn}{dE_n}\sigma_n(\omega)$ doit tendre vers une constante pour n tendant vers l'infini. L'allure de cette quantité est donnée par la figure (5.2). Nous constatons que pour de grandes valeurs de n , cette courbe tend vers une valeur constante de 2.04 kb/eV. Nous avons représenté cette constante par une droite sur la figure (5.2) afin d'apprécier le caractère constant de $\frac{n^3}{Z^2}\sigma_n \left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m}$ à partir de $n = 12$. Il en résulte que σ_n ne suit pas la loi en n^{-3} ; celle-ci n'est que la limite haute énergie de photon de la loi réelle. Ce point a déjà été noté par King *et al.* [6]. Nous venons donc d'obtenir une loi quantitative donnant le comportement asymptotique des sections efficaces d'ionisation-excitation près du seuil. Elle est basée sur des arguments qualitatifs liés aux corrélations électroniques qui se traduisent dans la dépendance de la section efficace en excès d'énergie emporté par le photoélectron.

5.2.2 Limite de β_n

Contrairement à ce qui se passe pour σ_n , il n'existe pas de loi donnant la limite asymptotique de β_n aux grandes énergies de photon. La seule information disponible

FIG. 5.2 – Comportement asymptotique des sections efficaces d'ionisation-excitation par unité d'énergie $\frac{n^3}{Z^2}\sigma_n \left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m}$ (kb/eV) dans l'hélium pour une énergie de photon de 79.1 eV.



concerne la limite asymptotique de β_n pour une énergie de photon égale au seuil de double ionisation. Dans cette situation, qui correspond à un degré de corrélation maximal entre les deux électrons, on a pu établir, en effet, que β tend vers -1 pour un état $^1P^o$ [7]. Dans le cadre de cette étude, nous ne nous situons cependant pas au seuil, mais juste à 0.1 eV au-dessus. Nous devons donc trouver un moyen fiable d'extraire de nos données la limite asymptotique de β_n . Dans ce contexte, l'analyse en ondes partielles que nous avons menée au chapitre 4 se révèle particulièrement utile. En effet, l'expression de β_n en termes des contributions des sous-espaces $T = 0$ et $T = 1$,

$$\beta_n = 2 \frac{\sigma_n^{T=0}}{\sigma_n} - \frac{\sigma_n^{T=1}}{\sigma_n}, \quad (5.6)$$

déjà vue en (4.32), facilite l'extraction de la limite car la sélectivité en T devient de plus en plus prononcée quand n croît, et les rapports $\sigma_n^{T=0}/\sigma_n$ et $\sigma_n^{T=1}/\sigma_n$ atteignent très vite leurs limites asymptotiques. On peut donc en extraire facilement celle de β_n . Cette procédure est illustrée par la figure (5.3) où $\sigma_n^{T=0}/\sigma_n$, $\sigma_n^{T=1}/\sigma_n$ et β_n sont tracés en fonction de n . Une expression de la forme $a_0 + a_1 n^{-1/2}$ a été fittée à chacune des ces

quantités indépendamment l'une de l'autre. Nous avons obtenu les formules suivantes :

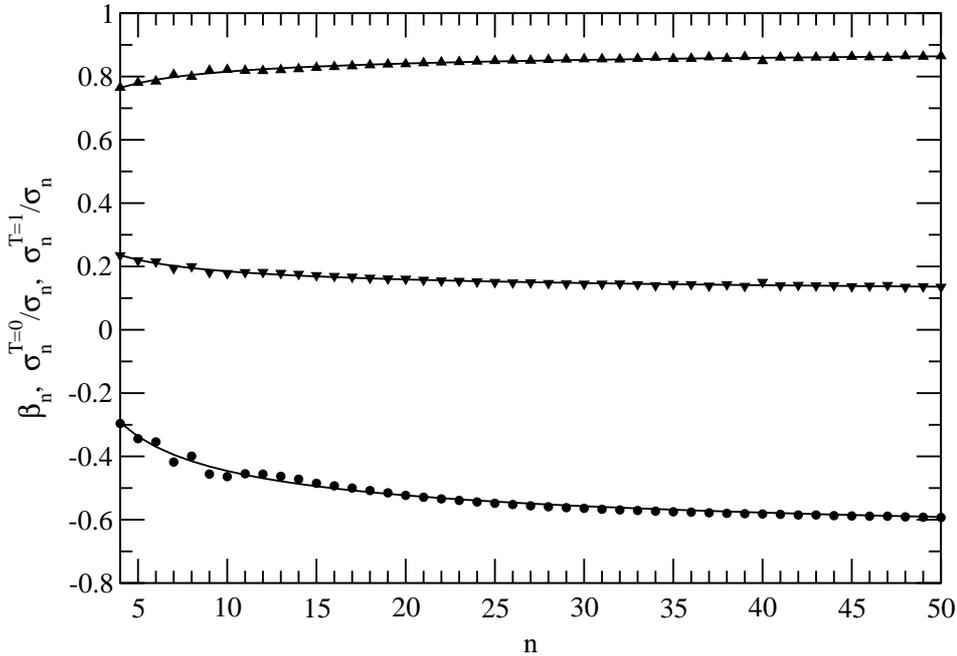
$$\frac{\sigma_n^{T=0}}{\sigma_n} = 0.097 + \frac{0.2772}{\sqrt{n}} \quad (5.7a)$$

$$\frac{\sigma_n^{T=1}}{\sigma_n} = 0.903 - \frac{0.2772}{\sqrt{n}} \quad (5.7b)$$

$$\beta_n = -0.71 + \frac{0.8316}{\sqrt{n}} \quad (5.7c)$$

Il est remarquable de noter que la somme des expressions (5.7a) et (5.7b) donne 1 comme l'on peut s'y attendre. Plus encore, la combinaison linéaire (5.6) de (5.7a) et (5.7b) redonne exactement (5.7c). Ces deux arguments valident les formules de fit obtenues. Elles permettent alors d'établir la limite asymptotique de β_n quand $n \rightarrow \infty$, c'est-à-dire $\beta_\infty = -0.71$ à 0.1 eV au-dessus du seuil. Sur la base de ces observations, il apparaît donc que β_n suit une loi en $n^{-1/2}$ dont l'origine physique reste à expliquer.

FIG. 5.3 – Détermination de la limite de β_n quand $n \rightarrow \infty$. Du bas vers le haut. \bullet : β_n ; \blacktriangledown : $\sigma_n^{T=0}/\sigma_n$; \blacktriangle : $\sigma_n^{T=1}/\sigma_n$. Traits continus : fits.



Nous avons vu au chapitre 4 que les valeurs de β_n résultent de la symétrie de la fonction d'onde et des corrélations radiales. Dans le cas actuel de la fonction d'onde $^1P^o$, les corrélations radiales favorisent fortement les composantes $T = 1$. Et comme ces composantes sont associées à $\beta^{T=1} = -1$, il n'est pas étonnant que le paramètre d'asymétrie résultant β_n tende pour de grandes valeurs de n vers une valeur proche de -1. Le fait que cette valeur soit néanmoins distincte de -1 vient de ce que nos calculs ne sont pas effectués au seuil, mais à 100 meV au-dessus.

5.3 Limites de la SDCS et de β^{++} pour un partage d'énergie asymétrique

5.3.1 Fonction d'onde approchée de double ionisation

Nous avons montré dans le chapitre 3 comment calculer les fonctions d'onde Ψ_n associées à la photoionisation simple avec excitation vers un niveau n de l'ion He^+ . Nous pouvons donc en principe obtenir une fonction d'onde de double photoionisation "pure" Ψ^{++} en soustrayant de la fonction d'onde de photoabsorption Ψ_1 l'ensemble des canaux d'ionisation simple :

$$\Psi^{++}(R; \Omega) = \Psi_1(R; \Omega) - \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_n(R; \Omega). \quad (5.8)$$

En pratique, cette soustraction est implémentée progressivement au cours de la propagation de $\Psi_1(R; \Omega)$. Pour comprendre la procédure, rappelons que \mathbf{P}_n , défini par l'équation (3.13), est le projecteur sur le canal d'ionisation simple avec excitation vers le niveau n de l'ion, et qu'il agit sur une hypersphère de rayon R_n défini au chapitre 3. Introduisons également l'opérateur, noté $\mathcal{P}(R_n, R_{n-1})$, qui propage la fonction dans la région externe depuis le rayon R_{n-1} , où l'on peut découpler le canal $n-1$ jusqu'au rayon R_n où l'on peut découpler le canal n . Ce propagateur peut être facilement construit à partir des propagateurs élémentaires introduits au chapitre 2 (équations (2.74) et (2.75)). Enfin, notons $\bar{\Psi}_n(R_n; \Omega)$ la fonction d'onde de photoabsorption en R_n amputée des n premiers canaux d'ionisation simple. La connaissant, nous pouvons calculer $\bar{\Psi}_{n+1}(R_{n+1}; \Omega)$ en deux étapes. La première est une étape de propagation de R_n à R_{n+1}

$$\bar{\Psi}_n(R_{n+1}; \Omega) = \mathcal{P}(R_{n+1}, R_n) \bar{\Psi}_n(R_n; \Omega), \quad (5.9)$$

la seconde une étape de projection à $R = R_{n+1}$ fixe

$$\bar{\Psi}_{n+1}(R_{n+1}; \Omega) = (1 - \mathbf{P}_{n+1}) \bar{\Psi}_n(R_{n+1}; \Omega). \quad (5.10)$$

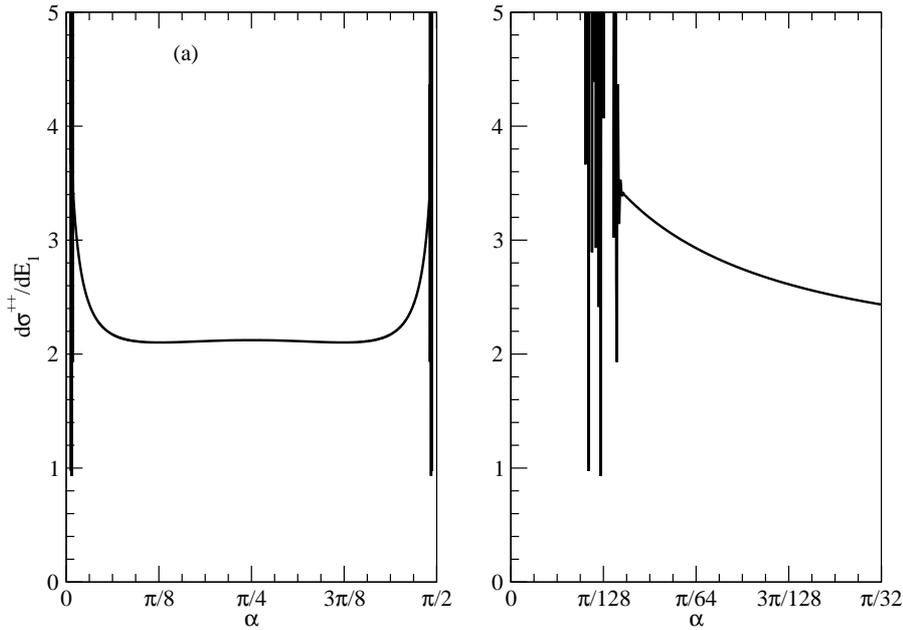
Partant de la fonction d'onde de photoabsorption en R_0 amputée des trois premiers canaux d'ionisation simple, notée $\bar{\Psi}_3(R_0; \Omega)$, nous appliquons (5.9) et (5.10) de manière répétée jusqu'à obtenir $\bar{\Psi}_{50}(R_{50}; \Omega)$. Nous avons vu en effet qu'en pratique, la précision de la technique de projection se détériore pour les n grands comme le montre la table (3.1) du chapitre 3. Il n'est donc plus possible d'évaluer raisonnablement les sections efficaces au-delà de $n = 50$. Ainsi, à partir de R_{50} , $\bar{\Psi}_{50}(R_{50}; \Omega)$ est propagée jusqu'à R_{max} sans extraction des canaux d'ionisation-excitation supérieurs. Le schéma combiné de propagation-projection peut se résumer au moyen de l'expression

$$\bar{\Psi}_{50}(R_{max}; \Omega) = \mathcal{P}(R_{max}, R_{50}) \left(\prod_{n=50}^5 (1 - \mathbf{P}_n) \mathcal{P}(R_n, R_{n-1}) \right) (1 - \mathbf{P}_4) \mathcal{P}(R_4, R_0) \bar{\Psi}_3(R_0; \Omega). \quad (5.11)$$

5.3.2 Construction de SDCS et de β "purs"

La fonction d'onde $\bar{\Psi}_{50}(R_{max}; \Omega)$ constitue donc la meilleure approximation de Ψ^{++} que nous pouvons construire. C'est à partir d'elle que nous calculons toutes les sections efficaces de double ionisation, des plus différentielles à celle totalement intégrée. Dans le cas des partages très asymétriques de l'excès d'énergie disponible, cependant, nous aurons une pollution par les canaux d'ionisation-excitation vers des états $n > 50$. Les TDCS, le paramètre β et la SDCS seront donc affectés, et il en ira de même de la section efficace totale puisqu'elle résulte d'une intégration de la SDCS sur tous les partages d'énergie. Pour illustrer cette pollution résiduelle, nous représentons sur la figure (5.4) la SDCS que

FIG. 5.4 – Allure de la SDCS (kb/eV) issue de $\bar{\Psi}_{50}(R_{max}; \Omega)$. A gauche : la SDCS dans tout le domaine de α ; à droite : agrandissement de la région au voisinage de $\alpha = 0$ correspondant aux partages d'énergie très asymétriques.



nous obtenons. La contribution des canaux d'ionisation-excitation résiduels $n > 50$ qui n'ont pas été découplés par projection est confinée au voisinage de $\alpha = 0$ et $\pi/2$ dans des intervalles dont la largeur est de l'ordre de $\pi/100$, soit $3 \cdot 10^{-2}$. Cette largeur correspond à un partage d'énergie $E_1/E \sim 10^{-3}$ que l'on peut considérer comme très asymétrique. Le même genre de pollution peut être observé, quoiqu'à un degré moindre, sur le paramètre d'asymétrie β .

Un examen attentif des expressions de la SDCS et de β nous fournit le moyen d'éliminer ces contributions parasites. Le point de départ du calcul est l'équation (2.86) qui relie la TDCS au carré du module de la fonction d'onde réduite associée au processus. L'intégration de cette expression sur la direction d'éjection d'un électron produit la DDCS,

l'intégration de cette dernière sur la direction d'éjection de l'autre électron donne la SDCS, et le paramètre β peut alors être obtenu par (2.32). Les expressions de β et de la SDCS font intervenir les coefficients $a_\ell^g(R_{max}; \alpha)$ et $a_\ell^u(R_{max}; \alpha)$ du développement de la fonction réduite associée à $\bar{\Psi}_{50}(R_{max}; \Omega)$. Elles montrent clairement que la transformation $\alpha \leftrightarrow \pi/2 - \alpha$, qui laisse la SDCS invariante, ne constitue pas une opération de symétrie pour le paramètre β . Il est commode, dans ces conditions, d'exprimer la SDCS et le paramètre β sous la forme suivante

$$\frac{d\sigma^{++}}{dE_1}(E; E_1) = 2 \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \frac{1}{E \sin 2\alpha} D_g(\alpha), \quad (5.12a)$$

$$\beta(E; E_1) = \frac{N_g(\alpha) + N_u(\alpha)}{D_g(\alpha)}. \quad (5.12b)$$

les fonctions symétriques $N_g(\alpha)$ et $D_g(\alpha)$ et antisymétrique $N_u(\alpha)$ étant données par

$$D_g(\alpha) = \sum_{\ell=0}^{n_L-1} (|a_\ell^g|^2 + |a_\ell^u|^2), \quad (5.13a)$$

$$N_g(\alpha) = \sum_{\ell=0}^{n_L-1} \frac{2\ell^2 + 4\ell + 3}{4\ell^2 + 8\ell + 3} (|a_\ell^g|^2 + |a_\ell^u|^2) - \sum_{\ell=0}^{n_L-2} 3 \frac{\sqrt{\ell^2 + 3\ell + 2}}{2\ell + 3} \Re e (a_\ell^g a_{\ell+1}^{g*} - a_\ell^u a_{\ell+1}^{u*}), \quad (5.13b)$$

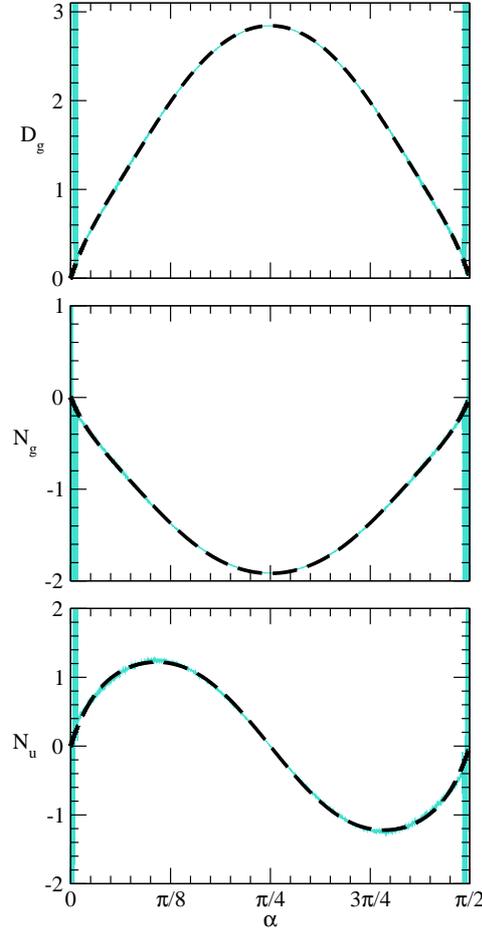
$$N_u(\alpha) = - \sum_{\ell=0}^{n_L-1} 6 \frac{\ell + 1}{4\ell^2 + 8\ell + 3} \Re e (a_\ell^g a_\ell^{u*}) + \sum_{\ell=0}^{n_L-2} 3 \frac{\sqrt{\ell^2 + 3\ell + 2}}{2\ell + 3} \Re e (a_\ell^g a_{\ell+1}^{u*} - a_\ell^u a_{\ell+1}^{g*}). \quad (5.13c)$$

L'avantage de ces fonctions réside dans leurs propriétés de symétrie et leur comportement pour un partage très asymétrique de l'excès d'énergie. Elles doivent en effet toutes tendre vers 0 aux bornes du domaine de α pour que la SDCS et β prennent des valeurs finies en $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$. Ces valeurs sont alors reliées aux dérivées à l'origine des fonctions symétriques et antisymétrique introduites :

$$\frac{d\sigma}{dE_1}(E, 0) = \frac{d\sigma}{dE_1}(E, E) = \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} D'_g(0), \quad \beta \left(E, \begin{array}{c} 0 \\ E \end{array} \right) = \frac{N'_g(0) \pm N'_u(0)}{D'_g(0)}.$$

Les fonctions D_g , N_g et N_u directement issues de nos calculs sont représentées sur la figure (5.5). Lorsque α décroît à partir, disons, de $\pi/16$, nous observons que ces fonctions commencent par tendre vers 0, puis de fortes oscillations apparaissent subitement pour $\alpha \leq \pi/100$. La connaissance du comportement physique de D_g , N_g et N_u va nous permettre de nous débarrasser de ces contributions polluantes. En effet, il suffit de fitter les

FIG. 5.5 – Fonctions $D_g(\alpha)$, $N_g(\alpha)$ et $N_u(\alpha)$. Trait continu : nos résultats, tirets épais : meilleur fit satisfaisant les conditions aux limites en $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$.



fonctions gerade ou ungerade dans le domaine non pollué, soit $[\pi/100, \pi/2 - \pi/100]$, par des polynômes pairs ou impairs en $\alpha - \pi/4$ qui s'annulent en $\alpha = 0$ et $\pi/2$

$$\begin{aligned}
 D_g(\alpha) &= \sum_{p=0}^{p_m-1} a_{2p}(\alpha - \pi/4)^{2p} - (\alpha - \pi/4)^{2p_m} (4/\pi)^{2p_m} \sum_{p=0}^{p_m-1} a_{2p}(\pi/4)^{2p} \\
 N_g(\alpha) &= \sum_{p=0}^{p_m-1} b_{2p}(\alpha - \pi/4)^{2p} - (\alpha - \pi/4)^{2p_m} (4/\pi)^{2p_m} \sum_{p=0}^{p_m-1} b_{2p}(\pi/4)^{2p} \\
 N_u(\alpha) &= \sum_{p=0}^{p_m-1} c_{2p+1}(\alpha - \pi/4)^{2p+1} - (\alpha - \pi/4)^{2p_m+1} (4/\pi)^{2p_m+1} \sum_{p=0}^{p_m-1} c_{2p+1}(\pi/4)^{2p+1}
 \end{aligned}$$

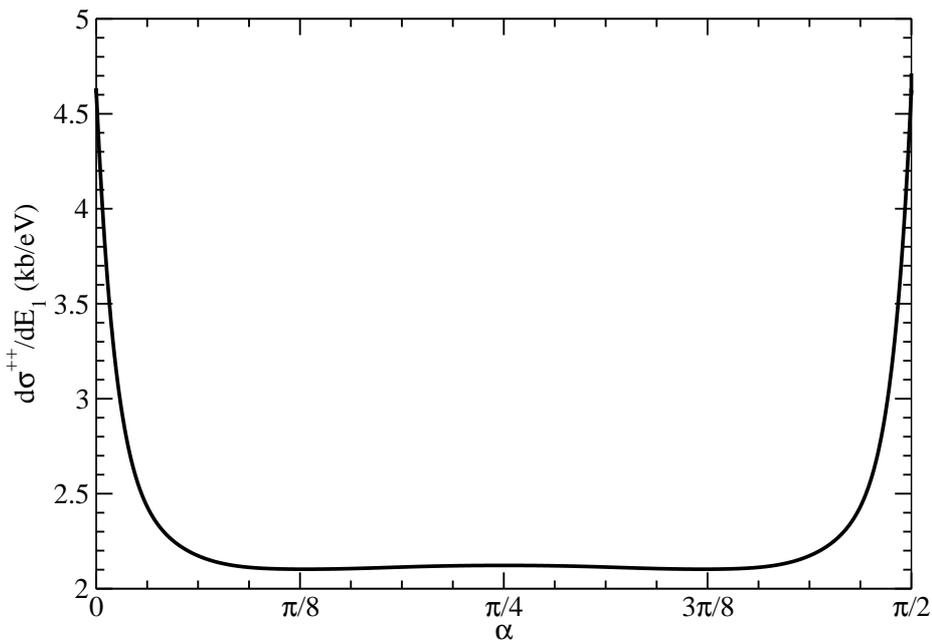
La qualité du fit reste inchangée pour $p_m > 8$, c'est la raison pour laquelle nous avons utilisé des polynômes pairs de degré 16 et impairs de degré 17 par rapport à $\alpha - \pi/4$. Les meilleurs fits obtenus sont représentés dans la figure (5.5) par des tirets. Ces polynômes sont alors utilisés pour reconstruire la distribution en énergie et le paramètre β qui ont le

bon comportement physique pour des partages d'énergie complètement asymétriques.

