



HAL
open science

Étude théorique de l'ionisation simple de la molécule H_3^+ : application des fonction d'onde tri-centriques du continuum électroniques et états liés

Sabah Obeid

► **To cite this version:**

Sabah Obeid. Étude théorique de l'ionisation simple de la molécule H_3^+ : application des fonction d'onde tri-centriques du continuum électroniques et états liés. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0084 . tel-01870133

HAL Id: tel-01870133

<https://theses.hal.science/tel-01870133>

Submitted on 7 Sep 2018

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

Ecole Doctorale SESAMES

Laboratoire: L.P.C.T

**Thèse présentée pour l'obtention du grade
de docteur de l'université de Lorraine**

Par : Sabah Obeid Le : 18 juin 2018

**Etude théorique de l'ionisation simple de la molécule H_3^+ :
Application des fonction d'onde tri-centriques du continuum
électroniques et états liés**

Discipline: Physique

Spécialité: Physique atomique et moléculaire

Directeur de thèse: Prof. B. Joulakian

Membres du jury

Rapporteuse: M. C. Bacchus	CR Habilité	Université Lyon 1
Rapporteuse: E. M. S. Casagrande	MCF Habilité	Université Paris-Sud
Examineur: A. Alijah	Professeur	Université de Reims Champagne-Ardenne
Examineur: F.Dujardin	Professeur	Université de Lorraine
Examineur: A. Leclerc	MCF	Université de Lorraine
Directeur: B. Joulakian	Professeur	Université de Lorraine

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mes très chers frères et sœurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Théorie Modélisation et Simulation du laboratoire SRSMC (UMR CNRS 7565) et au laboratoire de Physique et de Chimie théoriques LPCT (UMR CNRS 7019) de l'Université de Lorraine dirigés par le Professeur Xavier Assfeld.

Je remercie, tout d'abord, l'école doctorale SESAMES et ses directeurs successifs, le Professeur Xavier Assfeld et M DR Mounir Tarek pour m'avoir permis de poursuivre mes activités de recherche dans le cadre de cette école.

Ce travail a été dirigé par M. Le Professeur Bedros Boghos Joulakian à qui j'adresse mes remerciements pour ses qualités humaines et scientifiques, sa confiance, ses encouragements et son aide ininterrompue.

J'ai l'honneur, que ma thèse sera évaluée par deux femmes de grands qualités scientifiques, Madame M.C. Bacchus de l'université de Lyon I, et Mme E . M Staicu-Casagrande de l'université Paris Sud qui ont gentiment accepté de rapporter sur mon mémoire de thèse et d'assister à la soutenance.

Je remercie particulièrement M. Le Professeur Alexander Alijah de l'université de Reims Champagne-Ardenne pour avoir accepté de faire partie du jury et d'apporter son expertise dans le domaine.

Je remercie également M. le Professeur Francis Dujardin et le Dr Arnaud Leclerc de l'Université de Lorraine pour avoir accepté de faire partie du jury et pour leur lecture critique de mon manuscrit.

Mes remerciements vont également à M. P. Senot ingénieur administrateur système et réseau de l'institut, qui nous a assuré avec gentillesse et disponibilité les moyens techniques indispensables pour la réalisation des calculs numériques.

Mes remerciements vont également à tous les membres de notre laboratoire et particulièrement aux Messieurs les Professeurs C. Dal Cappello et L.U. Ancarani pour leur accueil et l'ambiance chaleureuse au sein du laboratoire.

Je dois ici déclarer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M.K. Hussein de l'université Libanaise qui a guidé mes premiers pas dans le domaine scientifique et qui m'a encouragé pour entreprendre la préparation d'une thèse à l'université de Lorraine.

Je dois préciser à cette occasion qu'une partie importante de ma thèse est basée sur différentes contributions et plus particulièrement celle du Dr O. Chuluunbaatar de l'Institut JINR de Doubna Russie, à qui j'adresse mes remerciements.

Je voudrais également remercier les membres de ma famille, mes frères et mes sœurs et en premier lieu ma mère pour qui les mots me manquent pour formuler ces remerciements. Je remercie tout particulièrement mon frère Moustafa et sa femme qui ont apporté leur soutien moral et matériel, qui ont permis la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tous mes amis, spécialement Aminah, Nawar, Bachir et Abdul Kader pour leur soutien et leurs encouragements.

Table des matières

Summary	4
Résumé	5
Introduction	6
1 La théorie de l'ionisation simple (e,2e)	13
1.1 Description de l'ionisation simple	14
1.2 Section efficace	15
1.2.1 Notion de section efficace	15
1.3 Sections efficaces différentielles	17
1.3.1 Sections efficaces différentielles par intégration sur les variables directionnelles	17
1.3.2 Sections efficaces différentielles par intégration sur les variables directionnelles et énergétiques	18
1.4 L'approximation de Born de premier ordre de l'élément de matrice de transition T_{fi}	18
1.5 Le passage du repère du laboratoire au repère lié à la cible . .	19
2 Représentation des états électroniques liés de la cible et de l'ion résiduel	22
2.1 Fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule tricen- trique monoélectronique H_3^{++}	22
2.1.1 Construction de la fonction d'onde d'essai de H_3^{++} . . .	23
2.1.2 Eléments de matrice et procédure variationnelle	24
2.1.3 Résultats de calcul numérique pour la molécule H_3^{++} .	26
2.2 Fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule tricen- trique biélectronique H_3^+	27
2.2.1 Construction de la fonction d'onde électronique d'essai de la molécule H_3^+	28
2.2.2 Eléments de matrice et procédure variationnelle	28

2.2.3	Résultats des calculs numériques pour la molécule H_3^+	35
2.3	États liés de Li^+ et Li^{++} limites atomes unis respectives de H_3^+ et H_3^{++}	35
2.3.1	Fonction d'onde de Li^{++}	36
2.3.2	Fonction d'onde de l'ion uni Li^+	36
3	L'électron libre dans le champ coulombien de trois centres non alignés	38
3.1	Séparation des centres et solution approchée	38
3.2	Ecrantage et comportement asymptotique	40
3.3	Description de l'électron libre dans le champ coulombien de Li^{++}	41
4	Section efficace multiplement différentielle de l'ionisation de la molécule H_3^+ par impact électronique	42
4.1	Théorie de l'ionisation simple (e,2e) dans le cas de la molécule H_3^+	42
4.2	Description de l'élément de matrice de transition T_{fi}	45
4.2.1	Construction de la fonction d'onde de l'état initial	46
4.2.2	Construction de la fonction d'onde de l'état final	47
4.3	Expression générale de la matrice de transition	49
4.4	Calcul de l'élément de matrice de transition T_{fi}	51
5	Investigation des conditions optimales pour la réalisation des expériences (e,2e) sur un gaz de H_3^+ ou D_3^+	56
5.1	Section efficace triplement différentielle (TDCS) de l'ionisation simple de la molécule H_3^+	57
5.1.1	Variation de la TDCS avec l'énergie d'incidence E_i	58
5.1.2	Variation de la TDCS avec l'énergie d'éjection E_e	58
5.1.3	Variation de la TDCS avec l'angle d'éjection θ_e	60
5.2	La section efficace multiplement différentielle pour des cibles orientées (FDCS)	61
5.2.1	Variation de la FDCS avec l'angle de diffusion θ_s	61
5.3	Variation de FDCS avec l'orientation	62
	Conclusion	66
A	Démonstration de la relation $-\langle f_i \Delta f_j \rangle = \langle \nabla f_i \nabla f_j \rangle$	69
B	Détermination de l'intégrale tricentrique monoélectronique $J(\zeta, \eta, \xi)$	71

C Détermination des éléments de la matrice du terme cinétique tricentrique monoélectronique	74
D Calcul du terme cinétique de H_3^+	76
E Détermination de l'intégrale tricentrique biélectronique L	81
F Mise en forme de l'intégrale I	84
G Détails de la séparation des trois centres	87
H Démonstration de la relation de normalisation	89
I Démonstration de $ T_{fi} ^2 = 4 g ^2 + 4 h ^2 + 4 f ^2 - 4 g^*h - 4 f^*h - 4 f^*g $	95
J Les expressions des C_s de l'équation I.2 en fonction des termes direct f, et d'échange g et h	99
K Algorithme pour le calcul numérique de la fonction hypergéométrique confluyente de Kummer ${}_1F_1(a, b, vz)$	102
Bibliographie	104

Summary

This thesis is concerned by the (e,2e) simple ionization of the simplest tri-centric ion existing in nature, which is constituted by three centers forming an equilateral triangle. The electronic structure of H_3^+ has been largely studied during different periods in the past. currently, it is the subject of numerous studies concerning specially its dissociative recombination with electrons, and its behavior in the field of intense LASER.

The recent developments in the detection techniques has opened the possibility to realize (e,2e) simple ionization experiments where the projectile electron interacts with a gas of H_3^+ , and the emerging fragments are detected in coincidence. To guide these experiments, we undertake the theoretical challenge to describe this complex process, and prepare the necessary tools for the determination of the multiple differential cross section of this process.

This task has needed the development and the application of an original three-center continuum wave function (ThCC), which describes the slow ejected electron in the Coulomb field of the residual tri-centric mono-electronic ion in the frame of a first order Born series procedure.

Our calculations have explored the optimal conditions for the ionization process and the influence of the electron-electron correlation. Our results predict, among others, the appearance of quantum interference patterns during the variation of the multiple differential cross section with the scattering direction for a given orientation of the molecule.

Résumé

La thèse concerne l'étude de l'ionisation dissociative simple (e,2e) de l'ion tri-centrique le plus simple de la nature H_3^+ qui est constitué par trois centres formant un triangle équilatéral, dont la structure électronique a été largement étudiée pendant différentes périodes du siècle passé. Actuellement cette molécule fait l'objet de nombreuses études concernant spécialement sa recombinaison dissociative avec des électrons, et son évolution en présence d'un champ LASER intense, dans le domaine de l'interaction du rayonnement avec la matière.

Les techniques de détection développées récemment ouvrent la voie à une réalisation future des expériences d'ionisation simple (e,2e) durant laquelle un électron projectile interagit avec H_3^+ . Pour guider ces expériences, la thèse entreprend le défi théorique de décrire ce processus complexe, et de préparer les outils nécessaires pour la détermination de la section efficace multiplement différentielle. Ceci a nécessité l'emploi de la fonction d'onde ThCC décrivant l'électron éjecté lent dans le champ coulombien de la molécule résiduelle tri-centrique mono-électronique dans le cadre de la première approximation de Born.

Les résultats ont exploré les conditions optimales de l'ionisation et l'influence de la corrélation électron-électron. Ils prévoient, entre autres, l'apparition de motifs d'interférence quantique dans la variation de la section efficace multiplement différentielle avec la direction de diffusion pour une orientation fixe de la molécule.

Introduction

L'étude de l'ionisation simple ou multiple par impact électronique des systèmes atomiques, ioniques ou moléculaires est l'une des branches importantes de la physique des collisions atomiques et moléculaires inélastiques, dont le but principal est l'étude de la structure de la matière en général, et l'étude de la structure électronique des cibles en particulier. L'analyse des informations obtenues par cette ionisation par électrons incidents joue un rôle central dans différents domaines tels que la physique des plasmas (diagnostics et étude des radiations d'impureté), l'astrophysique et la biophysique (effet des électrons émis suite à l'irradiation des cellules vivantes par des rayons X).

Les premiers chercheurs qui se sont intéressés à ce domaine au début du siècle dernier, ont été N. Bohr (1913 et 1915) [1, 2], dans un cadre classique, puis H. Bethe (1930) [3] dans un cadre quantique. A la même époque, Langmuir et Jones (1928) [4], puis Rudberg (1930) [5] ont été les premiers à se lancer dans des travaux expérimentaux. Il s'agissait au début de déterminer la section efficace totale d'une collision d'un électron avec un atome, et d'analyser sa dépendance à l'énergie de l'électron incident. Ces travaux ont été suivis en 1932 par ceux de Hughes et J. H. Millan [6] concernant les mesures des sections efficaces multiplement différentielles prenant en compte les orientations des électrons diffusés.

A la fin des années soixante, les premières mesures de sections efficaces triplement différentielles de simple ionisation, appelées $(e,2e)$, ont été faites par Ehrhardt *et al.* (1969) [7] sur l'atome d'hélium et simultanément par Amaldi *et al.* (1969) [8] sur le carbone. Leur technique consistait à détecter en coïncidence les deux électrons émergents du processus d'ionisation par impact électronique. Ces mesures de sections efficaces triplement différentielles (TDCS) ont ouvert la voie à de nombreuses expériences du même type sur d'autres cibles atomiques, et ont pu servir de test à de multiples modèles théoriques. Depuis cette époque, les techniques de mesure n'ont pas cessé d'être améliorées. Ainsi Lahmam-Bennani *et al.* (1983) ont réalisé des expé-

riences qui ont amélioré sensiblement les méthodes d'analyse et détection en coïncidence en utilisant un détecteur toroïdal [9]. Egalement, de nouvelles techniques de détection sont apparues, comme la technique appelée communément COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) développée par le groupe de Frankfort [10], qui consiste à recueillir et enregistrer les paramètres de tous les fragments chargés issus de la collision .

Le développement des techniques d'observation expérimentales et les progrès enregistrés dans les moyens de calculs informatiques ont largement contribué au développement théorique dans ce domaine. Nous sommes redevables à H. Bethe (1930) [3], Massey et Mohr (1933) [11] et d'autres qui ont établi la base de la description de l'ionisation en utilisant la première approximation de Born. Ils ont été suivis par Rudge et Seaton (1964, 1965) [12, 13] et Peterkop (1960) [14], qui ont développé une théorie générale de l'ionisation permettant d'obtenir une représentation intégrale de l'amplitude de diffusion. D'autres développements théoriques ont suivi les travaux de ces pionniers. Dans le cadre de l'approximation perturbative de Born, différents modèles ont été développés pour décrire les ondes représentant les électrons incident, diffusé et éjecté, allant de l'onde plane simple pour les électrons rapides (1000 eV) jusqu'aux modèles du double continuum coulombien corrélé appliqué aux systèmes à deux électrons appliqué à l'ionisation simple d'hélium (Garibotti et Miraglia (1980) [15] et Brauner *et al.* (1989)[16]), en passant par une description sous forme de produits appropriés d'ondes coulombiennes (Peterkop 1969) [14]. Il faut ajouter à ces modèles d'autres approches qui emploient des ondes distordues (Madison *et al.* (1977) [17] et H. R. Walters *et al.* (1993)[18]), des méthodes numériques comme la méthode R-Matrix (Burke et Berrington 1993) [19] ou la méthode 'CCC' "Convergent Close-Coupling" (Bray *et al.* 1999) [20] , qui demandent des moyens de calcul importants pour la construction des bases des fonctions d'onde nécessaires à la détermination de la section efficace des processus collisionnels.

En ce qui concerne les cibles moléculaires, on observe que les expériences (e,2e) sont moins fréquentes comparées à celles des cibles atomiques. Les premières ont été réalisées par Weigold *et al.* [21] sur H_2 , suivi par Jung *et al.* [22], et plus tard par le groupe d'Orsay, qui ont mesuré la TDCS de l'ionisation de N_2 [23] et de CO_2 [24] . Ce retard est dû au fait que le traitement théorique sur les molécules présente des difficultés supplémentaires parmi lesquelles la prise en compte de l'orientation de la cible au cours de la collision inélastique, la faible résolution énergétique des expériences actuelles pour les états vibrationnels et rotationnels, et le plus important, la difficulté de trouver une description appropriée à l'état de continuum de l'électron éjecté lent

dans le champ de plusieurs centres attractifs.

Pour surmonter cette dernière difficulté, des modèles approximatifs mono-centriques sont utilisés, en construisant une large base d'ondes partielles distordues [25], centrée sur l'atome lourd de la cible, comme dans le cas de H_2O [26]. Ce modèle exige un grand nombre de termes, ce qui n'est pas bien adapté à la nature multi-centrique des molécules. Une autre approche appelée TEC (Two-Effective Center approximation) [27, 28], considère des ondes coulombiennes ou des développements en ondes partielles distordues [29] centrées sur le noyau à partir duquel l'électron est supposé émerger. Il est évident que la solution exacte en coordonnées sphéroïdales de l'équation de Schrödinger à deux centres appliquée dans [30] serait l'approche la plus appropriée, mais son application à des systèmes à plusieurs électrons exige un grand effort de calcul numérique.

Pour éviter les inconvénients des modèles cités plus haut, B. Joulakian *et al.* [31] ont proposé le modèle TCC (Two Center Continuum), qui décrit l'électron éjecté par un continuum à deux centres coulombiens, basé sur l'approximation de Ph. Pluvinage [32, 33]. Ce modèle a l'avantage de satisfaire la condition asymptotique et de donner des résultats proches de ceux obtenus par la solution exacte pour l'ionisation de H_2^+ . L'utilité de ce modèle a été démontrée dans la description de l'électron dans d'autres situations, comme dans le domaine de la génération d'harmoniques élevées HHG (High Harmonic Generation) par des lasers pulsés [34, 35] sur les systèmes diatomiques. Une amélioration a été apportée au TCC dans [36] par l'introduction d'un paramètre empirique. Les avantages de ce modèle pratique et élégant ont incité à son extension à des cibles à trois centres linéaires (ThCC) comme dans le cas de l'ionisation de CO_2 [37], pour lequel les mesures de TDCS ont été réalisées pour le régime d'égal-partage d'énergie incidente de 100 eV, à basse énergie par le groupe de Manchester [38], et par le groupe de Paris Sud pour un régime asymétrique d'énergie incidente relativement plus élevé [24].

Dans le présent travail nous nous intéressons à l'étude de l'ionisation dissociative simple (e,2e) de l'ion tri-centrique le plus simple dans la nature H_3^+ , qui est constitué par trois centres formant un triangle équilatéral. Ceci a été expérimentalement démontré par M. J. Gaillard en 1978 [39] en étudiant sa dissociation. L'importance de cette molécule réside dans le fait qu'elle est le principal constituant des plasmas froids d'hydrogène [40]. L'ion H_3^+ joue un rôle fondamental dans la chimie des milieux interstellaires. Il a été observé dans les aurores planétaires et les milieux interstellaires où la densité d'électrons énergétiques est élevée [41].

La structure électronique de H_3^+ a été largement étudiée pendant différentes périodes du siècle passé. Dès la fin des années 1930, J. O. Hirschfelder [42] a calculé par une approche variationnelle l'énergie électronique en terme des angles entre les noyaux. En 1935 Coulson [43] a démontré la stabilité de H_3^+ et que cette molécule a une structure triangulaire équilatérale, en 1964 R. E. Christoffersen [44] a effectué des calculs de l'état fondamental de H_3^+ avec une base de Slater et a conclu également que la configuration triangulaire équilatérale était la plus stable. La même année, H. Conroy [45] a déterminé les surfaces de potentiel de H_3^+ linéaire et triangulaire. En 1965, M. Saporoschenko [46] a étudié expérimentalement, par la méthode de spectroscopie de masse, la formation de H_3^+ et H_5^+ . En 1967, M. E. Schwartz et L. J. Schaad [47] ont effectué un calcul d'interaction de configurations IC de champ auto-cohérent (self consistent field SCF). Ils ont été suivis par R. L. Somorji et C. P. Yue [48] qui ont obtenu les fonctions d'onde de H_3^+ sous forme de combinaisons linéaires de transformées intégrales d'orbitales Gaussiennes, qui présentent l'avantage de simplifier le calcul des intégrales multicentriques présentes. La même année R. F. Borman [49] a appliqué une méthode IC avec 85 configurations d'une base mono-centrique. Il a ensuite déterminé avec K. Kawaoka [50] les propriétés électriques et magnétiques de l'état fondamental de H_3^+ .

Les calculs de structure électronique ont été poursuivis dans le but d'améliorer la précision des surfaces de potentiel qui devraient servir à une meilleure détermination des états vibrationnels. Citons pour cela les travaux de A. J. Duben et J. P. Lowe [51] qui sont allés au-delà des approches HF-SCF, de L. Salmon, et R. D. Poshusta [52] qui ont introduit les fonctions Gaussiennes corrélées, et de C. E. Dykstra et W. C. Swope [53] qui ont déterminé la surface de potentiel avec une meilleure précision et ont étudié les modes de vibrations de H_3^+ . J. Tennyson et O. L. Polyansky [54] ont de leur côté amélioré les résultats obtenus à partir de l'approximation de Born-Oppenheimer en introduisant des paramètres d'ajustement obtenus à partir des résultats expérimentaux. Citons enfin les calculs de J. C. Lopez Vieyra, A.V. Turbiner et H. M. Cobaxin [55] qui ont étudié avec les moyens les plus performants de calcul numérique actuels l'état fondamental de H_3^+ en employant une base multicentrique originale corrélée constituée d'un produit de fonctions centrées sur chacun des trois centres. La forme originale de cette fonction, que nous appliquerons également dans le présent travail, a été appliquée dans le passé aux systèmes diatomiques et plus particulièrement à la molécule H_2 par F. Berencz [56] et par A. Mottassim et B. Joulakian [57].

La structure électronique de H_3^+ a été également l'objet d'intérêt dans le domaine des collisions atomiques. D. Nir *et al.* en 1978 [58], puis M.J. Gaillard *et al.* en 1983 [59] ont rapporté sur des résultats expérimentaux d'une mono collision de H_3^+ avec l'argon. En 1985 F. S. Levin et J. Shertzer [60] ont présenté une analyse de la corrélation électronique dans H_3^+ en appliquant la théorie de diffusion de couplage de canaux. En 1989 O. Yenen *et al.* [61] puis en 1992 G. Jalbert *et al.* [62] et en 1994, I. Domingez *et al.* [63] ont étudié la formation de H^- à partir de la collision de H_3^+ avec des atomes d'hélium.

Dans le domaine des collisions, le processus particulier de recombinaison dissociative de H_3^+ a été également l'objet d'intérêt. En effet quand un électron est capturé par H_3^+ , la molécule résultante H_3 se dissocie en H_2 et H neutres ou en trois atomes H . Ce processus est actuellement loin d'être complètement appréhendé. Il a été le sujet de plusieurs travaux expérimentaux [64, 41, 65, 66], ce dernier comparant H_3^+ et D_3^+ en étudiant les niveaux vibrationnels de ces deux isotopes. Les approches théoriques dans ce domaine emploient les principes de physique statistique [67] ou l'analyse de la structure électronique [68, 69].

Concernant le domaine des mouvements vibrationnels et rotationnels de H_3^+ qui est à la base des observations chimiques interstellaires, nous citons ici l'observation expérimentale du spectre infrarouge de H_3^+ par T. Oka en 1980 [70]. En 2001, O. Friedrich et A. Alijah [71] ont étudié les niveaux vibrationnels de H_3^+ en employant des données d'énergie potentielle très précises. En 2002, H. Kreckel *et al.* [72] ont étudié le refroidissement vibrationnel et rotationnel de H_3^+ . En 2005, J. J. Munro *et al.* [73] ont réalisé des calculs pour les états vibrationnels dans le domaine des longues distances internucléaire, très utiles dans la formation des molécules froides. En 2013, Kuo-Yu Wu *et al.* [74] ont mesuré les fréquences de transition entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental de H_3^+ .

Le comportement de H_3^+ dans un champ magnétique a également fait l'objet de plusieurs travaux. En 1977 C. S. Warke et A. K. Dutta [75] ont démontré que H_3^+ dans un champ magnétique de 10^9 - 10^{10} G, peut perdre sa structure triangulaire. Dans le domaine de l'interaction radiation matière l'évolution avec le temps de H_3^+ et D_3^+ en présence d'un champ laser pulsé intense a été étudiée par Yamanouchi *et al.* [76].

Il faut noter que l'ionisation de cette molécule est moins fréquemment étudiée. Citons dans ce domaine les calculs de Marrion *et al.* [77] qui ont

appliqué la méthode de spline pour l'étude de son excitation vers le continuum par un champ électromagnétique. Récemment J. D. Gorfinkiel et J. Tennyson [78] ont appliqué la méthode R-matrix à l'ionisation de cette molécule dans le domaine d'énergie intermédiaire où l'électron est éjecté avec une très faible énergie. La seule expérience dans laquelle l'ionisation de H_3^+ est réalisée avec une détection en coïncidence est celle de McKenna *et al.* [79], qui ont étudié la simple et double ionisation de D_3^+ dans des expériences multi-photoniques. Les techniques employées dans cette expérience ouvrent la voie pour une réalisation future de l'ionisation simple ($e,2e$) de H_3^+ et D_3^+ . Notre travail [80] entreprend un défi théorique important, puisqu'il s'agit de décrire un processus complexe durant lequel un électron projectile interagit avec une cible triangulaire à deux électrons, dont la description nécessite une nouvelle approche.

La suite de ce rapport de thèse est constituée de cinq chapitres, d'une conclusion générale et d'annexes organisés de la façon suivante. Dans le chapitre 1, nous allons présenter les notions de base de la simple ionisation, et nous allons donner l'expression des sections efficaces simplement et multiplement différentielles pour une cible atomique ou moléculaire ionisée par impact d'électrons rapides, dans le cadre du développement perturbatif de Born.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons notre approche variationnelle pour la détermination des fonctions d'ondes de l'état fondamental de la cible H_3^+ et de l'ion résiduel H_3^{++} sous une forme particulière adaptée à la description du continuum de l'état final par des produits de fonctions centrées sur chacun des trois centres. Pour le cas biélectronique nous allons employer deux fonctions d'onde avec et sans terme supplémentaire de corrélation électron-électron.

Le troisième chapitre présentera notre approche pour obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger à trois centres pour le cas d'énergies positives, qui sera employée comme fonction d'onde pour la description du continuum électronique dans le champ de trois centres non alignés.

Le quatrième chapitre sera consacré aux détails du calcul de la section efficace multiplement différentielle. Nous allons tout d'abord construire les combinaisons de déterminants de Slater avec les fonctions données dans les chapitres 2 et 3. En imposant la conservation du spin total dans la transition de l'état initial à l'état final, nous allons faire apparaître les termes direct, de capture et d'échange, et passer aux expressions des intégrales de base né-

cessaires.

Dans le chapitre 5 les conditions optimales pour une expérience $(e,2e)$ seront recherchées. L'effet de la corrélation électron-électron apparaîtra dans les comparaisons entre les résultats obtenus avec les deux fonctions d'onde données dans le chapitre 2. Nous allons également vérifier que les mécanismes d'ionisation $(e,2e)$ sont respectés dans nos calculs.

Les détails de plusieurs calculs présentés dans les différents chapitres sont reportés dans les différentes annexes.

Chapitre 1

La théorie de l'ionisation simple (e,2e)

L'acronyme (e,2e) réfère spécifiquement à une expérience dans laquelle un électron projectile provoque une ionisation simple en arrachant un électron de la cible. Les deux électrons de l'état final sont analysés en énergie et en direction et sont détectés en coïncidence pour garantir qu'il proviennent du même évènement ionisant. La grandeur physique ainsi mesurée est la section efficace triplement différentielle.

L'analyse des informations qu'apportent ces études joue un rôle essentiel aussi bien pour la compréhension de la structure de la matière que la dynamique de la collision.

Dans ce chapitre, nous allons donner une description schématique de cette expérience, et présenter succinctement des notions quantiques qui nous permettent d'obtenir les sections efficaces multiplement différentielles et totale en fonction de la probabilité de transition de l'état initial à l'état final, donnant ainsi les moyens de comparer les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques.

Dans un premier temps, nous allons décrire l'expérience expérimental et les différents vecteurs d'onde, puis nous allons définir la section efficace multiplement différentielle et sa relation avec la probabilité d'un évènement. Nous allons ensuite donner le lien qui existe entre la section efficace et l'élément de matrice de transition dans sa forme de série de Born, dont on ne va considérer que le premier terme. A la fin de ce chapitre nous allons employer les angles d'Euler qui nous permettent de définir les vecteurs d'onde des électrons diffusé et éjecté dans le repère lié à la cible.

1.1 Description de l'ionisation simple

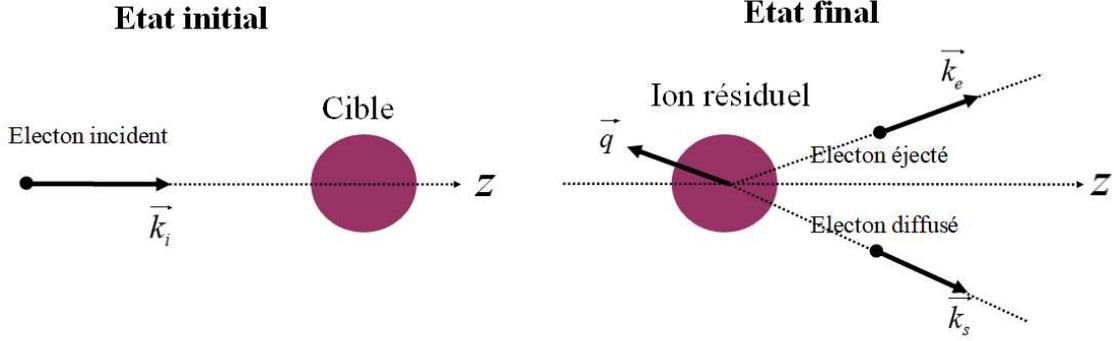
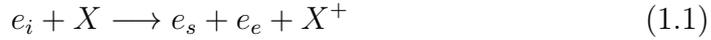


FIGURE 1.1 – schéma représentatif de la réaction (e,2e)

La réaction (e,2e) comporte, dans la voie d'entrée, un électron incident e_i et une cible notée X. Dans la voie de sortie, nous obtenons un ion résiduel X^+ , et deux électrons, le diffusé e_s et l'éjecté e_e .



L'énergie E_i de l'électron incident est supposée fixe, ce qui nous permet d'avoir l'équation de conservation de l'énergie :

$$E_i + E_{cinX} = E_s + E_e + E_{cinX^+} + I, \quad (1.2)$$

les valeurs des énergies cinétiques des électrons diffusé E_s et éjecté E_e sont mesurées par les détecteurs. I représente l'énergie d'ionisation de X. E_{cinX} et E_{cinX^+} représentent les valeurs des énergies cinétiques de la cible et de l'ion résiduel respectivement, elles sont négligeables pendant la réaction.

La conservation de la quantité de mouvement nous donne :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_e + \vec{q}, \quad (1.3)$$

ici les \vec{k}_j représentent respectivement les quantités de mouvement des électrons incident, diffusé et éjecté avec $j=i, s, \text{ et } e$. \vec{q} représente la quantité de mouvement de recul de l'ion X^+ (figure 1.1).

Le plan de collision est défini par les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_s qui définissent la quantité de mouvement \vec{K} transférée à la cible (figure 1.2),

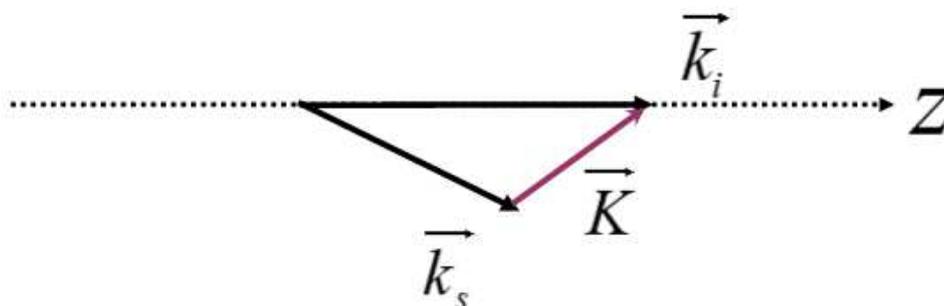


FIGURE 1.2 – Représentation du moment de transfert.

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s. \quad (1.4)$$

Nous concluons ici que trois paramètres jouent un rôle important dans le processus de diffusion, tels que l'énergie d'incidence E_i , la perte d'énergie du projectile ΔE et le moment de transfert \vec{K} .

1.2 Section efficace

1.2.1 Notion de section efficace

En général, nous considérons un faisceau d'électrons monoénergétiques dont le flux est F particules par unité de surface par seconde, incidents vers n particules de centres de diffusion, et supposons que N_f électrons émergent par unité de temps dans une direction définie par θ_0 et φ_0 (les cibles sont supposées suffisamment loin l'une de l'autre pour avoir une seule collision par particule incidente), $d\Omega$ (figure 1.3) l'élément d'angle solide de la direction de N_f . Dans ces conditions nous pouvons dire que N_f est proportionnel à F , n et $d\Omega$.

$$N_f(\theta_0, \varphi_0) = nF \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(\theta_0, \varphi_0)} \right] d\Omega. \quad (1.5)$$

Nous introduisons le rapport $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(\theta_0, \varphi_0)}$ qui a les dimensions d'une surface appelée "section efficace différentielle". La section efficace différentielle peut être écrite en fonction de la probabilité P_{f_i} pour qu'une particule incidente sur la cible soit diffusée.

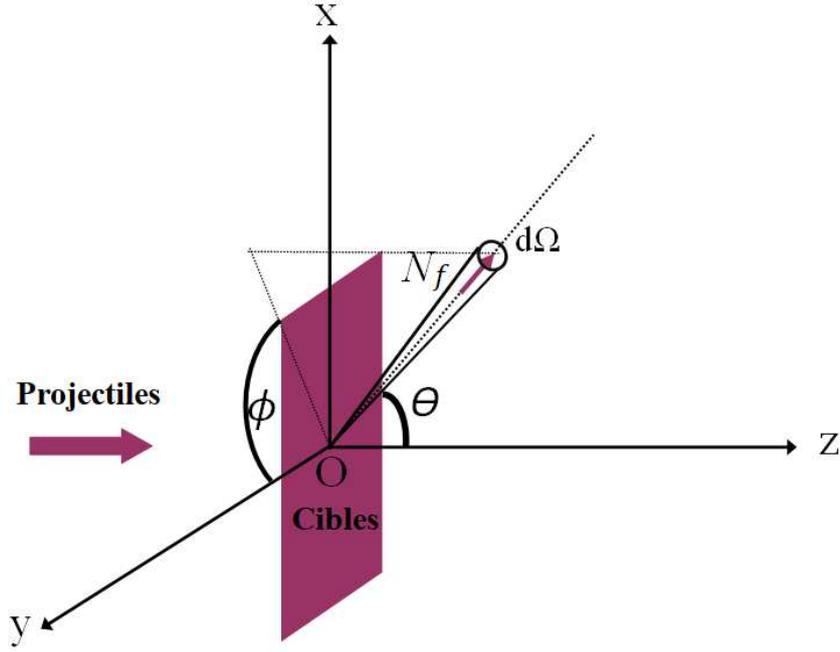


FIGURE 1.3 – Schéma représentant l'angle solide de diffusion

$$d\sigma = \frac{P_{f_i}}{F}. \quad (1.6)$$

Dans le cas de collisions inélastiques où plusieurs canaux peuvent donner la même observation, la section efficace totale pour un état final donné est l'intégrale de $d\sigma$ sur tout l'espace, que l'on peut écrire sous la forme suivante [81].

$$\sigma = \sum_{\text{moy}} \int \frac{P_{f_i}}{F}, \quad (1.7)$$

où $\sum_{\text{moy}} \int$ est la sommation sur tous les états finaux et la moyenne sur tous les états initiaux possibles du système.

D'après [82], nous pouvons exprimer la probabilité P_{f_i} en fonction de la matrice de transition de l'état initial à l'état final représenté par T_{f_i} qui sera détaillée dans la section (1.4). Ici \vec{k}_c représente la quantité de mouvement de la cible.

$$\sigma = \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) \frac{(2\pi)^4}{|\vec{k}_i - \vec{k}_c|} \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) |T_{f_i}|^2, \quad (1.8)$$

$\delta(E_f - E_i)$ et $\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i)$ sont des distributions de Dirac qui assurent les conservations de l'énergie et de l'impulsion de l'état initial à l'état final. Pour des cibles refroidies, la quantité de mouvement de la cible \vec{k}_c est négligeable.

En introduisant les impulsions \vec{k}_s, \vec{k}_e et \vec{q} dans l'équation 1.8, nous pouvons obtenir la section efficace totale de la réaction (e,2e)

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) d\vec{k}_s d\vec{k}_e d\vec{q} \delta(E_f - E_i) \delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) |T_{fi}|^2, \quad (1.9)$$

en appliquant la conservation de la quantité de mouvement $\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_e + \vec{q}$, nous obtenons la fonction $\delta(\vec{P}_f - \vec{P}_i) = \delta((\vec{k}_s + \vec{k}_e + \vec{q}) - \vec{k}_i)$ qui nous permet d'éliminer l'intégration sur \vec{q} .

La section efficace totale devient alors :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) d\vec{k}_s d\vec{k}_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2. \quad (1.10)$$

1.3 Sections efficaces différentielles

Nous avons vu que la section efficace totale d'un processus de collision, comme l'ionisation simple par électron englobe tous les événements individuels possibles, à condition qu'ils respectent les règles de conservation de l'énergie et de quantité de mouvement. Ainsi, si dans une expérience un des paramètres, qu'il soit énergétique ou directionnel, est mesuré par un dispositif extérieur, nous parlons de section efficace différentielle.

1.3.1 Sections efficaces différentielles par intégration sur les variables directionnelles

Si la direction de l'électron diffusé est fixée, en posant $d\vec{k}_s = k_s^2 dk_s d\Omega_s$ avec $d\Omega_s = \sin\theta_s d\theta_s d\varphi_s$, nous obtiendrons la section efficace simplement différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) k_s^2 dk_s d\vec{k}_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2. \quad (1.11)$$

En suivant le même raisonnement, nous pouvons obtenir la section efficace doublement différentielle décrivant la probabilité de détection des deux électrons, le diffusé et l'éjecté dans les directions Ω_s et Ω_e centrées sur (θ_s, φ_s) et (θ_e, φ_e) ,

$$\frac{d^{(2)}\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) k_s^2 dk_s k_e^2 dk_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2. \quad (1.12)$$

1.3.2 Sections efficaces différentielles par intégration sur les variables directionnelles et énergétiques

Dans le cas où les détecteurs ont la possibilité de mesurer les énergies cinétiques des fragments émergents, nous pouvons écrire $dE_j = k_j dk_j$ en partant de la relation $E_j = \frac{k_j^2}{2}$ (en unités atomiques) pour chaque particule, nous pouvons donc écrire la section efficace doublement différentielle sous la forme suivante

$$\frac{d^{(2)}\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) k_s dE_s k_e dE_e \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2. \quad (1.13)$$

Nous pouvons simplifier l'équation 1.13 en considérant que pour une énergie incidente E_i donnée, la contrainte $E_s + E_e$ est égale à une constante, ce qui permet d'éliminer l'intégration sur E_e ou E_s . Nous obtiendrons alors pour une valeur E_s choisie la section efficace triplement différentielle,

$$\frac{d^{(3)}\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e dE_e} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_s k_e \left(\sum_{\text{moy}} \int \right) |T_{fi}|^2. \quad (1.14)$$

1.4 L'approximation de Born de premier ordre de l'élément de matrice de transition T_{fi}

T_{fi} dans l'expression de la section efficace décrit la transition du système de l'état initial à l'état final. Cet élément de matrice s'écrit comme,

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | T | \Psi_i \rangle, \quad (1.15)$$

où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde des états initial et final du système en collision respectivement. T est l'opérateur de transition.

En supposant que dans une réaction (e,2e), le potentiel coulombien V qui décrit l'interaction entre l'électron incident et la cible est relativement faible en comparaison avec les énergies de la cible et de la particule incidente, nous pouvons le considérer comme une perturbation. L'opérateur T peut alors être développé sous la forme [83],

$$\begin{aligned}
 T = & V + V \frac{1}{E_i - H + i\zeta} V + V \frac{1}{E_i - H + i\zeta} V \frac{1}{E_i - H + i\zeta} V + \dots \\
 & + [V \frac{1}{E_i - H + i\zeta}]^n V,
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

où H représente le Hamiltonien du système dans son état initial en l'absence de toute interaction entre l'électron et la cible. Le terme $i\zeta$ provient de l'écriture sous la forme d'un opérateur des fonctions de Green des ondes sortantes. Dans le cas où l'énergie du projectile est élevée par rapport à celles des électrons de la cible, nous pouvons retenir seulement le premier terme du développement. Dans ce cas l'élément de matrice de transition peut être représenté sous la forme suivante

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle. \tag{1.17}$$

1.5 Le passage du repère du laboratoire au repère lié à la cible

L'expérience nous permet de mesurer les différents vecteurs d'onde \vec{k}_j ($j=i, s, e$) dans le repère du laboratoire ($Oxyz$). Mais comme les fonctions d'onde de la cible moléculaire sont données dans un référentiel ($Ox^m y^m z^m$) lié à la molécule, le passage d'un repère à l'autre doit être réalisé par le biais des angles d'Euler α, β et γ .

Dans l'expression de T_{fi} (équation 1.17), les fonctions d'onde Ψ_f et Ψ_i sont définies dans un repère attaché à la cible. Nous devons donc définir les composantes des vecteurs d'onde des électrons incident, diffusé et éjecté dans le même repère. En effectuant leurs transformation de repère du laboratoire à celui de la cible.

Pour effectuer ce passage nous utilisons les formules de rotation inverse

$$R_{zyz}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = R_z^{-1}(\gamma) R_y^{-1}(\beta) R_z^{-1}(\alpha) \tag{1.18}$$

avec

$$R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix}. \tag{1.19}$$

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{1.20}$$

l'angle θ représente β dans la rotation autour de Oy , et α et γ dans les rotations autour de z .

les angles α , β , et γ dans les rotations directes sont représentés dans les figures 1.4, 1.5, et 1.6)

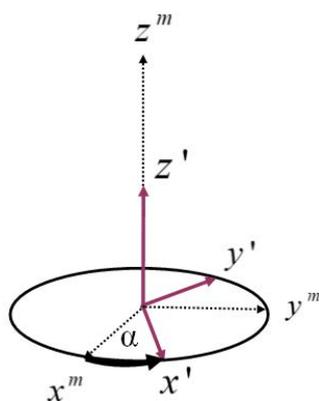


FIGURE 1.4 – La rotation autour de l'axe z^m

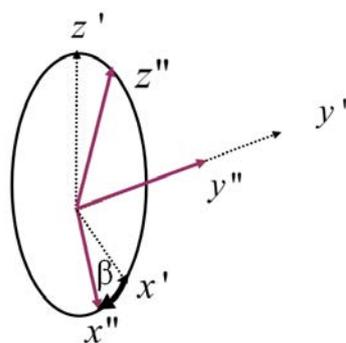


FIGURE 1.5 – La rotation autour de l'axe internucléaire y'

Enfin le passage du repère du laboratoire au repère de la cible sera donc,

$$\begin{pmatrix} k_x^m \\ k_y^m \\ k_z^m \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

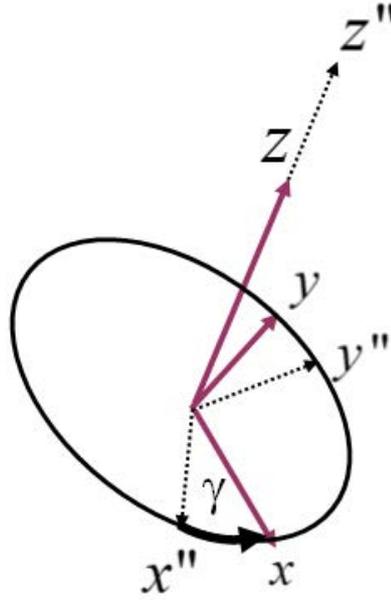


FIGURE 1.6 – La rotation autour de l'axe z''

avec

$$M = \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha & \cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \sin \gamma \cos \alpha & \cos \gamma \sin \beta \\ -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma \sin \alpha & -\sin \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \gamma \cos \alpha & \sin \gamma \sin \beta \\ \sin \beta \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

Les composantes des vecteurs d'onde ainsi déterminées seront employées dans le calcul de l'élément de matrice de transition que nous allons détailler dans le chapitre 4.

Chapitre 2

Représentation des états électroniques liés de la cible et de l'ion résiduel

Nous avons vu que la procédure perturbative utilisée pour déterminer la section efficace multiplement différentielle de l'ionisation simple (e,2e) nécessite la fonction d'onde électronique de la cible et de l'ion résiduel. Dans notre cas, nous allons traiter les cas de H_3^+ et Li^+ , ce dernier étant équivalent à H_3^+ pour le cas d'une distance internucléaire ramenée à zéro. Ces deux systèmes possèdent deux électrons liés dans le champ de trois protons supposés fixes durant le processus, qui se transforment en un système monoélectronique après l'ionisation.

Nous allons détailler dans ce chapitre nos calculs concernant la détermination des fonctions d'onde des états liés de ces deux systèmes tricentriques H_3^+ et H_3^{++} , ainsi que celles des ions monocentriques Li^+ et Li^{++} .

2.1 Fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule tricentrique monoélectronique H_3^{++}

Considérons le système triatomique monoélectronique H_3^{++} , dont les noyaux sont répartis sur les sommets d'un triangle équilatéral de côté ρ . Le centre du repère attaché à la molécule est placé sur le barycentre des trois protons qui sont placés sur le plan xOy , tel que leurs coordonnées sont données par $A(x_A, y_A, 0)$, $B(x_B, y_B, 0)$ et $C(x_C, 0, 0)$ avec $x_A = x_B = -\frac{\rho}{2\sqrt{3}}$ et

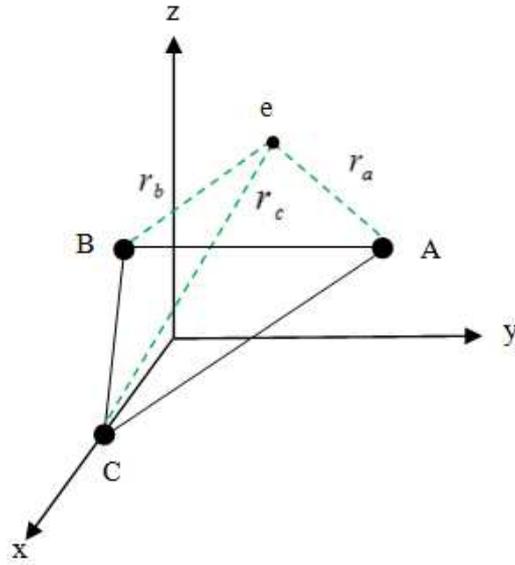


FIGURE 2.1 – Repère fixé à la molécule H_3^{++}

$$y_A = -y_B = \frac{\rho}{2}.$$

Soit \vec{r}_a , \vec{r}_b et \vec{r}_c ($\vec{r}_a = \vec{r} - \vec{a}$, $\vec{r}_b = \vec{r} - \vec{b}$, $\vec{r}_c = \vec{r} - \vec{c}$ où $\vec{a} = \vec{OA}$, $\vec{b} = \vec{OB}$ et $\vec{c} = \vec{OC}$), les vecteurs positions respectifs de l'électron par rapport à A, B et C, comme montré sur la figure 2.1.

L'équation de Schrödinger décrivant l'état stationnaire de l'électron dans le champ des trois centres fixes est donnée par

$$H\Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}) = E\Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

H représente le Hamiltonien monoélectronique du système qui est donné en unités atomiques par la relation suivante :

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_c}, \quad (2.2)$$

$\Psi_{H_3^{++}}$ représente la fonction d'onde d'essai dans la procédure variationnelle décrite dans les sections suivantes.

2.1.1 Construction de la fonction d'onde d'essai de H_3^{++}

Dans la littérature, plusieurs types de fonctions sont employés, parmi lesquels, ceux donnés sous forme de développement en série de fonctions mo-

nocentriques, ou par des fonctions Gaussiennes [48] centrées sur chacun des noyaux. Nous avons également la possibilité d'utiliser des fonctions de type LCAO construites par des orbitales de Slater [44].

Dans notre calcul, nous allons utiliser une nouvelle forme de fonctions d'onde, inspirée d'un modèle proposé par Berencz *et al.* en 1957 [56], et appliquée par Joulakian *et al.* en 1996 [31] pour étudier la molécule H_2^+ , qui a la particularité d'être construite par un produit de trois fonctions exponentielles reliées chacune à un des noyaux, telle que

$$\Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}') = N_{H_3^{++}} \sum_{\text{perm}\{a,b,c\}} e^{-\alpha_1 r_a - \alpha_2 r_b - \alpha_3 r_c}. \quad (2.3)$$

Ici les permutations entre les centres A,B et C produiront ainsi six termes dans la sommation. $N_{H_3^{++}}$ représente la constante de normalisation, et α_i ($i=1,2,3$), sont les paramètres variationnels.

2.1.2 Eléments de matrice et procédure variationnelle

La procédure variationnelle consiste à minimiser la quantité suivante,

$$\begin{aligned} E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= \frac{\langle \Psi_{H_3^{++}} | H | \Psi_{H_3^{++}} \rangle}{\langle \Psi_{H_3^{++}} | \Psi_{H_3^{++}} \rangle} \\ &= \frac{\langle \Psi_{H_3^{++}} | -\frac{\Delta r}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_c} | \Psi_{H_3^{++}} \rangle}{\langle \Psi_{H_3^{++}} | \Psi_{H_3^{++}} \rangle}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

à laquelle nous allons appliquer notre procédure d'optimisation.

Ecrivons $\Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}')$ de l'équation 2.3 sous la forme

$$\Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}') = N_{H_3^{++}} \sum_{i=1}^6 e^{-\zeta_i r_a - \eta_i r_b - \xi_i r_c} = N_{H_3^{++}} \sum_{i=1}^6 \phi_i(\vec{r}'), \quad (2.5)$$

où ζ_i , η_i et ξ_i se répartissent successivement les valeurs de α_1 , α_2 et α_3 dans les six permutations signalées dans l'équation 2.3.