5.3.3 Forme de la SDCS

La SDCS reconstruite est représentée dans la figure (5.6). Ses valeurs limites lorsqu'un des électrons est émis avec une énergie nulle sont obtenues par simple lecture, et valent 4.6 kb/eV. Nos résultats montrent que pour un partage égal d'énergie, $d\sigma/dE_1=2.12$

FIG. 5.6 – SDCS (kb/eV) reconstruite.



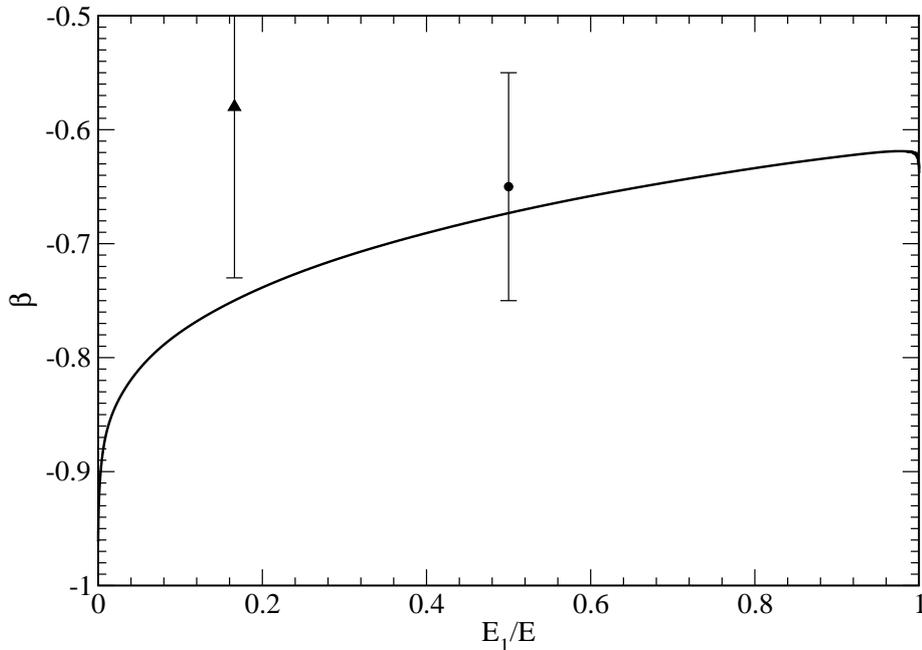
kb/eV. Ensuite, la SDCS décroît lentement jusqu'à un minimum local de 2.09 kb/eV pour $\alpha \simeq \pi/10$ ($E_1/E=0.1$), puis, pour des partages plus asymétriques, elle commence à croître subitement pour atteindre rapidement sa valeur limite de 4.6 kb/eV en $\alpha = 0$. Les études expérimentales de la forme de la SDCS sont peu nombreuses [8] et leur résolution en énergie ne permet pas de prévoir le comportement aux bornes. Wehlitz *et al.* [8] ont cependant montré que la forme de la SDCS dépendait de l'excès d'énergie. Pour des excès d'énergie élevés, la SDCS présente une courbure positive : on dit qu'elle a la forme d'un sourire (U). Même s'il n'a pas fait des mesures pour des énergies de photon proches du seuil, Wehlitz montre que, quand l'excès d'énergie diminue, cette courbure décroît au point de devenir négative ; elle est alors d'autant plus prononcée que cet excès est plus proche de zéro. La SDCS a alors la forme d'une grimace (U retourné). En revanche, les études théoriques sont nombreuses. Les premiers calculs qui ont suivi l'étude pionnière de Wannier [5] ont supposé une distribution en énergie constante quel que soit le partage d'énergie [9]. Cette

hypothèse a été longtemps retenue dans des calculs ultérieurs [10], jusqu'à ce que les calculs du groupe de Shakeshaft [11, 12] confirment les observations expérimentales de Wehlitz. Quelques années plus tard, l'étude des trajectoires classiques [4, 13, 14] basée sur la théorie de Wannier a permis d'avoir une image plus détaillée de la SDCS suivant la région d'énergie des photons. Pour des excès d'énergie proches de zéro en particulier, la SDCS présente la forme d'une grimace, sa valeur pour des partages d'énergie complètement asymétriques étant de l'ordre de 95% de sa valeur maximale correspondant à un partage égal [14]. Nos résultats à $E = 100$ meV au-dessus du seuil, présentés sur la figure (5.6), ne sont pas conformes à ces prédictions : la valeur de la SDCS en $\alpha = 0$ est supérieure au double de sa valeur pour un partage égal de l'excès d'énergie. Etant donné que la procédure de fit nous a permis de nous débarrasser des contributions résiduelles d'ionisation-excitation, nous ne pouvons pas attribuer à ces canaux ce comportement inattendu. Nous ne sommes donc pas en mesure d'expliquer ce désaccord entre les prédictions de modèles classiques et les résultats de notre simulation numérique. Cependant, nous notons avec intérêt que les calculs *ab initio* de Bartlett et Stelbovics [15], portant sur l'ionisation de H par impact d'électron à 272 meV au-dessus du seuil, produisent également une SDCS croissante pour $E_1/E \leq 0.15$. L'image qui se dégage est la suivante. Pour de grands excès d'énergie, les corrélations électroniques n'ont guère le temps de se développer, et la redistribution d'énergie entre les deux électrons est marginale : à la limite, l'un des électrons emporte toute l'énergie, et la SDCS est constituée de deux fonctions delta, l'une en $\alpha = 0$ et l'autre en $\alpha = \pi/2$. A l'opposé, pour de faibles excès d'énergie, les corrélations sont très développées, et la redistribution d'énergie entre les deux électrons est très importante : à la limite, tous les partages d'énergie sont équiprobables, et la SDCS est plate. La situation que nous étudions ici, intermédiaire entre ces deux limites, produit la SDCS que l'on peut en attendre : un plateau central encadré par deux pics qui culminent à environ deux fois son altitude. Il paraît par contre difficile d'attribuer une signification physique aux oscillations de faible amplitude qui modulent le plateau central.

5.3.4 Forme de β

Quant au paramètre d'anisotropie reconstruit, il est représenté par la figure (5.7). Comme dans le cas de la SDCS, par lecture directe du graphe, nous obtenons $\beta(E, E) = -0.63$ et $\beta(E, 0) = -0.96$. Il n'existe dans la littérature que deux mesures comparables réalisées dans la région du seuil. L'une d'entre elles [16] a permis d'obtenir un paramètre d'asymétrie $\beta = -0.58 \pm 0.15$ pour un photoélectron emportant 20 meV d'un excès d'énergie de 120 meV. Ce résultat est représenté par \blacktriangle avec une barre d'erreur dans la figure (5.7). Cette valeur est comparable à celle que nous obtenons dans la limite très asymétrique $E_1 = E$ dans nos calculs, alors que l'on s'attendrait à ce que l'accord se fasse dans la limite opposée, c'est-à-dire en $E_1 = 0$. Au contraire, les mesures des expériences CIEL (Coïncidences entre Ions et Electrons Localisés) [17] donnent un résultat en parfait accord avec notre courbe pour un partage égal d'un excès d'énergie de 100 meV. Ce résultat est représenté par un \bullet avec une barre d'erreur dans la figure (5.7).

FIG. 5.7 – Paramètre d'anisotropie reconstruit. ● avec barre d'erreur : mesure expérimentale [17], ▲ avec barre d'erreur : mesure expérimentale [16].



Du point de vue théorique, les premières approches basées sur la théorie de Wannier ont émis l'hypothèse que le paramètre d'anisotropie est indépendant du partage de l'énergie entre les deux électrons [18]. Il a été cependant démontré plus tard [19], en considérant la fonction d'onde finale comme un produit de trois fonctions d'onde de Coulomb, que cette image était dans une certaine mesure erronée et que la répartition de l'excès d'énergie jouait un rôle dynamique très important, surtout au voisinage du seuil. De plus, les valeurs de $\beta(E; E_1)$ calculées en [19] présentaient un minimum pour un partage égal d'énergie, $E_1 = E/2$. Des mesures expérimentales faites par Wehlitz *et al.* [8] ont été considérées comme une confirmation de ces prédictions théoriques. Cependant, ces auteurs supposaient que le spectre d'énergie cinétique des photoélectrons émis dans une direction donnée pour une énergie de photons donnée était symétrique par rapport à $E_1 = E_2 = E/2$ quel que soit l'angle d'émission considéré. Or, cette hypothèse n'est valable que pour l'angle magique qui se définit comme l'angle pour lequel la DDCS, définie par l'équation (2.31), est isotrope, c'est-à-dire l'angle $\theta_M = 54.73^\circ$ qui annule le polynôme de Legendre d'ordre 2. Les résultats [8], entachés d'une erreur systématique substantielle, doivent donc être appréciés sur un plan qualitatif. On peut considérer qu'ils confirment la dépendance de β par rapport au partage d'énergie mais certainement pas l'existence d'un minimum pour un partage égal. D'un autre côté, une approche complètement différente exploitant les propriétés de symétrie des états doublement excités [20] établit que le paramètre d'asymétrie correspondant à l'électron le moins rapide tend vers -1 pour un excès d'énergie nul. Nos résultats permettent d'éclaircir cette discussion. Premièrement, on observe que le paramètre β dépend encore de manière significative du partage d'énergie même à l'énergie considérée dans ce travail. On vérifie également qu'il n'est ni symétrique

ni antisymétrique par rapport à $E_1 = E/2$, du fait des composantes radiales *ungerade* qui sont négligées par rapport aux composantes *gerade* dans les modèles de Wannier. Deuxièmement, plus important, β présente un minimum en $E_1 = 0$, c'est-à-dire quand l'électron détecté est le plus lent. Ce qui est contraire aux observations expérimentales [8] mais en accord avec l'image classique stipulant que la force exercée par chacun des électrons d'une paire sur l'autre altère le moment linéaire des deux ; laquelle altération devient plus importante en échelle relative pour l'électron le plus lent. Enfin, la très faible valeur -0.96 confirme les prédictions théoriques de Greene [20].

5.4 Continuité entre ionisation-excitation et double ionisation au voisinage du seuil d'ionisation double

Les valeurs de la SDCS et du paramètre β correspondant à la situation où le photoélectron détecté emporte toute l'énergie sont respectivement de 4.6 kb/eV et de -0.61. Elles sont toutes deux différentes des limites asymptotiques de leurs homologues pour l'ionisation-excitation, qui valent 2.04 kb/eV et -0.71 respectivement. Par conséquent, la relation (5.5) proposée au paragraphe (5.2) n'est pas valable au voisinage du seuil d'ionisation. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les corrélations qui sont fortement développées entre les deux électrons au voisinage du seuil conduisent à une redistribution de l'excès d'énergie entre eux. Cette redistribution est une propriété particulière de la double ionisation comparée à l'ionisation-excitation. Ainsi, il n'y a aucune raison de penser que le passage asymptotique de l'ionisation-excitation à la double ionisation préserve le partage d'énergie entre les deux électrons. La prise en compte de la redistribution de l'excès d'énergie se fait donc en moyennnant la SDCS sur tous les partages d'énergie possibles c'est-à-dire en introduisant

$$\left\langle \frac{d\sigma}{dE_1}(E; E_1) \right\rangle_{E_1} = \frac{\int_0^{E/2} dE_1 \frac{d\sigma}{dE_1}}{\int_0^{E/2} dE_1}.$$

Ce faisant, on obtient une valeur de 2.13 kb/eV qui est de 5% plus grande que la limite des sections efficaces de l'ionisation-excitation pour de grandes valeurs de n , soit 2.04 kb/eV. Cet écart étant de l'ordre de la précision de nos calculs, nous considérons ces valeurs comme identiques. Ainsi, nous pouvons reformuler la continuité entre l'ionisation-excitation et la double ionisation au voisinage du seuil comme

$$\left(1 + \frac{Z^2}{n^2 E}\right)^{1-m} \frac{dn}{dE_n} \sigma_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \left\langle \frac{d\sigma}{dE_1}(E; E_1) \right\rangle_{E_1}. \quad (5.15)$$

Notons que cette relation reste valable dans la limite des énergies de photons élevées si l'on suppose une distribution en énergie composée de deux fonctions delta.

De même, la prise en compte de la redistribution de l'énergie entre les deux électrons conduit à moyennner le paramètre β associé à la double ionisation sur tous les partages

d'énergie, ce qui conduit à une valeur de -0.69. Cette valeur est égale à la limite asymptotique $\beta_n = -0.71$ pour l'ionisation-excitation à 3% près. La relation de continuité pour les paramètres d'anisotropie peut donc s'écrire comme

$$\beta_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} \langle \beta(E; E_1) \rangle_{E_1}. \quad (5.16)$$

Conclusion

Nous avons établi, dans ce chapitre, une relation de continuité entre l'ionisation avec excitation vers un niveau $n \rightarrow \infty$ et la double ionisation pour des énergies de photon voisines du potentiel de double ionisation. Cette relation diffère de celle établie pour le cas des hautes énergies. La dépendance de l'excès d'énergie par rapport au niveau n de He^+ a en effet conduit à modifier le membre de gauche, tandis que la redistribution de l'énergie entre les deux électrons induite par les corrélations électron-électron imposait de modifier le membre de droite. Il en résulte que la section efficace d'ionisation simple ne suit pas la loi en n^{-3} , et que celle-ci n'est qu'une approximation de haute énergie de la loi physique. Les termes correctifs par rapport à cette loi doivent être pris en compte si l'on recherche des résultats quantitatifs au voisinage du seuil de double ionisation. Cette étude fait en même temps ressortir l'importance des "expériences numériques". En effet, les expériences numériques permettent de répondre à des questions physiques que ni les expériences ni le calcul analytique ne peuvent trancher.

Bibliographie

- [1] U. Fano, and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- [2] M. Y. Amusia, E. G. Drukarev, V. G. Gorshkov, M. P. Kazachkov, *J. Phys. B* **8**, 1248 (1975).
- [3] T. Surić, E. G. Drukarev, and R. H. Pratt, *Phys. Rev. A* **67**, 022709 (2003).
- [4] F. H. Read, and S. Cvejanović, *J. Phys. B* **21**, L371 (1988).
- [5] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **90**, 817 (1953).
- [6] G. C. King, M. Zubek, P. M. Rutter, F. H. Read, A. A. MacDowell, J. B. West, and D. M. P. Holland, *J. Phys. B* **21**, L403 (1988).
- [7] C. H. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 869 (1980).
- [8] R. Wehlitz, F. Heiser, O. Hemmers, B. Langer, A. Menzel, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3764 (1991).
- [9] I. Vinkalns, and M. Gailitis, *Proc. 5th Int. Conf. on the Physycs of Electronic and Atomic Collisions*, Leningrad : Nauka, Abstract 648 (1967).
- [10] F. Peterkop, *J. Phys. B* **4**, 513 (1971).
- [11] D. Proulx, and R. Shakeshaft, *Phys. Rev. A* **48**, R875 (1993).
- [12] M. Pont, and R. Shakeshaft, *J. Phys. B* **28**, L571 (1995).
- [13] F. H. Read, *J. Phys. B* **17**, 3965 (1984).
- [14] J. M. Rost, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1998 (1994).
- [15] Ph. L. Bartlett, and A. T. Stelbovics, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 233201 (2004).
- [16] G. Dawber, R. I. Hall, A. G. McConkey, M. A. MacDonald, and G. C. King, *J. Phys. B* **27**, L341 (1994).
- [17] A. Huetz, and J. Mazeau, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 530 (2000).
- [18] A. Huetz, P. Selles, D. Waymel, and J. Mazeau, *J. Phys. B* **24**, 1917 (1991).
- [19] F. Maulbetsch, and J. S. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2004 (1992).
- [20] C. H. Greene, *J. Phys. B* **20**, L357 (1987).

Chapitre 6

La loi de seuil de Wannier pour l'ionisation double

Dans le chapitre précédent, nous avons d'une part établi la limite asymptotique des sections efficaces d'ionisation simple pour un niveau d'excitation infini ; et d'autre part, nous avons obtenu la SDCS dans tout le domaine de variation de α soit de 0 à $\pi/2$. Nous pouvons donc en déduire la section efficace intégrée de double ionisation soit par soustraction des canaux d'ionisation simple de la section efficace totale soit par intégration de la SDCS. Cette technique est appliquée dans ce chapitre à différentes valeurs de l'excès d'énergie nous permettant ainsi de vérifier la loi de seuil de Wannier. Nous commençons par rappeler cette loi et par faire un état des travaux qui se sont attelés à la vérifier. Ensuite, nous montrons comment nous calculons la section efficace intégrée avant d'expliquer la technique de fit appliquée à nos résultats. Nous terminons le chapitre par une discussion des résultats.

6.1 Introduction

La dépendance en énergie de la section efficace intégrée de double ionisation au voisinage du seuil fait l'objet d'un intérêt continu depuis les années 50. Wigner [1] a le mérite d'avoir été le premier à s'intéresser à ce type de question en considérant le cas simple où un électron s'échappe d'un cœur ionique. Son travail a fait ressortir deux points importants : premièrement, la loi de seuil ne dépend que de l'interaction à longue portée des particules émergentes ; et deuxièmement, cette loi ne dépend pas du processus responsable de la création des deux particules émergentes. Le processus considéré est alors qualifié de "simple fuite" d'un cœur atomique, ionique ou moléculaire, ce qui ne fait pas référence à la voie d'entrée. Quelques années plus tard, Wannier [2], quant à lui, s'est intéressé au processus de "double fuite" où deux électrons s'échappent d'un ion positif de charge Z . Cependant, une difficulté supplémentaire et très importante apparaît dans ce cas : c'est celle liée aux corrélations entre les trois particules qui composent le système. La généralisation des travaux de Wigner au problème à trois corps requiert donc une bonne description des fortes corrélations électroniques à longue portée induites par les interactions coulombiennes entre les trois particules. Wannier a résolu ce problème en utilisant un traitement classique et établi la célèbre loi connue maintenant sous le nom de loi de seuil de Wannier, que nous avons évoquée au chapitre 1,

$$\sigma^{++}(E) = CE^m. \quad (6.1)$$

Dans l'équation ci-dessus, C est une constante de proportionnalité qui est égale à la section efficace intégrée σ^{++} quand $E = 1$ eV ; et m est appelé exposant de Wannier, il vaut

$$m = \frac{1}{4} \left(\sqrt{\frac{100Z - 9}{4Z - 1}} - 1 \right). \quad (6.2)$$

La loi de seuil de Wannier a été établie pour un état final de symétrie $^1S^e$, c'est-à-dire ayant un moment angulaire total $L = 0$. Cependant, il a été prouvé que cette loi reste valable pour des états finaux de moment angulaire total $L \geq 1$ [3]. Elle s'applique donc à la photoionisation double de l'hélium dont l'état final est $^1P^o$. Dans ce cas, $Z = 2$ et l'équation (6.2) conduit à $m = 1.056$. Précisons à ce niveau que l'exposant de Wannier se réduirait à 1 en l'absence des corrélations électroniques [4]. L'effet des corrélations sur la loi de seuil se traduit donc par une variation d'à peine 6% de l'exposant m . Autrement dit, même si les corrélations sont fortement développées au voisinage du seuil de double ionisation de He , elles ont une faible influence sur la section efficace intégrée. Leurs effets sont par contre beaucoup plus visibles, et parfois de manière spectaculaire, sur les sections efficaces différentielles. Par conséquent, mettre en évidence l'effet de ces corrélations électroniques sur la section efficace intégrée va être une tâche difficile, que ce soit dans des calculs théoriques ou dans des mesures expérimentales.

La loi de seuil ci-dessus s'applique à un vaste ensemble de collisions ; elle continue donc d'être d'un intérêt considérable cinq décennies plus tard. Elle a inspiré un très

grand nombre d'études où elle a été redérivée, testée, ou étendue. Pour s'en convaincre, mentionnons simplement qu'elle a été étendue aussi bien à la fragmentation d'un système à N corps [5, 6] qu'aux processus de double fuite dans les plasmas [7] et en présence d'un champ électrique [8]. En dépit de cette impressionnante postérité et du très grand usage qui en est fait, cette loi n'a pas été vérifiée de manière pleinement satisfaisante.

Les vérifications expérimentales peuvent être regroupées en deux classes. Les nombreux travaux qui constituent la première classe consistent en des vérifications indirectes basées sur ce qu'on appelle la "forme différentielle" de la loi de seuil [9]

$$\frac{d\sigma}{dE_1}(E; E_1) = 2CE^{m-1}. \quad (6.3)$$

L'équation (6.3) peut se déduire de la loi de Wannier en supposant que la SDCS est indépendante du partage d'énergie entre les deux électrons. Cependant, nous avons vu en 5.3.3 que cette hypothèse n'est pas confirmée par les calculs, même à de très faibles énergies. Des calculs classiques ou semiclassiques [9, 10] indiquent en effet des variations de la SDCS avec le partage d'énergie de l'ordre de 5 à 10% au voisinage du seuil, et nos propres calculs à 100 meV au-dessus du seuil montrent des variations très importantes (100%!) lorsqu'on s'approche des partages extrêmes. Cette hypothèse semble donc avoir un domaine de validité extrêmement étroit, voire nul. Les travaux basés sur (6.3) [11–16] ne sont donc pas en mesure d'apporter une confirmation pleinement satisfaisante de la loi de seuil de Wannier. La seconde classe de vérifications expérimentales, par contre, consiste en des vérifications directes de cette loi [17–21]. La plus pertinente [21] a permis d'obtenir une valeur de l'exposant $m = 1.05 \pm 0.02$, une valeur de la constante $C = 1.02 \pm 0.04$ et un domaine de validité de 2 eV.