Nous allons rencontrer dans ce cas mono-électronique trois types de termes, dont les détails de calcul sont donnés dans les annexes A,B et C

Soit

$$\zeta_{ij} = \zeta_i + \zeta_j, \quad \eta_{ij} = \eta_i + \eta_j, \quad \xi_{ij} = \xi_i + \xi_j.$$

— Le terme du recouvrement :

$$M_{ij} = \langle e^{-\zeta_i r_a - \eta_i r_b - \xi_i r_c} | e^{-\zeta_j r_a - \eta_j r_b - \xi_j r_c} \rangle = J_{111}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}), \quad (2.6)$$

Où

$$\begin{aligned} J_{nlm}(\zeta, \eta, \xi) &= \int r_a^{n-1} e^{-\zeta r_a} r_b^{l-1} e^{-\eta r_b} r_c^{m-1} e^{-\xi r_c} d\vec{r} \\ &= (-1)^{n+l+m} \frac{\partial^{n+l+m} J(\zeta, \eta, \xi)}{\partial \zeta^n \partial \eta^l \partial \xi^m}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

sont les dérivées partielles de l'intégrale suivante déterminée dans l'annexe B

$$J(\zeta, \eta, \xi) = \int d\vec{r} \frac{e^{-\zeta r_a}}{r_a} \frac{e^{-\eta r_b}}{r_b} \frac{e^{-\xi r_c}}{r_c}, \quad (2.8)$$

$$\zeta, \eta, \xi > 0.$$

— Le terme des attractions coulombiennes :

$$\begin{aligned} P_{ij} &= - \left\langle e^{-\zeta_i r_a - \eta_i r_b - \xi_i r_c} \left| \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_c} \right| e^{-\zeta_j r_a - \eta_j r_b - \xi_j r_c} \right\rangle \\ &= -J_{011}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - J_{101}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - J_{110}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

— Le terme de la partie cinétique :

$$K_{ij} = -\frac{1}{2} \left\langle e^{-\zeta_i r_a - \eta_i r_b - \xi_i r_c} \left| \Delta \right| e^{-\zeta_j r_a - \eta_j r_b - \xi_j r_c} \right\rangle \quad (2.10)$$

En utilisant la relation $\langle \phi_i | \Delta | \phi_j \rangle = - \langle \vec{\nabla} \phi_i | \vec{\nabla} \phi_j \rangle$ démontrée dans l'annexe A, nous exprimons ce terme sous la forme suivante

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \left\langle \vec{\nabla} e^{-\zeta_i r_a - \eta_i r_b - \xi_i r_c} \left| \vec{\nabla} e^{-\zeta_j r_a - \eta_j r_b - \xi_j r_c} \right. \right\rangle \quad (2.11)$$

En effectuant l'opération $\vec{\nabla} e^{-\xi r} = -\xi \frac{\vec{r}}{r} e^{-\xi r}$, et en employant les intégrales J_{nlm} , nous obtenons l'expression suivante (annexe C) :

$$\begin{aligned}
 K_{ij} &= \frac{\zeta_i \zeta_j + \eta_i \eta_j + \xi_i \xi_j}{2} J_{111}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) \\
 &+ \frac{\zeta_i \eta_j + \eta_i \zeta_j}{4} [J_{201}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) + J_{021}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - \rho^2 J_{001}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij})] \\
 &+ \frac{\zeta_i \xi_j + \xi_i \zeta_j}{4} [J_{210}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) + J_{012}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - \rho^2 J_{010}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij})] \\
 &+ \frac{\eta_i \xi_j + \xi_i \eta_j}{4} [J_{120}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) + J_{102}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - \rho^2 J_{100}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij})].
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Pour déterminer les intégrales J_{nlm} , nous partons de l'expression de l'intégrale J obtenus dans l'annexe B. Nous effectuons ensuite les dérivations partielles correspondantes et passons à l'intégration numérique en employant le code CUHRE du paquet (package) CUBA [84].

En appliquant la méthode variationnelle, nous avons recherché les paramètres α_1, α_2 et α_3 nous avons utilisé une procédure numérique basée sur un algorithme de Newton (NAG E04KDF), qui emploie les valeurs de $E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ et les dérivées $\frac{\partial E}{\partial \alpha_i}$ pour un domaine choisi $\alpha_{min} < \alpha_i < \alpha_{max}$. Celles-ci peuvent être obtenues par la relation,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial \alpha_i} &= \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \langle \Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} \\
 &= 2 \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} \\
 &= 2 \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} = 2 \frac{\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} | H - E | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

2.1.3 Résultats de calcul numérique pour la molécule \mathbf{H}_3^{++}

Les résultats pour la distance internucléaire $\rho = 1.65$ u.a. sont montrés sur le tableau 2.1. La qualité de cette fonction nous semble satisfaisante pour notre calcul. Il est évident qu'un développement semblable, mais avec plus de termes pourrait être employé. En effet, nous pourrions avoir à notre disposition une fonction d'onde similaire possédant 14 paramètres et 25 termes exponentiels [85], qui donne une valeur énergétique totale extrêmement précise de $E = -0.11186055$ u.a., mais, comme nous allons le voir dans le chapitre

TABLE 2.1 – Energie et paramètres de H_3^{++}

	$E_{H_3^{++}}(u.a.)$	$N_{H_3^{++}}$	α_1	α_2	α_3
Resultats de notre calcul [80]	-0,11146	0,35121	1,28963	0,11826	0,32445
[85]	-0,11186055				

4, l'application de cette fonction perfectionnée à ce stade, rendrait la détermination de la section efficace très couteuse en terme de temps de calcul. Nous nous sommes limités à la variante à trois paramètres.

Le choix de $\rho = 1.65$ u.a. qui représente la distance internucléaire d'équilibre de H_3^+ (et pas de H_3^{++}) s'explique par le fait que nous considérons l'ionisation comme une transition verticale durant laquelle ρ n'a pas le temps de varier.

2.2 Fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule tricentrique biélectronique H_3^+

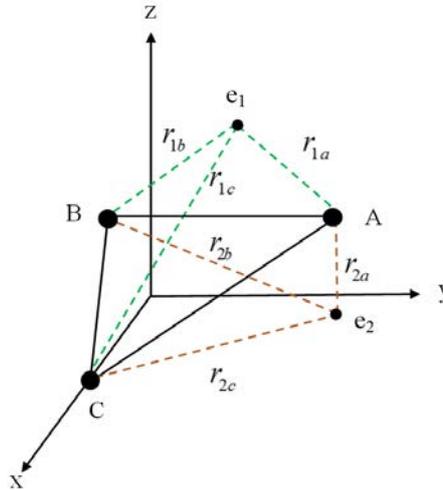


FIGURE 2.2 – Repère de la molécule H_3^+

La distance internucléaire ρ est toujours fixe, le Hamiltonien électronique

pour une distance internucléaire ρ donnée s'écrit,

$$H_{H_3^+} = - \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\Delta_i}{2} + \sum_q \frac{1}{r_{iq}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad , \quad q = a, b, c. \quad (2.14)$$

Ici $\frac{1}{r_{iq}}$ représentent les interactions coulombiennes entre les électrons et les trois centres, et le terme $\frac{1}{r_{12}}$ représente la répulsion coulombienne entre les deux électrons, avec $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$.

2.2.1 Construction de la fonction d'onde électronique d'essai de la molécule H_3^+

La fonction d'onde choisie pour décrire la structure électronique de cette molécule est construite par un produit antisymétrisé et corrélé de type Hylle- raas [86], de deux fonctions d'onde monoélectroniques ayant la même forme que celle utilisée pour H_3^{++} .

La partie espace (sans la partie spin) de cette fonction est donnée par :

$$\Psi_{H_3^+} = N_{H_3^+} (1 + P_{12}) \sum_{\text{perm}\{a,b,c\}} \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) e^{-\alpha_7 r_{12}}, \quad (2.15)$$

où

$$\phi_1(\vec{r}) = e^{-\alpha_1 r_a - \alpha_2 r_b - \alpha_3 r_c}, \quad (2.16)$$

$$\phi_2(\vec{r}) = e^{-\alpha_4 r_a - \alpha_5 r_b - \alpha_6 r_c}, \quad (2.17)$$

P_{12} et $\sum_{\text{perm}\{a,b,c\}}$ représentent des opérateurs de permutation qui échangent respectivement les électrons (1,2) et les trois centres (a,b,c). Le terme $e^{-\alpha_7 r_{12}}$ introduit une corrélation électron-électron supplémentaire. Cette fonction a été proposée pour la première fois par Turbner *et al.* [55].

2.2.2 Eléments de matrice et procédure variationnelle

Pour trouver les valeurs des α_i et de $N_{H_3^+}$ correspondant, nous appliquons la méthode variationnelle comme précédemment. On a ainsi

$$\begin{aligned} E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6, \alpha_7) &= \frac{\langle \Psi_{H_3^+} | H | \Psi_{H_3^+} \rangle}{\langle \Psi_{H_3^+} | \Psi_{H_3^+} \rangle} \\ &= \frac{\langle \Psi_{H_3^+} | - \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\Delta_i}{2} + \sum_q \frac{1}{r_{iq}} \right) + \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{H_3^+} \rangle}{\langle \Psi_{H_3^+} | \Psi_{H_3^+} \rangle}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dans ce cas nous rencontrons quatre termes

— Le terme de la partie cinétique

$$\begin{aligned}
 K &= -\frac{1}{2} \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \Delta_1 + \Delta_2 \right| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \\
 &= - \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \Delta_1 \right| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \\
 &= \left\langle \vec{\nabla}_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \vec{\nabla}_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right. \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

— Le terme d'attraction coulombienne entre les électrons et les centres

$$\begin{aligned}
 Q &= \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{1c}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{2c}} \right| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \\
 &= 3 \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}} \right| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

— Le terme de répulsion coulombienne entre les deux électrons

$$P = \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle. \tag{2.21}$$

— Le terme de recouvrement

$$M = \left\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right. \right\rangle. \tag{2.22}$$

Le calcul de ces termes peut être effectué par deux méthodes, dans la première nous utilisons les coordonnées sphériques ordinaires, et dans la deuxième nous utilisons les coordonnées Hypersphériques.

Détermination des termes K , Q , P et M en coordonnées sphériques

Commençons par la première méthode où on utilise les coordonnées sphériques ordinaires.

En développant la fonction d'onde $\Psi_{H_3^+}$ de l'équation 2.15, nous pouvons l'écrire sous la forme d'une somme de 72 éléments

$$\Psi_{H_3^+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N_{H_3^+} e^{-\gamma r_{12}} \sum_{i=1}^{72} \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.23)$$

$$\text{Avec } \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-(\zeta_{1i}r_{1a} + \eta_{1i}r_{1b} + \xi_{1i}r_{1c})} e^{-(\zeta_{2i}r_{2a} + \eta_{2i}r_{2b} + \xi_{2i}r_{2c})}$$

Ici les $\zeta_{1i}, \eta_{1i}, \xi_{1i}$ se répartissent successivement les valeurs de $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ou $\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$.

De même pour les $\zeta_{2i}, \eta_{2i}, \xi_{2i}$.

Nous distinguons ici deux cas, le premier où $\gamma = 0$ et le deuxième où $\gamma \neq 0$.

a. **Calcul avec $\gamma = 0$**

Dans ce cas les éléments de matrice des termes K , Q , et M seront donnés en termes des intégrales J_{nlm} (équation 2.7)

— Le terme de recouvrement

$$M_{ij} = J_{111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \quad (2.24)$$

$$\text{Avec, } \zeta_{1ij} = \zeta_{1i} + \zeta_{1j}, \eta_{1ij} = \eta_{1i} + \eta_{1j}, \xi_{1ij} = \xi_{1i} + \xi_{1j}$$

$$\text{et } \zeta_{2ij} = \zeta_{2i} + \zeta_{2j}, \eta_{2ij} = \eta_{2i} + \eta_{2j}, \xi_{2ij} = \xi_{2i} + \xi_{2j}.$$

— Le terme d'attraction coulombienne entre les électrons et les centres

$$Q_{ij} = 3[J_{011}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})$$

$$+ J_{111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{011}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})] \quad (2.25)$$

— Le terme de répulsion coulombienne entre les deux électrons

$$P_{ij=L_{11111110}}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 0) \quad (2.26)$$

où

$$L_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 p} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 r_{1a}^{n_1-1} r_{2a}^{n_2-1} r_{1b}^{l_1-1} r_{2b}^{l_2-1} r_{1c}^{m_1-1} r_{2c}^{m_2-1} r_{12}^{p-1}$$

$$\times e^{-\gamma r_{12}} e^{-\alpha_1 r_{1a}} e^{-\alpha_2 r_{2a}} e^{-\beta_1 r_{1a}} e^{-\beta_2 r_{2b}} e^{-\gamma_1 r_{1c}} e^{-\gamma_2 r_{2c}}$$

$$= (-1)^{n_1+n_2+l_1+l_2+m_1+m_2+p} \frac{\partial^{n_1+n_2+l_1+l_2+m_1+m_2+p} L}{\partial^{n_1} \alpha_1 \partial^{n_2} \alpha_2 \partial^{l_1} \beta_1 \partial^{l_2} \beta_2 \partial^{m_1} \gamma_1 \partial^{m_2} \gamma_2 \partial^p \gamma}.$$

(2.27)

sont les dérivées de l'intégrale biélectronique

$$L = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{e^{-\gamma r_{12}}}{r_{12}} \frac{e^{-\alpha_1 r_{1a}}}{r_{1a}} \frac{e^{-\beta_1 r_{1b}}}{r_{1b}} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c}}}{r_{1c}} \frac{e^{-\alpha_2 r_{2a}}}{r_{2a}} \frac{e^{-\beta_2 r_{2b}}}{r_{2b}} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c}}}{r_{2c}} \quad (2.28)$$

Les intégrales L et $L_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 p}$ sont déterminées dans les annexes (D et E)

— Le terme de la partie cinétique (Voir l'annexe A)

$$K_{ij} = \left\langle \vec{\nabla}_1 e^{-(\zeta_{1i} r_{1a} + \eta_{1i} r_{1b} + \xi_{1i} r_{1c})} e^{-(\zeta_{2i} r_{2a} + \eta_{2i} r_{2b} + \xi_{2i} r_{2c})} \right. \\ \left. \times \left| \vec{\nabla}_1 e^{-(\zeta_{1j} r_{1a} + \eta_{1j} r_{1b} + \xi_{1j} r_{1c})} e^{-(\zeta_{2j} r_{2a} + \eta_{2j} r_{2b} + \xi_{2j} r_{2c})} \right\rangle \quad (2.29)$$

Son expression en termes de J_{nlm} est donnée par l'équation suivante (Voir l'annexe D)

$$K_{ij} = \zeta_{1i} \zeta_{1j} + \eta_{1i} \eta_{1j} + \xi_{1i} \xi_{1j} \\ + \frac{1}{2} (\zeta_{1i} \eta_{1j} + \eta_{1i} \zeta_{1j}) [J_{201}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\ + J_{021}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\ - \rho^2 J_{001}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})] \\ + \frac{1}{2} (\zeta_{1i} \xi_{1j} + \xi_{1i} \zeta_{1j}) [J_{210}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\ + J_{012}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\ - \rho^2 J_{010}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})] \\ + \frac{1}{2} (\eta_{1i} \xi_{1j} + \xi_{1i} \eta_{1j}) [J_{120}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\ + J_{102}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\ - \rho^2 J_{100}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}) J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})] \quad (2.30)$$

b. **Calcul avec $\gamma \neq 0$**

Dans ce cas les termes seront

— Le terme de recouvrement

$$M_{ij} = L_{11111111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \quad (2.31)$$

— Les termes d'attraction coulombienne entre les électrons et les centres et de répulsion coulombienne entre les deux électrons

$$\begin{aligned} P_{ij} + Q_{ij} = & L_{01111111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \\ & + L_{10111111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \\ & + L_{11011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \\ & + L_{11101111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \\ & + L_{11110111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \\ & + L_{11111011}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \\ & + L_{11111110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}, 2\gamma) \end{aligned} \quad (2.32)$$

— Le terme de la partie cinétique

$$\begin{aligned} K_{ij} = & \left\langle \vec{\nabla}_1 e^{-(\zeta_{1i}r_{1a} + \eta_{1i}r_{1b} + \xi_{1i}r_{1c} + \gamma r_{12})} e^{-(\zeta_{2i}r_{2a} + \eta_{2i}r_{2b} + \xi_{2i}r_{2c})} \right| \\ & \times \left| \vec{\nabla}_1 e^{-(\zeta_{2j}r_{1a} + \eta_{2j}r_{1b} + \xi_{2j}r_{1c} + \gamma r_{12})} e^{-(\zeta_{2j}r_{2a} + \eta_{2j}r_{2b} + \xi_{2j}r_{2c})} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned}
K_{ij} = & \zeta_{1i}\zeta_{1j} + \eta_{1i}\eta_{1j} + \xi_{1i}\xi_{1j} + \gamma^2 \\
& + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\eta_{1j} + \eta_{1i}\zeta_{1j})(L_{20111111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \\
& + L_{02111111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - \rho^2 L_{00111111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma)) \\
& + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\zeta_{1j})(L_{21011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \\
& + L_{01211111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - \rho^2 L_{01011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma)) \\
& + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\eta_{1j})(L_{12011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \\
& + L_{10211111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - \rho^2 L_{10011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma)) \\
& + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\gamma + \gamma\zeta_{1j})(L_{21111110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \\
& + L_{01111112}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - L_{01113110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma)) \\
& + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\gamma + \gamma\eta_{1j})(L_{12111110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \\
& + L_{10111112}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - L_{01113110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma)) \\
& + \frac{1}{2}(\xi_{1i}\gamma + \gamma\xi_{1j})(L_{11211110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \\
& + L_{11011112}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - L_{01111130}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma))
\end{aligned} \tag{2.34}$$

De même que pour le terme cinétique au cas où $\gamma = 0$, les détails de calcul de ce terme sont donnés dans les annexes A, D et E.

Détermination des termes K , Q , P et M en coordonnées hypersphériques

La forme triangulaire équilatérale de la molécule H_3^+ , et l'indiscernabilité des électrons et des protons, nous permettent de réduire le calcul de ces intégrales en respectant les conditions suivantes :

- La symétrie par rapport à xoy .
- La symétrie par rapport à xoz .
- L'indiscernabilité des électrons.

En respectant ces conditions de symétrie et en employant les coordonnées hypersphériques R et α où $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ est le hyperrayon, $\tan(\alpha/2) = r_1/r_2$

et $0 \leq \alpha \leq \pi$, les termes se transforment en,

— Le terme cinétique

$$\begin{aligned}
 K &= \int_0^\infty dR R^5 \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin^2(\alpha) \\
 &\times \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \\
 &\times \int_0^{2\pi} d\phi_2 [\vec{\nabla}_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \vec{\nabla}_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)], \quad (2.35)
 \end{aligned}$$

— Le terme d'attraction coulombienne

$$\begin{aligned}
 Q &= 3 \int_0^\infty dR R^5 \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin^2(\alpha) \int_0^{\pi/2} d\theta_1 \sin(\theta_1) \\
 &\times \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \int_0^{2\pi} d\phi_2 \left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}} \right) \Psi^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
 &= \int_0^\infty dR R^4 \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin(\alpha) (\sin(\alpha/2) + \cos(\alpha/2)) \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \\
 &\times \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \int_0^{2\pi} d\phi_2 \Psi^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

Ici on a employé les relations

$$r_1 = R \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad r_2 = R \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right),$$

et

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2a}} &= \frac{1}{R \sin(\alpha/2)} + \frac{1}{R \cos(\alpha/2)} \\
 &= \frac{1}{R} \left(\frac{\sin(\alpha/2) + \cos(\alpha/2)}{\sin(\alpha/2) \cos(\alpha/2)} \right) \\
 &= \frac{1}{R \sin(\alpha)} (\sin(\alpha/2) + \cos(\alpha/2))
 \end{aligned}$$

— Le terme de répulsion coulombienne

$$\begin{aligned}
 P &= \int_0^\infty dR R^5 \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin^2(\alpha) \int_0^{\pi/2} d\theta_1 \sin(\theta_1) \\
 &\times \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \int_0^{2\pi} d\phi_2 \frac{\Psi^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}}. \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

Pour éviter les singularités dans ce terme nous devons faire une transformation des coordonnées angulaires. Les détails sont donnés dans l'annexe F

— Le terme de recouvrement

$$\begin{aligned}
 M &= \int_0^\infty dR R^5 \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin^2(\alpha) \int_0^{\pi/2} d\theta_1 \sin(\theta_1) \\
 &\times \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \int_0^{2\pi} d\phi_2 \Psi^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (2.38)
 \end{aligned}$$

2.2.3 Résultats des calculs numériques pour la molécule H_3^+

Le tableau 2.2 montre les paramètres optimisés pour un calcul avec ou sans le terme de corrélation α_7 , pour $\rho=1.65$ u.a. Ce double calcul a pour but d'observer l'effet de la corrélation dans le processus d'ionisation. Nous donnons également sur le même tableau les résultats d'un calcul précédent employant un développement construit sur une base de 1000 fonctions Gaussiennes. Nous n'avons pas utilisé cette fonction dans notre calcul, car son application serait coûteuse et difficilement applicable à ce stade.

Nous allons remarquer dans le chapitre 4 que notre modèle de fonction d'onde (équations 2.16 et 2.17) s'adapte mieux à la fonction d'onde du continuum à trois centres et permet d'obtenir une convergence rapide des intégrales de la partie collisionnelle.

2.3 États liés de Li^+ et Li^{++} limites atomes unis respectives de H_3^+ et H_3^{++}

Quand la distance internucléaire ρ tend vers zéro, les ions H_3^+ et H_3^{++} se transforment en Li^+ et Li^{++} , respectivement.

TABLE 2.2 – Energie et fonction d'onde de H_3^+

	$E_{H_3^+}$ (u.a.)	$N_{H_3^+}$	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
[80]	-1.331 48	0.17628	-0.43129	0.35127	1.38683	1.09057	0.24560	0.39686	0.00000
[55]	-1.340 34	0.22115	-0.00353	0.18548	1.42450	1.04710	0.15082	0.58912	0.21632
[87]	-1.343 835 625 02								

2.3.1 Fonction d'onde de Li^{++}

La fonction d'onde de l'état discret $\Psi_{Li^{++}}(\vec{r})$ a la forme d'une fonction hydrogénoïde

$$\Psi_{Li^{++}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{27}{\pi}} e^{-3r}. \quad (2.39)$$

2.3.2 Fonction d'onde de l'ion uni Li^+

La fonction d'onde d'essai $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \Psi_{Li^+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est construite sur une base de produits symétrisés de fonctions de Slater multipliés par un terme de corrélation de type Hylleraas [86] tronquée à $j = 10$.

$$\Psi_{Li^+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{j=1}^{10} c_j (e^{-\alpha_j r_1 - \beta_j r_2} + e^{-\beta_j r_1 - \alpha_j r_2}) e^{-\gamma_j r_{12}}, \quad (2.40)$$

où les paramètres réels α_j , β_j et γ_j sont déterminés par une procédure variationnelle,

$$\begin{aligned} \alpha_j &= \left\{ \frac{\sqrt{2}}{2} j(j+1) \sqrt{p_\alpha} \right\} (A_2 - A_1) + A_1, & A_1 < A_2, \\ \beta_j &= \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2} j(j+1) \sqrt{p_\beta} \right\} (B_2 - B_1) + B_1, & B_1 < B_2, \\ \gamma_j &= \left\{ \frac{\sqrt{5}}{2} j(j+1) \sqrt{p_\gamma} \right\} (C_2 - C_1) + C_1, & C_1 < C_2, \end{aligned} \quad (2.41)$$

ici $\{x\}$ désigne la partie fractionnaire de x , p_α , p_β et p_γ sont des nombres premiers, ici $p_\alpha = 2$, $p_\beta = 3$ et $p_\gamma = 5$, et $[A_1, A_2]$, $[B_1, B_2]$, et $[C_1, C_2]$ sont des intervalles variationnels montrés dans le tableau 2.3 ainsi que la valeur de l'énergie de Li^+ qu'on compare avec l'énergie obtenue dans la référence [88], $E_{Li^+} = -7.279913412669305964899$ u.a.

Les paramètres α_j , β_j et γ_j sont données dans le tableau 2.4.

TABLE 2.3 – Les valeurs optimales des paramètres A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , et C_2 de Li^+ , et les valeurs correspondantes d'énergie.

	E_{Li^+} (u.a.)	A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2
[80]	-7.279 887	2.306 688	2.944 009	2.482 743	3.068 828	0.210 933	0.731 537

TABLE 2.4 – Les valeurs optimales des paramètres α_j , β_j , γ_j , et des coefficients c_j de Li^+ .

j	α_j	β_j	γ_j	c_j
1	2.570 675	2.911 787	0.333 831	218.505985
2	2.461 328	2.597 705	0.579 627	-11.209787
3	2.615 968	2.712 667	0.427 717	-316.178234
4	2.397 274	2.670 588	0.398 705	32.332987
5	2.442 567	3.057 553	0.492 590	-87.311581
6	2.751 847	2.701 392	0.709 374	-867.758697
7	2.687 793	2.774 275	0.528 452	815.784591
8	2.887 726	2.690 117	0.470 427	-598.197979
9	2.714 325	3.035 003	0.535 300	144.138084
10	2.804 911	2.636 763	0.723 072	672.786933

Chapitre 3

L'électron libre dans le champ coulombien de trois centres non alignés

Dans ce chapitre nous allons décrire notre approche pour la description de l'état de l'électron éjecté qui évolue dans le champ coulombien de trois centres déposés suivant un triangle équilatéral. Il possède un vecteur d'onde \vec{k} et une énergie cinétique donnée $\frac{k^2}{2}$. Ce type de problème est souvent traité par la construction d'une fonction d'onde avec des ondes partielles, solutions monocentriques de l'équation de Schrödinger, ou par des méthodes numériques comme la méthode de R-matrix [78]. Nous allons dans ce travail proposer une construction tricentrique construite avec les fonctions coulombiennes centrées sur chacun des centres. Notre approche peut être considérée comme une extension au cas tricentrique d'un modèle bicentrique appliqué dans le passé au cas de H_2^+ [36] .

3.1 Séparation des centres et solution approchée

(ThCC, three center continuum)

Le Hamiltonien non-relativiste de ce problème peut être donné en unités atomiques par

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} - \frac{Z_c}{r_c}, \quad (3.1)$$

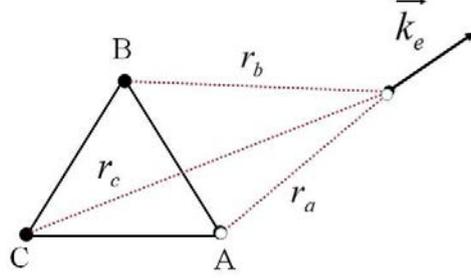


FIGURE 3.1 – l'électron éjecté dans le champ des trois centres de l'ion résiduel

où, les trois centres sont désignés par A, B et C (figure 3.1), avec leurs charges respectives Z_a , Z_b et Z_c .

En se basant sur le modèle bicentrique appliqué au cas de la molécule H_2^+ , nous allons considérer la fonction d'onde d'un électron libre dans le champ de trois centres, possédant un vecteur d'onde \vec{k} défini dans le repère lié à la molécule. Cette fonction d'onde est construite par le produit de trois fonctions correspondant chacune à l'un des centres de la molécule tricentrique

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \varphi_a(\vec{k}, \vec{r}_a) \varphi_b(\vec{k}, \vec{r}_b) \varphi_c(\vec{k}, \vec{r}_c), \quad (3.2)$$

où

$$\varphi_s(\vec{k}, \vec{r}_s) = e^{\frac{i\vec{k}\vec{r}_s}{3}} Q_s(\vec{k}, \vec{r}_s) \quad s = a, b, c. \quad (3.3)$$

En substituant cette fonction dans l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} - \frac{Z_c}{r_c} \right] \Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{k^2}{2} \Psi(\vec{k}, \vec{r}), \quad (3.4)$$

nous obtenons l'équation suivante (Voir l'annexe G)

$$\begin{aligned} & (Q_b Q_c \left[\frac{1}{2} \Delta_a + i \vec{k} \vec{\nabla}_a + \frac{Z_a}{r_a} \right] + \frac{1}{2} [Q_c \vec{\nabla}_b Q_b + Q_b \vec{\nabla}_c Q_c] \vec{\nabla}_a) Q_a \\ & + (Q_c Q_a \left[\frac{1}{2} \Delta_b + i \vec{k} \vec{\nabla}_b + \frac{Z_b}{r_b} \right] + \frac{1}{2} [Q_c \vec{\nabla}_a Q_a + Q_a \vec{\nabla}_c Q_c] \vec{\nabla}_b) Q_b \\ & + (Q_a Q_b \left[\frac{1}{2} \Delta_c + i \vec{k} \vec{\nabla}_c + \frac{Z_c}{r_c} \right] + \frac{1}{2} [Q_a \vec{\nabla}_b Q_b + Q_b \vec{\nabla}_a Q_a] \vec{\nabla}_c) Q_c = 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

En considérant que l'expression dans chaque ligne est indépendamment égale à zéro, et en négligeant les termes contenant les produits croisés nous

obtenons trois équations de la forme

$$\left[\frac{\Delta_s}{2} + \imath \vec{k} \vec{\nabla}_s + \frac{Z_s}{r_s} \right] Q_s(\vec{k}, \vec{r}_s) = 0 \quad \text{pour } s = a, b, c. \quad (3.6)$$

Pour un système homonucléaire, les centres sont identiques, nous avons donc $Z_a = Z_b = Z_c = Z$, ce qui donne

$$\left[\frac{\Delta_s}{2} + \imath \vec{k} \vec{\nabla}_s + \frac{Z}{r_s} \right] Q_s(\vec{k}, \vec{r}_s) = 0 \quad \text{pour } s = a, b, c. \quad (3.7)$$

Cette équation différentielle possède une solution conventionnelle sous la forme

$$Q(\vec{k}, \vec{r}) = {}_1F_1(\imath\alpha, 1, -\imath[kr + \vec{k} \vec{r}]), \quad (3.8)$$

où ${}_1F_1$ est la fonction hypergéométrique de Kummer, et $\alpha = -\frac{Z}{k}$ est le paramètre de Sommerfeld.

En remplaçant dans l'équation 3.2 nous obtenons

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = M(2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{\imath \vec{k} \vec{r}} \prod_{s=1}^3 Q_s(\vec{k}, \vec{r}_s), \quad (3.9)$$

avec $M = (e^{-\pi\frac{\alpha}{2}} \Gamma(1 - \imath\alpha))^3$. Cette fonction d'onde satisfait la condition de normalisation suivante

$$\langle \Psi(\vec{k}', \vec{r}) | \Psi(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (3.10)$$

La démonstration de la relation précédente est donnée dans l'annexe H

3.2 Ecrantage et comportement asymptotique

Dans le cas de l'ionisation de H_3^+ , nous allons décrire l'électron éjecté qui se trouve dans le champ coulombien de trois protons et un électron lié par la fonction tricentrique qui vient d'être décrite, en réduisant le rôle de l'électron lié à un simple écrantage. Ainsi la charge "vue" par l'électron éjecté à grande distance sera 2 au lieu de 3. Ceci va imposer à Z_a , Z_b et Z_c la condition $Z_a + Z_b + Z_c = 2$. Comme les trois centres sont supposés être équivalents, nous aurons $Z = Z_a = Z_b = Z_c = \frac{2}{3}$. Nous envisageons dans une prochaine étape d'appliquer un modèle de charge dynamique pour Z_a , Z_b et Z_c , dépendant de l'orientation du vecteur \vec{k} par rapport à la molécule.

L'originalité de la fonction d'onde ThCC (three center continuum function) définie par les équations (3.3, 3.8 et 3.9) pour l'état de continuum est qu'elle satisfait par sa nature la symétrie triangulaire et les conditions asymptotiques exactes, contrairement aux fonctions qui sont basées sur le modèle monocentrique, ainsi la limite de la fonction décrite par l'équation 3.9 est donnée par

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\vec{k}, \vec{r}') \longrightarrow \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}'}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{-i3\alpha \ln(kr + \vec{k}\vec{r}')}, \quad (3.11)$$

qui est la limite asymptotique de la fonction d'onde d'un électron lointain dans le champ coulombien d'une charge positive égale à 2.

Nous sommes conscients que pour des électrons éjectés très lents ($E_e < 10$ eV), le modèle proposé peut ne pas être bien adapté, car l'interaction de l'électron éjecté avec le nuage électronique pourrait induire une polarisation et une modification de la symétrie triangulaire de l'ion résiduel.

3.3 Description de l'électron libre dans le champ coulombien de Li^{++}

Nous rappelons ici la solution coulombienne exacte de l'équation de Schrödinger pour un électron dans le champ de 3 protons écrantés par un électron [89] :

$$\Psi_c(\vec{k}, \vec{r}') = M \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}'}}{(2\pi)^{3/2}} {}_1F_1\left(i\xi, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r}')\right), \quad (3.12)$$

$$M = e^{-\pi\frac{\xi}{2}} \Gamma(1 - i\xi), \quad \xi = -\frac{2}{k}.$$

Chapitre 4

Section efficace multiplement différentielle de l'ionisation de la molécule H_3^+ par impact électronique

4.1 Théorie de l'ionisation simple (e,2e) dans le cas de la molécule H_3^+

Nous avons fixé l'origine commune O du référentiel du laboratoire et du référentiel de la molécule sur le circumcentre du triangle équilatéral H_3^+ de côté 1.65 u.a. L'orientation de la molécule par rapport au cadre du laboratoire sera donnée par les angles d'Euler α, β et γ . La section efficace multiplement différentielle (MDCS) d'une détection générale hors-plan des électrons diffusé et éjecté dans le cas d'une cible triatomique orientée H_3^+ est donnée par (équation (1.14)) :

$$\sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{d^4\sigma}{d\Omega_{\alpha,\beta,\gamma}d\Omega_s d\Omega_e dE_e} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} |T_{fi}|^2, \quad (4.1)$$

où $d\Omega_s, d\Omega_e$ sont respectivement les éléments d'angles solides pour les orientations des électrons diffusé et éjecté, dE_e représente l'élément de l'énergie de l'électron éjecté et $d\Omega_{\alpha,\beta,\gamma}$ représente l'élément d'angle solide d'Euler pour une orientation donnée du plan de H_3^+ . k_i, k_s et k_e représentent respectivement les modules des vecteurs d'onde des électrons incident, diffusé et éjecté.

Dans le cas de cibles orientées aléatoirement, il faut passer à la section efficace triplement différentielle (TDCS) en intégrant sur toutes les orientations

possibles et également probables de la molécule

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin(\beta) \int_0^{2\pi} d\gamma \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (4.2)$$

Pour la molécule tricentrique H_3^+ , soit \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les positions des centres de la molécule A, B et C, dans le référentiel lié à la molécule.

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \frac{\rho}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2}, +\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) \equiv \frac{\rho}{\sqrt{3}} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{3}\right), \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right), 0 \right), \\ \vec{b} &= \frac{\rho}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) \equiv \frac{\rho}{\sqrt{3}} \left(\cos\left(\frac{4\pi}{3}\right), \sin\left(\frac{4\pi}{3}\right), 0 \right), \\ \vec{c} &= \frac{\rho}{\sqrt{3}} (1, 0, 0) \equiv \frac{\rho}{\sqrt{3}} (\cos(0), \sin(0), 0). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} appartiennent au plan $x^m O y^m$ de la molécule, et $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c} = \vec{0}$.

Nous avons aussi les vecteurs \vec{k}_i , \vec{k}_s , \vec{k}_e et $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ qui sont définis dans le repère du laboratoire. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, ces vecteurs peuvent être définis dans le repère de la molécule.

Les vecteurs

$$\begin{aligned} \vec{K}^m &\equiv \vec{K}^m(\alpha, \beta, \gamma) = R_{zyz}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \vec{K}, \\ \vec{k}_e^m &\equiv \vec{k}_e^m(\alpha, \beta, \gamma) = R_{zyz}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \vec{k}_e, \end{aligned} \quad (4.4)$$

sont les vecteurs dans le référentiel de la molécule.

Pour déterminer les propriétés de symétries du terme $\sigma^4(\alpha, \beta, \gamma)$ nous considérons les produits scalaires suivants $(\vec{K}^m \cdot \vec{k}_e^m)$, $(\vec{a} \cdot \vec{K}^m)$, $(\vec{b} \cdot \vec{K}^m)$, $(\vec{c} \cdot \vec{K}^m)$, $(\vec{a} \cdot \vec{k}_e^m)$, $(\vec{b} \cdot \vec{k}_e^m)$, $(\vec{c} \cdot \vec{k}_e^m)$.

Les vecteurs \vec{k}_i , \vec{k}_s , \vec{K} et \vec{k}_e appartiennent au plan de collision xOz du laboratoire, dans le cas de l'ionisation coplanaire.

Nous pouvons écrire, d'après l'équation 1.21 du chapitre 1, les composantes de ces vecteurs dans le référentiel de la molécule. Pour $\vec{q} = (q_x, 0, q_z)$, avec $\vec{q} = \vec{K}$ ou \vec{k}_e , cela donne :

$$\begin{aligned}
 & \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma) \\
 &= \begin{pmatrix} \{\cos(\gamma) \cos(\beta) \cos(\alpha) - \sin(\gamma) \sin(\alpha)\} q_x - \{\cos(\gamma) \sin(\beta)\} q_z \\ -\{\sin(\gamma) \cos(\beta) \cos(\alpha) + \cos(\gamma) \sin(\alpha)\} q_x + \{\sin(\gamma) \sin(\beta)\} q_z \\ \{\sin(\beta) \cos(\alpha)\} q_x + \{\cos(\beta)\} q_z \end{pmatrix}, \\
 & \vec{q}^m(2\pi - \alpha, \beta, 2\pi - \gamma) \\
 &= \begin{pmatrix} \{\cos(\gamma) \cos(\beta) \cos(\alpha) - \sin(\gamma) \sin(\alpha)\} q_x - \{\cos(\gamma) \sin(\beta)\} q_z \\ \{\sin(\gamma) \cos(\beta) \cos(\alpha) + \cos(\gamma) \sin(\alpha)\} q_x - \{\sin(\gamma) \sin(\beta)\} q_z \\ \{\sin(\beta) \cos(\alpha)\} q_x + \{\cos(\beta)\} q_z \end{pmatrix}, \quad (4.5) \\
 & \vec{q}^m(\pi - \alpha, \pi - \beta, \gamma) \\
 &= \begin{pmatrix} \{\cos(\gamma) \cos(\beta) \cos(\alpha) - \sin(\gamma) \sin(\alpha)\} q_x - \{\cos(\gamma) \sin(\beta)\} q_z \\ -\{\sin(\gamma) \cos(\beta) \cos(\alpha) + \cos(\gamma) \sin(\alpha)\} q_x + \{\sin(\gamma) \sin(\beta)\} q_z \\ -\{\sin(\beta) \cos(\alpha)\} q_x - \{\cos(\beta)\} q_z \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

A partir de là, nous obtenons les conditions de symétrie suivantes

$$\begin{aligned}
 \vec{a} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma) &= \vec{b} \vec{q}^m(2\pi - \alpha, \beta, 2\pi - \gamma), \\
 \vec{c} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma) &= \vec{c} \vec{q}^m(2\pi - \alpha, \beta, 2\pi - \gamma), \\
 \vec{p} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma) &= \vec{p} \vec{q}^m(\pi - \alpha, \pi - \beta, \gamma),
 \end{aligned} \quad (4.6)$$

avec $\vec{p} = \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

En tenant compte de ces conditions de symétrie par rapport aux deux centres A et B, nous avons

$$\sigma^4(\alpha, \beta, \gamma) = \sigma^4(2\pi - \alpha, \beta, 2\pi - \gamma) = \sigma^4(\pi - \alpha, \pi - \beta, \gamma). \quad (4.7)$$

Nous pouvons à partir de ces relations réduire les limites d'intégration dans l'équation 4.2

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\alpha \int_0^{\pi/2} d\beta \sin(\beta) \int_0^{2\pi} d\gamma \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (4.8)$$

Il est également facile de vérifier les conditions suivantes

$$\begin{aligned}
 \vec{a} \vec{q}^m \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{2\pi}{3} \right) &= \vec{b} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma), \\
 \vec{a} \vec{q}^m \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{4\pi}{3} \right) &= \vec{c} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma), \\
 \vec{b} \vec{q}^m \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{2\pi}{3} \right) &= \vec{c} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma), \\
 \vec{b} \vec{q}^m \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{4\pi}{3} \right) &= \vec{a} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma), \\
 \vec{c} \vec{q}^m \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{2\pi}{3} \right) &= \vec{a} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma), \\
 \vec{c} \vec{q}^m \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{4\pi}{3} \right) &= \vec{b} \vec{q}^m(\alpha, \beta, \gamma),
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

et compte tenu de la symétrie par rapport aux trois centres A, B et C, la fonction σ^4 satisfait les conditions de symétrie :

$$\sigma^4(\alpha, \beta, \gamma) = \sigma^4 \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{2\pi}{3} \right) = \sigma^4 \left(\alpha, \beta, \gamma + \frac{4\pi}{3} \right), \tag{4.10}$$

ce qui permet de réduire la limite d'intégration sur l'angle γ dans l'équation 4.8,

$$\sigma^{(3)} = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\pi d\alpha \int_0^{\pi/2} d\beta \sin(\beta) \int_0^{2\pi/3} d\gamma \sigma^4(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}). \tag{4.11}$$

4.2 Description de l'élément de matrice de transition T_{fi}

Comme il a été mentionné dans le chapitre 1, la matrice de transition de l'état initial à l'état final du système de collision est donnée par

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle. \tag{4.12}$$

Dans le cas d'un traitement non relativiste de la collision inélastique, le spin total du système projectile-cible est conservé. Le faisceau d'électrons incidents non polarisé dans le cas de notre réaction (e,2e) peut être assimilé à un faisceau dont la moitié des électrons possèdent un spin $\frac{1}{2}$ et l'autre moitié un spin $-\frac{1}{2}$.

En ce qui concerne notre système d'étude, la cible à l'état initial est une molécule dans son état fondamental ayant deux électrons liés, dont le spin total est nul. L'état initial du spin est alors celui de l'électron incident. Nous allons construire les fonctions d'onde du système cible-projectile avec des combinaisons de déterminants de Slater à trois électrons satisfaisant les conditions de conservation du spin.

Nous représentons un déterminant de Slater par l'expression

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) \end{vmatrix} = |\phi_1\phi_2\phi_3|, \quad (4.13)$$

les ϕ_i représentent les différentes spin-orbitales, $i=1,2,3$.

4.2.1 Construction de la fonction d'onde de l'état initial

Nous allons employer les déterminants de Slater construits avec trois spin-orbitales correspondant à chacun des trois électrons. L'électron incident sera représenté par les fonctions $\chi(\vec{r})$ ou $\bar{\chi}(\vec{r})$, et les deux électrons de la molécule par $\varphi_j(\vec{r})$, et $\bar{\varphi}_j(\vec{r})$ avec $j=1,2$. La barre indique un état de spin individuel $-\frac{1}{2}$.

Le spin total du système est $S=\frac{1}{2}$, avec $M_s = \pm\frac{1}{2}$. Les deux choix de M_s total aboutiront au même résultat dans l'expression finale de la section efficace. Nous allons donc ne considérer que l'un des cas où la valeur M_s est positive.

Nous pouvons représenter la fonction d'onde initiale avec une combinaison de deux déterminants de Slater, Δ_{i1} et Δ_{i2} tel que

$$\Psi_{i\uparrow} = a\Delta_{i1} + b\Delta_{i2}. \quad (4.14)$$

Les déterminants peuvent être représentés symboliquement par

$$\Delta_{i1} \uparrow = |\chi\varphi_1\bar{\varphi}_2| = |ppn| \quad (4.15)$$

$$\Delta_{i2} \uparrow = |\chi\bar{\varphi}_1\varphi_2| = |pnp|, \quad (4.16)$$

avec p correspond au spin positif et n au négatif.

Pour trouver les coefficients a et b de l'équation 4.14, appliquons l'opérateur du spin total \hat{S}^2 sur ψ_i , en exigeant que $\hat{S}^2\psi_i = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\psi_i = \frac{3}{4}\psi_i$

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\Delta_{i1} &= (\hat{S}_-\hat{S}_+ + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_z^2)|ppn| \\ &= ((\hat{S}_-\hat{S}_+) + \frac{1}{2} + \frac{1}{4})|ppn| \\ &= \frac{7}{4}\Delta_{i1} + \Delta_{i2}\end{aligned}\quad (4.17)$$

ici les opérateurs sont les sommes des opérateurs monoélectroniques, par exemple : $\hat{S}_- = \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{3-}$.

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\Delta_{i2} &= (\hat{S}_-\hat{S}_+ + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_z^2)|pnp| \\ &= ((\hat{S}_+\hat{S}_-) + \frac{1}{2}\hbar + \frac{1}{4})|pnp| \\ &= \frac{7}{4}\Delta_{i2} + \Delta_{i1},\end{aligned}\quad (4.18)$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'équation

$$a(\frac{7}{4}\Delta_{i1} + \Delta_{i2}) + b(\frac{7}{4}\Delta_{i2} + \Delta_{i1}) = \frac{3}{4}(a\Delta_{i1} + b\Delta_{i2}), \quad (4.19)$$

$$a + b = 0. \quad (4.20)$$

En imposant la condition de normalisation $|a|^2 + |b|^2 = 1$ nous obtenons

$$a = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (4.21)$$

$$b = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (4.22)$$

Nous pouvons donc écrire pour l'état initial

$$\Psi_i(S = \frac{1}{2}, M_s = \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|ppn| - |pnp|\}. \quad (4.23)$$

4.2.2 Construction de la fonction d'onde de l'état final

Dans l'état final, le système est constitué d'un électron lié à l'ion résiduel, et deux électrons émergents le diffusé et l'éjecté. Nous représenterons l'électron diffusé par la fonction d'onde χ_s ou $\bar{\chi}_s$. L'électron éjecté sera représenté par la fonction χ_e ou $\bar{\chi}_e$, et l'électron de l'ion résiduel sera représenté par ϕ ou $\bar{\phi}$.

Ici trois déterminants peuvent assurer la valeur de $M_s = +\frac{1}{2}$, ils sont donnés par

$$\Delta_{f1} = |\chi_s \chi_e \bar{\phi}| = |ppn| \quad (4.24)$$

$$\Delta_{f2} = |\chi_s \bar{\chi}_e \phi| = |pnp| \quad (4.25)$$

$$\Delta_{f3} = |\bar{\chi}_s \chi_e \phi| = |npp|. \quad (4.26)$$

Nous construisons la fonction d'onde de l'état final avec ces trois déterminants

$$\psi_f = a' \Delta_{f1} + b' \Delta_{f2} + c' \Delta_{f3}. \quad (4.27)$$

En appliquant \hat{S}^2 sur les déterminants de la fonction Ψ_f , nous obtenons

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Delta_{f1} &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \Delta_{f1} \\ &= ((\hat{S}_- \hat{S}_+) + \frac{1}{2} \hbar + \frac{1}{4}) \Delta_{f1} \\ &= \frac{7}{4} \Delta_{f1} + \Delta_{f2} + \Delta_{f3}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Delta_{f2} &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \Delta_{f2} \\ &= \frac{7}{4} \Delta_{f2} + \Delta_{f1} + \Delta_{f3}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Delta_{f3} &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \Delta_{f3} \\ &= \frac{7}{4} \Delta_{f3} + \Delta_{f1} + \Delta_{f2}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Nous pouvons maintenant construire Ψ_f en cherchant les coefficients a' , b' et c' , par résolution de l'équation suivante

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Psi_f &= \hat{S}^2 (a' \Delta_{f1} + b' \Delta_{f2} + c' \Delta_{f3}) \\ &= \frac{3}{4} \Psi_f \\ &= \frac{3}{4} (a' \Delta_{f1} + b' \Delta_{f2} + c' \Delta_{f3}). \end{aligned} \quad (4.31)$$

Ce qui donne

$$a' + b' + c' = 0. \quad (4.32)$$

Ici aussi $|a'|^2 + |b'|^2 + |c'|^2 = 1$,

Il y a donc 6 combinaisons possibles de déterminants avec lesquelles nous pouvons représenter la fonction d'onde de l'état final du système :

$$\Psi_{f_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ppn - pnp\}, \quad (a' = \frac{1}{\sqrt{2}}, b' = -\frac{1}{\sqrt{2}}, c' = 0) \quad (4.33)$$

$$\Psi_{f_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{ppn - npp\}, \quad (a' = \frac{1}{\sqrt{2}}, b' = 0, c' = -\frac{1}{\sqrt{2}}), \quad (4.34)$$

$$\Psi_{f_3} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{pnp - npp\}, \quad (a' = 0, b' = \frac{1}{\sqrt{2}}, c' = -\frac{1}{\sqrt{2}}), \quad (4.35)$$

$$\Psi_{f_4} = \frac{1}{\sqrt{6}}\{2ppn - pnp - npp\}, \quad (a' = \frac{2}{\sqrt{6}}, b' = c' = -\frac{1}{\sqrt{6}}), \quad (4.36)$$

$$\Psi_{f_5} = \frac{1}{\sqrt{6}}\{-ppn + 2pnp - npp\}, \quad (a' = c' = -\frac{1}{\sqrt{6}}, b' = \frac{2}{\sqrt{6}}), \quad (4.37)$$

$$\Psi_{f_6} = \frac{1}{\sqrt{6}}\{-ppn - pnp + 2npp\}, \quad (a' = b' = -\frac{1}{\sqrt{6}}, c' = \frac{2}{\sqrt{6}}). \quad (4.38)$$

4.3 Expression générale de la matrice de transition

Nous savons que la section efficace triplement différentielle $\sigma^{(3)}$ est proportionnelle à la probabilité de transition inélastique qui est donnée par la moyenne des probabilités obtenues avec les différents états finaux possibles. Nous avons donc

$$\sigma^{(3)} \propto \frac{1}{6} \sum_{s=1}^6 |T_{f_s i}|^2, \quad (4.39)$$

avec

$$T_{f_s i} = \langle \Psi_{f_s} | V | \Psi_i \rangle, \quad (4.40)$$

où les Ψ_{f_s} sont données par les équations (4.33 - 4.38) et Ψ_i par l'équation 4.23.

$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représente l'interaction coulombienne entre l'électron incident et la cible. Elle est donnée par

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{a}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{b}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{c}|}, \quad (4.41)$$

avec \vec{r}_0 , la position de l'électron incident diffusé (rapide).

La détermination détaillée de ces intégrales (annexe I) montre que

$$|T_{f_{1i}}|^2 + |T_{f_{6i}}|^2 = |T_{f_{2i}}|^2 + |T_{f_{5i}}|^2 = |T_{f_{3i}}|^2 + |T_{f_{4i}}|^2. \quad (4.42)$$

Ceci nous permet de simplifier la sommation

$$\sigma^{(3)} \propto \frac{1}{2} [|T_{f_{1i}}|^2 + |T_{f_{6i}}|^2]. \quad (4.43)$$

Soient les trois types d'intégrales suivantes :

$$f = \langle \chi_s(0) \chi_e(2) \phi_{H_3^{++}}(1) | V | \chi_i(0) \Psi_{H_3^+}(1, 2) \rangle, \quad (4.44)$$

avec $\Psi_{H_3^+}$, la partie espace de la fonction d'onde de la molécule H_3^+ , et

$$g = \langle \chi_s(2) \chi_e(0) \phi_{H_3^{++}}(1) | V | \chi_i(0) \Psi_{H_3^+}(1, 2) \rangle, \quad (4.45)$$

$$h = \langle \chi_s(2) \chi_e(1) \phi_{H_3^{++}}(0) | V | \chi_i(0) \Psi_{H_3^+}(1, 2) \rangle, \quad (4.46)$$

où f, g et h représentent respectivement les termes direct, d'échange et de capture. Le terme direct correspond au cas où l'électron incident devient l'électron diffusé après la collision, dans celui d'échange, l'électron incident devient l'électron éjecté, et dans le terme de capture, l'électron incident devient l'électron lié à l'ion résiduel.

En détaillant les déterminants de Slater définis plus haut et en identifiant les différents termes nous obtenons (voir annexe I)

$$T_{f_{1i}} = 2f - g - h, \quad (4.47)$$

$$T_{f_{6i}} = \sqrt{3}(g - h). \quad (4.48)$$

Dans notre cas, l'énergie de l'électron incident est relativement grande (≥ 500 eV). Les contributions des deux derniers termes g et h sont négligeables par rapport au terme direct dont la détermination sera détaillée dans la section suivante.

4.4 Calcul de l'élément de matrice de transition

T_{fi}

Pour calculer l'élément de la matrice de transition, nous sommes amenés dans le cas d'énergie d'incidence relativement haute (> 100 eV) à déterminer le terme direct (équation 4.44) qui s'écrit également

$$f = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}_0 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 e^{i\vec{K}\vec{r}_0} \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.49)$$

où

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad (4.50)$$

et

$$V = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{a}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{b}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{c}|} \quad (4.51)$$

Aussi dans ce terme (f) nous avons décrit les électrons incident et diffusé par deux ondes planes, le Ψ_i est donc la fonction d'onde de l'état lié de l'ion H_3^+ , et le Ψ_f est le produit des fonction d'onde de continué et celle de l'état liée de H_3^{++} .