Un autre type de vérification de la loi de seuil de Wannier s'est développé très récemment avec l'apparition d'approches *ab initio* du problème coulombien à trois corps exploitant les fonctionnalités des superordinateurs vectoriels et parallèles. Nous qualifions ce type de vérification "d'expériences numériques". A cause des problèmes liés à la convergence de ces calculs dans la région critique allant du seuil à quelques eV, de telles expériences numériques sont très rares. En fait, il n'en existe qu'une seule due à Bartlett et Stelbovics [22]. Ces auteurs ont étudié l'ionisation de l'atome d'hydrogène par impact d'électron en utilisant la méthode PECS (Propagating Exterior Complex Scaling) dédiée au traitement des faibles énergies. Ils ont montré que leurs résultats sont compatibles avec la loi de Wannier et son exposant. En revanche, ni la constante C ni le domaine de validité de la loi n'ont été obtenus. Dans ce chapitre, nous présentons une autre expérience numérique dont le but est de tester la loi de seuil de Wannier pour la double photoionisation de He , en produisant non seulement l'exposant de Wannier m mais aussi la constante C et le domaine de validité. Pour cela, nous présentons dans la première partie les moyens nous permettant de calculer la section efficace intégrée. Dans la deuxième partie, nous décrivons la technique de fit que nous utilisons avant de présenter les paramètres de la loi de seuil que nous obtenons dans la troisième partie. Nous terminons le chapitre avec une discussion de nos résultats par rapport à ceux de Kossmann *et al* [21], ceux de Bartlett *et al* [22] et par rapport aux prédictions de Wannier.

6.2 Calcul de la section efficace intégrée

La section efficace intégrée peut être calculée par deux méthodes différentes. La première méthode consiste à intégrer directement la SDCS dépolluée des contributions des canaux d'ionisation-excitation sur tous les partages d'énergie possibles. Nous notons σ_I^{++} la section obtenue, où l'indice "I" rappelle la méthode employée, basée sur l'intégration.

$$\sigma_I^{++} = \int_0^{E/2} \frac{d\sigma}{dE_1} dE_1. \quad (6.4)$$

La deuxième méthode consiste à soustraire de la section efficace totale de photoionisation, reliée au flux total de la fonction d'onde de photoabsorption Ψ_1 , l'ensemble des sections efficaces d'ionisation simple conformément à

$$\sigma_S^{++} = \sigma - \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n. \quad (6.5)$$

Nous notons σ_S^{++} la section ainsi obtenue où l'indice "S" rappelle que la méthode utilisée est basée sur une soustraction. La somme qui apparaît dans (6.5) est séparée en deux : la contribution des canaux $n \leq 50$ a été calculée explicitement au chapitre 3, celle des canaux $n > 50$ est obtenue en utilisant l'extrapolation des sections efficaces d'ionisation-excitation pour $n \rightarrow \infty$ établie dans le chapitre précédent et dans [23]

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n(E) \sigma_n(E) = \left\langle \frac{d\sigma}{dE_1} \right\rangle_{E_1}, \quad \delta_n(E) = \left(1 + \frac{Z^2}{En^2} \right)^{-0.056} \frac{n^3}{Z^2}. \quad (6.6)$$

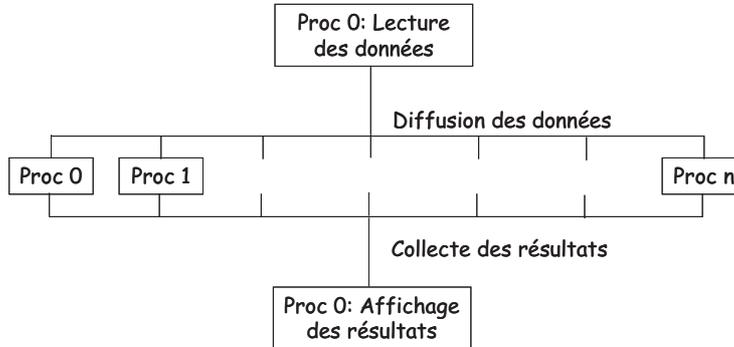
L'équation (6.5) se réécrit alors

$$\sigma_S^{++} = \sigma - \sum_{n=1}^{50} \sigma_n - \left\langle \frac{d\sigma}{dE_1} \right\rangle_{E_1} \int_{51}^{\infty} \frac{dn}{\delta_n(E)}. \quad (6.7)$$

Ces deux estimations de la section efficace intégrée, σ_I^{++} et σ_S^{++} , sont calculées pour 35 différentes valeurs d'excès d'énergie par rapport au seuil de double ionisation allant de 0.1 à 7 eV. Pour cela, nous avons parallélisé le code selon le schéma donné à la figure (6.1). Il s'agit d'un simple schéma de parallélisation sur $n + 1$ processus dont chacun calcule la section efficace intégrée pour un excès d'énergie E donné. Le processus 0 lit les données en entrée et les diffuse aux autres processus. Chacun des processus calcule alors σ_I^{++} et σ_S^{++} ; à la fin de l'exécution, le processus 0 collecte les résultats et les affiche. Nous savons, d'après $dR = Rp(R)d\tau$ et $p(R) = \sqrt{2(E + Z_{eff}/R)}$, que plus E est grand, plus R_{max} est vite atteint. Donc, le processus qui consommera le plus de temps de calcul est le processus 0, qui traite l'énergie la plus basse. Ce temps est de 12 heures sur la machine scalaire massivement parallèle de l'IDRIS [24].

Comme nous l'avons souligné en introduction, la vérification de la loi de seuil de Wannier demande que l'on mette en évidence les corrélations électroniques qui se manifestent

FIG. 6.1 – Schéma de parallélisation du code pour la loi de seuil.



par la partie décimale 0.056 de l'exposant de Wannier. Comme la variation relative de l'exposant due à cet écart par rapport à une loi linéaire est très faible, les sections efficaces intégrées que l'on calcule doivent être très précises. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à des tests de convergence par rapport à la dimension des différentes bases ou des différentes grilles utilisées dans nos calculs et définies au chapitre 2. Nous nous sommes basés pour cela sur l'étude systématique de convergence réalisée par Selles *et al.* [25]. Celle-ci montre que les paramètres de la région externe, beaucoup moins gourmande en ressources informatiques, peuvent sans difficulté être choisis largement assez grands ($n_L = 50, N = 4000$) ou assez petits ($d\tau = 0.001$) pour garantir à nos résultats la précision souhaitée. S'agissant des paramètres de la région interne, cette même étude montre que le nombre d'harmoniques bipolaires n_ℓ n'est pas critique, $n_\ell = 5$ assurant une excellente convergence des calculs dans tous les cas étudiés. Les paramètres sensibles sont en fait la taille R_0 de la région interne - et donc la dimension n_r du réseau hyper-radial - et la dimension n_α de la base angulaire en α . L'étude de Selles *et al.* fournit les paramètres optimum à 100 meV au-dessus du seuil : $n_\alpha = 29, R_0 = 60$ ($n_r = 90$). Pour évaluer la précision de nos sections efficaces, nous avons effectué des tests non seulement pour ces valeurs optimales, mais également pour des valeurs légèrement dégradées soit $n_\alpha = 25, R_0 = 60$ ($n_r = 90$), ainsi que $n_\alpha = 25, R_0 = 50$ ($n_r = 75$). Ces calculs montrent que la convergence par rapport à n_α est excellente. Il n'en va pas de même par rapport à R_0 . En effet, la section efficace intégrée contient une dépendance faible mais sensible en R_0 . Pour un excès d'énergie de 100 meV, les variations relatives $\Delta\sigma_I^{++}/\sigma_I^{++}$ et $\Delta\sigma_S^{++}/\sigma_S^{++}$ de σ_I^{++} et σ_S^{++} sont de l'ordre de 8% quand R_0 croît de 50 à 60 u.a.. Ces incertitudes diminuent jusqu'à 4% pour $E = 2$ eV car les contraintes liées à la taille de la région interne deviennent moins critiques quand l'énergie augmente [25]. Le degré de convergence des calculs numériques n'est cependant pas le seul élément qui vient limiter la précision de nos résultats. En effet, le calcul de la section efficace via les équations (6.4) et (6.7) suppose la mise en oeuvre de procédures d'extrapolation nécessairement approchées dont nous devons estimer l'impact sur les résultats. Ces procédures sont explicitées dans le chapitre 5. La première consiste à extrapoler la fonction $D_g(\alpha)$, liée à la SDCS, au travers du domaine pollué par l'ionisation simple jusqu'aux bornes $\alpha = 0$ et $\pi/2$ où son comportement est connu ; la seconde consiste à extrapoler les sections efficaces d'ionisation-excitation pour $n \rightarrow \infty$. Nous devons également prendre en compte les incertitudes liées à la procédure

d'extraction des sections efficaces d'ionisation simple à R fixe exposée dans le chapitre 3. L'ensemble des coefficients est pris en compte si nous choisissons comme meilleure estimation possible de la section efficace intégrée la moyenne pondérée de σ_I^{++} et σ_S^{++}

$$\sigma^{++} = \left(\frac{\sigma_I^{++}}{(\Delta\sigma_I^{++})^2} + \frac{\sigma_S^{++}}{(\Delta\sigma_S^{++})^2} \right) \Bigg/ \left(\frac{1}{(\Delta\sigma_I^{++})^2} + \frac{1}{(\Delta\sigma_S^{++})^2} \right), \quad (6.8)$$

l'incertitude associée étant telle que

$$\frac{1}{(\Delta\sigma^{++})^2} = \frac{1}{(\Delta\sigma_I^{++})^2} + \frac{1}{(\Delta\sigma_S^{++})^2}. \quad (6.9)$$

En pratique, les incertitudes $\Delta\sigma_I^{++}$ et $\Delta\sigma_S^{++}$ sont identiques, et les équations (6.8) et (6.9) se simplifient en

$$\sigma^{++} = \frac{\sigma_I^{++} + \sigma_S^{++}}{2}, \quad (6.10a)$$

$$\Delta\sigma^{++} = \frac{\Delta\sigma_I^{++}}{\sqrt{2}}. \quad (6.10b)$$

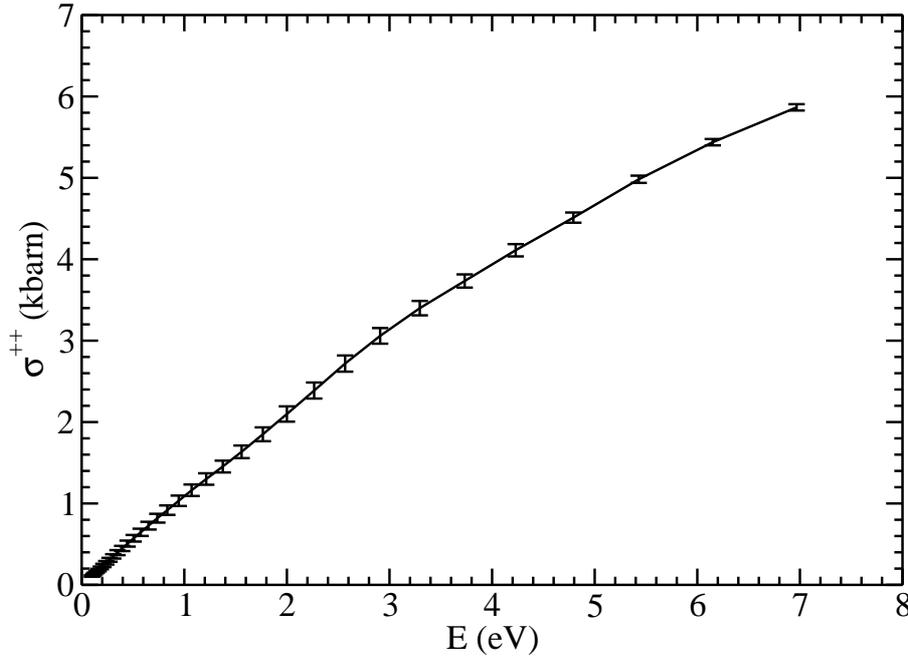
Comme exemple illustratif, nous comparons le résultat que nous obtenons pour un excès d'énergie de 100 meV qui est de 0.107 ± 0.009 kb au résultat expérimental de Kossmann *et al.* [21] qui vaut 0.091 ± 0.008 kb. Les deux résultats avec leurs barres d'erreur se recouvrent pour une valeur de 0.098 kb. Ce résultat est très satisfaisant, non seulement en ce qui concerne l'accord théorie-expérience, mais aussi compte tenu du challenge consistant à extraire une quantité de l'ordre de 10^{-1} kb de la section efficace totale du processus qui est de l'ordre de 730 kb [26] avec une précision supérieure à 10^{-2} kb. Nous représentons dans la figure (6.2) les sections efficaces intégrées de double ionisation affectées de leurs barres d'erreur données par les équations (6.10).

6.3 Paramètres de la loi de seuil de Wannier

6.3.1 Procédure de fit

Une loi de seuil ne prend tout son sens que si elle a un domaine de validité non nul. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué des fits aux moindres carrés de la loi de seuil de Wannier à nos données sur plusieurs intervalles $[0.1, E]$, E variant de 0.13 à 7 eV. Ainsi, s'il arrive que nos données s'éloignent significativement de la loi (6.1) à partir d'une certaine énergie, les écarts se manifesteront directement sur le chi-carré associé χ^2 au fit et sa valeur réduite $\chi_r^2 = \chi^2/\nu$, ν étant le nombre de degré de liberté du problème, soit le nombre de données diminué du nombre de paramètres; et de façon plus évidente

FIG. 6.2 – Section efficace intégrée pour la double photoionization de He en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil d'ionisation double. Les sections calculées sont représentées par des points affectées de leurs barres d'erreur. La ligne continue qui joint ces points est un guide pour l'œil.



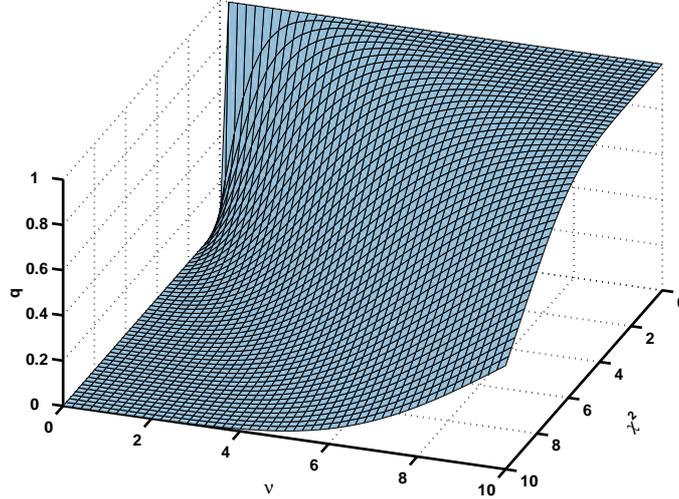
encore sur le paramètre de qualité du fit q [27,28]. Celui-ci est donné par

$$q(\chi^2, \nu) = \frac{\int_{\chi^2}^{\infty} dt e^{-t\nu/2-1}}{\int_0^{\infty} dt e^{-t\nu/2-1}}, \quad (6.11)$$

il mesure la probabilité que le chi-carré excède une valeur particulière χ^2 dans un fit à ν degré de liberté. Cette probabilité donne une mesure quantitative de la qualité du fit. Nous représentons sur la figure (6.3) l'allure de q . On distingue trois régions : deux régions plates pour $q \rightarrow 0$ et pour $q \rightarrow 1$ reliées par une surface qui varie très vite d'une région à l'autre. Un fit sera dit de bonne qualité si la valeur de q correspondant est plus grande que 0.5, ce qui garantit $\chi^2 \leq \nu$ soit $\chi_r^2 \leq 1$. Ainsi, nous pouvons non seulement obtenir les paramètres de la loi de seuil que sont la constante de proportionnalité C et l'exposant de Wannier m , mais aussi son domaine de validité. Dans un souci de complétude, précisons que nous avons préféré utiliser la forme logarithmique de (6.1), $\ln \sigma^{++} = \ln C + m \ln E$, ce qui nous permet d'effectuer un fit linéaire. L'avantage de cette approche est que la minimisation du chi-carré conduit à un système de deux équations à deux inconnues

$$\begin{cases} mS_1 + \ln CS = S_2 \\ mS_{11} + \ln CS_1 = S_{12}, \end{cases} \quad (6.12)$$

FIG. 6.3 – Paramètre q de qualité d'un fit en fonction de χ^2 et du degré de liberté ν .



avec

$$S = \sum_i \frac{1}{\delta\sigma_i^2}, \quad S_1 = \sum_i \frac{\ln E_i}{\delta\sigma_i^2}, \quad S_2 = \sum_i \frac{\ln \sigma_i}{\delta\sigma_i^2},$$

$$S_{11} = \sum_i \frac{\ln^2 E_i}{\delta\sigma_i^2}, \quad S_{12} = \sum_i \frac{\ln E_i \times \ln \sigma_i}{\delta\sigma_i^2},$$

ayant une solution unique. Dans les expressions ci-dessus, $\delta\sigma_i = \Delta\sigma_i/\sigma_i$ désigne l'incertitude sur $\ln \sigma_i$, et l'indice i désigne les points successifs de la grille discrète d'énergie. Par commodité, la borne supérieure des intervalles $[0.1, E]$ considérés, qui varie de 0.13 à 7 eV, est choisie selon une échelle logarithmique.

6.3.2 Fits 2D

Les paramètres C et m résultant des fits à deux dimensions sont représentés en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit sur la figure (6.4).

Le chi-carré réduit χ_r^2 et le paramètre q correspondants sont représentés sur la figure (6.5).

Le fait que la valeur de χ_r^2 reste inférieure à 1 alors que celle de q est plus grande que 0.5 jusqu'à 5 eV traduit l'excellente qualité des fits dans l'intervalle $[0.1, 5]$. L'allure des paramètres sur la figure (6.4) est conforme à celle observée précédemment par Kossmann [21]. Sur cette figure, on observe que les incertitudes diminuent quand le domaine d'énergie croît, ce qui résulte de l'augmentation du nombre de points contenus dans ces domaines

FIG. 6.4 – L'exposant de Wannier m (bas) et la constante de proportionnalité C (haut) en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit. A droite, un agrandissement des figures représentées à gauche.

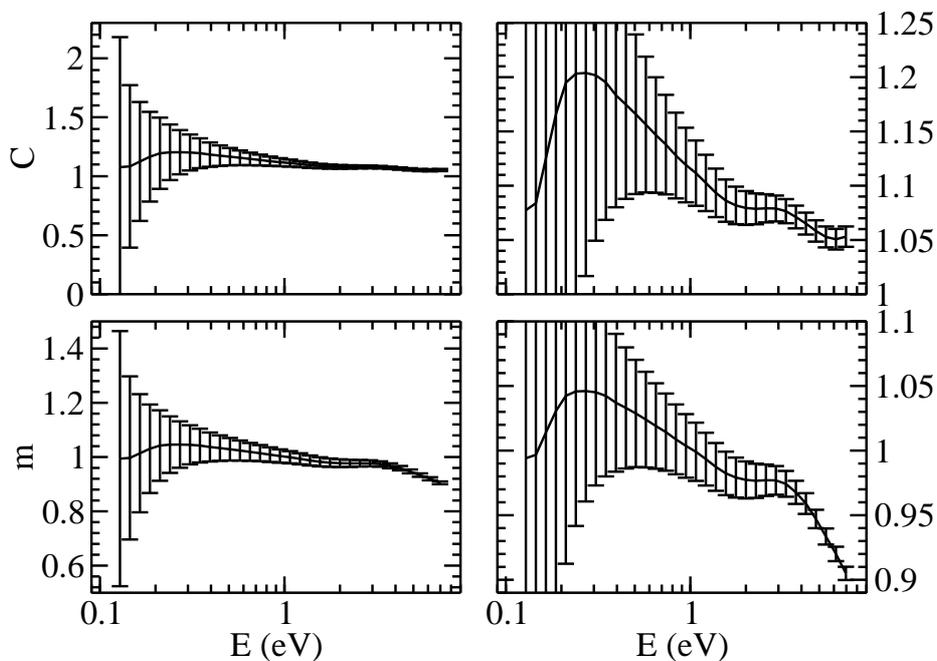
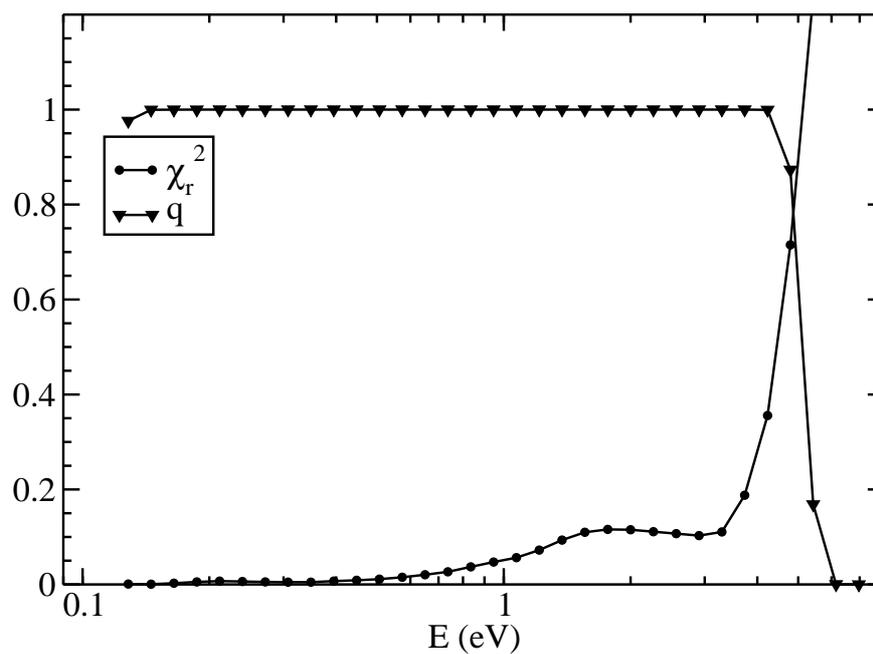
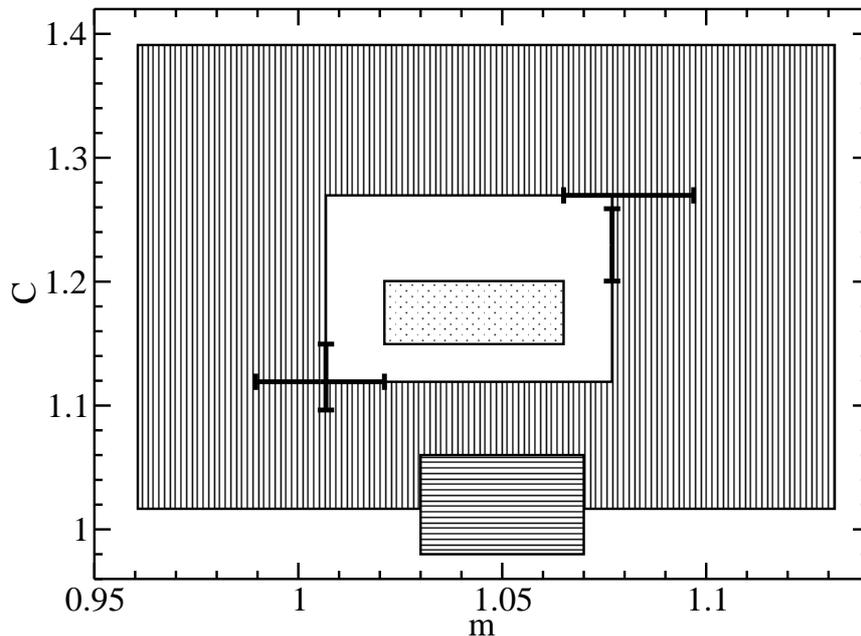


FIG. 6.5 – Le chi-carré réduit χ_r^2 (\bullet) et le paramètre de qualité q (\blacktriangledown) en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit 2D de la figure 6.4.



et donc, du nombre de degrés de liberté ν . La forme des courbes apparaît plus clairement dans la partie de droite de la figure. La décroissance vers les basses énergies ne présente pas de signification physique vu l'importance des barres d'erreur résultant du faible nombre de données disponibles au fit. Le premier point, par exemple, correspond à un fit appliqué à 3 points pour lequel $\nu = 1$. Par contre, du côté des hautes énergies où les barres d'erreur sont réduites, la décroissance de m et de C traduit le fait qu'on sort du domaine de validité de la loi de seuil. Entre ces deux régions, c'est-à-dire dans la région des énergies intermédiaires, les deux courbes présentent une forme en cloche avec des maxima $C_{max} = 1.20 \pm 0.18$ et $m_{max} = 1.046 \pm 0.085$ respectivement, situés à la même énergie. Ces maxima définissent la région où C et m dépendent faiblement du domaine d'énergie où la procédure de fit est appliquée. Cette région peut être estimée en traçant des droites horizontales d'équation $C = C_{max}$ et $m = m_{max}$ sur la figure (6.4) : elles passent à travers toutes les barres d'erreur jusqu'à $E = 0.6$ eV et $E = 0.7$ eV respectivement, ce qui donne une idée du domaine d'énergie où les paramètres de fit sont stables. Nous allons considérer les valeurs de C_{max} et m_{max} comme une première estimation des paramètres de la loi de seuil. En tenant compte des incertitudes associées à ces valeurs, nous les représentons par le grand rectangle à bandes verticales dans le diagramme $C \times m$ de la figure (6.6).