Nous appliquons la transformation de Bethe sur le vecteur position \vec{R} de l'électron incident, ce qui nous permet d'écrire

$$\int d\vec{r}_0 \frac{e^{i\vec{K}\vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}'|} = 4\pi \frac{e^{i\vec{K}\vec{r}'}}{K^2}. \quad (4.52)$$

La matrice de transition devient alors

$$T_{fi} = \frac{1}{(\pi K)^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (4.53)$$

où

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{K}\vec{r}_1} + e^{i\vec{K}\vec{r}_2} - e^{i\vec{K}\vec{a}} - e^{i\vec{K}\vec{b}} - e^{i\vec{K}\vec{c}}. \quad (4.54)$$

Nous rappelons les expressions des fonctions d'onde présentes. La fonction d'onde initiale s'écrit

$$\Psi_i = \Psi_{H_3^+} = N_{H_3^+} (1 + P_{12}) \sum_{\text{perm}\{a,b,c\}} \phi_1(1) \phi_2(2) e^{-\alpha_7 r_{12}}, \quad (4.55)$$

où

$$\phi_1(\vec{r}) = e^{-\alpha_1 r_a - \alpha_2 r_b - \alpha_3 r_c}, \quad (4.56)$$

et

$$\phi_2(\vec{r}) = e^{-\alpha_4 r_a - \alpha_5 r_b - \alpha_6 r_c}. \quad (4.57)$$

La fonction d'onde finale Ψ_f est donnée par

$$\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_c(\vec{k}, \vec{r}_2) \Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}_1), \quad (4.58)$$

avec

$$\Psi_{H_3^{++}}(\vec{r}) = N_{H_3^{++}} \sum_{\text{perm}\{a,b,c\}} e^{-\alpha_1 r_a - \alpha_2 r_b - \alpha_3 r_c}, \quad (4.59)$$

et

$$\Psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = M \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \prod_{j=a,b,c} F_1(i\xi, 1, -i(kr_j + \vec{k}\vec{r}_j)), \quad (4.60)$$

où

$$M = (e^{-\pi\xi} \Gamma(1 - i\xi))^3, \quad \xi = -\frac{2}{3} \frac{1}{k_c}. \quad (4.61)$$

La matrice de transition sera alors

$$\begin{aligned} T_{fi} &= \frac{1}{(\pi K)^2} \int d\vec{r}_1 e^{i\vec{K}\vec{r}_1} \int d\vec{r}_2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &+ \frac{1}{(\pi K)^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{K}\vec{r}_2} \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &- \frac{1}{(\pi K)^2} e^{i\vec{K}\vec{a}} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &- \frac{1}{(\pi K)^2} e^{i\vec{K}\vec{b}} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &- \frac{1}{(\pi K)^2} e^{i\vec{K}\vec{c}} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned} \quad (4.62)$$

Que l'on écrit sous la forme

$$T_{fi} = T_1 + T_2 - T_3 - T_4 - T_5. \quad (4.63)$$

En explicitant les fonctions d'onde initiale et finale dans T_n $n = 1, \dots, 5$, nous obtiendrons

$$\begin{aligned}
 T_1 &= C_1 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)) e^{-\alpha_7 r_{12}} e^{i\vec{K}\vec{r}_1} e^{i\vec{k}_e\vec{r}_2} \\
 &\times \sum_{perm\{a,b,c\}} e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c}} \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})),
 \end{aligned} \tag{4.64}$$

Avec $C_1 = N_{H_3^+} N_{H_3^{++}} M \frac{1}{(\pi K)^2} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}$

$$\begin{aligned}
 T_2 &= C_1 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)) e^{-\alpha_7 r_{12}} e^{i\vec{K}\vec{r}_2} e^{i\vec{k}_e\vec{r}_2} \\
 &\times \sum_{perm\{a,b,c\}} e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c}} \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})),
 \end{aligned} \tag{4.65}$$

$$\begin{aligned}
 T_3 &= C_1 \times e^{i\vec{K}\vec{a}} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)) e^{-\alpha_7 r_{12}} e^{i\vec{k}_e\vec{r}_2} \\
 &\times \sum_{perm\{a,b,c\}} e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c}} \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})) \\
 &= C_1 \times e^{i\vec{K}\vec{a}} \times S,
 \end{aligned} \tag{4.66}$$

avec

$$\begin{aligned}
 S &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)) e^{-\alpha_7 r_{12}} e^{i\vec{k}_e\vec{r}_2} \\
 &\times \sum_{perm\{a,b,c\}} e^{-\alpha_1 r_{1a} - \alpha_2 r_{1b} - \alpha_3 r_{1c}} \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})).
 \end{aligned} \tag{4.67}$$

$$T_4 = C_1 \times e^{i\vec{K}\vec{b}} \times S. \tag{4.68}$$

$$T_5 = C_1 \times e^{i\vec{K}\vec{c}} \times S. \tag{4.69}$$

Ces intégrales ont été déterminées par intégration numérique en utilisant le code CUHRE du paquet (package) CUBA, dans laquelle les valeurs de ${}_1F_1$ sont obtenues en utilisant l'algorithme expliqué dans l'annexe K.

Dans le cas où $\alpha_7 = 0$, les intégrales sur les variables \vec{r}_1 et \vec{r}_2 seront découplées,

$$\begin{aligned}
T_1 &= C_1 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_1(1) \phi_2(2) e^{i\vec{k}_e \vec{r}_2} e^{i\vec{K} \vec{r}_1} \\
&\times \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})) \phi_{H_3^{++}}(1) \\
&+ C_1 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_1(2) \phi_2(1) e^{i\vec{k}_e \vec{r}_2} e^{i\vec{K} \vec{r}_1} \\
&\times \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})) \phi_{H_3^{++}}(1) \\
&= C_1 \int d\vec{r}_1 \phi_1(1) e^{i\vec{K} \vec{r}_1} \phi_{H_3^{++}} \int d\vec{r}_2 \phi_2(2) e^{i\vec{k}_e \vec{r}_2} \\
&\times \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})) \phi_{H_3^{++}}(1) \\
&+ C_1 \int d\vec{r}_1 \phi_2(1) e^{i\vec{K} \vec{r}_1} \phi_{H_3^{++}} \int d\vec{r}_2 \phi_2(2) e^{i\vec{k}_e \vec{r}_2} \\
&\times \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})) \phi_{H_3^{++}}(1) \tag{4.70}
\end{aligned}$$

En posant

$$\omega_i = \int d\vec{r}_1 \phi_i(1) \phi_{H_3^{++}}(1), \quad i = 1, 2. \tag{4.71}$$

$$\gamma_i = \int d\vec{r}_1 e^{i\vec{K} \vec{r}_1} \phi_i(1) \phi_{H_3^{++}}(1), \quad i = 1, 2. \tag{4.72}$$

$$\mu_i = \int d\vec{r}_2 \phi_i(2) e^{i\vec{k}_e \vec{r}_2} \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})), \quad i = 1, 2 \tag{4.73}$$

et

$$\eta_i = \int d\vec{r}_2 \phi_i(2) e^{i(\vec{k}_e + \vec{K}) \vec{r}_2} \prod_{j=a,b,c} {}_1F_1(i\xi, 1, -i(k_e r_{2j} + \vec{k}_e \vec{r}_{2j})), \quad i = 2, 1. \tag{4.74}$$

Le premier terme de la matrice de transition sera alors

$$T_1 = C_1(\gamma_1 \times \mu_2 + \gamma_2 \times \mu_1). \tag{4.75}$$

De même on réduit les autres termes

$$T_2 = C_1(\omega_1 \times \eta_2 + \omega_2 \times \eta_1). \quad (4.76)$$

$$T_3 = C_1 e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{a}} (\omega_1 \times \mu_2 + \omega_2 \times \mu_1). \quad (4.77)$$

$$T_4 = C_1 e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{b}} (\omega_1 \times \mu_2 + \omega_2 \times \mu_1). \quad (4.78)$$

$$T_5 = C_1 e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{c}} (\omega_1 \times \mu_2 + \omega_2 \times \mu_1). \quad (4.79)$$

Chapitre 5

Investigation des conditions optimales pour la réalisation des expériences (e,2e) sur un gaz de H_3^+ ou D_3^+

A notre connaissance, aucune expérience d'ionisation par impact électronique simple (e,2e) ou double (e,3e) avec détection en coïncidence des électrons émergents n'a été réalisée sur H_3^+ , malgré le fait qu'il soit l'ion moléculaire triatomique le plus simple de la nature, dont les trois centres forment à l'état d'équilibre un triangle équilatéral. Dans le domaine des collisions, nous pouvons citer des expériences réalisant la recombinaison dissociative de H_3^+ avec des électrons comme celles de [41, 64, 65, 66]. Dans le domaine de l'interaction rayonnement-matière des expériences étudiant l'évolution dans le temps de H_3^+ et de son isotope en présence d'un champ LASER intense pulsé ont été rapportées dans [76]. La seule expérience dans laquelle l'ionisation de H_3^+ est réalisée avec une détection en coïncidence est celle de McKenna et al. [79] qui ont étudié la simple et double ionisation de cet isotope de H_3^+ dans des collisions multi-photoniques. Nous pensons que la technologie employée dans ces expériences pourrait permettre, rapidement, la réalisation de l'ionisation simple (e,2e) de H_3^+ .

Dans ce chapitre nous allons donc essayer de guider ces expériences futures, que nous croyons imminentes, en présentant les premières valeurs théoriques de la section efficace multiplement différentielle du processus (e,2e) dans différentes situations. Nous allons montrer ainsi les variations des TDCS et FDCS avec différentes grandeurs géométriques et énergétiques du projec-

tile et de l'électron éjecté. En analysant le comportement des TDCS et FDCS et en prenant en compte les mécanismes d'ionisation, nous allons pouvoir vérifier notre procédure basée sur un traitement perturbatif de premier ordre de la série de Born, la validité des approximations employées et la qualité des différentes fonctions d'onde originales que nous proposons dans nos calculs [80].

5.1 Section efficace triplement différentielle (TDCS) de l'ionisation simple de la molécule H_3^+

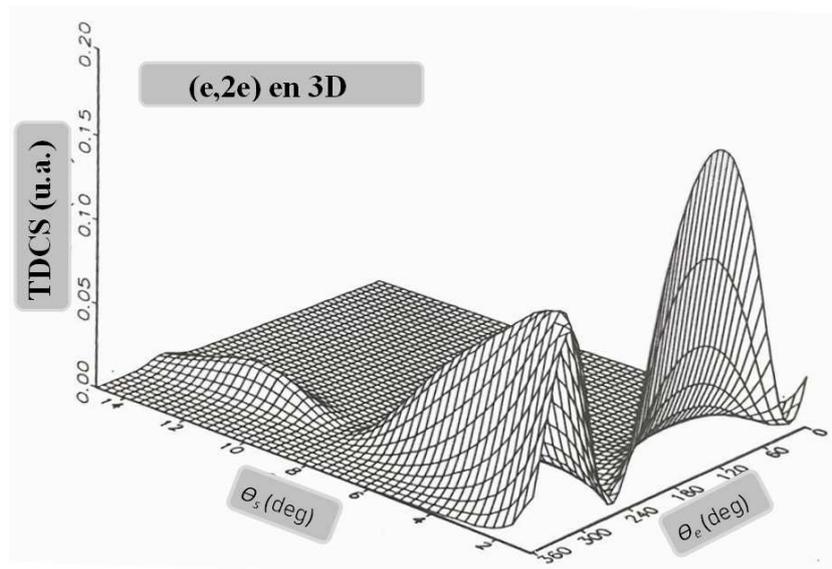


FIGURE 5.1 – Structure commune de la surface de variation de la TDCS avec les angles de diffusion et d'éjection d'une expérience (e,2e)[90]

La TDCS correspond à la situation expérimentale de la molécule orientée d'une façon aléatoire. Le comportement commun à toutes les expériences (e,2e) en termes de l'angle de diffusion θ_s et de l'angle d'éjection θ_e est montré sur la figure 5.1. Nous remarquons que pour des petits angles de diffusion, nous avons deux directions d'éjection privilégiées qui correspondent respectivement aux directions parallèle et anti-parallèle au vecteur du moment transféré à la cible " \vec{K} " (figure 5.2). Nous allons dans ce qui suit choisir, lorsque nécessaire, ces orientations d'éjection pour les différentes variations étudiées.

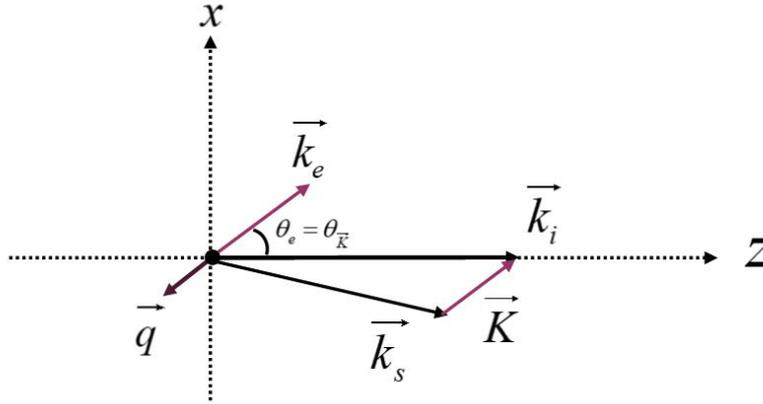


FIGURE 5.2 – Situation optimale pour l'ionisation coplanaire

5.1.1 Variation de la TDCS avec l'énergie d'incidence E_i

Nous commençons par étudier la variation de la TDCS avec l'énergie d'incidence E_i . L'électron incident est diffusé dans la direction définie par $\theta_s = -1^\circ$. Pour l'électron éjecté, nous considérons une valeur intermédiaire $E_e = 10 \text{ eV}$ que nous estimons bien adaptée à la fonction ThCC appliquée dans nos calculs. Comme indiqué plus haut, nous choisissons $\theta_e = \theta_{\vec{K}}$.

La variation de TDCS avec l'énergie d'incidence E_i dans ces conditions est montrée sur la figure 5.3, où la courbe continue représente les résultats en utilisant la fonction d'onde corrélée de H_3^+ dans l'état initial ($\alpha_7 \neq 0$), tandis que la courbe pointillée représente les résultats en utilisant la fonction moins corrélée $\alpha_7 = 0$. Nous remarquons que la différence entre les deux courbes est faible. Ceci peut être dû à la faible influence de la corrélation dans le processus d'ionisation simple (e,2e) des molécules tricentriques biélectroniques. Nous remarquons aussi que les maxima des deux courbes sont autour de la valeur $E_i = 1300 \text{ eV}$ que nous allons considérer par la suite comme valeur optimale de l'énergie d'incidence.

5.1.2 Variation de la TDCS avec l'énergie d'éjection E_e

Dans la figure 5.4, nous présentons la variation de la TDCS avec l'énergie d'éjection E_e , en fixant la valeur de l'énergie d'incidence E_i à la valeur donnant la TDCS maximale sur la figure 5.3, $E_i = 1300 \text{ eV}$, et en prenant

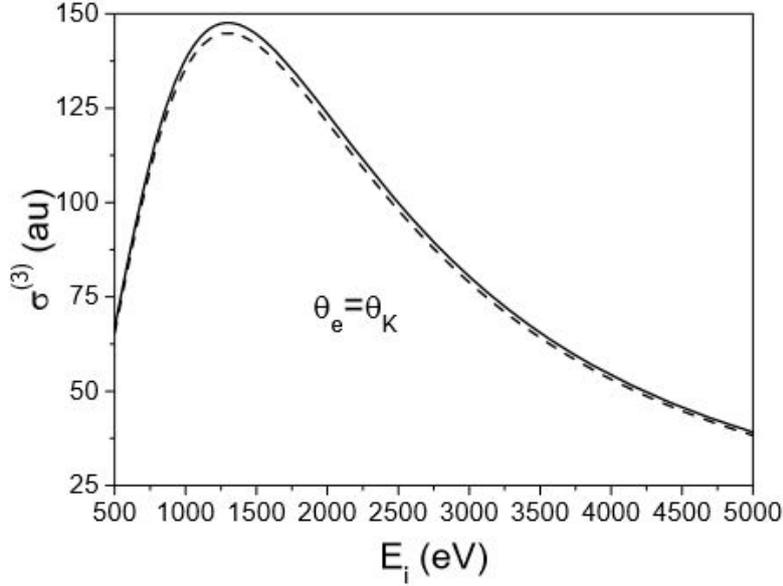


FIGURE 5.3 – Variation de la TDCS de l’ionisation simple ($e,2e$) de la molécule H_3^+ sous une direction d’incidence parallèle à l’axe Z du laboratoire, avec une énergie d’éjection $E_e = 10$ eV détectée dans la direction d’éjection parallèle au moment de transfert, la courbe continue correspond aux calculs effectués avec $\alpha_7 \neq 0$, la courbe pointillée représente les résultats obtenus en utilisant la fonction d’onde moins corrélée $\alpha_7 = 0$

les mêmes conditions géométriques que dans le paragraphe 5.1.1, c’est-à-dire, l’angle de diffusion $\theta_s = -1^\circ$ et l’angle d’éjection θ_e égal à l’angle que le moment de transfert \vec{K} fait avec l’axe Z.

Nous choisissons de faire varier l’énergie d’éjection entre 5 eV et 100 eV avec les mêmes conditions que la figure 5.3. Nous sommes conscients qu’à très faible énergie d’éjection la polarisation du nuage électronique de l’ion résiduel sous l’effet coulombien de l’électron éjecté devient importante et peut modifier la symétrie triangulaire équilatérale, rendant la fonction d’onde ThCC moins appropriée.

Le comportement de la variation de la TDCS avec l’énergie d’éjection qui révèle une décroissance logarithmique s’explique par le fait qu’à faible valeur de l’angle de diffusion $\theta_s = -1^\circ$, le moment transféré à la cible étant petit, l’électron éjecté possède moins de chance d’acquérir une grande énergie, étant

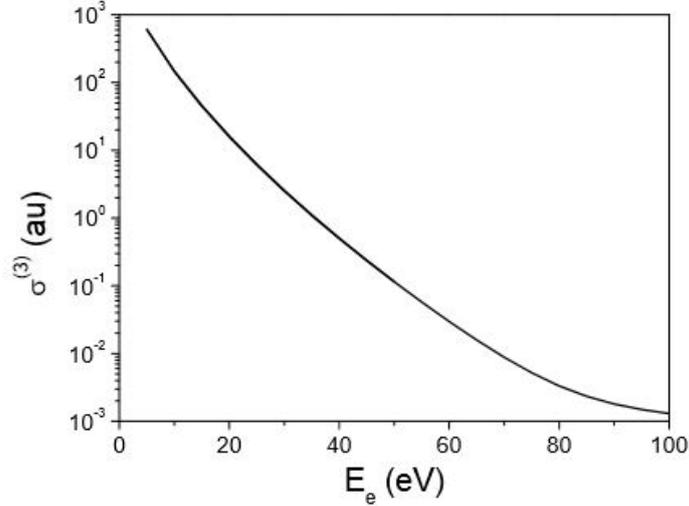


FIGURE 5.4 – Variation de la TDCS avec l'énergie d'éjection E_e , avec les mêmes directions d'incidence d'éjection et de diffusion que dans la figure 5.3 et en considérant la valeur optimale de l'énergie d'incidence $E_i = 1300\text{eV}$. La courbe représente les résultats en utilisant la fonction d'onde corrélée.

donné que la section efficace est directement proportionnelle à la probabilité d'un événement.

5.1.3 Variation de la TDCS avec l'angle d'éjection θ_e

Passons maintenant à la variation de la TDCS avec l'angle d'éjection θ_e qui est montrée sur la figure 5.5. Pour ce calcul nous choisissons les conditions de l'expérience (e,2e) donnée par l'équipe de l'université de Paris Sud [24]. Ces conditions sont pour l'électron diffusé $E_s = 500\text{ eV}$, détectée en coïncidence à un angle $\theta_s = -6^\circ$ avec $E_e = 37\text{ eV}$ pour l'électron éjecté. Ici, nous remarquons comme attendu deux maxima. Le premier situé à $\theta_e = 58^\circ$ correspond à une collision binaire où la direction de l'électron éjecté est parallèle au moment de transfert \vec{K} . Le deuxième maximum se trouve autour de $\theta_e = 235^\circ$ qui correspond au pic de recul (\vec{q} maximum). Ces résultats apportent une vérification à notre procédure et montrent que ces deux directions qui sont en général les directions d'éjection favorables pour le processus (e,2e) sont aussi les directions d'éjection privilégiées pour les cibles tricentriques.

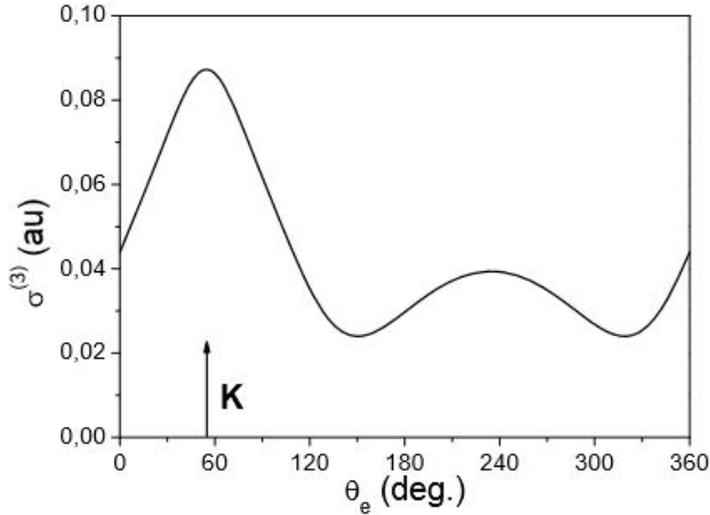


FIGURE 5.5 – Variation de la TDCS en terme de l’angle d’éjection θ_e . L’énergie de l’électron diffusé $E_s = 500$ eV, qui est détecté dans un angle $\theta_s = -6^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté avec l’énergie $E_e = 37$ eV. Les résultats sont obtenus par la fonction d’onde d’état initiale corrélée avec $\alpha_7 \neq 0$.

5.2 La section efficace multiplement différentielle pour des cibles orientées (FDCS)

La technologie expérimentale est actuellement capable de distinguer dans une collision inélastique l’orientation de la cible en détectant en coïncidence les fragments issus du processus. Ceci a déjà été réalisé pour D_3^+ dans la référence [79]. Nous pouvons également imaginer une expérience (e,2e) dans laquelle les cibles pourraient être alignées préalablement dans une direction donnée par des rayons lasers. Nous allons donc dans les sections suivantes observer les variations de la FDCS pour différentes orientations de la molécule H_3^+ .

5.2.1 Variation de la FDCS avec l’angle de diffusion θ_s

Dans ce paragraphe, nous passons au cas où la cible a une orientation fixe [79]. Dans ce cas, nous choisissons le plan moléculaire perpendiculaire à la direction d’incidence correspondant à l’axe Oz ($\alpha = 0^\circ$, $\beta = 0^\circ$, $\gamma = 0^\circ$ avec α , β , et γ les angles d’Euler (figures 1.4 1.5 1.6)). Nous étudions dans cette situation la variation de FDCS (MDCS, équation (4.1)) avec l’angle de

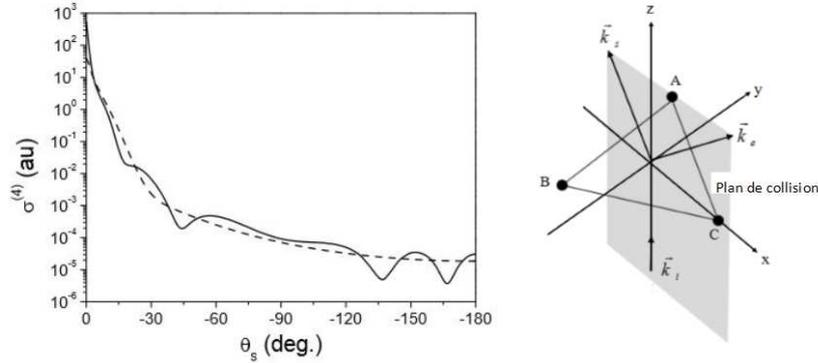


FIGURE 5.6 – Variation de la FDCS avec l'angle de diffusion θ_s , avec $E_i = 1300$ eV. La direction de l'électron éjecté est parallèle à celle du moment de transfert, l'angle d'éjection $E_e = 10$ eV, le plan de la molécule est perpendiculaire à la direction d'incidence. La courbe continue est celle de la molécule H_3^+ , et la courbe pointillée représente les résultats de l'ionisation de Li^+ dans les mêmes conditions

diffusion θ_s sur la figure 5.6.

La structure de cette courbe rappelle les franges d'interférence optique obtenues avec des obstacles de Young et confirme la nature ondulatoire de l'électron incident sur un obstacle représenté ici par la cible triangulaire H_3^+ . Nous avons vérifié en premier lieu que la distance entre les franges dépend de la distance internucléaire ρ et de l'énergie de l'électron incident.

Pour confirmer cette observation, nous avons également tracé sur la figure 5.6 la variation pour le cas $\rho = 0$ qui correspond à Li^+ , qui est la forme d'atome uni de la molécule H_3^+ . Comme attendu, nous avons observé la disparition de ces franges.

5.3 Variation de FDCS avec l'orientation

Les figures 5.7, 5.8 et 5.9, montrent les variations de la FDCS en fonction de différentes rotations de la molécule autour de chacun des axes Ox, Oy et Oz. Dans chacune des figures nous présentons la courbe de FDCS en représentation polaire. Nous commençons par l'orientation initiale ($\alpha = 0^\circ$, $\beta = 0^\circ$ et $\gamma = 0^\circ$). La valeur de FDCS est représentée par le rayon d'un

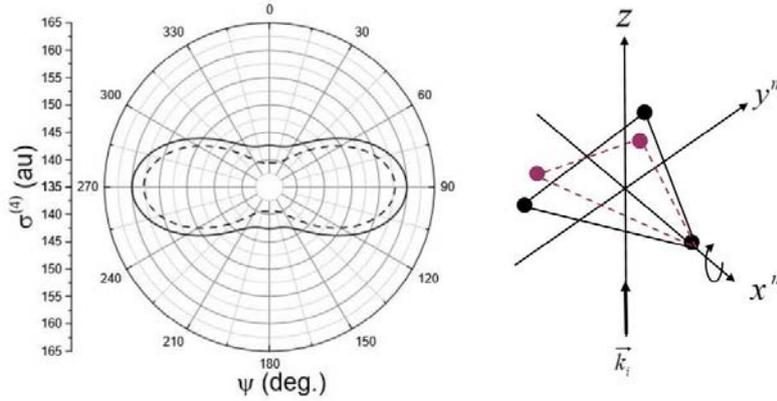


FIGURE 5.7 – Variation de la FDCS dans la représentation polaire, où le rayon représente le module de la FDCS et l'angle polaire ψ représente la rotation autour de l'axe des x (angle de rotation Ψ) du cadre de laboratoire. Initialement $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 0^\circ$ et $\gamma = 0^\circ$. Ici, l'énergie d'incidence $E_i = 1300$ eV, avec l'angle de diffusion $\theta_s = -1^\circ$ et l'énergie de l'électron éjecté $E_e = 10$ eV, dont la direction est parallèle au moment de transfert. La ligne continue représente les résultats obtenus avec la fonction d'onde d'état initiale corrélée avec $\alpha_7 \neq 0$ et la ligne pointillée obtenue avec la fonction d'onde d'état initiale non corrélée avec $\alpha_7 = 0$.

point donné sur la courbe. Ici la direction de l'électron incident est toujours parallèle à l'axe z du laboratoire.

Dans la figure 5.7, (rotation autour de Ox) nous observons que la courbe est symétrique par rapport à la ligne allant de $\psi = 0^\circ$ à $\psi = 180^\circ$ ainsi que par rapport à la ligne allant de $\psi = 90^\circ$ à $\psi = 270^\circ$. Nous remarquons aussi que la FDCS possède deux valeurs maximales, à $\psi = 90^\circ$ et à $\psi = 270^\circ$. Ces deux orientations correspondent aux situations pour lesquelles le plan de la molécule coïncide avec le plan de collision formé par les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_s . Ceci est dû au fait que le nuage électronique de la molécule H_3^+ de laquelle l'électron sera éjecté, est parallèle au flux électronique incident. En ce qui concerne les deux courbes correspondant aux deux fonctions d'onde initiale (de la molécule H_3^+ avec et sans corrélation), il y a une petite différence entre l'allure de ces deux courbes. La différence dans les allures des courbes revenant aux deux fonctions d'onde est plus importante que la différence observée dans la figure 5.3 cela peut être dû à la manifestation de la corrélation électronique.

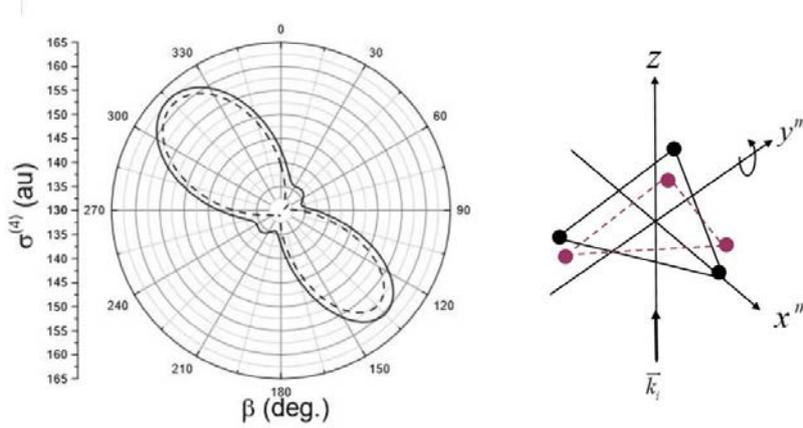


FIGURE 5.8 – Même situation que dans la figure 5.7, mais pour une rotation autour de l'axe y avec l'angle β .

Dans la figure 5.8 nous montrons, de la même manière que dans la figure 5.7, la variation de la FDCS pour la rotation de la molécule autour de l'axe des y , que l'on choisit perpendiculaire aux deux vecteurs parallèles \vec{k}_i et \vec{K} . Ici, l'angle de rotation est donné par β . Pour analyser la particularité de la structure de cette courbe, nous devons préciser que $\theta_k = 45^\circ$ pour cette géométrie particulière. Quand $\beta = 45^\circ$ ou $\beta = 250^\circ$ le plan moléculaire ne contient pas les vecteurs \vec{k}_e et \vec{K} . Quand $\beta = 135^\circ$ et $\beta = 315^\circ$, les vecteurs \vec{k}_e et \vec{K} seront perpendiculaires au plan moléculaire, ces deux orientations sont les orientations favorables car le moment de recul de la molécule sera perpendiculaire au plan moléculaire. Nous observons aussi que la condition de symétrie $\sigma^{(4)}(0, \frac{3\pi}{4} + \varphi, 0) = \sigma^{(4)}(0, \frac{3\pi}{4} - \varphi, 0)$ déduite par les propriétés de transformation directe d'angles d'Euler est respectée dans notre résultat.

Passons à la rotation autour de Oz , montrée sur la figure 5.9. Ici les résultats du calcul sont aussi en accord avec la symétrie triangulaire de la cible. Les trois maxima des courbes correspondent aux trois orientations équivalentes de la molécule. Nous observons également que la corrélation dans la fonction d'onde initiale $\alpha_7 \neq 0$ induit une différence importante en module et en structure. En effet, pour les trois valeurs de $\beta = 60^\circ$, 180° et 300° , la probabilité de l'ionisation est nulle dans le cas $\alpha_7 = 0$ et minimale dans le cas $\alpha_7 \neq 0$.

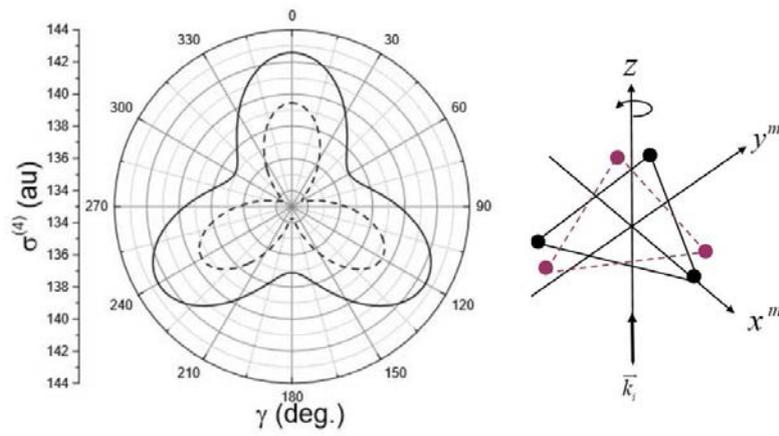


FIGURE 5.9 – Même situation que dans la figure 5.7, mais pour une rotation autour de l'axe Z avec l'angle γ

Conclusion

Dans ce mémoire de thèse nous avons entrepris, dans le cadre général de l'étude théorique de la structure électronique de H_3^+ et les mécanismes de son ionisation par impact électronique [80]. L'étude de l'ionisation simple par impact électronique (e,2e) désigne une expérience complète de collision avec un électron, durant laquelle les particules émergentes sont détectées en coïncidence.

H_3^+ est l'ion moléculaire triatomique stable le plus simple existant naturellement. Après avoir présenté, un bref historique des études réalisées dans le passé sur cette molécule, nous avons présenté dans le chapitre 1, l'approche perturbative quantique sur laquelle nous nous basons pour déterminer la section efficace multiplement différentielle. Nous avons exprimé l'élément de transition de l'état initial à l'état final du système en collision, en termes de la série de Born, dont nous n'avons considéré, dans notre calcul, que le terme de premier ordre. Pour des expériences durant lesquelles les données énergétiques et les directions de diffusion et d'éjection sont mesurées, nous avons montré le passage de la section efficace totale à la section efficace triplement différentielle (TDCS), et pour des molécules orientées, nous avons déterminé l'expression de la section efficace quadruplement différentielle.

Dans le chapitre 2, nous avons fait le choix de décrire, pour les besoins du calcul de l'élément de transition, les fonctions d'onde électroniques des systèmes mono-électronique (H_3^{++}) et bi-électronique (H_3^+) sur une base tri-centrique originale, construite comme des produits de trois fonctions exponentielles centrées sur chacun des centres. La détermination variationnelle de ces fonctions, qui fait apparaître plusieurs intégrales tri-centriques originales, a nécessité un soin particulier pour éviter les points de singularité dans les calculs numériques.

L'une des difficultés majeures de l'étude théorique de l'ionisation des molécules réside dans la description de l'électron éjecté dans le champ de plu-

sieurs centres attractifs fixes. En effet, l'équation de Schrödinger d'un électron ayant une énergie positive et un vecteur d'onde ne possède une solution exacte, que dans les cas mono et bi-centriques. Pour surmonter cette difficulté, nous avons développé dans le chapitre 3 une approche originale pour étendre le modèle du TCC (two center continuum) appliqué dans le passé aux cas des molécules bi-centriques à un système tri-centrique.

Une fois les fonctions d'onde de différents états déterminées, nous sommes passés, dans le chapitre 4, à la détermination de la section efficace quadruplement puis triplement différentielles. Nous avons construit les fonctions d'onde à partir de combinaisons de déterminants de Slater pour trois électrons qui satisfont la conservation du spin total du système durant la collision inélastique étudiée. Nous avons démontré que ceci permet d'exprimer la TDCS en termes des éléments direct, d'échange et de capture.

Après avoir présenté ces différentes notions, nous sommes passés, dans le chapitre 5, à la recherche des conditions optimales pour guider les expériences d'ionisation par impact électronique futures de cette molécule pour laquelle des expériences similaires avec des photons ont déjà été réalisées. Nous avons d'abord recherché la valeur de l'énergie de l'électron incident qui donnerait une valeur optimale de la TDCS, $E_i = 1300 \text{ eV}$. En choisissant cette valeur pour la suite de nos calculs, nous sommes passés à l'étude des variations de la TDCS avec l'énergie d'éjection. Ceci a montré un comportement de décroissance rapide de la TDCS avec l'augmentation de l'énergie de l'éjection. Nous avons expliqué ce comportement par la faible valeur du moment transféré à la cible. Nous avons ensuite étudié la variation de la TDCS avec la direction d'éjection et nous avons vérifié que notre calcul produit comme prévu les pics binaire et de recul.

Les moyens technologiques actuels permettent de déterminer l'orientation de la molécule au moment de la collision. Nous avons donc entrepris l'étude des variations de la FDCS pour certaines orientations de la molécule, en premier lieu avec l'angle de diffusion. Celle-ci a révélé une structure d'interférence due à la forme triangulaire de la cible comme dans une expérience d'interférences optiques avec des obstacles. Nous avons ensuite étudié la variation de la FDCS avec l'orientation de la molécule. Ainsi nous avons vérifié que les mécanismes de l'ionisation sont respectés quand la molécule tourne autour des trois axes du repère du laboratoire.

La comparaison des résultats obtenus avec ou sans le terme de corrélation électronique dans la fonction d'onde de la cible a révélé les géométries pour

lesquelles la corrélation électron-électron était importante.

Dans une prochaine étape nous envisageons d'étudier l'ionisation avec des énergies d'éjection inférieures à 10 eV . Pour cela nous voulons introduire l'effet d'écrantage par l'électron résiduel en introduisant des charges dynamiques pour les trois centres diffuseurs.

Annexe A

Démonstration de la relation

$$-\langle f_i | \Delta | f_j \rangle = \langle \nabla f_i | \nabla f_j \rangle$$

Nous savons que la fonction $f_j(\vec{r}) \equiv f_j(x, y, z)$ satisfait les conditions

$$f_j(x \rightarrow \pm\infty, y, z) = f_j(x, y \rightarrow \pm\infty, z) = f_j(x, y, z \rightarrow \pm\infty) = 0. \quad (\text{A.1})$$

En utilisant l'intégration par parties nous obtenons :

$$\begin{aligned} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx f_i(x, y, z) \frac{\partial^2 f_j(x, y, z)}{\partial x^2} &= \\ - f_i(x, y, z) \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial x} \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial x} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial x} & \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial x} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial x}, & \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

De même,

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} dy f_i(x, y, z) \frac{\partial^2 f_j(x, y, z)}{\partial y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial y} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial y}, \quad (\text{A.3})$$

et

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} dz f_i(x, y, z) \frac{\partial^2 f_j(x, y, z)}{\partial z^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial z} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial z}. \quad (\text{A.4})$$

Cela veut dire que

$$\begin{aligned}
 & - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz f_i(x, y, z) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f_j(x, y, z) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \\
 & \times \left(\frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial x} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial x} + \frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial y} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial y} + \frac{\partial f_i(x, y, z)}{\partial z} \frac{\partial f_j(x, y, z)}{\partial z} \right).
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Annexe B

Détermination de l'intégrale tricentrique monoélectronique $J(\zeta, \eta, \xi)$

Considérons l'intégrale tridimensionnelle (chapitre 2, relation 2,7)

$$J(\zeta, \eta, \xi) = \int d\vec{r} \frac{e^{-\zeta r_a}}{r_a} \frac{e^{-\eta r_b}}{r_b} \frac{e^{-\xi r_c}}{r_c}, \quad (\text{B.1})$$

où

$$\vec{r}_a = \vec{r} - \vec{a}, \quad \vec{r}_b = \vec{r} - \vec{b}, \quad \vec{r}_c = \vec{r} - \vec{c}, \quad \zeta, \eta, \xi > 0. \quad (\text{B.2})$$

Soit $\chi(\vec{p})$ la transformée de Fourier de $\frac{e^{-\xi r}}{r}$, on a

$$\chi(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{r} \frac{e^{-\xi r}}{r} e^{-i\vec{p}\vec{r}} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{4\pi}{p^2 + \xi^2} \quad (\text{B.3})$$

et

$$\frac{e^{-\xi r}}{r} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{p} \chi(\vec{p}) e^{i\vec{p}\vec{r}} \quad (\text{B.4})$$

Nous obtenons donc la relation de la transformée de Fourier suivante

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{e^{-\xi r}}{r} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d\vec{p} \frac{e^{i\vec{p}\vec{r}}}{\xi^2 + p^2}. \quad (\text{B.5})$$

Le remplacement de la relation B.5 dans l'intégrale $J(\zeta, \eta, \xi)$ nous donne

$$\begin{aligned}
 J(\zeta, \eta, \xi) &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \int d\vec{p} \int d\vec{q} \int d\vec{r} \frac{e^{i\vec{p}(\vec{r}-\vec{a})}}{\zeta^2 + p^2} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{b})}}{\eta^2 + q^2} \frac{e^{-\xi r_c}}{r_c} \\
 &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \int d\vec{p} \frac{e^{i\vec{p}(\vec{c}-\vec{a})}}{\zeta^2 + p^2} \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{c}-\vec{b})}}{\eta^2 + q^2} \int d\vec{r} \frac{e^{-\xi r_c + i(\vec{p}+\vec{q})\vec{r}_c}}{r_c}.
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

On sait que

$$\int \frac{e^{i\vec{s}\vec{r}-\alpha r}}{r} d\vec{r} = \frac{4\pi}{\alpha^2 + s^2}, \tag{B.7}$$

on a alors

$$\begin{aligned}
 J(\zeta, \eta, \xi) &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} \int d\vec{p} \frac{e^{i\vec{p}(\vec{c}-\vec{a})}}{\zeta^2 + p^2} \\
 &\quad \times \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{c}-\vec{b})}}{(\eta^2 + q^2)(\xi^2 + (\vec{p} + \vec{q})^2)}.
 \end{aligned}$$

Utilisons la représentation intégrale de Feynman [91]

$$\frac{1}{(\eta^2 + q^2)(\xi^2 + (\vec{q} + \vec{p})^2)} = \int_0^1 \frac{dx}{(\mu^2 + (\vec{q} + x\vec{p})^2)^2}, \tag{B.8}$$

avec

$$\mu^2 = x(1-x)p^2 + (1-x)\eta^2 + x\xi^2,$$

dans l'intégration sur \vec{q}

$$\begin{aligned}
 &\int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{c}-\vec{b})}}{(\eta^2 + q^2)(\xi^2 + (\vec{p} + \vec{q})^2)} \\
 &= \int_0^1 dx e^{-ix\vec{p}(\vec{c}-\vec{b})} \int d\vec{q} \frac{e^{i(\vec{q}+x\vec{p})(\vec{c}-\vec{b})}}{(\mu^2 + (\vec{q} + x\vec{p})^2)^2} \\
 &= \pi^2 \int_0^1 dx e^{-ix\vec{p}(\vec{c}-\vec{b})} \frac{e^{-\mu|\vec{c}-\vec{b}|}}{\mu}.
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

L'intégrale de base tridimensionnelle prend la forme suivante, qui présente l'avantage d'éviter les points singuliers

$$\begin{aligned}
 J(\zeta, \eta, \xi) &= \frac{(4\pi)^3 \pi^2}{(2\pi)^6} \int d\vec{p} \int_0^1 dx \frac{e^{i\vec{p}[(\vec{c}-\vec{a})-x(\vec{c}-\vec{b})]} e^{-\mu|\vec{c}-\vec{b}|}}{\zeta^2 + p^2} \frac{1}{\mu} \\
 &= 4 \int_0^\infty dp \int_0^1 dx \frac{p}{\zeta^2 + p^2} \frac{\sin(p|(\vec{c}-\vec{a})-x(\vec{c}-\vec{b})|)}{|(\vec{c}-\vec{a})-x(\vec{c}-\vec{b})|} \frac{e^{-\mu|\vec{c}-\vec{b}|}}{\mu}.
 \end{aligned} \tag{B.10}$$

Annexe C

Détermination des éléments de la matrice du terme cinétique tricentrique monoélectronique

On sait à partir de l'annexe A que

$$K_{ij} = -\frac{1}{2} \left\langle \left(e^{-\zeta_i r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c} \right) \middle| \Delta \middle| \left(e^{-\zeta_j r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c} \right) \right\rangle, \quad (\text{C.1})$$

peut s'écrire

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \langle \vec{\nabla} e^{-\zeta_i r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c} | \vec{\nabla} e^{-\zeta_j r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c} \rangle, \quad (\text{C.2})$$

on sait également que

$$\vec{\nabla} e^{-\zeta r} = -\zeta \frac{\vec{r}}{r} e^{-\zeta r}, \quad (\text{C.3})$$

ce qui nous permet d'obtenir

$$\vec{\nabla} (e^{-\zeta r_a} e^{-\eta r_b} e^{-\xi r_c}) = \left(-\zeta \frac{\vec{r}_a}{r_a} - \eta \frac{\vec{r}_b}{r_b} - \xi \frac{\vec{r}_c}{r_c} \right) (e^{-\zeta r_a} e^{-\eta r_b} e^{-\xi r_c}) \quad (\text{C.4})$$

Le terme K_{ij} sera alors

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \left\langle \left(e^{-\zeta_i r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c} \right) \middle| \left(-\zeta_i \frac{\vec{r}_a}{r_a} - \eta_j \frac{\vec{r}_b}{r_b} - \xi_j \frac{\vec{r}_c}{r_c} \right) \right. \\ \left. \times \left(-\zeta_j \frac{\vec{r}_a}{r_a} - \eta_j \frac{\vec{r}_b}{r_b} - \xi_j \frac{\vec{r}_c}{r_c} \right) \middle| \left(e^{-\zeta_j r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c} \right) \right\rangle \quad (\text{C.5})$$

$$\begin{aligned}
 K_{ij} = & \frac{1}{2} \left\langle (e^{-\zeta_i r_a} e^{-\eta_i r_b} e^{-\xi_i r_c}) \left| \zeta_i \zeta_j + \eta_i \eta_j + \xi_i \xi_j \right. \right. \\
 & + (\zeta_i \eta_j + \eta_i \zeta_j) \frac{\vec{r}_a \vec{r}_b}{r_a r_b} + (\zeta_i \chi_i + \chi_i \zeta_j) \frac{\vec{r}_a \vec{r}_c}{r_a r_c} \\
 & \left. \left. + (\eta_i \chi_j + \chi_i \eta_j) \frac{\vec{r}_b \vec{r}_c}{r_b r_c} \right| (e^{-\zeta_j r_a} e^{-\eta_j r_b} e^{-\xi_j r_c}) \right\rangle. \quad (C.6)
 \end{aligned}$$

Comme $(\vec{r}_a' - \vec{r}_b') = \vec{r}' - \vec{a}' - (\vec{r}' - \vec{b}') = (\vec{b}' - \vec{a}')$ nous pouvons transformer les produits scalaires croisés en

$$\begin{aligned}
 \frac{\vec{r}_a \vec{r}_b}{r_a r_b} &= \frac{1}{2} \left(\frac{r_a}{r_b} + \frac{r_b}{r_a} - \frac{\rho^2}{r_a r_b} \right), \\
 \frac{\vec{r}_a \vec{r}_c}{r_a r_c} &= \frac{1}{2} \left(\frac{r_a}{r_c} + \frac{r_c}{r_a} - \frac{\rho^2}{r_a r_c} \right), \\
 \frac{\vec{r}_b \vec{r}_c}{r_b r_c} &= \frac{1}{2} \left(\frac{r_b}{r_c} + \frac{r_c}{r_b} - \frac{\rho^2}{r_b r_c} \right) \quad (C.7)
 \end{aligned}$$

On rappelle l'intégrale de l'équation 2.7

$$J(\zeta, \eta, \xi) = \int d\vec{r}' \frac{e^{-\zeta r_a}}{r_a} \frac{e^{-\eta r_b}}{r_b} \frac{e^{-\xi r_c}}{r_c} \quad (C.8)$$

et ses dérivées partielles

$$\begin{aligned}
 J_{nlm}(\zeta, \eta, \xi) &= \int r_a^{n-1} e^{-\zeta r_a} r_b^{l-1} e^{-\eta r_b} r_c^{m-1} e^{-\xi r_c} d\vec{r}' \\
 &= (-1)^{n+l+m} \frac{\partial^{n+l+m} J(\zeta, \eta, \xi)}{\partial \zeta^n \partial \eta^l \partial \xi^m}, \quad (C.9)
 \end{aligned}$$

L'équation C.6 s'écrit alors

$$\begin{aligned}
 K_{ij} &= -\frac{1}{2} \left\langle e^{-\zeta_i r_a - \eta_i r_b - \xi_i r_c} \left| \Delta_{\vec{r}'} \right| e^{-\zeta_j r_a - \eta_j r_b - \xi_j r_c} \right\rangle \\
 &= \frac{\zeta_i \zeta_j + \eta_i \eta_j + \xi_i \xi_j}{2} J_{111}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) \\
 &+ \frac{\zeta_i \eta_j + \eta_i \zeta_j}{4} [J_{201}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) + J_{021}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - \rho^2 J_{001}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij})] \\
 &+ \frac{\zeta_i \xi_j + \xi_i \zeta_j}{4} [J_{210}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) + J_{012}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - \rho^2 J_{010}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij})] \\
 &+ \frac{\eta_i \xi_j + \xi_i \eta_j}{4} [J_{120}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) + J_{102}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij}) - \rho^2 J_{100}(\zeta_{ij}, \eta_{ij}, \xi_{ij})], \quad (C.10)
 \end{aligned}$$

avec

$$\zeta_{ij} = \zeta_i + \zeta_j, \quad \eta_{ij} = \eta_i + \eta_j, \quad \xi_{ij} = \xi_i + \xi_j.$$

Annexe D

Calcul du terme cinétique de H_3^+

Soit

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-\zeta_1 r_{1a} - \eta_1 r_{1b} - \xi_1 r_{1c} - \zeta_2 r_{2a} - \eta_2 r_{2b} - \xi_2 r_{2c} - \gamma r_{12}}, \quad (D.1)$$

$$\Psi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-\zeta_j r_{1a} - \eta_j r_{1b} - \xi_j r_{1c} - \zeta_{2j} r_{2a} - \eta_{2j} r_{2b} - \xi_{2j} r_{2c} - \gamma r_{12}}. \quad (D.2)$$

Le terme cinétique

$$\begin{aligned} K_{ij} &= -\frac{1}{2} \left\langle \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \Delta_1 + \Delta_2 \right| \Psi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \\ &= -\left\langle \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \Delta_1 \right| \Psi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \\ &= \left\langle \vec{\nabla}_1 \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \vec{\nabla}_1 \Psi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (D.3)$$

En utilisant la relation

$$\vec{\nabla} e^{-\zeta r} = -\zeta \frac{\vec{r}}{r} e^{-\zeta r}, \quad (D.4)$$

on a

$$\vec{\nabla}_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(-\zeta \frac{\vec{r}_{1a}}{r_{1a}} - \eta \frac{\vec{r}_{1b}}{r_{1b}} - \xi \frac{\vec{r}_{1c}}{r_{1c}} - \gamma \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{r_{12}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (D.5)$$