FIG. 6.6 – Paramètres de la loi de seuil et leurs incertitudes. Rectangle avec des bandes verticales : C_{max} et m_{max} à partir des fits 2D; rectangle blanc : \bar{C}_{max} et \bar{m}_{max} à partir de la moyenne des précédents fits; segments horizontaux : fits 1D de m pour $C = \bar{C}_{max} \pm \Delta\bar{C}_{max}$; segments verticaux : fits 1D de C pour $m = \bar{m}_{max} \pm \Delta\bar{m}_{max}$; rectangle avec des points : le recouvrement entre la région minimale scannée par m quand $C \in [\bar{C}_{max} - \Delta\bar{C}_{max}, \bar{C}_{max} + \Delta\bar{C}_{max}]$, et la région minimale scannée par C quand $m \in [\bar{m}_{max} - \Delta\bar{m}_{max}, \bar{m}_{max} + \Delta\bar{m}_{max}]$; rectangle avec des bandes horizontales : résultats expérimentaux [21].



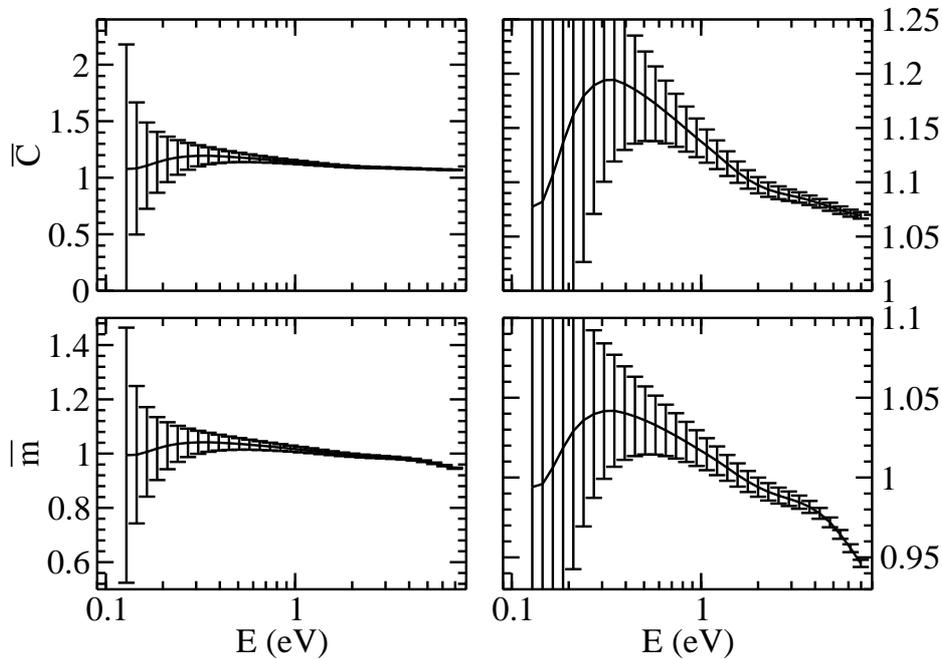
Les résultats obtenus ne nous donnent pas entièrement satisfaction à cause des incertitudes élevées qui leur sont associées. En particulier, le grand rectangle de la figure (6.6) contient la valeur $m = 1$ prédite en l'absence des corrélations. Pour réduire ces incertitudes, nous moyennons les paramètres obtenus conformément à

$$\bar{C}(E_j) = \frac{\sum_{E_i \leq E_j} C(E_i) \Delta C_i^{-2}}{\sum_{E_i \leq E_j} \Delta C_i^{-2}}, \quad \overline{\Delta C}_j^{-2} = \sum_{E_i \leq E_j} \Delta C_i^{-2}, \quad (6.14a)$$

$$\bar{m}(E_j) = \frac{\sum_{E_i \leq E_j} m(E_i) \Delta m_i^{-2}}{\sum_{E_i \leq E_j} \Delta m_i^{-2}}, \quad \overline{\Delta m}_j^{-2} = \sum_{E_i \leq E_j} \Delta m_i^{-2}, \quad (6.14b)$$

où ΔC [Δm] est l'incertitude associée à C [m], E_i étant les points successifs de la grille discrète d'énergie. Les paramètres résultant sont représentés sur la figure (6.7). Les courbes

FIG. 6.7 – L'exposant de Wannier moyenné \bar{m} (bas) et la constante de proportionnalité moyennée \bar{C} (haut) en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle sur lequel on effectue cette moyenne. A droite, un agrandissement des figures représentées à gauche.

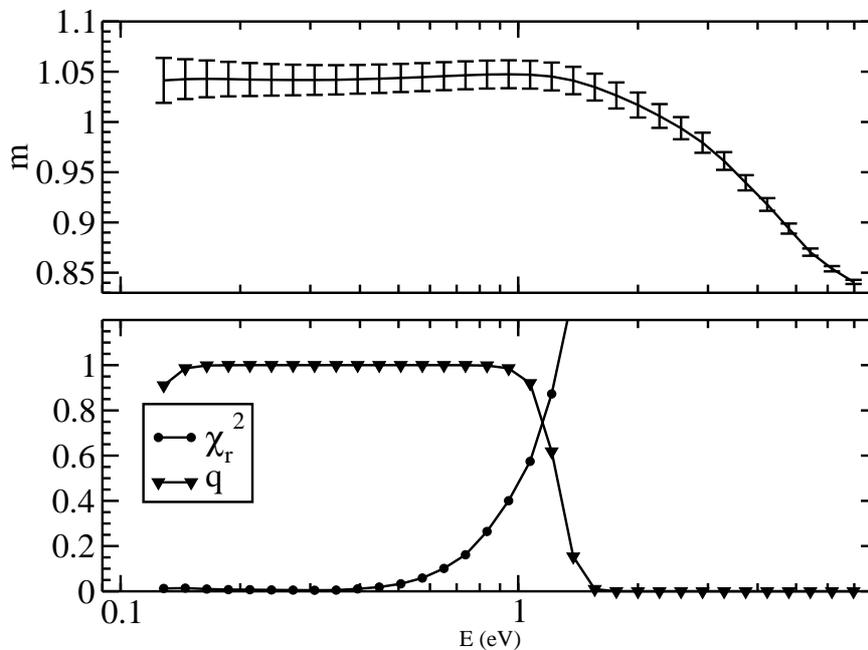


obtenues ressemblent à leurs homologues de la figure (6.4). A l'échelle de la figure, il est difficile d'apprécier que les incertitudes ont été réduites. C'est pourtant bien le cas comme en témoignent les valeurs de leurs maxima $\bar{m}_{max} = 1.042 \pm 0.035$ et $\bar{C}_{max} = 1.194 \pm 0.075$. Ceux-ci sont représentés sur la figure (6.6) par un rectangle blanc qui, il faut le noter, ne contient plus la limite non corrélée $m = 1$.

6.3.3 Fits 1D

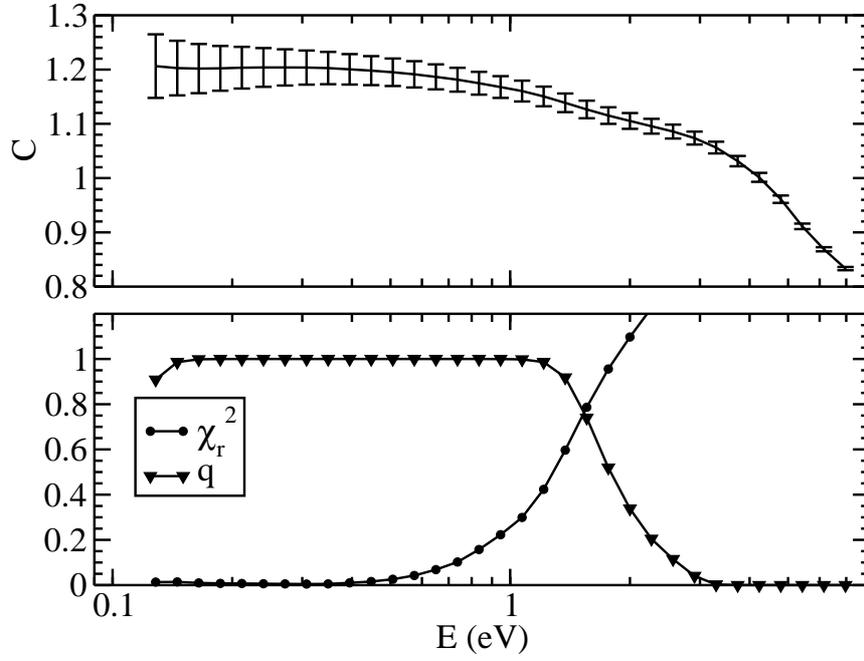
Dans le but de réduire encore les incertitudes, nous fixons un paramètre et nous effectuons un fit à une dimension (1D) de l'autre paramètre dans l'esprit du travail de Kossmann *et al.* [21]. Nous commençons par fitter l'exposant de Wannier m en fixant C à \overline{C}_{max} . Le résultat est tracé dans la figure (6.8) en même temps que le chi-carré χ_r^2 et le pa-

FIG. 6.8 – Haut : l'exposant de Wannier m en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit 1D avec $C = \overline{C}_{max}$. Bas : χ_r^2 (●) et q (▼).



ramètre q associés. Le critère de qualité du fit, défini par $q \geq 0.5$, détermine le domaine de validité du fit qui est égal à $[0, 1.3]$. Il apparaît qu'une droite horizontale peut être tracée à travers toutes les barres d'erreur dans ce domaine mettant en évidence le fait que m est sensiblement constant. Ses erreurs relatives sont réduites à 2% dans ce domaine d'énergie. En prenant la moyenne de m sur ce domaine, on obtient $m = 1.044 \pm 0.016$. Ensuite, la constante C est fittée tandis que m est fixé à \overline{m}_{max} . La constante C , le chi-carré χ_r^2 et la paramètre q associés, sont représentés sur la figure (6.9). Dans ce cas, contrairement au précédent, le critère de qualité du paramètre q définit un domaine de validité plus large et les paramètres sont beaucoup moins stables. Néanmoins, comme la loi de seuil nécessite à la fois que la constante C et l'exposant m se réfèrent à un même domaine de validité, nous choisissons d'extraire la valeur de C en prenant la moyenne à travers l'intersection des domaines de validité des deux fits 1D. Ce qui signifie que la moyenne est calculée sur le plus petit des deux intervalles, soit $[0, 1.3]$; nous obtenons alors $C = 1.176 \pm 0.028$.

FIG. 6.9 – Haut : La constante C en fonction de la borne supérieure E de l'intervalle de fit 1D avec $m = \bar{m}_{max}$. Bas : χ_r^2 (\bullet) et q (\blacktriangledown).

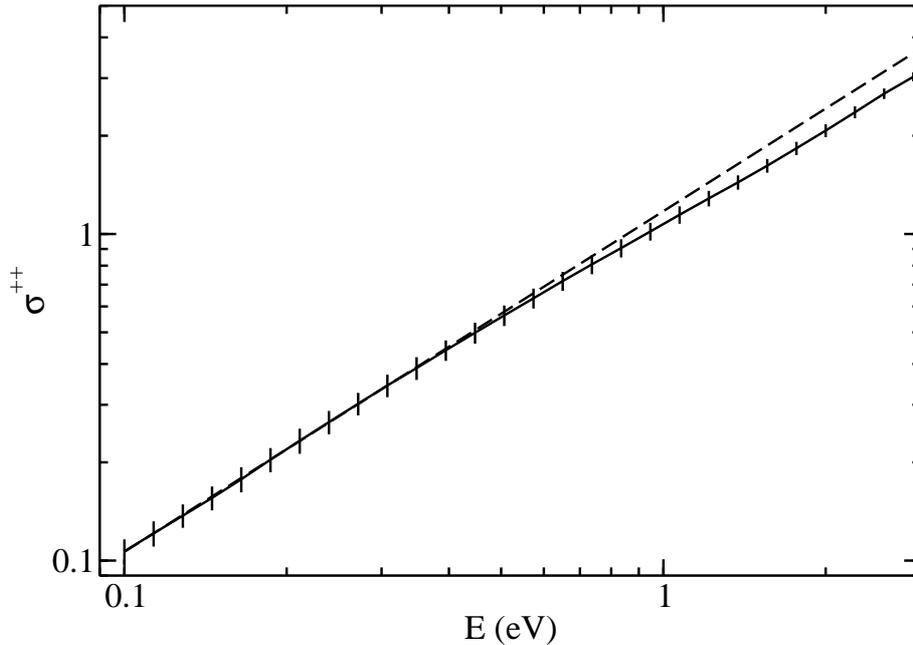


6.3.4 Résultats

On est donc tenté de considérer les résultats que l'on vient d'obtenir comme résultats finaux. Cependant, ils ont été obtenus par des processus qui s'excluent mutuellement, c'est-à-dire que C est obtenu en fixant $m = \bar{m}_{max} = 1.042 \neq 1.044$, et de manière similaire, la valeur de m est obtenue avec $C = \bar{C}_{max} = 1.194 \neq 1.176$. Pour contourner cette difficulté, nous avons effectué quatre fits 1D supplémentaires. Les deux premiers consistent à fitter m en fixant C à $\bar{C}_{max} \pm \Delta\bar{C}_{max}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (6.6) par des segments horizontaux épais. Nous en déduisons alors le domaine minimal balayé par m quand C décrit l'intervalle $[\bar{C}_{max} - \Delta\bar{C}_{max}, \bar{C}_{max} + \Delta\bar{C}_{max}]$. Il peut être représenté par une bande verticale dans la figure (6.6), mais par souci de clarté, il a été omis. Réciproquement, les deux derniers fits 1D consistent à fitter C pour $m = \bar{m}_{max} \pm \Delta\bar{m}_{max}$. De même, les résultats obtenus sont représentés sur la figure (6.6) par des segments verticaux épais. Nous en déduisons alors le domaine minimal balayé par C quand m décrit l'intervalle $[\bar{m}_{max} - \Delta\bar{m}_{max}, \bar{m}_{max} + \Delta\bar{m}_{max}]$. Dans le même souci de clarté, la bande horizontale représentant le domaine minimal des valeurs de C n'apparaît pas sur la figure (6.6). Ce que nous représentons, par contre, c'est l'intersection de ces deux domaines minimaux. Le rectangle ainsi défini représente notre résultat final. Nous sommes donc capables d'affirmer que les paramètres de la loi de seuil de Wannier sont $m = 1.043 \pm 0.022$ et $C = 1.175 \pm 0.025$.

La figure (6.10) montre que la loi de seuil de Wannier s'écarte de nos sections efficaces

FIG. 6.10 – Sections efficaces intégrées de double ionisation de He en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil d'ionisation. La section calculée est représentée par un point et une barre d'erreur. La ligne continue qui joint les points est un guide pour l'œil. La ligne tiretée représente la loi de seuil que nous obtenons.



intégrées au-delà de 1 eV. Cependant, nos données sont contenues dans la bande définie par les deux lois extrêmes associées aux valeurs minimales possibles des paramètres $C = 1.15$ et $m = 1.021$, ou aux valeurs maximales $C = 1.2$ et $m = 1.065$, jusqu'à 1.3 eV. Le domaine de validité de la loi de seuil, anticipé plus tôt à partir des domaines de validité des différents fits, est donc bien de 1.3 eV.

6.4 Discussion

Il est intéressant de noter que la valeur de m que nous avons obtenue est en parfait accord avec celle prédite par Wannier [2] et celle obtenue expérimentalement par Kossmann *et al.* [21]. De plus, nous prouvons que la valeur de l'exposant est plus grande que 1, ce qui met en évidence l'influence des corrélations électroniques sur la section efficace de double photoionisation au seuil. Précisons néanmoins que les efforts menés pour éliminer *directement* la loi linéaire $\sigma^{++} = CE$ ont été vains. Le rapport σ^{++}/E en particulier varie moins que le rapport $\sigma^{++}/E^{1.056}$ dans un petit domaine d'énergie au voisinage du seuil. En outre, de bons fits 1D de la loi linéaire peuvent être obtenus jusqu'à des énergies supérieures au domaine de validité obtenu pour la loi de Wannier. Ainsi, la loi linéaire ne peut être réfutée que de manière indirecte. Le point clé est que, si la loi était véritablement linéaire, l'exposant m ne s'écarterait pas de 1 dans nos fits 2D. L'écart observé, quel

que soit le domaine d'énergie considéré, constitue un argument fort pour invalider la loi linéaire.

En ce qui concerne la constante C , l'unique valeur disponible pour la double photo-ionisation de He est celle mesurée par Kossmann *et al.* [21]. Elle vaut $C = 1.02 \pm 0.04$, elle est donc de 10% plus petite que notre résultat. Il serait donc intéressant qu'elle fasse l'objet soit d'autres tests numériques soit d'autres tests expérimentaux.

Le dernier point, pas le moins important, est le domaine de validité de la loi de seuil. Nous avons montré que celui-ci s'étend jusqu'à 1.3 eV au-dessus du seuil; ce qui est en accord avec [3, 21].

Nous avons noté dans l'introduction que le travail que nous présentons ne constitue pas la première expérience numérique menée pour étudier la loi de Wannier. Bartlett et Stelbovics [22] nous ont en effet précédé. La procédure de fit utilisée par ces auteurs fait néanmoins problème. Tout d'abord, ils autorisent des déviations de leurs données par rapport à la loi de seuil pour tout excès d'énergie non nul. En fait, la formule de fit qu'ils utilisent est un produit de la loi de seuil par un polynôme $P(E)$ de degré ajustable satisfaisant la contrainte $P(0) = 1$, c'est-à-dire

$$\sigma^{++} = CE^m P(E), \quad \text{avec} \quad P(E) = 1 + \sum_{i=1}^n a_i E^i. \quad (6.15)$$

Ils effectuent alors des fits aux moindres carrés pour des polynômes de degré croissant. L'augmentation de n , et donc du nombre de degrés de liberté du fit, permet dans un premier temps de faire décroître le χ^2 . Poussée trop loin, elle produit des fits dont le χ^2 oscille autour du minimum atteint précédemment. De plus, pour un polynôme de degré élevé, les coefficients des puissances élevées ont des signes alternés et des modules qui croissent exponentiellement avec n , ce qui n'est pas du tout physique. Les auteurs retiennent donc le résultat associé au polynôme de degré le plus élevé pour lequel on n'observe pas de coefficients déraisonnables. Il faut noter que la valeur de l'exposant de Wannier qu'ils obtiennent dépend des coefficients a_i du polynôme correcteur. Or, le nombre et les valeurs de ceux-ci ne sont pas précisés. De ce fait, leurs résultats présentent un aspect tout à fait paradoxal : l'exposant de Wannier est confirmé au prix de déviations non spécifiées par rapport à la loi de Wannier. Le second point qui fait problème est que les auteurs mentionnés déterminent les incertitudes qui affectent leurs données par un processus itératif qui consiste à remplacer les erreurs courantes par la différence entre les données de référence et leurs meilleurs fits jusqu'à atteindre la convergence [29]. L'avantage de cette procédure est qu'elle minimise les incertitudes associées aux données numériques et par conséquent, celles des paramètres du fit. Cependant, elle suppose que la formule de fit représente la réalité physique, ce qu'il s'agit justement de démontrer. C'est pourquoi nous sommes convaincus que nos résultats, quoique légèrement moins précis que ceux rapportés par ces auteurs, sont en fait beaucoup plus significatifs.