Le terme cinétique sera

$$K_{ij} = \left\langle \Psi_i \left| \left(-\zeta_{1i} \frac{\vec{r}_{1a}}{r_{1a}} - \eta_{1i} \frac{\vec{r}_{1b}}{r_{1b}} - \xi_{1i} \frac{\vec{r}_{1c}}{r_{1c}} - \gamma \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{r_{12}} \right) \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(-\zeta_{1j} \frac{\vec{r}_{1a}}{r_{1a}} - \eta_{1j} \frac{\vec{r}_{1b}}{r_{1b}} - \xi_{1j} \frac{\vec{r}_{1c}}{r_{1c}} - \gamma \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{r_{12}} \right) \right| \Psi_j \right\rangle \quad (D.6)$$

$$K_{ij} = \left\langle \Psi_i \left| \zeta_{1i} \zeta_{1j} + \eta_{1i} \eta_{1j} + \xi_{1i} \xi_{1j} + \gamma^2 \right. \right. \\ \left. \left. + (\zeta_{1i} \eta_{1j} + \eta_{1i} \zeta_{1j}) \frac{\vec{r}_{1a} \vec{r}_{1b}}{r_{1a} r_{1b}} + (\zeta_{1i} \xi_{1j} + \xi_{1i} \zeta_{1j}) \frac{\vec{r}_{1a} \vec{r}_{1c}}{r_{1a} r_{1c}} + (\eta_{1i} \xi_{1j} + \xi_{1i} \eta_{1j}) \frac{\vec{r}_{1b} \vec{r}_{1c}}{r_{1b} r_{1c}} \right. \right. \\ \left. \left. + (\zeta_{1i} \gamma + \gamma \zeta_{1j}) \frac{\vec{r}_{1a} \vec{r}_{12}}{r_{1a} r_{12}} + (\eta_{1i} \gamma + \gamma \eta_{1j}) \frac{\vec{r}_{1b} \vec{r}_{12}}{r_{1b} r_{12}} + (\xi_{1i} \gamma + \gamma \xi_{1j}) \frac{\vec{r}_{1c} \vec{r}_{12}}{r_{1c} r_{12}} \right| \Psi_j \right\rangle \quad (D.7)$$

$$\vec{r}_{1a} - \vec{r}_{1b} = (\vec{r}_1 - \vec{d}) - (\vec{r}_1 - \vec{b}) = \vec{b} - \vec{d},$$

$$(\vec{r}_{1a} - \vec{r}_{1b})^2 = (\vec{b} - \vec{d})^2 = r_{1a}^2 + r_{1b}^2 - 2\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{1b},$$

$$\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{1b} = \frac{1}{2} [r_{1a}^2 + r_{1b}^2 - (\vec{b} - \vec{d})^2] \quad (D.8)$$

$$\frac{\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{1b}}{r_{1a} r_{1b}} = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{1a}}{r_{1b}} + \frac{r_{1b}}{r_{1a}} - \frac{(\vec{b} - \vec{d})^2}{r_{1a} r_{1b}} \right) \quad (D.9)$$

$$\frac{\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{1c}}{r_{1a} r_{1c}} = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{1a}}{r_{1c}} + \frac{r_{1c}}{r_{1a}} - \frac{(\vec{c} - \vec{d})^2}{r_{1a} r_{1c}} \right) \quad (D.10)$$

$$\frac{\vec{r}_{1b} \cdot \vec{r}_{1c}}{r_{1b} r_{1c}} = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{1b}}{r_{1c}} + \frac{r_{1c}}{r_{1b}} - \frac{(\vec{c} - \vec{b})^2}{r_{1b} r_{1c}} \right) \quad (D.11)$$

$$\vec{r}_{1a} - \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{d} - (\vec{r}_{1a} - \vec{r}_{2a}) = \vec{r}_2 - \vec{d} \quad (D.12)$$

$$(\vec{r}_{1a} - \vec{r}_{12})^2 = r_{1a}^2 + r_{12}^2 - 2\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{12} = r_{2a}^2 \quad (\text{D.13})$$

$$\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{12} = \frac{1}{2}(r_{1a}^2 + r_{12}^2 - r_{2a}^2) \quad (\text{D.14})$$

$$\frac{\vec{r}_{1a} \cdot \vec{r}_{12}}{r_{1a}r_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{1a}}{r_{12}} + \frac{r_{12}}{r_{1a}} - \frac{r_{2a}^2}{r_{1a}r_{12}} \right) \quad (\text{D.15})$$

$$\frac{\vec{r}_{1c} \cdot \vec{r}_{12}}{r_{1c}r_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{1c}}{r_{12}} + \frac{r_{12}}{r_{1c}} - \frac{r_{2c}^2}{r_{1c}r_{12}} \right) \quad (\text{D.16})$$

$$\frac{\vec{r}_{1b} \cdot \vec{r}_{12}}{r_{1b}r_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{1b}}{r_{12}} + \frac{r_{12}}{r_{1b}} - \frac{r_{2b}^2}{r_{1b}r_{12}} \right), \quad (\text{D.17})$$

Développons K_{ij} il sera alors

$$\begin{aligned} K_{ij} = & \left\langle \Psi_i \left| \zeta_{1i}\zeta_{1j} + \eta_{1i}\eta_{1j} + \xi_{1i}\xi_{1j} + \gamma^2 \right. \right. \\ & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\eta_{1j} + \eta_{1i}\zeta_{1j}) \left(\frac{r_{1a}}{r_{1b}} + \frac{r_{1b}}{r_{1a}} - \frac{\rho^2}{r_{1a}r_{1b}} \right) \\ & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\zeta_{1j}) \left(\frac{r_{1a}}{r_{1c}} + \frac{r_{1c}}{r_{1a}} - \frac{\rho^2}{r_{1a}r_{1c}} \right) \\ & + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\eta_{1j}) \left(\frac{r_{1b}}{r_{1c}} + \frac{r_{1c}}{r_{1b}} - \frac{\rho^2}{r_{1b}r_{1c}} \right) \\ & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\gamma + \gamma\zeta_{1j}) \left(\frac{r_{1a}}{r_{12}} + \frac{r_{12}}{r_{1a}} - \frac{r_{2a}^2}{r_{1a}r_{12}} \right) \\ & + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\gamma + \gamma\eta_{1j}) \left(\frac{r_{1b}}{r_{12}} + \frac{r_{12}}{r_{1b}} - \frac{r_{2b}^2}{r_{1b}r_{12}} \right) \\ & \left. + \frac{1}{2}(\xi_{1i}\gamma + \gamma\xi_{1j}) \left(\frac{r_{1c}}{r_{12}} + \frac{r_{12}}{r_{1c}} - \frac{r_{2c}^2}{r_{1c}r_{12}} \right) \right| \Psi_j \rangle \quad (\text{D.18}) \end{aligned}$$

Maintenant K_{ij} peut être exprimé en termes des intégrales $L_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 p}$, telles que,

$$\begin{aligned} L_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 p} = & \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 r_{1a}^{n_1-1} r_{2a}^{n_2-1} r_{1b}^{l_1-1} r_{2b}^{l_2-1} r_{1c}^{m_1-1} r_{2c}^{m_2-1} r_{12}^{p-1} \\ & \times e^{-\gamma r_{12}} e^{-\alpha_1 r_{1a}} e^{-\alpha_2 r_{2a}} e^{-\beta_1 r_{1b}} e^{-\beta_2 r_{2b}} e^{-\gamma_1 r_{1c}} e^{-\gamma_2 r_{2c}} \\ = & (-1)^{n_1+n_2+l_1+l_2+m_1+m_2+p} \frac{\partial^{n_1+n_2+l_1+l_2+m_1+m_2+p} L}{\partial^{n_1} \alpha_1 \partial^{n_2} \alpha_2 \partial^{l_1} \beta_1 \partial^{l_2} \beta_2 \partial^{m_1} \gamma_1 \partial^{m_2} \gamma_2 \partial^p \gamma}, \quad (\text{D.19}) \end{aligned}$$

où l'intégrale L (voir l'annexe E),

$$L = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{e^{-\gamma r_{12}}}{r_{12}} \frac{e^{-\alpha_1 r_{1a}}}{r_{1a}} \frac{e^{-\beta_1 r_{1b}}}{r_{1b}} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c}}}{r_{1c}} \frac{e^{-\alpha_2 r_{2a}}}{r_{2a}} \frac{e^{-\beta_2 r_{2b}}}{r_{2b}} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c}}}{r_{2c}} \quad (\text{D.20})$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} K_{ij} = & \zeta_{1i}\zeta_{1j} + \eta_{1i}\eta_{1j} + \xi_{1i}\xi_{1j} + \gamma^2 \\ & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\eta_{1j} + \eta_{1i}\zeta_{1j}) \left[L_{2011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right. \\ & \left. + L_{0211111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - \rho^2 L_{0011111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right] \\ & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\zeta_{1j}) \left[L_{2101111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right. \\ & \left. + L_{0121111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - \rho^2 L_{0101111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right] \\ & + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\eta_{1j}) \left[L_{1201111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right. \\ & \left. + L_{1021111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - \rho^2 L_{1001111}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right] \\ & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\gamma + \gamma\zeta_{1j}) \left[L_{2111110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right. \\ & \left. + L_{0111112}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - L_{0113110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right] \\ & + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\gamma + \gamma\eta_{1j}) \left[L_{1211110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right. \\ & \left. + L_{1011112}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - L_{0111310}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right] \\ & + \frac{1}{2}(\xi_{1i}\gamma + \gamma\xi_{1j}) \left[L_{1121110}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right. \\ & \left. + L_{1101112}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) - L_{0111130}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij}, \zeta_{2ij}, \eta_{2ij}\xi_{2ij}, 2\gamma) \right] \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Pour $\gamma = 0$, nous pouvons écrire le terme K_{ij} en fonctions des produits des intégrales J_{nlm} (équation 2.7), car on peut supprimer la fraction $\frac{e^{-\gamma r_{12}}}{r_{12}}$ de $L_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 p}$, nous aurons alors $L_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 1} = J_{n_1 l_1 m_1} J_{n_2 l_2 m_2}$. Le terme

cinétique devient :

$$\begin{aligned}
 K_{ij} = & \zeta_{1i}\zeta_{1j} + \eta_{1i}\eta_{1j} + \xi_{1i}\xi_{1j} \\
 & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\eta_{1j} + \eta_{1i}\zeta_{1j})[J_{201}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\
 & + J_{021}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\
 & - \rho^2 J_{001}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})] \\
 & + \frac{1}{2}(\zeta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\zeta_{1j})[J_{210}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\
 & + J_{012}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\
 & - \rho^2 J_{010}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})] \\
 & + \frac{1}{2}(\eta_{1i}\xi_{1j} + \xi_{1i}\eta_{1j})[J_{120}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\
 & + J_{102}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij}) \\
 & - \rho^2 J_{100}(\zeta_{1ij}, \eta_{1ij}, \xi_{1ij})J_{111}(\zeta_{2ij}, \eta_{2ij}, \xi_{2ij})]
 \end{aligned} \tag{D.22}$$

Annexe E

Détermination de l'intégrale tricentrique biélectronique L

$$L = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{e^{-\gamma r_{12}}}{r_{12}} \frac{e^{-\alpha_1 r_{1a}}}{r_{1a}} \frac{e^{-\beta_1 r_{1b}}}{r_{1b}} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c}}}{r_{1c}} \frac{e^{-\alpha_2 r_{2a}}}{r_{2a}} \frac{e^{-\beta_2 r_{2b}}}{r_{2b}} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c}}}{r_{2c}} \quad (\text{E.1})$$

En utilisant la relation

$$\frac{e^{-\gamma r_{12}}}{r_{12}} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{t}}{t^2 + \gamma^2} e^{i\vec{t}\vec{r}_{12}} \quad (\text{E.2})$$

avec $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

L'intégrale L devient

$$L = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{t}}{t^2 + \gamma^2} \int d\vec{r}_1 (e^{i\vec{t}\vec{r}_1}) \frac{e^{-\alpha_1 r_{1a}}}{r_{1a}} \frac{e^{-\beta_1 r_{1b}}}{r_{1b}} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c}}}{r_{1c}} \times \int d\vec{r}_2 (e^{-i\vec{t}\vec{r}_2}) \frac{e^{-\alpha_2 r_{2a}}}{r_{2a}} \frac{e^{-\beta_2 r_{2b}}}{r_{2b}} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c}}}{r_{2c}} \quad (\text{E.3})$$

$$L_1 = \int d\vec{r}_1 (e^{i\vec{t}\vec{r}_1}) \frac{e^{-\alpha_1 r_{1a}}}{r_{1a}} \frac{e^{-\beta_1 r_{1b}}}{r_{1b}} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c}}}{r_{1c}}$$

$$L_2 = \int d\vec{r}_2 (e^{-i\vec{t}\vec{r}_2}) \frac{e^{-\alpha_2 r_{2a}}}{r_{2a}} \frac{e^{-\beta_2 r_{2b}}}{r_{2b}} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c}}}{r_{2c}} \quad (\text{E.4})$$

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \int d\vec{p}_1 \int d\vec{q}_1 \int d\vec{r}_1 e^{+i\vec{t}\vec{r}_1} \\
 &\quad \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{r}_1-\vec{a})}}{\alpha_1^2 + p_1^2} \frac{e^{i\vec{q}_1(\vec{r}_1-\vec{b})}}{\beta_1^2 + q_1^2} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c}}}{r_{1c}} \\
 &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a})}}{\alpha_1^2 + p_1^2} \int d\vec{q}_1 \frac{e^{i\vec{q}_1(\vec{c}-\vec{b})}}{\beta_1^2 + q_1^2} \int d\vec{r}_{1c} \frac{e^{-\gamma_1 r_{1c} + i(\vec{p}_1 + \vec{q}_1 + \vec{t})\vec{r}_{1c}}}{r_{1c}} \\
 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a})}}{\alpha_1^2 + p_1^2} \int d\vec{q}_1 \frac{e^{i\vec{q}_1(\vec{c}-\vec{b})}}{(\beta_1^2 + q_1^2)(\gamma_1^2 + (\vec{q}_1 + \vec{p}_1 + \vec{t})^2)} \\
 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a})}}{\alpha_1^2 + (\vec{p}_1 - \vec{t})^2} \int d\vec{q}_1 \frac{e^{i\vec{q}_1(\vec{c}-\vec{b})}}{(\beta_1^2 + q_1^2)(\gamma_1^2 + (\vec{q}_1 + \vec{p}_1)^2)}, \tag{E.5}
 \end{aligned}$$

en utilisant la représentation intégrale de Feynman [91]

$$\frac{1}{ab} = \int_0^1 \frac{dx}{[ax + b(1-x)]} \tag{E.6}$$

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int_0^1 dx_1 \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a}) - ix_1\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{b})}}{\alpha_1^2 + (\vec{p}_1 - \vec{t})^2} \int d\vec{q}_1 \frac{e^{i(\vec{q}_1 + x_1\vec{p}_1)(\vec{c}-\vec{b})}}{(\mu_1^2 + (\vec{q}_1 + x_1\vec{p}_1)^2)^2} \\
 &= \frac{(4\pi)^3 \pi^2}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int_0^1 dx_1 \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a}) - ix_1\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{b})}}{\alpha_1^2 + (\vec{p}_1 - \vec{t})^2} \frac{e^{-\mu_1|\mathbf{c}-\mathbf{b}|}}{\mu_1} \tag{E.7}
 \end{aligned}$$

$$\mu_1^2 = x_1(1-x_1)p_1^2 + (1-x_1)\beta_1^2 + x_1\gamma_1^2 \tag{E.8}$$

$$\begin{aligned}
 L_2 &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \int d\vec{p}_2 \int d\vec{q}_2 \int d\vec{r}_2 e^{-i\vec{t}\vec{r}_2} \frac{e^{i\vec{p}_2(\vec{r}_2-\vec{a})}}{\alpha_2^2 + p_2^2} \frac{e^{i\vec{q}_2(\vec{r}_2-\vec{b})}}{\beta_2^2 + q_2^2} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c}}}{r_{2c}} \\
 &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} e^{-i\vec{t}\vec{c}} \int d\vec{p}_2 \frac{e^{i\vec{p}_2(\vec{c}-\vec{a})}}{\alpha_2^2 + p_2^2} \int d\vec{q}_2 \frac{e^{i\vec{q}_2(\vec{c}-\vec{b})}}{\beta_2^2 + q_2^2} \int d\vec{r}_{2c} \frac{e^{-\gamma_2 r_{2c} + i(\vec{p}_2 + \vec{q}_2 - \vec{t})\vec{r}_{2c}}}{r_{2c}} \\
 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{-i\vec{t}\vec{c}} \int d\vec{p}_2 \frac{e^{i\vec{p}_2(\vec{c}-\vec{a})}}{\alpha_2^2 + p_2^2} \int d\vec{q}_2 \frac{e^{i\vec{q}_2(\vec{c}-\vec{b})}}{(\beta_2^2 + q_2^2)(\gamma_2^2 + (\vec{q}_2 + \vec{p}_2 - \vec{t})^2)} \\
 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{-i\vec{t}\vec{c}} \int d\vec{p}_2 \frac{e^{i\vec{p}_2(\vec{c}-\vec{a})}}{\alpha_2^2 + (\vec{p}_2 + \vec{t})^2} \int d\vec{q}_2 \frac{e^{i\vec{q}_2(\vec{c}-\vec{b})}}{(\beta_2^2 + q_2^2)(\gamma_2^2 + (\vec{q}_2 + \vec{p}_2)^2)} \quad (\text{E.9}) \\
 L_2 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{-i\vec{t}\vec{c}} \int_0^1 dx_2 \int d\vec{p}_2 \frac{e^{i\vec{p}_2(\vec{c}-\vec{a}) - ix_2 \vec{p}_2(\vec{c}-\vec{b})}}{\alpha_2^2 + (\vec{p}_2 - \vec{t})^2} \int d\vec{q}_2 \frac{e^{i(\vec{q}_2 + x_2 \vec{p}_2)(\vec{c}-\vec{b})}}{(\mu_2^2 + (\vec{q}_2 + x_2 \vec{p}_2)^2)^2} \\
 &= \frac{(4\pi)^3 \pi^2}{(2\pi)^6} e^{-i\vec{t}\vec{c}} \int_0^1 dx_2 \int d\vec{p}_2 \frac{e^{i\vec{p}_2(\vec{c}-\vec{a}) - ix_2 \vec{p}_2(\vec{c}-\vec{b})}}{\alpha_2^2 + (\vec{p}_2 + \vec{t})^2} \frac{e^{-\mu_2 |\vec{c}-\vec{b}|}}{\mu_2} \\
 & \hspace{20em} (\text{E.10})
 \end{aligned}$$

$$\mu_2^2 = x_2(1-x_2)p_2^2 + (1-x_2)\beta_2^2 + x_2\gamma_2^2 \quad (\text{E.11})$$

$$\begin{aligned}
 L_1 &= \frac{(4\pi)^3}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int_0^1 dx_1 \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a}) - x_1 i(\vec{p}_1 + \vec{t})(\vec{c}-\vec{b})}}{\alpha_1^2 + p_1^2} \\
 &\times \int d\vec{q}_1 \frac{e^{i(\vec{a}_1 + x_1[\vec{p}_1 + \vec{t}])(\vec{c}-\vec{b})}}{(\mu_1^2 + (\vec{q}_1 + x_1[\vec{p}_1 + \vec{t}])^2)^2} \\
 &= \frac{(4\pi)^3 \pi^2}{(2\pi)^6} e^{+i\vec{t}\vec{c}} \int_0^1 dx_1 \int d\vec{p}_1 \frac{e^{i\vec{p}_1(\vec{c}-\vec{a}) - x_1 i(\vec{p}_1 + \vec{t})(\vec{c}-\vec{b})}}{\alpha_1^2 + p_1^2} \frac{e^{\mu_1 |\vec{c}-\vec{b}|}}{\mu_1} \\
 & \hspace{20em} (\text{E.12})
 \end{aligned}$$

Les deux intégrales L_1 et L_2 sont déterminées par intégration numérique appropriée

Annexe F

Mise en forme de l'intégrale I

$$I = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}}, \quad \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2. \quad (\text{F.1})$$

Nous devons transformer l'intégrale I en une intégrale sans singularité. En partant des coordonnées angulaires de \vec{r}_1, \vec{r}_2 nous passons aux angles

$$\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2 \quad \longmapsto \quad \theta = \theta_1, \phi = \phi_1, \theta_{12}, \Psi. \quad (\text{F.2})$$

Ici θ_{12} est l'angle entre \vec{r}_1 et \vec{r}_2 , Ψ est l'angle entre le plan défini par les vecteurs (\vec{r}_1, \vec{r}_2) et celui défini par (\vec{r}_1, z)

$$0 \leq \theta_{12} \leq \pi, \quad 0 \leq \psi \leq 2\pi. \quad (\text{F.3})$$

Dans ce cas le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{r}}_2 = (\hat{x}_2, \hat{y}_2, \hat{z}_2)$ du vecteur \vec{r}_2 a la forme

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \hat{x}_2 \\ \hat{y}_2 \\ \hat{z}_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos(\phi_1) & -\sin(\phi_1) & 0 \\ \sin(\phi_1) & \cos(\phi_1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} \cos(\theta_1) & 0 & \sin(\theta_1) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta_1) & 0 & \cos(\theta_1) \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} \sin(\theta_{12}) \cos(\pi - \psi) \\ \sin(\theta_{12}) \sin(\pi - \psi) \\ \cos(\theta_{12}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

L'intégrale devient

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^\pi d\phi_1 \\
 &\times \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) \frac{f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_{12})}}, \quad (\text{F.5})
 \end{aligned}$$

En utilisant les coordonnées hypersphériques $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$, $\tan \alpha = \frac{r_1}{r_2}$ nous pouvons exprimer :

$$r_1 = R \sin(\alpha/2), \quad r_2 = R \cos(\alpha/2), \quad 0 \leq R < \infty, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi \quad (\text{F.6})$$

l'intégrale devient alors

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{8} \int_0^\infty dR R^4 \int_0^\pi d\alpha \sin^2(\alpha) \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^\pi d\phi_1 \\
 &\times \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) \frac{f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\sqrt{1 - \sin(\alpha) \cos(\theta_{12})}}. \quad (\text{F.7})
 \end{aligned}$$

Utilisons le changement de variable θ_{12}

$$\cos(\theta_{12}) = \begin{cases} (1 - \xi^2) \frac{\tan(\alpha/2)}{2} + \xi, & 0 \leq \alpha \leq \pi/2, \\ (1 - \xi^2) \frac{\cot(\alpha/2)}{2} + \xi, & \pi/2 \leq \alpha \leq \pi. \end{cases} \quad (\text{F.8})$$

Ici $-1 \leq \xi \leq 1$, est le jacobien

On vérifie que

$$\sqrt{1 - \sin(\alpha) \cos(\theta_{12})} = \cos \frac{\alpha}{2} - \xi \sin(\frac{\alpha}{2}) \quad (\text{F.9})$$

Nous obtenons

$$\frac{d \cos(\theta_{12})}{\sqrt{1 - \sin(\alpha) \cos(\theta_{12})}} = \begin{cases} \frac{(-\xi \tan(\alpha/2) + 1) d\xi}{\cos(\alpha/2) - \xi \sin(\alpha/2)} = \frac{d\xi}{\cos(\alpha/2)}, & 0 \leq \alpha \leq \pi/2, \\ \frac{(-\xi \cot(\alpha/2) + 1) d\xi}{\sin(\alpha/2) - \xi \cos(\alpha/2)} = \frac{d\xi}{\sin(\alpha/2)}, & \pi/2 \leq \alpha \leq \pi. \end{cases} \quad (\text{F.10})$$

Finalement l'intégrale I peut être donnée par la somme de deux intégrales non singulières

$$I = I_1 + I_2, \quad (\text{F.11})$$

Où

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{1}{4} \int_0^\infty dR R^4 \int_0^{\pi/2} d\alpha \sin(\alpha) \sin(\alpha/2) \\
 &\quad \times \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 d\xi f(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{F.12})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \frac{1}{4} \int_0^\infty dR R^4 \int_{\pi/2}^\pi d\alpha \sin(\alpha) \cos(\alpha/2) \\
 &\quad \times \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\psi \int_{-1}^1 d\xi f(\vec{r}_1, \vec{r}_2).
 \end{aligned}$$

Annexe G

Détails de la séparation des trois centres

En partant de l'équation

$$\left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} - \frac{Z_c}{r_c} - \frac{k^2}{2} \right] \psi = 0 \quad (\text{G.1})$$

avec $\vec{r}_a = \vec{r} - \vec{a}$, $\vec{r}_b = \vec{r} - \vec{b}$, $\vec{r}_c = \vec{r} - \vec{c}$ et $\psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} Q(\vec{r}_a)Q(\vec{r}_b)Q(\vec{r}_c)$

Soit

$$\vec{\nabla} = \vec{\nabla}_a = \vec{\nabla}_b = \vec{\nabla}_c \quad (\text{G.2})$$

avec $\vec{\nabla}_s = \frac{\partial}{\partial x_s} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y_s} \vec{k} + \frac{\partial}{\partial z_s} \vec{j}$; s=a,b,c.

appliquons les opérateurs Δ et $\vec{\nabla}$ sur la fonction d'onde $e^{i\vec{k}\vec{r}} Q_a Q_b Q_c$ pour obtenir

$$\begin{aligned} \Delta\psi &= \vec{\nabla} \vec{\nabla} \psi \\ &= \vec{\nabla} \vec{\nabla} (e^{i\vec{k}\vec{r}} (Q_a Q_b Q_c)) \\ &= \vec{\nabla} (i\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}} Q_a Q_b Q_c + e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\nabla} (Q_a Q_b Q_c)) \\ &= -k^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} Q_a Q_b Q_c + 2i\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\nabla} (Q_a Q_b Q_c) + e^{i\vec{k}\vec{r}} \Delta (Q_a Q_b Q_c) \end{aligned} \quad (\text{G.3})$$

Nous avons

$$\vec{\nabla} (Q_a Q_b Q_c) = Q_a Q_b \vec{\nabla} Q_c + Q_a Q_c \vec{\nabla} Q_b + Q_b Q_c \vec{\nabla} Q_a \quad (\text{G.4})$$

et

$$\begin{aligned} \Delta(Q_a Q_b Q_c) &= Q_a Q_b \Delta Q_c + 2Q_a \vec{\nabla}_{Q_b} \vec{\nabla}_{Q_c} + 2Q_b \vec{\nabla}_{Q_a} \vec{\nabla}_{Q_c} \\ &\quad + Q_a Q_c \Delta Q_b + 2Q_c \vec{\nabla}_{Q_a} \vec{\nabla}_{Q_b} + Q_b Q_c \Delta Q_a \end{aligned} \quad (\text{G.5})$$