Conclusion

Nous avons présenté les sections efficaces intégrées de double ionisation calculées dans la région du seuil pour des excès d'énergie variant de 0.1 à 7 eV. Par une technique de fit aux moindres carrés, nous avons montré que ces sections efficaces suivent bien la loi de seuil de Wannier. Nous avons obtenu des estimations, non seulement de l'exposant de Wannier m et de la constante de proportionnalité C , mais aussi du domaine de validité. La valeur obtenue $m = 1.043 \pm 0.022$ est en excellent accord avec les prédictions de Wannier [2] et les vérifications expérimentales de Kossmann et al. [21]. Quant au domaine de validité, il recouvre ceux proposés par Roth [3] et Kossmann [21]. En revanche, la constante C est de 10% plus élevée que celle mesurée expérimentalement.

Bibliographie

- [1] E. P. Wigner, Phys. Rev. **73**, 1002 (1948).
- [2] G. H. Wannier, Phys. Rev. **90**, 817 (1953).
- [3] T. A. Roth, Phys. Rev. **5**, 476 (1972).
- [4] G. H. Wannier, Phys. Rev. A **100**, 1180 (1955).
- [5] T. Pattard, and J. M. Rost, Phys. Rev. Lett. **80**, 5081 (1998); Phys. Rev. Lett. **81**, 2618 (1998); Phys. Rev. Lett. **85**, 4410 (2000).
- [6] M. Y. Kuchiev, and V. N. Ostrovsky, Phys. Rev. A **58**, 321 (1998).
- [7] W. Chang, and Y. Jung, Eur. Phys. Lett. **73**, 277 (2006).
- [8] B. Eckhardt, and K. Sacha, Eur. Phys. Lett. **56**, 651 (2001).
- [9] F. H. Read, and S. Cvejanović, J. Phys. B **21**, L371 (1988).
- [10] J. M. Rost, Phys. Rev. Lett **72**, 1998 (1994).
- [11] G. C. King, M. Zubek, P. M. Rutter, F. H. Read, A. A. MacDowell, J. B. West, and D. M. P. Holland, J. Phys. B **21**, L403 (1988).
- [12] R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, M. Zubek, K. Ellis, and G. C. King, J. Phys. B **24**, 115 (1991).
- [13] R. I. Hall, A. G. McGonkey, L. Avaldi, K. Ellis, M. A. MacDonald, G. Dawber, and G. C. King, J. Phys. B **25**, 1195 (1992).
- [14] S. Cvejanović, R. Shiell, and T. J. Reddish, J. Phys. B **28**, L707 (1995).
- [15] D. B. Thompson, P. Bolognesi, M. Coreno, R. Camilloni, L. Avaldi, K. C. Prince, M. de Simone, J. Karvonen, and G. C. King, J. Phys. B **31**, 2225 (1998).
- [16] R. Wehlitz, *et al.* J. Phys. B **32**, L635 (1999).
- [17] M. J. Van der Wiel, Phys. Lett. **41A**, 389 (1972).
- [18] J. B. Donahue, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **48**, 1538 (1982).
- [19] Y. K. Bae, and J. R. Peterson, Phys. Rev. A **37**, 3254 (1988).
- [20] P. Lablanquie, K. Ito, P. Morin, I. Nenner, and J. H. D. Eland, Z. Phys. D **16**, 77 (1990).
- [21] H. Kossmann, V. Schmidt, and T. Andersen, Phys. Rev. Lett. **60**, 1266 (1988).
- [22] P. L. Bartlett, and A. T. Stelbovics, Phys. Rev. Lett. **93**, 233201(R) (2004).

-
- [23] C. Bouri, P. Selles, L. Malegat and M. Kwato-Njock, Phys. Rev. A **73**, 022724 (2006).
- [24] www.idris.fr
- [25] P. Selles, L. Malegat, A. Huetz, A. K. Kazansky, S. A. Collins, D. P. Seccombe, and T. J. Reddish, Phys. Rev. A **69**, 052707(2004).
- [26] J. M. Bizau, and F. Wuilleumier, J. Elect. Spec. Rel. Phen. **71**, 205 (1995).
- [27] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, Ed. McGraw-Hill Book Company, (1969).
- [28] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran The Art of Scientific Computing*, 2nd Ed., Cambridge, University Press, (1994).
- [29] P. L. Bartlett, and A. T. Stelbovics, Phys. Rev. A **69**, 022703 (2004).

Chapitre 7

Les résonances doublement excitées de l'atome d'hélium

Parmi les diexcitations électroniques de He par un photon, figurent non seulement la simple et la double photoionisation étudiées dans les chapitres précédents, mais aussi la double excitation. Ce processus constitue une voie concurrente à la simple photoionisation quand l'énergie du photon responsable de la transition est inférieure au seuil de double ionisation I^{++} . Or, du fait de l'interaction entre un état doublement excité et le continuum simple auquel il est dégénéré, un des électrons s'autoionise. Nous avons montré dans les chapitres précédents que la méthode HRM-SOW décrit correctement les corrélations électroniques dans la région d'énergie située au-dessus du seuil de double ionisation I^{++} de He. Il est donc naturel de l'appliquer à l'étude des états diexcités sous I^{++} . Ceci se justifie encore davantage d'une part, par le fait que la méthode HRM-SOW, dans la description de la photoabsorption, prend en compte tous les canaux, ouverts ou fermés si bien que le passage du seuil ne pose pas de difficultés majeures; et d'autre part, du fait que grâce à son extension pour le traitement de la photoionisation simple avec excitation, elle permet de calculer les sections efficaces partielles σ_n et différentielles β_n qui sont les meilleurs canaux pour observer les résonances. Nous leur consacrons donc ce dernier chapitre qui se divise en trois parties. Nous décrivons dans la première partie les manifestations des états doublement excités dans les sections efficaces intégrées et différentielles. Dans la deuxième partie, nous présentons les spécificités de notre calcul des sections efficaces sous I^{++} et nous terminons ce chapitre par les spectres de photoabsorption sous I_5^+ .

7.1 Expression des résonances dans les sections efficaces d'ionisation

7.1.1 Section efficace totale intégrée d'ionisation ; profils de Fano

En absorbant un photon d'énergie inférieure au seuil de double ionisation I^{++} mais supérieure à I_1^+ , l'atome d'hélium, initialement dans son état fondamental, peut être excité vers un état $^1P^o$ du continuum simple par un processus direct ou indirect. Le processus indirect nécessite un état intermédiaire : ce rôle est joué par un état doublement excité couplé avec les continua simples auxquels il est dégénéré. Cet état autoionisant se manifeste par des résonances dans le spectre de la section efficace de photoabsorption ou de la section efficace totale intégrée de photoionisation. On a vu d'ailleurs au chapitre 1 que c'est une expérience de photoabsorption qui a révélé l'existence des états doublement excités, et que ces derniers ont été par la suite abondamment étudiés dans des expériences de photoionisation. Ces résonances présentent le profil de Fano [1] dû aux interférences constructive et destructive entre le processus direct et le processus indirect. Dans le cas d'une résonance couplée à plusieurs continua, ce profil s'écrit

$$\sigma = \sigma_a \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \sigma_b. \quad (7.1)$$

où ϵ est l'énergie réduite

$$\epsilon = 2 \frac{E - E_r}{\Gamma}. \quad (7.2)$$

Dans les équations ci-dessus, E_r est l'énergie de résonance, Γ la largeur naturelle dont l'inverse est la durée de vie de la résonance autoionisante tandis que σ_a et σ_b représentent respectivement les sections efficaces pour des transitions non résonantes vers des états du continuum en interaction ou non avec des états discrets autoionisants [2]. Ainsi, σ_a est affectée par l'interaction alors que σ_b ne l'est pas. Enfin, q est le paramètre de Fano. S'il est facile et intuitif de comprendre les paramètres E_r et Γ , le sens de q n'est pas évident. Pour avoir une idée plus précise de ce paramètre, considérons les états $|i\rangle$, $|\nu\rangle$ et $|f\rangle$ décrivant respectivement les états initial, discret intermédiaire non perturbé et final situé dans le continuum. Nous notons $|\tilde{\nu}\rangle$ l'état discret intermédiaire perturbé par son couplage avec les continua simples. Dans ce cas, la largeur peut s'écrire comme

$$\Gamma = 2\pi |\langle f|V|\nu\rangle|^2, \quad (7.3)$$

où $V = 1/r_{12}$ désigne ici l'interaction électron-électron responsable de la transition de l'état $|\nu\rangle$ vers l'état $|f\rangle$. Le paramètre q , quant à lui, est tel que

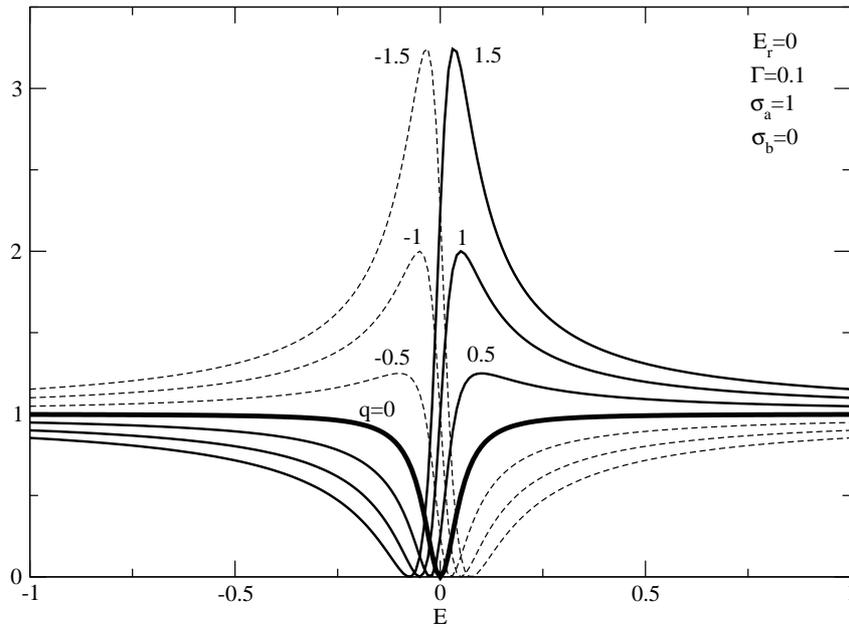
$$\frac{1}{2}\pi q^2 = \frac{|\langle \tilde{\nu}|d|i\rangle|^2}{\Gamma |\langle f|d|i\rangle|^2}, \quad (7.4)$$

où d est le moment dipolaire du système atomique. q représente donc le rapport entre la probabilité d'une transition dipolaire vers l'état discret perturbé de largeur Γ et la probabilité d'une transition dipolaire vers une bande de largeur Γ du continuum couplé à cet

état discret. Une grande valeur de q correspond donc à la prépondérance du processus indirect sur le processus direct, et inversement, une petite valeur de q correspond à la prépondérance du processus direct sur le processus indirect. Notons pour finir que l'ensemble de ces paramètres tiennent compte du couplage entre les résonances et l'ensemble des continua simples accessibles à l'énergie considérée : nous dirons qu'ils ont un sens "global", par opposition aux paramètres qui pourraient être introduits, comme nous le verrons en 7.1.2, pour caractériser le couplage des résonances avec un continuum particulier.

Nous représentons sur la figure (7.1) quelques profils de Fano pour des valeurs caractéristiques de q . Pour $q = 0$, le profil de la résonance est symétrique et présente un

FIG. 7.1 – Représentation des profils de Fano pour différentes valeur de $q = 0, \pm 0.5, \pm 1, \pm 1.5$. Les valeurs des autres paramètres sont données dans la figure.



minimum en $\epsilon = 0$ comme on peut le voir sur la figure (7.1). Dans la limite $q \rightarrow \infty$, la résonance présente un profil lorentzien qui culmine à $q^2 \rightarrow \infty$ en $\epsilon = 0$, et n'est donc guère représentable. Dans tous les autres cas, les variations causées dans les sections efficaces par une résonance sont décrites par des profils de Fano qui présentent deux extrêmes : un minimum en $\epsilon = -q$ et un maximum en $\epsilon = +1/q$. Le rapport de la hauteur du maximum à la profondeur du minimum, mesurées par rapport à la limite asymptotique de σ pour $|\epsilon|$ grand, soit $\sigma_a + \sigma_b$, est égal à q^2 . Par ailleurs, nous pouvons remarquer que si l'on change q et ϵ respectivement en $-q$ et $-\epsilon$, l'équation (7.1) reste inchangée. Il suffit donc de connaître le comportement de σ pour une valeur de q positive pour en déduire celui de σ pour $-q$ par réflexion par rapport à l'axe des ordonnées. Il en résulte quatre types de spectres qui sont tous représentés sur la figure (7.1) : pour $0 < q < 1$, le profil est dominé par un minimum qui apparaît en $\epsilon = -q$; pour $q > 1$, il est au contraire dominé par le maximum qui apparaît en $\epsilon = 1/q > 0$; les deux derniers profils, pour $q < 0$, se déduisent

des deux précédentes par symétrie par rapport à $\epsilon = 0$. Pour $|q| = 1$, on obtient un profil où les deux extrémas sont de même amplitude.

Chaque membre n de chaque série $N(K, T)^A$ d'états doublement excités est donc susceptible de donner lieu à une structure du type (7.1) dans le spectre de la section efficace de photoionisation - ou de photoabsorption. Cette structure apparaîtra pour une énergie de photon voisine de l'énergie E_n de cet état, qui peut être approximée, d'après la formule de Rydberg, par

$$E_n = I_N^+ - \frac{1}{2n^{*2}}, \quad (7.5)$$

avec $n^* = n - \delta$ où δ est le défaut quantique. D'après Fano et Cooper [2], dans une série de Rydberg $N(K, T^A)$, le paramètre q et le défaut quantique δ sont approximativement constants tandis que la largeur Γ et la section efficace totale varient comme $1/n^{*3}$. Cependant, le paramètre q et le défaut quantique δ vont être différents d'une série de Rydberg à une autre, à cause de la nature différente des états doublement excités (qui peuvent différer par leur valeur de K par exemple) et aussi à cause des couplages différents qu'ils ont avec les continua qui leur sont dégénérés. Pour des seuils d'ionisation simple $N \geq 5$, des recouvrements apparaissent entre séries de Rydberg voisines quand le premier membre de la N -ième série se recouvre en énergie avec les membres élevés de la $(N - 1)$ -ième série, comme le montre la figure (1.1) du chapitre 1, conduisant à des interférences entre les séries. Dans ce domaine d'énergie, les états doublement excités n'obéissent plus vraiment à la classification $N(K, T)_n^A$ décrite au chapitre 1, et la section efficace ne peut plus être reconstruite à partir des profils de Fano (7.1), des positions des résonances (7.5), et des caractéristiques de leurs profils énoncées ci-dessus.

7.1.2 Sections efficaces partielles intégrées ; effets miroir

Les études expérimentales de Menzel *et al.* [3, 4] ont révélé que les résonances doublement excitées se manifestent davantage dans les sections efficaces partielles σ_n laissant l'ion résiduel dans un niveau n donné que dans les sections efficaces totales d'ionisation σ^+ . Elles apparaissent dans ce cas aussi sous la forme de profils de Fano avec des paramètres associés qui sont E_r , Γ_n et q_n . Contrairement aux paramètres Γ et q introduits au paragraphe précédent, les paramètres de résonance Γ_n et q_n ont un sens "local". Ils ne reflètent le couplage de l'état diexcité qu'avec le canal d'ionisation vers le niveau n de l'ion résiduel He^+ . Nous pouvons les désigner respectivement comme la "largeur partielle" et le "paramètre partiel q " d'autoionisation vers le niveau n . Nous ne les calculerons pas ici compte tenu de l'absence totale de références bibliographiques y afférant.

Comme un seul et même état doublement excité se couple différemment aux différents continua auxquels il est dégénéré, il apparaîtra différemment dans les différentes sections efficaces partielles correspondantes. Le paramètre de Fano associé, notamment, pourra varier fortement d'une section efficace partielle à une autre, pour une seule et même

résonance. C'est pourquoi la sommation sur n conduisant à la section efficace totale σ^+ pourra, dans certains cas, "gommer" tout ou partie des structures résonantes. Le cas extrême serait celui où une même résonance apparaît avec un paramètre q_n dans la voie n et avec un paramètre $q_{n'} = 1/q_n$ dans la voie n' , les sections efficaces σ_n et $\sigma_{n'}$ étant de même ordre de grandeur : on aurait, dans ce cas, une compensation quasi totale des deux profils dans la section efficace $\sigma_n + \sigma_{n'}$, et une quasi disparition de la résonance. On comprend donc pourquoi une résonance donnée pourrait se manifester discrètement ou pas du tout dans les sections efficaces totales.

De manière générale, Liu et Starace [5] ont montré que si l'on sépare l'ensemble des continua accessibles à une énergie de photon donnée en deux groupes P et Q , la section efficace partielles σ_P relative au groupe P sera toujours, dans une certaine mesure, l'image inverse de la section efficace σ_Q relative au groupe Q : c'est l'effet miroir. Autrement dit, une résonance caractérisée dans P par $q_P > 1$ aura toutes les chances d'apparaître dans Q avec $q_Q < 1$. Dans le spectre de la section efficace totale, cette résonance ne se manifesterait que si les amplitudes de variation sont assez différentes dans les deux voies P et Q pour ne pas se compenser mutuellement.

Notons pour finir que pour des raisons de recouvrement d'orbitales, les états d'une série convergeant vers le seuil I_N^+ sont couplés fortement au continuum laissant l'ion dans l'état $N - 1$.

7.1.3 Paramètre d'asymétrie

Nous savons que la section efficace σ^+ est obtenue par intégration de $d\sigma^+/d\Omega$ sur toutes les directions possibles de l'électron ionisé. Comme la somme sur n évoquée dans le paragraphe précédent, cette intégration est susceptible de gommer des structures. On s'attend donc à voir les résonances se manifester plus clairement dans $d\sigma^+/d\Omega$, et donc dans le paramètre d'asymétrie β , que dans σ^+ . Elles se manifesteront encore plus dans les paramètres d'asymétrie partiels β_n pour les mêmes raisons qui les feront apparaître plus clairement dans σ_n que dans σ^+ . Compte tenu de toutes les remarques qui précèdent, nous sommes en mesure de conclure que les états doublement excités appartenant à une série de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation N se manifesteront le plus clairement possible dans le spectre de β_{N-1} .

Cependant, les paramètres β sont des rapports des sections efficaces : au dénominateur nous avons la section efficace intégrée et au numérateur, l'intégrale sur toutes les directions de l'électron ionisé du produit de la section efficace différentielle par une harmonique sphérique. Il n'est par conséquent pas évident de prévoir les profils des résonances qui apparaissent dans leur spectre. On peut néanmoins localiser leur position par simple lecture.

7.2 Spécificités de nos calculs sous le seuil I^{++}

7.2.1 Section efficace totale intégrée

Dans le chapitre 2, nous avons vu que nous pouvons obtenir la section efficace totale d'ionisation en calculant le flux de la fonction d'onde à travers l'hypersurface de rayon R_0 séparant la région interne de la région externe. Nous rappelons son expression

$$\sigma^+ = \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \sum_{E_\lambda \leq E} p_\lambda(R_0) |F_\lambda(R_0)|^2, \quad (7.6)$$

où F_λ sont les coefficients de la fonction d'onde de photoabsorption dans la base angulaire adiabatique définie par les vecteurs propres $X_\lambda(R_0; \Omega)$ associés aux valeurs propres $E_\lambda(R_0)$ du hamiltonien à $R = R_0$, et les $p_\lambda(R_0)$ sont les impulsions associées à un mouvement d'énergie E dans le potentiel adiabatique $E_\lambda(R_0)$. Etant donné que l'opérateur de propagation de la fonction d'onde dans la région externe est unitaire, le flux de la fonction d'onde est conservé de R_0 à R_{max} et il en va de même de la section efficace. Dans ces conditions, elle ne pourra pas décrire le couplage du continuum avec des états diexcités de portée supérieure à R_0 . Nous touchons donc là une limitation sérieuse de la méthode. Pour finir néanmoins sur une note positive, soulignons la grande efficacité numérique de la méthode, dans ce contexte où il est crucial de calculer la section efficace sur une grille serrée d'énergies. Celle-ci découle de la dépendance analytique en excès d'énergie E de la matrice \mathcal{R} (équation (2.41)) et du vecteur \mathcal{I} (équation (2.42)). Nous pouvons alors choisir une grille d'énergie aussi serrée que nécessaire pour étudier en détail les états doublement excités dont la portée n'excède pas la taille de la région interne. A titre d'exemple, nous utilisons une grille d'énergie de 16 000 points pour scanner la région des états doublement excités convergeant vers I_3^+ , c'est-à-dire entre 69 et 73 eV.

7.2.2 Sections efficaces partielles intégrées et différentielles vers les niveaux $n = 1, 2$ et 3

De même que la section efficace totale, les sections efficaces partielles d'ionisation simple σ_n laissant l'ion résiduel He^+ dans un niveau $n = 1, 2$ et 3 sont déterminées en R_0 . En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, ces voies d'ionisation simple s'identifient respectivement aux groupes de canaux adiabatiques $\lambda = 1$, $\lambda = 2 - 4$ et $\lambda = 5 - 9$ définis sur l'hypersphère R_0 . A partir de cette identification, les sections efficaces s'expriment

comme

$$\sigma_1 = \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} p_1(R_0) |F_1(R_0)|^2, \quad (7.7a)$$

$$\sigma_2 = \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \sum_{\lambda=2}^4 p_\lambda(R_0) |F_\lambda(R_0)|^2, \quad (7.7b)$$

$$\sigma_3 = \frac{2\pi\omega}{c\mathcal{E}_0^2} \sum_{\lambda=5}^9 p_\lambda(R_0) |F_\lambda(R_0)|^2. \quad (7.7c)$$

Les expressions des paramètres d'asymétrie associés sont

$$\beta_1 = 2, \quad (7.8a)$$

$$\beta_2 = 2\sqrt{20\pi} \frac{\sum_{\lambda,\lambda'=2}^4 \Re e(F_\lambda^* F_{\lambda'}) p_{\lambda'} \mathcal{J}_{\lambda\lambda'}}{\sum_{\lambda=2}^4 p_\lambda |F_\lambda|^2}, \quad (7.8b)$$

$$\beta_3 = 2\sqrt{20\pi} \frac{\sum_{\lambda,\lambda'=5}^9 \Re e(F_\lambda^* F_{\lambda'}) p_{\lambda'} \mathcal{J}_{\lambda\lambda'}}{\sum_{\lambda=5}^9 p_\lambda |F_\lambda|^2}, \quad (7.8c)$$

avec

$$\mathcal{J}_{\lambda\lambda'} = \int_0^{\pi/4} d\alpha \int d\Omega_1 d\Omega_2 X_\lambda^* X_{\lambda'} Y_{20}^*(\Omega_1). \quad (7.9)$$

Les sections efficaces partielles σ_1 , σ_2 et σ_3 , tout comme la section efficace totale σ^+ ne rendront donc pas compte du couplage du continuum avec des états diexcités de portée supérieure à R_0 . Comme σ^+ , elles pourront être calculées très rapidement sur une grille serrée d'énergies, grâce aux propriétés de l'approche \mathcal{R} -matrice. Cependant, elles présentent davantage d'intérêt que σ^+ du point de vue de l'étude des états doublement excités. En effet, comme nous l'avons noté au paragraphe précédent, il est probable qu'elles permettent une meilleure visualisation des résonances, et qu'il en ira de même, *a fortiori*, pour les paramètres d'asymétrie associés.

7.2.3 Sections efficaces partielles intégrées et différentielles $n > 3$

Pour calculer les sections efficaces partielles, intégrées et différentielles, des canaux d'ionisation simple laissant l'ion résiduel He^+ dans un état excité $n > 3$, nous utilisons la méthode HRM-SOW décrite au chapitre 2 et son extension décrite au chapitre 3. Celle-ci consiste en une combinaison de la propagation de la fonction d'onde de photoabsorption et de sa projection à R fixe sur les états de l'ion résiduel He^+ . Les expressions des sections efficaces partielles et des paramètres d'asymétrie correspondant sont données par les équations (3.17). Ces grandeurs, extraites d'une fonction propagée bien au-delà de R_0 , devraient en principe nous révéler des résonances de portée supérieure à R_0 . Cependant, dans le cas où les énergies de photon sont inférieures au seuil de double ionisation, l'extension de la méthode fait apparaître quelques difficultés.

Difficultés conceptuelles

Pour commencer, intéressons-nous à l'impulsion contenue dans l'expression semiclassique de la fonction d'onde dans la région externe donnée par (2.52) et que nous rappelons ici

$$\Phi(R; \Omega) = \frac{1}{\sqrt{p_E(R)}} \exp\left(i \int_{R_0}^R p_E(R') dR'\right) \tilde{\Phi}(R; \Omega). \quad (7.10)$$

Dans le cas de la double photoionisation, cette impulsion a pour expression

$$p_E(R) = \sqrt{2 \left(E + \frac{Z_{eff}(R)}{R} \right)}. \quad (7.11)$$

Elle représente la quantité de mouvement d'une particule fictive, décrivant les deux électrons ionisés, ayant une énergie totale E et qui voit un potentiel $-Z_{eff}/R$. L'application de cette équation à la photoionisation simple, pour laquelle $E < 0$, reviendrait à associer à l'état final du système, qui est un état simplement ionisé, non borné, un mouvement classique limité par le point tournant R_t solution de

$$R_t = \frac{Z_{eff}(R_t)}{-E}, \quad (7.12)$$

ce qui serait manifestement incorrect.

Pour illustrer, supposons que l'énergie du photon soit choisie de sorte que E soit égale à un seuil d'ionisation simple $I_N^+ = -2/N^2$. La valeur de R_t est alors de l'ordre de $5N^2/2$, puisque $Z_{eff} \sim Z_W \sim 5$, soit 250 u.a pour $N = 10$. Or, d'après la figure (3.7) du chapitre 2, à cette valeur de R , aucun canal d'ionisation simple ne peut être découplé par projection. Ainsi, la modélisation du mouvement hyperradial des électrons développée pour l'ionisation double ne permet pas de décrire correctement l'ionisation simple sous le seuil de double ionisation I^{++} . Donc, il faut reconsidérer l'expression de l'impulsion semiclassique en liaison avec le processus physique que l'on étudie. Ici, on se placera à une énergie E telle que $I_N^+ < E < I_{N+1}^+$: ainsi, les N premiers canaux d'ionisation-excitation seront ouverts.

L'onde sortante dans l'équation (7.10) doit donc décrire le mouvement de l'électron ionisé laissant derrière lui un ion He^+ sur le niveau $n \leq N$. En d'autres termes, l'énergie E dans l'équation (7.11), qui représentait l'énergie cinétique asymptotique de la paire d'électrons dans le continuum, doit être remplacée ici par l'énergie cinétique asymptotique de l'électron ionisé. Nous retenons, dans notre traitement, pour des raisons qui apparaîtront plus loin, la valeur minimale de cette énergie, c'est-à-dire celle qui est observée lorsque l'ion est laissé dans l'état le plus excité possible, soit N . Nous remplaçons donc l'équation (7.11) par

$$p_E(R) = \sqrt{2 \left(E + \frac{Z^2}{2N^2} + \frac{Z_{eff}}{R} \right)}, \quad (7.13)$$

qui modélise bien un mouvement non borné. Quant à la charge effective $Z_{eff}(R)$, elle doit être telle qu'à l'infini, elle soit égale à la charge de He écrantée par le deuxième électron, c'est-à-dire $Z_\infty = 1$. Sa valeur en R_0 est toujours déterminée par la continuité de la fonction d'onde de photoabsorption et de sa dérivée en R_0 . Elle se déduit de l'impulsion moyenne $p_E(R_0)$ issue du calcul dans la région interne (équation (2.54)) par

$$Z_0 = R_0 \left(\frac{p_E^2(R_0)}{2} - E - \frac{Z^2}{2N^2} \right). \quad (7.14)$$

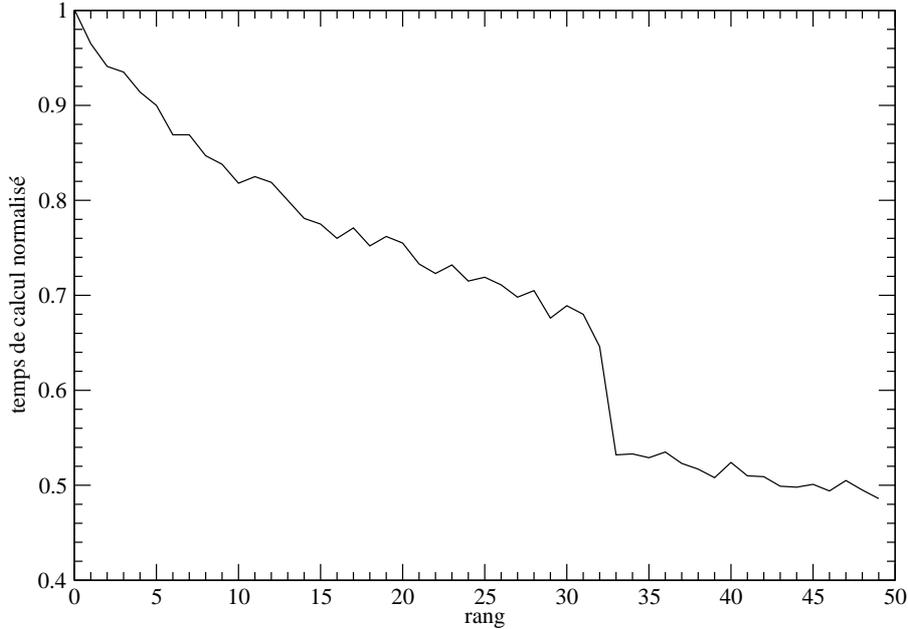
Notre choix de caractériser l'énergie cinétique par sa valeur minimale assure que la quantité ci-dessus est bien positive. En pratique, nous obtenons des valeurs de Z_0 qui sont suffisamment proches de la valeur limite $Z_\infty = 1$ pour que la forme précise de $Z_{eff}(R)$ soit sans conséquence. Moyennant cette redéfinition de l'impulsion associée à l'onde semiclassique sortante, nous pouvons calculer les sections efficaces partielles d'ionisation-excitation comme indiqué au chapitre 3.

Difficulté numérique

La redéfinition de l'impulsion en liaison avec le processus d'ionisation-excitation pour des énergies de photon inférieures au seuil de double ionisation n'est pas la seule difficulté qui prévaut dans cette étude. La lourdeur numérique du code de calcul dans la région externe nous pose aussi un problème lié au temps de calcul. En effet, il faut scanner la région d'énergie à laquelle on s'intéresse avec des pas suffisamment faibles, inférieurs aux largeurs des résonances, afin d'observer les états doublement excités dans les différents spectres de photoabsorption. Les calculs pour différentes énergies étant indépendants, ce type de problème comme celui de la loi de seuil évoqué au chapitre précédent, est bien traité dans un environnement de calcul parallèle, chaque processus étant dédié à une énergie. Sur notre centre de calcul (IDRIS) [6], nous avons accès à une machine vectorielle modestement parallèle [NEC-SX8, 10 nœuds comportant chacun 8 processeurs et 64 Go de RAM, chaque processeur cadencé à 2 Ghz, ayant une puissance crête de 16 Gflops] et à une machine scalaire massivement parallèle [IBM Power 4, 1024 processeurs cadencés à 1.3 Ghz ayant une puissance crête de 5.2 Gflops dans un environnement qui totalise 3.136 To de RAM]. En mode monoprocesseur, une propagation est environ quatre fois plus rapide en vectoriel qu'en scalaire. Toutefois, si nous devons répéter le calcul pour de nombreuses énergies, l'exploitation parallèle nous fait gagner en temps de restitution. Nous avons donc parallélisé notre code, selon le schéma donné par la figure (6.1). La durée d'un calcul pour une énergie est de l'ordre de 9 heures, donc pour x différentes énergies, il faut environ $9x$ heures de temps de calcul. Toutefois, le temps de restitution reste de l'ordre de 9 heures.

Nous représentons dans la figure (7.2) le temps de calcul de chacun des processus normalisé à celui du processus maître 0 qui est de 30779 secondes. En abscisse, sont représentés les rangs des processus. Les processus de rang élevé correspondent aux valeurs d'énergies élevées, donc à des portées hyperradiales plus courtes, qui de plus sont atteintes

FIG. 7.2 – Temps de calcul des différents processus requis dans le calcul des sections efficaces d'ionisation simple sous le seuil I_5^+ . Ces temps sont normalisés au temps du processus maître (processus 0) qui est 30 779 secondes.



beaucoup plus rapidement puisque le pas de propagation est relié à l'impulsion, et donc à l'énergie, par la relation

$$dR = Rp_E(R)d\tau.$$

Nous pouvons donc remarquer que les temps de calculs décroissent avec l'énergie. Pour les grandes valeurs d'énergie, ils sont de l'ordre de la moitié de celui du processus 0. La marche observée pour le processus de rang 32 est liée aux inégalités de charge des différents nœuds de la machine. Les processus les plus rapides "attendent" donc jusqu'à ce que les processus les plus lents aient terminé leur tâche. Les résultats sont alors collectés et stockés par le processus maître comme l'illustre la figure (6.1).

7.2.4 Paramètre d'asymétrie β^+

Contrairement à la section efficace totale σ^+ , le paramètre d'asymétrie β^+ calculé en R_0 n'est pas conservé dans la région externe. Ceci s'explique par le fait qu'il dépend à la fois des canaux d'ionisation simple $n \leq 3$ qui se découpent en R_0 et des canaux $n > 3$ qui se découpent progressivement par projection dans la région externe. Sa valeur exacte ne peut donc pas être calculée en R_0 . Elle doit l'être à R_∞ où tous les canaux d'ionisation simple sont complètement découplés. Dans ces conditions, elle s'exprime alors comme

$$\beta^+ = \frac{\sum_n \beta_n \sigma_n}{\sigma^+}. \quad (7.15)$$

Elle contient donc nettement plus d'informations que la section efficace totale intégrée σ^+ .

7.3 Résonances observées

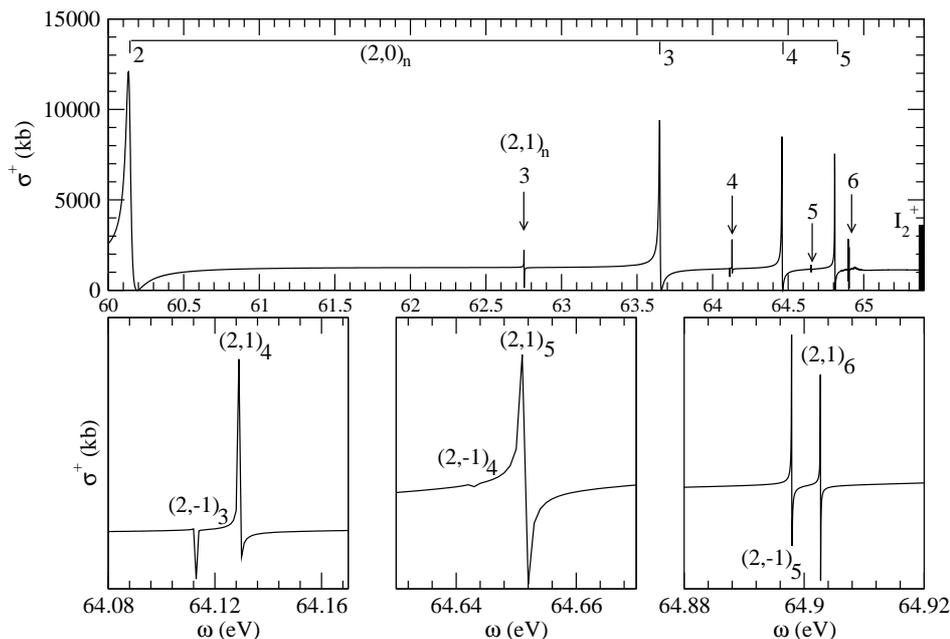
Comme la parité de $N - K$ détermine la valeur de T pour les états ${}^1P^o$, nous allons utiliser, dans la suite, la notation $(N, K)_n$ pour caractériser les états doublement excités.

7.3.1 Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 2$

Les états résonants de He qui ont été le plus étudiés sont ceux qui convergent vers le seuil d'ionisation $N = 2$. Une bibliographie complète de tous ces résultats théoriques et expérimentaux contiendrait plus d'une centaine de références. Sous le seuil d'ionisation $I_2^+ = 65.394$ eV, seul le canal d'ionisation simple de l'ion résiduel He^+ dans son état fondamental est ouvert, si bien que $\sigma^+ = \sigma_1$ et $\beta = \beta_1 = 2$. Nous représentons dans la figure (7.3) la section efficace totale d'ionisation $\sigma^+(E)$ dans la région d'énergie allant du premier état doublement excité $(2, 0)_2$, situé à 60.141 eV, au seuil I_2^+ . Nous pouvons identifier non seulement les états doublement excités de la série principale $T = 1$, $A = +1$ et $K = N - 2$, notée $(2, 0)$, jusqu'à $n = 5$, mais aussi ceux de la série secondaire $T = 0$, $A = -1$ et $K = N - 1$, notée $(2, 1)$ jusqu'à $n = 6$ et enfin ceux de la série la plus faible $T = 0$, $A = 0$ et $K = -N + 1$, notée $(2, -1)$ jusqu'à $n = 5$. La section efficace de la série dominante est de deux ordres plus grande que la série secondaire $(2, 1)$, laquelle est aussi deux fois plus grande que la dernière série $(2, -1)$. Il ressort de cette figure que notre calcul dans la région interne ne permet pas de reproduire les états résonants $(2, K)$ au-delà de $n = 6$. On observe en effet une certaine forme de "coupure" au fur et à mesure que l'on se rapproche de I_2^+ . Pour expliquer cette "coupure", souvenons-nous que la taille de la région interne est de 60 u.a., ce qui équivaut à la portée des états hydrogénoïdes $n = 6$ comme on peut le voir d'après la figure (3.7). Ce qui explique que seuls les états résonants jusqu'à $n = 6$ sont visibles dans le spectre de photoionisation. Avec une résolution en énergie de 4 meV, Domke *et al.* [7], quant à eux, ont pu observer expérimentalement les résonances des séries principales jusqu'à $n = 20$. En dépit du fait que nous n'observons que les membres $n \leq 6$ des différentes séries, il est intéressant de noter que les trois séries prédites par la théorie sont visibles dans nos spectres de photoionisation. Les résonances qui apparaissent dans ce spectre exhibent toutes des profils de Fano dus à l'interférence entre le processus direct et le processus indirect.

Nous comparons dans la table (7.1) les valeurs des paramètres des états résonants observés sur la figure (7.3) avec les résultats théoriques [8] et les résultats expérimentaux [7], qui sont les plus récents et les plus complets. D'une manière générale, nous pouvons remarquer que nos résultats portant sur les énergies des résonances sont en excellent accord

FIG. 7.3 – Section efficace de photoionisation (en kb) en fonction de l'énergie du photon en (eV) dans la région des états doublement excités autoionisants de He convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 2$. Les positions des résonances de la série principale sont portées sur l'axe horizontal en haut de la figure. Les flèches localisent les séries secondaires. En bas : des agrandissements des régions d'énergie autour des états $(2, 1)_4$, $(2, 1)_5$ et $(2, 1)_6$.



avec les autres résultats dans tous les cas. S'agissant des largeurs à mi-hauteur et des paramètres q de Fano, cet accord se dégrade pour le dernier membre de la série $(2, 1)$ ainsi que pour la série la plus faible $(2, -1)$. Cette dégradation peut avoir deux origines. D'abord, le fait que la forme des résonances les plus proches de la "coupure" due à la taille de la région interne peut être perturbée. Ensuite, il est probable que notre procédure de fit n'est pas optimale pour deux résonances proches comme le sont les états $(2, -1)_n$ et $(2, 1)_{n+1}$.

Nous avons rassemblé sur la table (7.2) les caractéristiques des résonances qui semblent bien décrites dans ce travail. Nous avons exprimé les positions en terme de nombre quantique effectif et de défaut quantique, et présenté, plutôt que la largeur, son produit par le cube du nombre quantique effectif. En effet, selon les prédictions de Fano et Cooper [2] rappelées en 7.1.1, cette quantité, ainsi que le défaut quantique et le paramètre q , devrait être approximativement constante dans une série donnée. La table (7.2) nous permet de constater que c'est effectivement le cas.

TAB. 7.1 – *Energie E_r , largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 2$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.*

	E_r (eV)			Γ (meV)			q		
	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]
$(2, 0)_n$									
2	60.141	60.138	60.147(1)	37.424	37.368	37(1)	-2.80	-2.77	-2.75
3	63.651	63.650	63.658(1)	7.939	8.195	10(1)	-2.57	-2.58	-2.5
4	64.460	64.459	64.467(1)	2.823	3.492	4.0(5)	-2.31	-2.55	-2.4
5	64.809	64.809	64.816(1)	1.721	1.790	2.0(3)	-2.56	-2.54	-2.4
$(2, 1)_n$									
3	62.753	62.753	62.758(1)	0.478	0.104	0.5(3)	-3.42	-4.25	-3.5
4	64.129	64.129	64.135(1)	0.142	0.055	0.3(2)	-3.16	-3.32	-3.32
5	64.651	64.651	64.657(1)	0.029	0.027	<0.1	-3.21	-3.31	-3.2
6	64.903	64.906		0.96	0.014		-1.2	-3.31	
$(2, -1)_n$									
3	64.113	64.113	64.118(1)	0.0004	0.0002	0.0003	-0.51	-23.4	-23
4	64.643	64.643	64.648(1)	0.00006	0.000003	0.000004	-129.56	-133	-132
5	64.899	64.901	64.906(1)	0.115	<10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶	-0.41	197	197

TAB. 7.2 – Vérification des prédictions de Fano et Cooper [2] sur les résonances calculées dans ce travail.

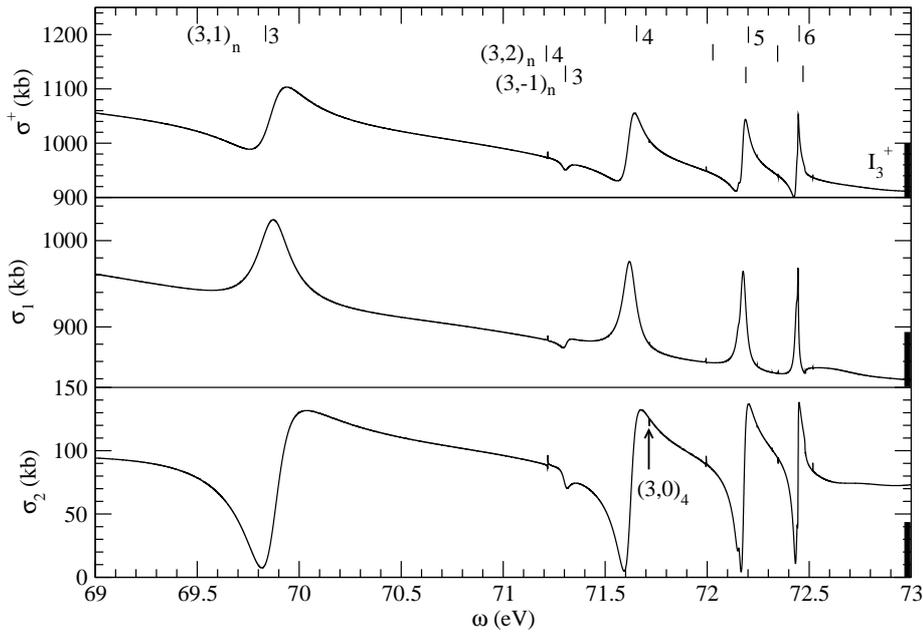
	n^*	δ	Γn^{*3}	q
$(2,0)_n$				
2	1.61	0.39	156	-2.80
3	2.79	0.21	172	-2.57
4	3.82	0.18	157	-2.31
5	4.82	0.17	192	-2.56
$(2,1)_n$				
3	2.27	0.73	5.59	-3.42
4	3.28	0.72	5.01	-3.16
5	4.28	0.72	2.27	-3.21

7.3.2 Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 3$

Dans la région d'énergie sous le seuil d'ionisation simple $I_3^+ = 72.953$ eV, nous nous attendons à observer plus de structures d'états résonants que dans le cas précédent. En effet, deux voies d'ionisation simple sont ouvertes : celles laissant l'ion résiduel dans l'état $n = 1$ et $n = 2$. On peut donc calculer non seulement des sections efficaces totales intégrées ou différentielles, σ^+ et β , mais aussi des sections efficaces partielles intégrées σ_1 et σ_2 , et différentielles $\beta_1 = 2$ et β_2 . Pour $N = 3$, cinq séries de Rydberg sont optiquement permises à partir de l'état fondamental de He . Nous représentons dans la figure (7.4) les sections efficaces totale σ^+ (partie supérieure), et partielles σ_1 (partie du milieu) et σ_2 (partie inférieure) de photoionisation simple dans la région d'énergie où apparaissent les résonances doublement excitées convergeant vers le seuil d'ionisation simple $N = 3$, c'est-à-dire entre 69.4 et 73 eV.

Les différentes échelles montrent la prédominance de σ_1 qui représente plus de 90% de la section efficace totale σ^+ . Ce résultat reflète le fait que l'ionisation simple sans excitation est un processus monoélectronique beaucoup plus probable que l'ionisation-excitation, processus biélectronique. Les résonances de la série principale $(3,1)$ s'expriment de manière différente dans les sections efficaces partielles σ_1 et σ_2 , et donc dans σ^+ . Dans σ_1 , elles ont un profil lorentzien correspondant à $q_1 \rightarrow \infty$ tandis qu'elles apparaissent comme des profils de Fano avec $0 < q_2 < 1$ dans σ_2 . Compte tenu du caractère dominant de σ_1 , elles apparaissent comme des profils de Fano avec $q > 1$ dans la section efficace totale σ^+ . Ces différents comportements des états la série principale sont l'expression de leurs différents couplages avec les différents continua auxquels ils sont dégénérés. Leurs largeurs à mi-hauteur dans chaque canal en sont une parfaite illustration. Elles sont plus grandes dans σ_2 que dans σ_1 ; ce qui traduit un bon recouvrement de ces états avec le canal d'ionisation simple avec excitation de l'ion résiduel vers le niveau $n = 2$.

FIG. 7.4 – Sections efficaces totale (σ^+) et partielles (σ_1, σ_2) de photoionisation en fonction de l'énergie du photon dans la région d'énergie des états doublement excités convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 3$. Les segments verticaux dans la partie supérieure de la figure représentent les positions des résonances doublement excitées que nous avons obtenues complétées par les résultats théoriques de [8].



Comme sous le seuil $N = 2$, nous avons fitté une superposition de profils de la forme (7.1) à la section efficace totale σ^+ afin d'obtenir les paramètres "globaux" des différentes résonances : position E_r , largeur Γ et paramètre de Fano q . Nous avons utilisé les résultats théoriques de Rost *et al.* [8] comme paramètres initiaux du fit. Nos résultats sont donnés dans la table (7.3) où ils sont comparés à quelques résultats théoriques et expérimentaux extraits rigoureusement des références [7] et [8]. De même que dans le cas des états doublement excités situés sous le deuxième seuil, seules les résonances jusqu'à $n = 6$ ont été résolues. Mais contrairement à ce qui se passe sous le seuil $N = 2$, nous n'observons pas toutes les séries prédites : la série $(3, -2)$ n'est pas détectable dans la section efficace totale intégrée. Nous détectons cependant bien les séries secondaires $(3, -1)$, $(3, 2)$ et même $(3, 0)$. Leurs premiers membres $(3, -1)_3$ et $(3, 2)_4$, distants de 87 meV, sont clairement visibles sur les trois spectres de la figure (7.4), tandis que $(3, 0)_4$, à 71.7 eV, n'est discernable que dans σ_2 - et, encore que difficilement, dans la section efficace totale σ^+ . S'agissant de la série principale, notons que nous observons clairement $(3, 1)_6$, qui n'est pas détecté dans l'expérience de Domke *et al.* [7] réalisée avec une résolution de 4 meV. Les paramètres de cet état, extraits de nos calculs, sont en excellent accord avec ceux déterminés par Jiang *et al.* [9].

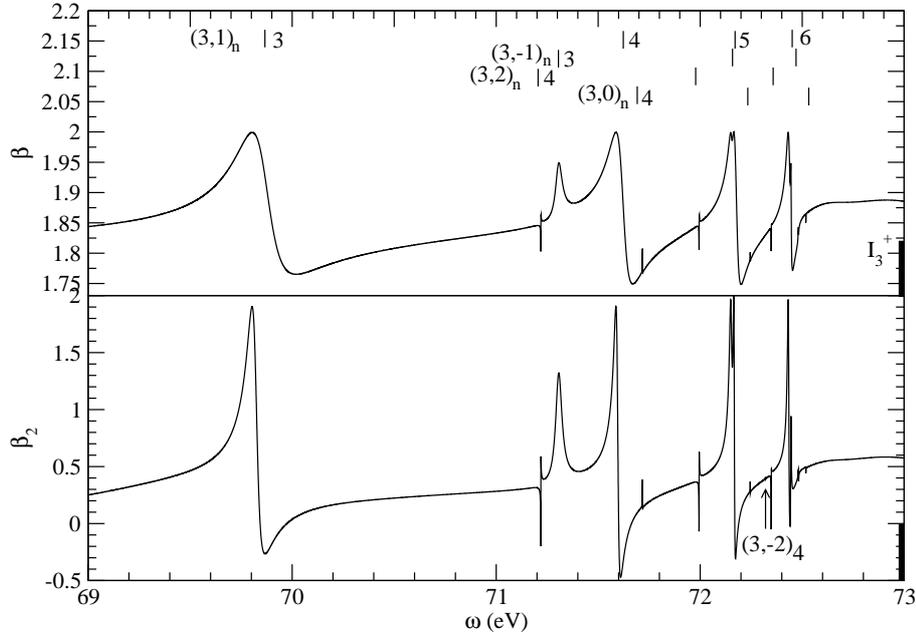
Nous observons sur cette table que l'accord entre nos calculs et les résultats des références [7] et [8] se dégrade en ce qui concerne les largeurs et les paramètres de Fano pour le dernier membre de la série $(3, -1)$ ainsi que pour la série $(3, 0)$. Les raisons de cette dégradation ont déjà été évoquées au paragraphe 7.3.1. On remarque également que le paramètre q de la série $(3, -1)$ dépend fortement de n , qu'il soit extrait de ce travail ou des références [7] ou [8]. Ce résultat, contraire aux prédictions de Fano et Cooper, traduit probablement la perturbation de la série $(3, 1)$ par la série $(3, -1)$: on observe en effet une quasi dégénérescence entre $(3, -1)_4$ et $(3, 1)_5$.

TAB. 7.3 – *Energie E_r , largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 3$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.*

	E_r (eV)			Γ (meV)			q		
	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]
$(3, 1)_n$									
3	69.867	69.867	69.873(9)	187.72	191.13	181(10)	1.24	1.25	1.3
4	71.620	71.620	71.623(4)	80.619	78.81	82(5)	1.64	1.64	1.8
5	72.177	72.176	72.179(2)	38.768	35.37	39(3)	1.73	1.53	1.8
6	72.443	72.443		19.729	20.73		1.93	1.88	
$(3, -1)_n$									
3	71.306	71.303	71.314(5)	39.153	39.78	47(5)	-0.07	0.04	-0.1
4	72.156	72.154	72.160(3)	11.923	14.15	23(10)	9.21	12.8	11
5	72.482	72.446	72.450	0.5	6.08	6.1	1.25	0.52	0.5
$(3, 2)_n$									
4	71.219	71.219	71.23 (1)	0.715	0.927	0.93	5.94	3.33	3.3
5	71.995	71.995	71.999	0.614	0.599	0.60	5.36	4.52	4.5
$(3, 0)_n$									
4	71.717	71.717		0.08	0.617		4.8	0.44	
5	72.518	72.245		0.1	0.291		61.1	0.77	

Dans la figure (7.5) sont représentés les paramètres d'asymétrie β et β_2 , étant entendu que $\beta_1 = 2$. Comparés aux sections efficaces partielles et totales, les paramètres d'asymétrie β ne dépendent pas uniquement du module au carré des composantes adiabatiques de la fonction d'onde de photoabsorption mais aussi des phases relatives de ses composantes, comme on peut le voir sur les équations (7.8). Ces paramètres contiennent donc plus d'informations que les sections efficaces intégrées si bien que certaines résonances, qui sont peu ou pas du tout visibles dans les sections efficaces intégrées vont se manifester dans les paramètres β . C'est le cas de la série $(3, 0)$ et de l'état $(3, -2)_4$ qui peut être visualisé en zoomant sur la région repérée par une flèche dans le spectre de β_2 sur la partie inférieure de la figure (7.5). Il est par contre difficile d'associer des profils aux résonances qu'on observe dans les paramètres d'asymétrie comme nous l'avons noté plus haut. Nous

FIG. 7.5 – Paramètres d'asymétrie β (en haut) et β_2 (en bas) sous le seuil d'ionisation I_3^+ .

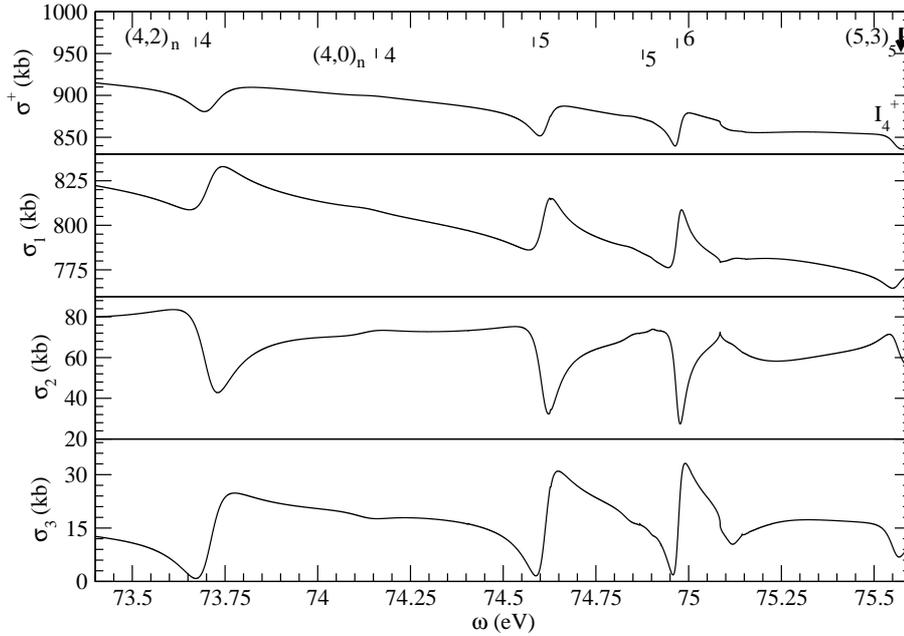


notons que toutes les cinq séries prédites par la théorie ont été résolues. Mais, comme nous l'avons noté dans le cas des sections efficaces de photoionisation sous I_2^+ , toutes les courbes des sections efficaces et des paramètres β se coupent après les résonances $(3, K)_6$ pour les mêmes raisons relevées sous I_2^+ .

7.3.3 Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 4$

Dans la figure (7.6), nous représentons les résonances sous le seuil d'ionisation $I_4^+ = 75.598$ eV. Les canaux d'ionisation simple vers les états $n = 1, 2$ et 3 de l'ion résiduel He^+ sont ouverts. Les sections efficaces partielles σ_1, σ_2 et σ_3 correspondantes sont représentées respectivement par les trois parties inférieures de la figure (7.6). Quant à la partie supérieure, elle représente la section efficace totale. Comme dans le cas des résonances sous I_3^+ , le canal $n = 1$ est dominant grâce à la forte contribution de la photoionisation directe. En scannant la région d'énergie sous I_4^+ , deux séries de Rydberg ont pu être identifiées ; la série principale $(4, 2)$, n variant jusqu'à 6 comme dans les cas précédents et les 2 premiers états de la série secondaire $(4, 0)$. L'état $(4, 0)_4$ se manifeste par une faible ondulation dans chacun des quatre spectres, quant à l'état $(4, 0)_5$, il ne se manifeste par une faible bosse que dans σ_2 et σ_3 , ce qui traduit son fort couplage avec les voies d'ionisation simple $n = 2$ et 3 . Ici aussi, les spectres présentent une coupure après la position de la résonance $(4, 2)_6$ située à 74.972 eV. Puis, juste avant I_4^+ , il apparaît en $E = 75.559$ eV une résonance identifiée comme le premier état $(5, 3)_5$ de la série principale $(5, 3)$ des états doublement

FIG. 7.6 – Sections efficaces totale (σ^+) et partielles ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) de photoionisation en fonction de l'énergie du photon dans la région des états doublement excités convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 4$.



excités convergeant vers I_5^+ . Sa position est indiquée dans le spectre par une flèche au coin supérieur droit de la figure. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas $N = 2$ et $N = 3$, dans σ^+ , les états doublement excités de la série principale se caractérisent par des résonances de paramètres $|q| < 1$. En zoomant sur les parties convenables de σ^+ , on voit que la série $(4, 0)$, quant à elle, consiste en des résonances de $|q| > 1$. Cependant, nous avons déjà noté qu'une résonance donnée pouvait exhiber des profils différents dans des voies d'ionisation différentes, et nous le vérifions ici. En effet, la série $(4, 2)$ se manifeste par des résonances de $|q| > 1$ dans les voies d'ionisation simple $n = 1$ et 3 , et de $|q| < 1$ dans σ_2 . Il en résulte un effet miroir assez net entre σ_2 et σ_1 comme entre σ_2 et σ_3 .

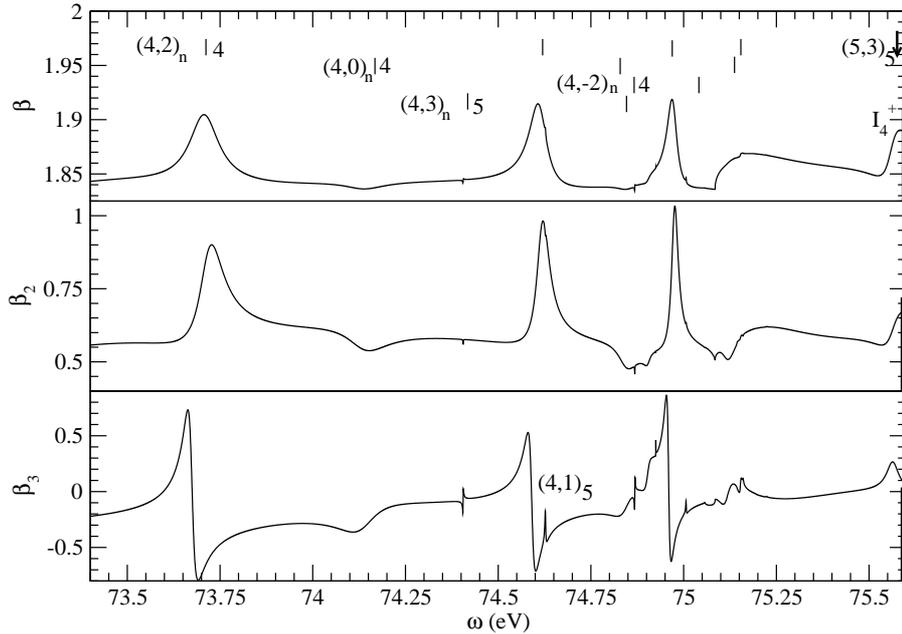
Les résultats des fits appliqués au spectre de σ^+ sont donnés dans la table (7.4). En comparant les résultats que nous obtenons à d'autres résultats théoriques [8] et expérimentaux [7], nous constatons globalement un très bon accord.

Les paramètres d'asymétrie β (haut), β_2 (milieu) et β_3 (bas) sont présentés dans la figure (7.7). Comme on pouvait le prévoir, on observe plus de structures dans cette figure. Des sept séries prédites, 5 se manifestent. Il s'agit par ordre d'importance décroissante des séries $K = 2, 0, -2, 3$ et 1 . En particulier, l'unique état de la série $(4, 1)_5$ ne se manifeste que dans β_3 qui est d'un ordre plus différentiel que β . Les seuls calculs concernant les paramètres β sous I_4^+ sont ceux de Hayes et Scott [10]. Cependant, certaines résonances ne sont pas visibles dans leurs spectres à cause de leur proximité avec d'autres états diexcités. De ce point de vue, nos résultats représentent une amélioration considérable par rapport

TAB. 7.4 – *Energie E_r , largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 4$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.*

	E_r (eV)			Γ (meV)			q		
	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]
$(4, 2)_n$									
4	73.709	73.707	73.715(6)	95.554	97.264	94(1)	0.30	0.29	0.5
5	74.612	74.612	74.620(4)	58.594	58.989	59(1)	0.46	0.47	0.7
6	74.972	74.971	74.979(2)	33.953	32.828	32(1)	0.50	0.49	0.7
$(4, 0)_n$									
4	74.117	74.135	74.13(1)	179.25	129.88	100(10)	1.3	2.47	3
5	74.844	74.844	74.89(1)	61.497	61.60	66(10)	2.70	2.29	3

FIG. 7.7 – *Paramètres d'asymétrie β (haut), β_2 (milieu) et β_3 (bas) sous le seuil d'ionisation I_4^+ .*

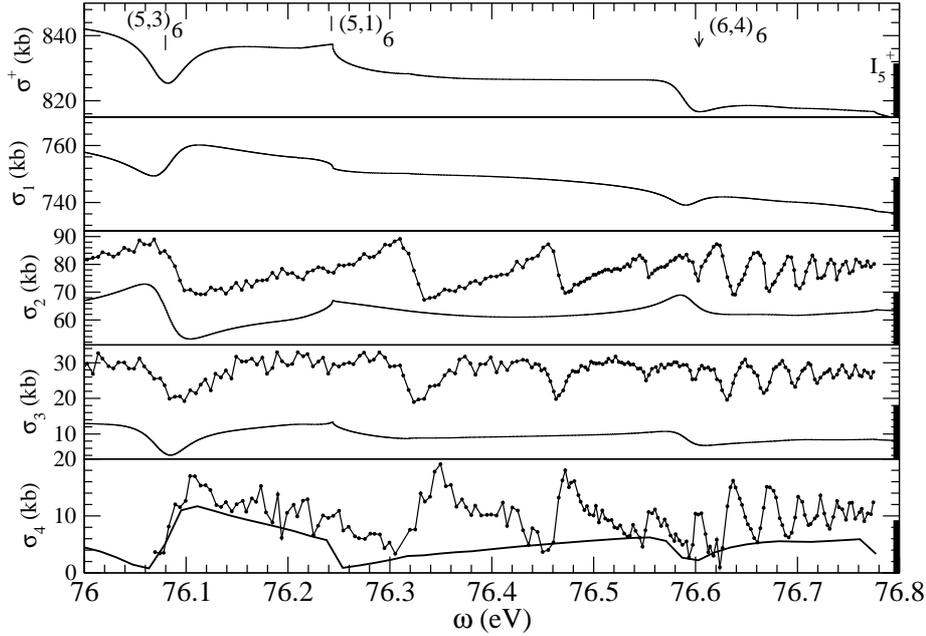


aux résultats théoriques pré-existants. Cependant, ils souffrent de la "coupure" à $n = 6$ liée à la taille de la région interne.

7.3.4 Résonances doublement excitées sous le seuil $N = 5$

Dans la région d'énergie sous $I_5^+ = 76.8$ eV, les canaux d'ionisation simple $n = 1, 2, 3$ et 4 sont ouverts. Les données concernant les canaux d'ionisation simple $n = 1$ à 3

FIG. 7.8 – Sections efficaces totale (σ^+) et partielles ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$) de photoionisation en fonction de l'énergie du photon dans la région des états doublement excités convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 5$. • : résultats expérimentaux [11]. Les points expérimentaux sont reliés pour guider l'œil.



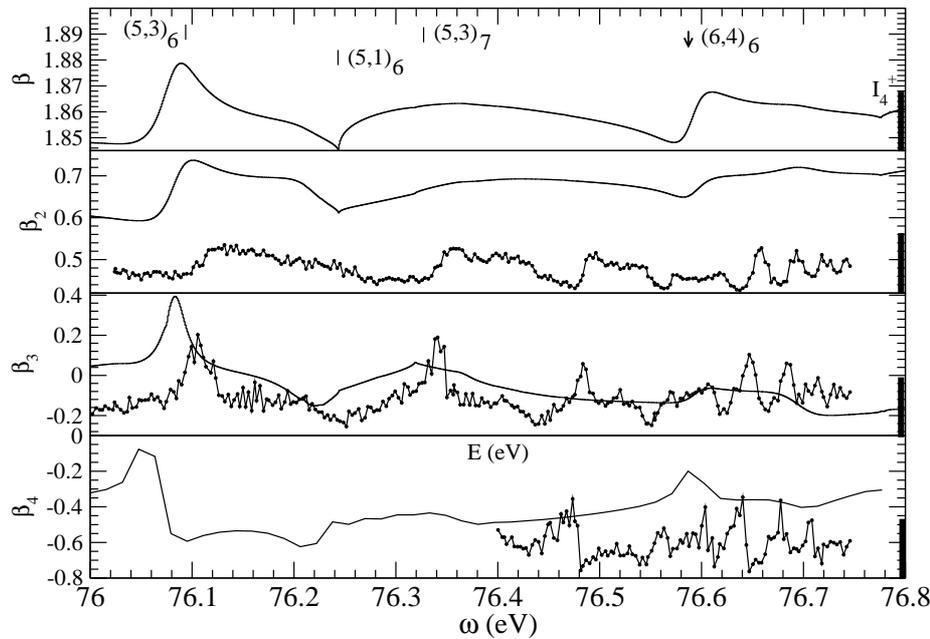
TAB. 7.5 – Energie E_r , largeur à mi-hauteur Γ et paramètre de Fano q des séries de Rydberg convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 5$. Les incertitudes sur les mesures expérimentales données entre parenthèses portent sur la dernière décimale.

	E_r (eV)			Γ (meV)			q	
	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]	[7]	ce travail	[8]
$(5, 3)_n$								
5	75.559	75.560	75.566(5)	60.119	59.248	39.5(8)	-0.23	-0.207
6	76.080	76.080	76.083(3)	45.488	42.492	39.5(8)	0.04	-0.022
$(5, 1)_n$								
5	75.755	75.755		72.123	88.648		0.5	0.44
6	76.245	76.220		13.699	57.256		0.75	0.71
$(6, 4)_n$								
6	76.589	76.589	76.592	36.934	40.623	40.6	-0.63	

sont obtenues comme dans les paragraphes précédents par un calcul portant uniquement sur la région interne. Celles relatives au canal $n = 4$, par contre, sont issues d'un calcul

combinant propagation dans la région externe et projection sur les états de l'ion résiduel, comme nous l'avons indiqué au paragraphe 7.2.3. Le paramètre β sera calculé d'après l'équation (7.15), la sommation portant sur les niveaux $n = 1$ à 4. Nous nous attendons donc, *a priori*, à ce que les spectres σ_4 , β_4 et, à un moindre degré, σ^+ et β , soient affranchis de la "coupure" liée à la dimension de la région interne, qui affecte l'ensemble des spectres vus jusqu'à présent. Nous représentons les sections efficaces totale σ et partielles σ_1 , σ_2 , σ_3 et σ_4 dans la figure (7.8) d'une part, et les paramètres β , β_2 , β_3 et β_4 sur la figure (7.9). Nous comparons dans les deux figures nos résultats pour σ_2 , σ_3 et σ_4 , β_2 , β_3 et β_4 avec les résultats expérimentaux de Jiang *et al.* [11].

FIG. 7.9 – Paramètres d'asymétrie β , β_2 , β_3 , β_4 sous le seuil d'ionisation I_5^+ . • : résultats expérimentaux [11]. Les points expérimentaux sont reliés pour guider l'œil.



Dans la figure (7.8), nous remarquons que nos sections efficaces partielles σ_2 et σ_3 sont translattées vers le bas par rapport aux résultats expérimentaux [11]. Cependant, nos résultats $\sigma_2 = 66.94$ et $\sigma_3 = 12.962$ kb à 76 eV, par exemple, sont en accord avec les valeurs de référence $\sigma_2 = 65 \pm 3$ et $\sigma_3 = 11.9 \pm 0.9$ kb [12], ce qui conduit à questionner la validité de la normalisation des mesures dans [11]. Sur la figure (7.9), on observe un accord théorie-expérience qualitatif pour β_3 tandis que β_2 est translatté vers le haut par rapport aux résultats expérimentaux. Les résonances observées dans σ_n et β_n , $n = 1 - 3$, se manifestent aussi dans σ_4 et dans β_4 . Cependant, contrairement à notre attente, les spectres de σ_4 et β_4 ne révèlent pas de résonances supplémentaires. Autrement dit, la propagation de la fonction d'onde au-delà de R_0 , telle qu'elle est formulée dans notre approche, ne permet pas l'expression d'états doublement excités de portée supérieure à R_0 . Ce résultat pourrait résulter de la description du mouvement hyperradial par une onde semiclassique sortante

unique. Celle-ci, en effet, revient à "moyenner" le mouvement hyperradial sur l'ensemble des canaux accessibles, ce qui peut conduire à effacer les structures spécifiques à chaque canal. Quoi qu'il en soit, des calculs supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse. Nos résultats dans la région sous le seuil $N = 5$ continuent donc de souffrir de la taille réduite de la région interne. Ils présentent beaucoup moins de structures que les résultats expérimentaux. Nous arrivons cependant à identifier le deuxième état $(5, 3)_6$ de la série principale, dont la position coïncide avec celle observée sur les spectres expérimentaux, l'état $(5, 3)_5$ ayant été identifié sous le seuil d'ionisation I_4^+ . Cette résonance a un profil $|q| < 1$ dans σ^+ . On voit aussi apparaître la première résonance de la série $(6, 4)$ repérée par une flèche dans les deux figures (7.8) et (7.9) ainsi que le premier état $(5, 1)_6$ de la série secondaire. Les différents paramètres des états résonants sont récapitulés dans la table (7.5). On note globalement un bon accord avec les résultats théoriques [8] et les résultats expérimentaux [7].

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les états doublement excités de He situés dans la région d'énergie comprise entre I_1^+ et I_5^+ . Pour cela, nous avons utilisé la méthode HRM-SOW et son extension au calcul de la photoionisation-excitation moyennant une redéfinition de l'impulsion semiclassique. Cette étude nous a permis de les observer sous forme de résonances présentant un profil de Fano dans les sections efficaces intégrées totales ou partielles. Elles ont, d'ailleurs, un effet plus spectaculaire dans les sections efficaces partielles et mieux encore dans les paramètres d'asymétrie partiels. Les calculs dans la région interne nous ont permis d'observer les états autoionisants jusqu'à I_4^+ . Pour les états résonants convergeant vers I_5^+ , les résultats issus des calculs de la région externe ne révèlent pas de nouvelles structures mais reproduisent toutefois les résonances observées dans les calculs de la région interne. Nous avons extrait des sections efficaces totales les énergies des résonances observées, leur largeur et leur paramètre q . Les résultats obtenus sont en très bon accord les résultats de [7, 8].

Bibliographie

- [1] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [2] U. Fano, and J. W. Cooper, Phys. Rev. **137**, A1364 (1965).
- [3] A. Menzel, S. P. Frigo, S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, and M. O. Krause, Phys. Rev. A **54**, 2080 (1996).
- [4] A. Menzel, S. P. Frigo, S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, M. O. Krause, J.-Z. Tang, and I. Shimamura, Phys. Rev. Lett. **75**, 1479 (1995).
- [5] A. F. Starace, Phys. Rev. A **16**, 231 (1977); Ch.-N. Liu, and A. F. Starace, Phys. Rev. A **59**, R1731 (1999).
- [6] www.idris.fr.
- [7] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, and D. Wintgen, Phys. Rev. A **53**, 1424 (1996).
- [8] J. M. Rost, K. Schulz, M. Domke, and G. Kaindl, J. Phys. B **30**, 4663 (1997).
- [9] Y. H. Jiang, R. Püttner, and G. Kaindl, J. Phys. B **38**, 2157 (2005).
- [10] M. A. Hayes, and M. P. Scott, J. Phys. B **21**, 1499 (1988).
- [11] Y. H. Jiang, *Ph.D Thesis*, Berlin, Allemagne (2006).
- [12] J. M. Bizau, and F. Wuilleumier, J. Elect. Spec. Rel. Phen. **71**, 205 (1995).

Conclusion et Perspectives

Nous avons étudié au cours de ce travail de thèse les états diexcités de l'atome de l'hélium atteints après absorption d'un photon dont l'énergie est comprise entre 60 et 86 eV. Suivant l'énergie du photon par rapport au seuil de double ionisation (79 eV), l'état diexcité peut être soit un état doublement excité soit un état du double continuum. Ces deux états diexcités sont dégénérés en énergie à des continua simples avec excitation de l'ion résiduel He^+ . Ce qui revient à dire que pour une énergie de photon supérieure au potentiel de double ionisation, les processus de photoionisation double et de photoionisation simple sont en compétition. Dans le cas d'une énergie de photon inférieure au seuil de double ionisation mais assez grande par rapport à 60 eV, le système se retrouve dans un état doublement excité dégénéré à un état du continuum simple avec ou sans excitation. Du fait du couplage induit par les corrélations électroniques, les états doublement excités s'autoionisent. Cela se traduit par des résonances aux profils de Fano dans les sections efficaces d'ionisation simple avec excitation. Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé la méthode HRM-SOW, initialement dédiée à l'étude de la double photoionisation. Notre objectif a été de tester la capacité de cette méthode à décrire les processus concurrents et donc à s'affirmer, de ce fait, comme une méthode "complète".

La séparation de ces processus nécessite une analyse de la fonction d'onde de photoabsorption qui contient toute l'information relative à tous les processus. Pour cela, nous avons étendu la méthode HRM-SOW pour extraire les canaux de simple ionisation avec excitation de sorte que l'on peut déduire la fonction d'onde de double ionisation de la fonction d'onde totale de photoabsorption par soustraction des canaux de simple ionisation. Cette extension est basée sur une technique de projection de la fonction d'onde de photoabsorption à R fixe sur les états hydrogénoïdes de l'ion résiduel He^+ . Les résultats que nous avons obtenus tout au long de cette thèse font ressortir le rôle des corrélations électroniques dans la dynamique d'un système à deux électrons. Celles-ci impriment leur marque à l'ensemble des processus étudiés. Leurs effets sont d'autant plus visibles que les quantités physiques calculées que sont les sections efficaces sont plus différentielles (en énergie, en angle) ou plus partielles (c'est-à-dire relatives à un ensemble plus restreint de processus élémentaire). Leur trace, par exemple, dans les sections efficaces intégrées de double photoionisation ne s'exprime que par une variation de 6% dans l'exposant de Wannier contenu dans la loi de seuil qui porte le même nom. A l'opposé, elles sont responsables de la population des états doublement excités qui apparaissent comme des résonances dans

les paramètres d'asymétrie β_n . Nous avons en outre noté, du fait de la symétrie $^1P^o$ des états diexcités étudiés, la prédominance des corrélations radiales par rapport aux corrélations angulaires.

Au terme de notre travail, la méthode HRM-SOW apparaît comme une méthode "complète" au-dessus du seuil de double ionisation : dans cette région d'énergie, en effet, elle est capable de calculer avec précision l'ensemble des observables accessibles à l'expérience. Il n'en va pas de même au-dessous du seuil de double ionisation. En effet, l'étude des états doublement excités fait apparaître un certain nombre de difficultés. Les membres élevés des séries observées d'une part et les résonances convergeant vers des seuils plus élevés d'autre part n'ont pas été observés dans nos différentes sections efficaces. Cette difficulté est essentiellement due à leur grande extension spatiale. En d'autres termes, la dynamique hyperradiale de ces états n'est pas correctement décrite dans la région externe. En effet, l'approche basée sur une unique onde semiclassique sortante avec une impulsion semiclassique globale décrivant tous les canaux n'est pas adaptée à l'étude des états doublement excités. Elle revient à moyenniser la dynamique des deux électrons sur tous les canaux et par conséquent, à "gommer" les structures des résonances qui ne peuvent donc pas se manifester dans les sections efficaces. Pour résoudre ce problème, nous envisageons deux solutions.

La première solution consiste à remplacer la propagation telle que décrite au chapitre 2 par une propagation en ondes partielles adiabatiques par secteur. Dans ces conditions, chaque canal adiabatique est décrite par une onde semiclassique associée à son impulsion semiclassique. Concrètement, on diagonalise le hamiltonien en $R = R_i$ pour définir la base adiabatique en R_i , ensuite on propage adiabatiquement la solution dans cette base jusqu'en $R = R_{i+1}$, et enfin on itère le processus. L'inconvénient est que nous ne pourrions pas approcher les distances macroscopiques (10^6 u.a.) que l'on atteint avec la propagation actuelle. On ne pourra donc pas utiliser la technique de projection à R fixe sur les états de l'ion He^+ développée dans ce travail. Il sera néanmoins possible de propager la fonction d'onde jusqu'à des distances de l'ordre de 10^3 u.a., suffisantes, pour que les canaux d'ionisation simple-excitation laissant l'ion résiduel He^+ dans un niveau $n \lesssim 30$ (d'après la relation estimant la portée d'un niveau n d'un hydrognoïde, $n \sim \sqrt{R}$) se découplent adiabatiquement comme ceux correspondant aux trois premiers niveaux de He^+ en $R_0 = 60$ u.a.. Par conséquent, il sera donc possible d'étudier les états doublement excités convergeant vers le dixième seuil d'ionisation simple, c'est-à-dire seulement à 0.002 eV au-dessous du seuil de double ionisation.

La deuxième solution consiste à extraire toutes les informations relatives à ces états doublement excités dans la région interne. Ce choix est tributaire de l'agrandissement de la région interne dont la taille est un paramètre critique de la méthode HRM-SOW. Cependant, augmenter la taille de la région interne implique l'augmentation des dimensions des bases utilisées et on va, par conséquent, rapidement se heurter aux limites des ressources informatiques actuelles liées au stockage des données et au temps CPU nécessaire

à la diagonalisation des matrices de grandes dimensions. Il existe néanmoins un compromis. D'une part, un choix de bases des fonctions de α orthonormées qui répondent aux conditions aux limites du problème serait plus approprié. La piste à explorer est l'utilisation d'un réseau de Lagrange pour la coordonnée hyperangulaire α , comme dans le cas du réseau hyperradial. Les polynômes qui seraient adaptés au problème sont les polynômes de Chebyshev¹. Dans ce cas, les matrices du problème auront plus de trous qu'elles ne l'ont actuellement. Par conséquent, nous gagnerons en espace mémoire, ce qui résoudrait le problème lié au stockage. D'autre part, un gain en temps CPU pourrait être obtenu en utilisant l'algorithme "Reverse Cuthill McKee"² qui restructure les différentes matrices creuses en les transformant en des matrices bandes dont la diagonalisation ne nécessite pas beaucoup de temps de calcul. Une grande taille de la région interne s'avérera fort utile quand on va s'intéresser aux processus multiphotoniques. En effet, dans le cas d'un processus à deux photons par exemple, la description de l'état final dont l'état angulaire est une superposition des états S et des états D nécessite une région interne de taille supérieure à 60 u.a.

Les trois types d'états diexcités étudiés au cours de cette thèse, les états du double continuum, les états du continuum simple avec ou sans excitation et les états doublement excités, ne peuvent être formés dans un processus d'absorption à un photon que grâce aux corrélations électroniques. Nous avons donc vu que celles-ci se manifestent dans chacun de ces états d'une manière complexe et diversifiée. Nous aimerions pouvoir caractériser l'intensité de ces effets par un paramètre adéquat que nous pourrions calculer à partir de la fonction d'onde, étant donné que c'est elle qui contient toute l'information concernant l'état qu'elle décrit. Nous serions donc capables d'apprécier le degré de corrélations électroniques d'un état par rapport à un autre. Il est clair que "l'énergie de corrélation" n'est pas le paramètre que nous cherchons, puisque cette quantité n'est définie que pour des états liés, et pas pour les états qui nous intéressent, qui sont plongés dans le continuum. C'est la raison pour laquelle nous envisageons dans un avenir proche de fournir une idée quantitative du degré de corrélation des états du continuum par la mesure de leur entropie³. L'idée, empruntée à la mécanique statistique, qui se cache derrière cette notion est que plus le système est corrélé, plus il est "désordonné".

Soulignons pour finir l'utilité des techniques développées au cours de cette thèse. La compréhension de la dynamique de l'atome d'hélium d'un point de vue théorique se heurte depuis longtemps à la concurrence des canaux d'ionisation simple et d'ionisation double. L'expertise que j'ai acquise pourra être mise à contribution dans le cadre d'un projet de stage post-doctoral dans le groupe de A. Buchleitner. Il s'agira, entre autres, de calculer,

¹*Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz, and I. Stegun, Dover, New-York (1972)

²E. Cuthill, and J. McKee, Proceedings of 24th ACM National Conference, 157 (1969); A. George, J. W.-H. Liu, *Computer Solution of Large Sparse Positive Definite Systems*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1981)

³R. Grobe, K. Rzążewski, and J. H. Eberly, J. Phys. B **27**, L503 (1994)

dans des processus multiphotoniques, les taux partiels d'ionisation simple et d'ionisation double qui sont pour le moment confondus dans l'approche de rotation complexe utilisée dans ce groupe. On pourra ainsi comprendre le rôle des états monoexcités et diexcités durant le processus d'ionisation multiphotonique.

Annexe A

Éléments de matrice hyperradiaux

A.1 Rappels

Dans cette section, nous rappelons les fonctions de la base hyperradiale utilisées et quelques propriétés des polynômes orthogonaux qui lui sont associés. Les fonctions de Lagrange utilisées sont définies par l'équation (2.69) et satisfont les équations (2.65)-(2.68).

Les polynômes de Jacobi shiftés $G_n^{66}(r)$ sont liés aux polynômes de Jacobi par

$$G_n^{66}(r) = \frac{n!(n+5)!}{(2n+5)!} P_n^{(0,5)}(2r-1). \quad (\text{A.1})$$

Les propriétés des polynômes $G_n^{66}(r)$ peuvent être déduites de celles de $P_n^{(0,5)}(r)$ ¹. Nous en donnons quelques unes ci-dessous :

– l'équation différentielle vérifiée par $G_n^{66}(r)$

$$r(1-r)G_n^{66''}(r) + (6-7r)G_n^{66'}(r) + n(n+6)G_n^{66} = 0, \quad (\text{A.2})$$

– Relation fonctionnelle

$$(2n+5)r(1-r)G_n^{66'}(r) = n(n-(2n+5)r)G_n^{66}(r) + \frac{(n(n+5))^2}{(2n+4)(2n+5)}G_{n-1}^{66}(r) \quad (\text{A.3})$$

– Condition d'orthonormalisation

$$\int_0^1 r^5 G_n^{66}(r) G_m^{66}(r) dr = \frac{1}{2n+6} \left[\frac{n!(n+5)!}{(2n+5)!} \right]^2 \delta_{nm} \quad (\text{A.4})$$

¹I. S. Gradshteyn, and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, pp 1035-1036, 5th Ed. Academic Press, Orlando, USA (1980)

Les poids ω_i associés à la grille radiale sont donnés par²

$$\omega_i = \frac{1}{2n+4} \left(\frac{(n-1)!(n+4)!}{(2n+3)!} \right)^2 \frac{1}{r_i^5 G_n^{66}(r_i) G_{n-1}^{66}(r_i)}. \quad (\text{A.5})$$

A.2 Calcul des éléments de matrice

Les éléments de matrice d'un opérateur O dans la base hyperradiale s'écrit

$$O_{ij} = \int_0^1 h_i^*(r) O(r) h_j(r) dr. \quad (\text{A.6})$$

Après la technique de régularisation de l'équation (2.38) décrite au deuxième paragraphe de la page 61, la résolution de cette équation requiert l'évaluation des éléments de matrice des opérateurs radiaux qui sont une constante C , r , r^2 , $\tilde{B} = r\delta(r-1)\frac{d}{dr}r$ et $\tilde{T} = -r\frac{d^2}{dr^2}r$.

Pour calculer les éléments de matrice de r^2 , remarquons que la fonction $h_i^*(r)r^2h_j(r)$ est un polynôme de degré $2n+5$ dont la moitié est supérieure au nombre de points de la grille. Le calcul des éléments de matrice de r^2 par quadrature ne serait pas exact. Pour cela, nous réécrivons r^2 sous la forme $r^2 = (r-r_i)(r-r_j) - r_i r_j + r(r_i+r_j)$ dont l'évaluation des éléments de matrice du premier terme du membre de droite se ramènera à l'équation (A.4). Quant aux éléments de matrice de \tilde{B} et de \tilde{T} , nous les mettons sous la forme $\frac{d}{dr}r h_j(r) = (1 + \frac{d}{dr}) h_j(r)$ et $\frac{d^2}{dr^2}r h_j(r) = (2\frac{d}{dr} + r\frac{d^2}{dr^2}) h_j(r)$.

Nous avons donc les différents éléments de matrice suivants

$$C_{ij} = C\delta_{ij}, \quad (\text{A.7a})$$

$$r_{ij} = r_i\delta_{ij}, \quad (\text{A.7b})$$

$$(r^2)_{ij} = (-1)^{i+j} \frac{\sqrt{r_i r_j (1-r_i)(1-r_j)}}{2n+6} + r_i^2 \delta_{ij}, \quad (\text{A.7c})$$

$$\tilde{T}_{ij} = -\omega_i^{1/2} r_i (2h_j'(r_i) + r_i h_j''(r_i)), \quad (\text{A.7d})$$

$$\tilde{B}_{ij} = h_i^*(1) (h_j(1) + h_j'(1)), \quad (\text{A.7e})$$

où nous avons utilisé

$$((r-r_i)(r-r_j))_{ij} = \xi_i \xi_j \int_0^1 r^5 G_n^{66}(r) G_n^{66}(r) dr = (-1)^{i+j} \frac{\sqrt{r_i r_j (1-r_i)(1-r_j)}}{2n+6}$$

pour calculer (A.7c).

On note, d'après les équations (A.7), l'avantage d'utiliser un réseau de Lagrange pour calculer les éléments de matrice hyperradiaux. On obtient des expressions simples et

²G. Szegő, *Orthogonal Polynomials*, American Mathematical Society, Colloquium Publications, Vol. 23, p. 352 (1939)

exactes de ces éléments de matrice. Il ressort que la connaissance de $h'_j(r_i)$, $h''_j(r_i)$, $h_j(1)$ et de $h'_j(1)$ détermine complètement tous les éléments de matrice de (A.7).

$h'_j(r_i)$, $h''_j(r_i)$, $h_i(1)$ et $h'_i(1)$ s'obtiennent en utilisant d'une part le fait que r_i est un zéro de $G_n^{66}(r)$, et d'autre part les équations (A.2) et (A.3). Pour le cas particulier de $h'_j(r_j)$ et $h''_j(r_j)$, l'évaluation se fait par le développement limité de $h_j(r)$ et de ses dérivées premières et secondes autour de r_j . Nous obtenons donc finalement pour les éléments de matrice de \tilde{T}

$$\tilde{T}_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i+j} \sqrt{\frac{r_i r_j}{(1-r_i)(1-r_j)}} \frac{1-r_i}{1-r_j} \frac{r_i+r_j-2r_j^2}{(r_i-r_j)^2} & i \neq j, \\ \frac{1-2r_j}{1-r_j} - \frac{33-4(21+6n+n^2)r_j+(59+24n+4n^2)r_j^2}{12(1-r_j)^2} & i = j, \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

et pour les éléments de matrice de \tilde{B}

$$\tilde{B}_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i+j} \sqrt{\frac{r_i r_j}{(1-r_i)(1-r_j)}} \left[\frac{7}{2} + n(n+6) - \frac{1}{1-r_i} \right] & i \neq j, \\ \frac{r_j}{1-r_j} \left[\frac{7}{2} + n(n+6) - \frac{1}{1-r_j} \right] & i = j. \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Notons pour finir que les termes \tilde{T}_{ij} et \tilde{B}_{ij} ne sont pas individuellement symétriques. Par contre, leur somme est symétrique.