En remplaçant dans l'équation (1) et en factorisant chacune des $Q_s(\vec{r}_s)$

$$\begin{aligned} &[-\frac{1}{2}\Delta_a Q_a - i \vec{k} \vec{\nabla}_a Q_a - \frac{z_a}{r_a}] Q_b Q_c - \vec{\nabla}_a Q_a [(\vec{\nabla}_b Q_b) Q_c + (\vec{\nabla}_c Q_c) Q_b] \\ &+ [-\frac{1}{2}\Delta_b Q_b - i \vec{k} \vec{\nabla}_b Q_b - \frac{z_b}{r_b}] Q_a Q_c - \vec{\nabla}_b Q_b [(\vec{\nabla}_a Q_a) Q_c + (\vec{\nabla}_c Q_c) Q_a] \\ &+ [-\frac{1}{2}\Delta_c Q_c - i \vec{k} \vec{\nabla}_c Q_c - \frac{z_c}{r_c}] Q_a Q_b - \vec{\nabla}_c Q_c [(\vec{\nabla}_a Q_a) Q_b + (\vec{\nabla}_b Q_b) Q_a] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{G.6})$$

Annexe H

Démonstration de la relation de normalisation

$$\langle \chi(\vec{k}', \vec{r}') | \chi(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \quad (\text{H.1})$$

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} M_a M_b M_c e^{i\vec{k}\vec{r}} C_a(\vec{k}, \vec{r}_a) C_b(\vec{k}, \vec{r}_b) C_c(\vec{k}, \vec{r}_c) \quad (\text{H.2})$$

$$M_a = e^{-\frac{\pi\alpha_a}{2}} \Gamma(1 - i\alpha_a), \quad \alpha_a = -\frac{Z_a}{k} \quad (\text{H.3})$$

avec

$$\vec{r}_a = \vec{r} - \vec{a}, \quad \vec{r}_b = \vec{r} - \vec{a} \quad \text{et} \quad \vec{r}_c = \vec{r} - \vec{a}.$$

$$\begin{aligned} \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_{b'}^* M_{c'}^* M_a M_b M_c \\ &\quad \times \int d\vec{r}' (e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}'} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a') C_a(\vec{k}, \vec{r}_a) \\ &\quad \times C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{r}_b') C_b(\vec{k}, \vec{r}_b) C_{c'}^*(\vec{k}', \vec{r}_c') C_c(\vec{k}, \vec{r}_c)) \end{aligned} \quad (\text{H.4})$$

En remplaçant \vec{r}' par $\vec{r}_a + \vec{a}$

$$\begin{aligned} \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_{b'}^* M_{c'}^* M_a M_b M_c e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{a}} \\ &\quad \times \int d\vec{r}' (e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}_a'} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a') C_a(\vec{k}, \vec{r}_a) \\ &\quad \times C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{r}_b') C_b(\vec{k}, \vec{r}_b) C_{c'}^*(\vec{k}', \vec{r}_c') C_c(\vec{k}, \vec{r}_c)) \end{aligned} \quad (\text{H.5})$$

$$\begin{aligned}
 \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{a}} \\
 &\times \int d\vec{r}_a' (e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_a'} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a') C_a(\vec{k}, \vec{r}_a')) \\
 &\times M_b^* M_b C_b^*(\vec{k}', \vec{r}_b) C_b(\vec{k}, \vec{r}_b) \\
 &\times M_c^* M_c C_c^*(\vec{k}', \vec{r}_c) C_c(\vec{k}, \vec{r}_c)
 \end{aligned} \tag{H.6}$$

En sachant que

$$X(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \int d\vec{\tau} X(\vec{\tau}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{\tau})} \tag{H.7}$$

obtenue à partir de la transformée de Fourier pour une fonction

$$X(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{q} F(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \tag{H.8}$$

où la transformée inverse

$$F(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\vec{\tau} X(\vec{\tau}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}} \tag{H.9}$$

On remplace les deux dernières lignes de l'équation H.6 par leurs expressions en termes de leurs transformées de Fourier

$$\begin{aligned}
 \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{a}} \\
 &\times \int d\vec{r}_a' e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_a'} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a') C_a(\vec{k}, \vec{r}_a') \\
 &\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \int d\vec{\tau} X(\vec{\tau}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_b - \vec{\tau})} \\
 &\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q}' \int d\vec{\tau}' X(\vec{\tau}') e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{r}_c - \vec{\tau}')}
 \end{aligned} \tag{H.10}$$

on remplace \vec{r}_b par $\vec{r}_a + \vec{a} - \vec{b}$ et \vec{r}_c par $\vec{r}_a + \vec{a} - \vec{c}$

$$\begin{aligned}
 \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{a}} \\
 &\times \int d\vec{r}_a' e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_a'} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a') C_a(\vec{k}, \vec{r}_a') \\
 &\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \int d\vec{\tau} X(\vec{\tau}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_a + \vec{a} - \vec{b} - \vec{\tau})} \\
 &\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q}' \int d\vec{\tau}' X(\vec{\tau}') e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{r}_a + \vec{a} - \vec{c} - \vec{\tau}')}
 \end{aligned} \tag{H.11}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{a}} \\
 &\times \int d\vec{r}_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_a} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a) C_a(\vec{k}, \vec{r}_a) \\
 &\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{a} - \vec{b})} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_a} \int d\vec{\tau} X(\vec{\tau}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}} \\
 &\times \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q}' e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{a} - \vec{c})} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}_a} \int d\vec{\tau}' X'(\vec{\tau}') e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{\tau}'} \quad (\text{H.12})
 \end{aligned}$$

On remplace pour $X(\vec{\tau}) = M_b^* M_b C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}) C_b(\vec{k}, \vec{\tau})$,

et pour $X(\vec{\tau}') = M_c^* M_c C_{c'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}') C_c(\vec{k}, \vec{\tau}')$,

$$\begin{aligned}
 \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_{a'}^* M_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{a}} \int d\vec{r}_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_a} C_{a'}^*(\vec{k}', \vec{r}_a) C_a(\vec{k}, \vec{r}_a) \\
 &\times \frac{M_b^* M_b}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{a} - \vec{b})} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_a} \int d\vec{\tau} C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}) C_b(\vec{k}, \vec{\tau}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}} \\
 &\times \frac{M_c^* M_c}{(2\pi)^3} \int d\vec{q}' e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{a} - \vec{c})} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}_a} \int d\vec{\tau}' C_{c'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}') C_c(\vec{k}, \vec{\tau}') e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{\tau}'} . \quad (\text{H.13})
 \end{aligned}$$

Soit l'intégrale

$$I(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, \alpha_{b'}, \alpha_b) = \int d\vec{\tau} C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}) C_b(\vec{k}, \vec{\tau}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}} \quad (\text{H.14})$$

$$\begin{aligned}
 C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}) &= {}_1F_1\left(\imath \frac{Z_{b'}}{k'}, 1, \imath(k' \tau + \vec{k}' \cdot \vec{\tau})\right) \\
 &= {}_1F_1(-\imath \alpha_{b'}, 1, \imath(k' \tau + \vec{k}' \cdot \vec{\tau})) \quad (\text{H.15})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_b^*(\vec{k}, \vec{\tau}) &= {}_1F_1\left(-\imath \frac{Z_b}{k}, 1, \imath(k \tau + \vec{k} \cdot \vec{\tau})\right) \\
 &= {}_1F_1(\imath \alpha_b, 1, -\imath(k \tau + \vec{k} \cdot \vec{\tau})) \quad (\text{H.16})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, \alpha_{b'}, \alpha_b) &= \int d\vec{\tau} {}_1F_1(-\imath \alpha_{b'}, 1, \imath(k' \tau + \vec{k}' \cdot \vec{\tau})) \\
 &\times {}_1F_1(\imath \alpha_b, 1, -\imath(k \tau + \vec{k} \cdot \vec{\tau})) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}} \quad (\text{H.17})
 \end{aligned}$$

Avec $\alpha_{b'} = -\frac{Z_{b'}}{k'}$ et $\alpha_b = -\frac{Z_b}{k}$

Nous avons de la référence [92]

$$J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a) = \int d\vec{\tau} {}_1F_1(-\imath\alpha_{b'}, 1, \imath(k'\tau + \vec{k}'\vec{\tau})) \times {}_1F_1(-\imath\alpha_b, 1, \imath(k\tau + \vec{k}\vec{\tau})) \frac{e^{-\imath\vec{q}\vec{\tau}}}{\tau} e^{-a\tau}, \quad (\text{H.18})$$

donné par

$$J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a) = \frac{2\pi}{A} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \times {}_2F_1(-\imath\alpha_{b'}, \imath\alpha_b, 1, \frac{B\gamma' - A\delta'}{\gamma'(A+B)}). \quad (\text{H.19})$$

Où

$$A = \frac{1}{2}(q^2 + a^2), \quad B = (\vec{k}'\vec{q} + \imath ak), \\ \gamma' = \vec{k}'\vec{q} - \imath ak' + A \quad \text{et} \quad \delta' = \vec{k}'\vec{k} + k'k + B. \quad (\text{H.20})$$

En comparant $I(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, \alpha', \alpha)$ à $J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k})$

Nous pouvons dire que

$$I(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}) = -\frac{\partial}{\partial a} J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a) \Big|_{a \rightarrow 0^+} \quad (\text{H.21})$$

Nous allons avoir besoin de

$$\frac{\partial}{\partial a} A = a, \quad \frac{\partial}{\partial a} B = \imath k, \quad \frac{\partial}{\partial a} \gamma' = -\imath k' + a, \quad \frac{\partial}{\partial a} \delta' = \imath k \quad (\text{H.22})$$

On sait également que

$$\frac{\partial}{\partial a} {}_2F_1(\zeta, \xi, 1, u(a)) = \zeta \xi \frac{\partial u(a)}{\partial a} {}_2F_1(\zeta+1, \xi+1, 2, u(a)). \quad (\text{H.23})$$

Nous trouvons

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \frac{\partial J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a)}{\partial a} &= {}_2F_1\left(-\imath\alpha_b, \alpha_b, 1, \frac{B\gamma' - A\delta'}{\gamma'(A+B)}\right) \left[-\frac{a}{A^2} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \right. \\ &+ \frac{\imath\alpha_{b'}}{A} \left(\frac{A(-\imath k' + a) - a\gamma'}{A^2}\right) \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}-1} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \\ &+ \left. \frac{\imath\alpha_b}{A} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b-1} \left(\frac{a(A+B) - A(a + \imath k)}{(A+B)^2}\right) \right] \\ &+ \frac{1}{A} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \frac{\partial}{\partial a} \left[{}_2F_1\left(-\imath\alpha_{b'}, \imath\alpha_b, 1, \frac{B\gamma' - A\delta'}{\gamma'(A+B)}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{H.24})$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\pi} \frac{\partial J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a)}{\partial a} &= {}_2F_1\left(-\imath\alpha_b, \alpha_b, 1, \frac{B\gamma' - A\delta'}{\gamma'(A+B)}\right) \times \left[-\frac{a}{A^2} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \right. \\
 &+ \frac{\imath\alpha_{b'}}{A} \left(\frac{A(-\imath k' + a) - a\gamma'}{A^2}\right) \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}-1} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \\
 &+ \left. \frac{\imath\alpha_b}{A} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b-1} \left(\frac{a(A+B) - A(a+\imath k)}{(A+B)^2}\right) \right] \\
 &+ \frac{1}{A} \left(\frac{\gamma'}{A}\right)^{\imath\alpha_{b'}} \left(\frac{A}{A+B}\right)^{\imath\alpha_b} \alpha_{b'}\alpha_b \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{B\gamma' - A\delta'}{\gamma'(A+B)}\right) \\
 &\times \left[{}_2F_1\left(-\imath\alpha_{b'}, \imath\alpha_b + 1, 2, \frac{B\gamma' - A\delta'}{\gamma'(A+B)}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{H.25}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\pi} \frac{\partial J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a)}{\partial a} &= J \left[-\frac{a}{A} + \imath\alpha_{b'} \left(\frac{-a\gamma' - A(-\imath k' + a)}{\gamma'A}\right) + \imath\alpha_b \left(\frac{a(A+B) - A(a+\imath k)}{A(A+B)}\right) \right] \\
 &+ J \frac{\alpha_{b'}\alpha_b}{\gamma'^3(A+B)} \left[\gamma'(A+B) \left(\imath k\gamma' + B(-\imath k + a) - (a\delta' + A\imath k)\right) \right. \\
 &\left. - (B\gamma' - A\delta') [(-\imath k + a)(A+B) + \gamma'(a + \imath k)] \right]
 \end{aligned} \tag{H.26}$$

$$\frac{1}{2\pi} \frac{\partial J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a)}{\partial a} = \frac{a}{A^2} K_q(a) \tag{H.27}$$

$$\begin{aligned}
 I(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}) &= \frac{\partial}{\partial a} J(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}, a) \Big|_{a \rightarrow 0^+} \\
 &= -2\pi \frac{a}{A^2} K(a) \Big|_{a \rightarrow 0^+} \\
 &= (2\pi)^3 \delta(\vec{q}) K_q(0).
 \end{aligned} \tag{H.28}$$

Soit maintenant l'intégrale

$$\mathfrak{S}(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}) = \frac{M_{b'}^* M_b}{(2\pi)^3} \int d\vec{\tau} C_{b'}^*(\vec{k}', \vec{\tau}) C_b(\vec{k}, \vec{\tau}) e^{-\imath(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\tau}} \tag{H.29}$$

On sait que

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{S}(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}) &= \frac{M_{b'}^* M_b}{(2\pi)^3} I(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}', \vec{k}', \vec{k}) \\
 &= M_{b'}^* M_b \delta(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}') k_q(0)
 \end{aligned} \tag{H.30}$$

et

$$\mathfrak{S}(\vec{q}, \vec{k}', \vec{k}) = \frac{M_b^* M_b}{(2\pi)^3} I(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}', \vec{k}) = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (\text{H.31})$$

Pour satisfaire cette relation il faut que $M_b^* M_b K_{q=0}(0) = 1$
Retournons maintenant à la norme de la ThCC

$$\begin{aligned} \langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} M_a^* M_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{a}} \int d\vec{r}_a e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}_a} C_a^*(\vec{k}', \vec{r}_a) C_a(\vec{k}, \vec{r}_a) \\ &\times \frac{M_b^* M_b}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} e^{i\vec{q}(\vec{a} - \vec{b})} e^{i\vec{q}\vec{r}_a} (2\pi)^3 \delta(\vec{q}) k_q(0) \\ &\times \frac{M_c^* M_c}{(2\pi)^3} \int d\vec{q}' e^{i\vec{q}'(\vec{a} - \vec{c})} e^{i\vec{q}'\vec{r}_a} (2\pi)^3 \delta(\vec{q}') k_q(0) \end{aligned} \quad (\text{H.32})$$

$$\langle \chi(\vec{k}') | \chi(\vec{k}) \rangle = \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \quad (\text{H.33})$$

Annexe I

Démonstration de

$$|T_{fi}|^2 = 4|g|^2 + 4|h|^2 + 4|f|^2 - 4|g^*h| - 4|f^*h| - 4|f^*g|$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, la matrice de transition est formée de la somme des 6 termes qui se réfèrent à la combinaison de chacun des 6 termes possibles pour la représentation de l'état final (équations 4.33-4.38) avec le terme unique de l'état initial (équation 4.23) (on considère toujours le cas où le spin total du système est positif, dans les états initial et final).

Nous aurons alors

$$|T_{fi}|^2 = \frac{1}{6} [|T_{f_1i}|^2 + |T_{f_2i}|^2 + |T_{f_3i}|^2 + |T_{f_4i}|^2 + |T_{f_5i}|^2 + |T_{f_6i}|^2], \quad (\text{I.1})$$

Nous allons rencontrer dans le calcul de ces termes les 6 éléments désignés C_i avec $i = 1 - 6$ suivantes, dont les détails sont montrés dans l'annexe J. Notons que les déterminants de Slater sont représentés d'une façon courte comme l'on a indiqué dans l'équation 4.16. Nous montrons que

$$\begin{aligned}
C_1 &= \langle (|pnp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle = h - f \\
C_2 &= \langle (|ppn\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle = f - g \\
C_3 &= \langle (|pnp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle = f - h \\
C_4 &= \langle (|npp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle = h - g \\
C_5 &= \langle (|ppn\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle = g - f \\
C_6 &= \langle (|npp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle = g - h
\end{aligned} \tag{I.2}$$

Où, le terme f correspond à la transition dans laquelle l'électron incident devient le diffusé, l'un des électrons liés est éjecté et le second reste lié à l'ion résiduel.

Le terme g correspond à la transition dans laquelle l'électron incident prend le rôle de l'éjecté, l'un des électrons liés initialement prend le rôle du diffusé et le troisième électron reste lié à l'ion résiduel.

Le terme h correspond à la transition durant laquelle l'électron incident est capturé par la cible et sera lié à l'ion résiduel, l'un des électrons de la cible est diffusé et le second est éjecté.

Les T_{f_i} seront alors

$$\begin{aligned}
T_{f_i} &= \langle \Psi_{f_1} | V | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle (|ppn\rangle - |pnp\rangle) | V | (|ppn\rangle - |pnp\rangle) \rangle \\
&= \frac{1}{2} [\langle (|ppn\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle - \langle (|ppn\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle \\
&\quad - \langle (|pnp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle + \langle (|pnp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle] \\
&= \frac{1}{2} [(f - g) - (g - f) - (h - f) + (f - h)] \\
&= 2f - g - h.
\end{aligned} \tag{I.3}$$

$$\begin{aligned}
T_{f_2i} &= \langle \Psi_{f_2} | V | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle (|ppn\rangle - |npp\rangle) | V | (|ppn\rangle - |pnp\rangle) \rangle \\
&= \frac{1}{2} [\langle (|ppn\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle - \langle (|ppn\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle \\
&\quad - \langle (|npp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle + \langle (|npp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle] \\
&= \frac{1}{2} [(f - g) - (g - f) - (g - h) + (h - g)] \\
&= f - 2g + h. \tag{I.4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{f_3i} &= \langle \Psi_{f_3} | V | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle (|pnp\rangle - |npp\rangle) | V | (|ppn\rangle - |pnp\rangle) \rangle \\
&= \frac{1}{2} [\langle (|pnp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle - \langle (|pnp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle \\
&\quad - \langle (|npp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle + \langle (|npp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle] \\
&= \frac{1}{2} [(h - f) - (f - h) - (g - h) + (h - g)] \\
&= -f - g + 2h. \tag{I.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{f_4i} &= \langle \Psi_{f_4} | V | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle (2|ppn\rangle - |pnp\rangle - |npp\rangle) | V | (|ppn\rangle - |pnp\rangle) \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} [2\langle (|ppn\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle - 2\langle (|ppn\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle - \langle (|pnp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle \\
&\quad + \langle (|pnp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle - \langle (|npp\rangle) | V | (|ppn\rangle) \rangle + \langle (|npp\rangle) | V | (|pnp\rangle) \rangle] \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(f - g) - 2(g - f) - (h - f) \\
&\quad + (f - h) - (g - h) + (h - g)] \\
&= \sqrt{3}(f - g). \tag{I.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{f_5i} &= \langle \Psi_{f_5} | V | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle (-|ppn| - 2|pnp| - |npp|) | V | (|ppn| - |pnp|) \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-\langle (|ppn|) | V | (|ppn|) \rangle + \langle (|ppn|) | V | (|pnp|) \rangle + 2\langle (|pnp|) | V | (|ppn|) \rangle \\
&\quad - 2\langle (|pnp|) | V | (|pnp|) \rangle - \langle (|npp|) | V | (|ppn|) \rangle + \langle (|npp|) | V | (|pnp|) \rangle] \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-(f - g) - +(g - f) + 2(h - f) \\
&\quad - 2(f - h) - (g - h) + (h - g)] \\
&= \sqrt{3}(h - f). \tag{I.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{f_6i} &= \langle \Psi_{f_6} | V | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle (-|ppn| - |pnp| + 2|npp|) | V | (|ppn| - |pnp|) \rangle \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-\langle (|ppn|) | V | (|ppn|) \rangle + \langle (|ppn|) | V | (|pnp|) \rangle - \langle (|pnp|) | V | (|ppn|) \rangle \\
&\quad + \langle (|pnp|) | V | (|pnp|) \rangle + 2\langle (|npp|) | V | (|ppn|) \rangle - 2\langle (|npp|) | V | (|pnp|) \rangle] \\
&= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-(f - g) - +(g - f) - (h - f) \\
&\quad +(f - h) + 2(g - h) - 2(h - g)] \\
&= \sqrt{3}(g - h). \tag{I.8}
\end{aligned}$$

Effectuons maintenant les sommes suivantes

$$\begin{aligned}
|T_{f_1i}|^2 + |T_{f_6i}|^2 &= (2f - g - h)^2 + 3(g - h)^2 \\
&= 4g^2 + 4h^2 + 4f^2 - 4gh - 4fh - 4fg, \tag{I.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|T_{f_2i}|^2 + |T_{f_5i}|^2 &= (f - 2g - h)^2 + 3(h - f)^2 \\
&= 4g^2 + 4h^2 + 4f^2 - 4gh - 4fh - 4fg, \tag{I.10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|T_{f_3i}|^2 + |T_{f_4i}|^2 &= (2h - f - g)^2 + 3(f - g)^2 \\
&= 4g^2 + 4h^2 + 4f^2 - 4gh - 4fh - 4fg, \tag{I.11}
\end{aligned}$$

D'où la vérification des relations

$$|T_{f_1i}|^2 + |T_{f_6i}|^2 = |T_{f_2i}|^2 + |T_{f_5i}|^2 = |T_{f_3i}|^2 + |T_{f_4i}|^2. \tag{I.12}$$

Annexe J

Les expressions des C_s de l'équation I.2 en fonction des termes direct f , et d'échange g et h

Dans la suite, nous représentons les trois électrons par les chiffres 1, 2 et 3. Ainsi, l'ordre de chaque électron indique son rôle.

Dans l'état initial, le premier électron joue le rôle de l'électron incident, les deux autres sont supposés liés à la cible.

Dans l'état final, le premier électron est supposé être l'électron diffusé, le second est l'éjecté et le troisième est lié à l'ion résiduel.

Dans les tableaux, la première ligne présente les répartitions des électrons dans l'état initial, et la première colonne représente celles dans l'état final. La lettre P et les chiffres sans barre présentent respectivement un électron de spin positif, et la lettre n avec les chiffres avec barre représentent un électron de spin négatif.

$$C_1 = \frac{1}{6} \langle (|pnp|) | V | (|ppn|) \rangle$$

$$= \frac{1}{6} \times \begin{array}{c|cccccc} & \overline{123} & \overline{-132} & \overline{-213} & \overline{231} & \overline{312} & \overline{-321} \\ \hline \overline{123} & 0 & -f & 0 & 0 & h & 0 \\ \overline{-132} & -f & 0 & h & 0 & 0 & 0 \\ \overline{-213} & 0 & 0 & 0 & -f & 0 & h \\ \overline{231} & h & 0 & -f & 0 & 0 & 0 \\ \overline{312} & 0 & 0 & 0 & h & 0 & -f \\ \overline{-321} & 0 & h & 0 & 0 & -f & 0 \end{array}$$

$$= h - f, \tag{J.1}$$

$$C_2 = \langle (|ppn|) | V | (|ppn|) \rangle$$

$$= \frac{1}{6} \times \begin{array}{c|cccccc} & \overline{123} & \overline{-132} & \overline{-213} & \overline{231} & \overline{312} & \overline{-321} \\ \hline \overline{123} & f & 0 & -g & 0 & 0 & 0 \\ \overline{-132} & 0 & f & 0 & 0 & -g & 0 \\ \overline{-213} & -g & 0 & f & 0 & 0 & 0 \\ \overline{231} & 0 & 0 & 0 & f & 0 & -g \\ \overline{312} & 0 & -g & 0 & 0 & f & 0 \\ \overline{-321} & 0 & 0 & 0 & -g & 0 & f \end{array}$$

$$= f - g, \tag{J.2}$$

$$C_3 = \langle (|pnp|) | V | (|pnp|) \rangle$$

$$= \frac{1}{6} \times \begin{array}{c|cccccc} & \overline{123} & \overline{-132} & \overline{-213} & \overline{231} & \overline{312} & \overline{-321} \\ \hline \overline{121} & f & 0 & 0 & 0 & 0 & -h \\ \overline{-132} & 0 & f & 0 & -h & 0 & 0 \\ \overline{-213} & 0 & 0 & f & 0 & -h & 0 \\ \overline{231} & 0 & -h & 0 & f & 0 & 0 \\ \overline{312} & 0 & 0 & -h & 0 & f & 0 \\ \overline{-321} & -h & 0 & 0 & 0 & 0 & f \end{array}$$

$$= f - h, \tag{J.3}$$

$$C_4 = \langle (|npp|) | V | (|pnp|) \rangle$$

$$= \frac{1}{6} \times \begin{array}{c|cccccc} & \overline{123} & \overline{-132} & \overline{-213} & \overline{231} & \overline{312} & \overline{-321} \\ \hline \overline{123} & 0 & 0 & -g & 0 & h & 0 \\ \overline{-132} & 0 & 0 & h & 0 & -g & 0 \\ \overline{-213} & -g & 0 & 0 & 0 & 0 & h \\ \overline{231} & h & 0 & 0 & 0 & 0 & -g \\ \overline{312} & 0 & -g & 0 & h & 0 & 0 \\ \overline{-321} & 0 & h & 0 & -g & 0 & 0 \end{array}$$

$$= h - g, \tag{J.4}$$

$$C_5 = \langle (|ppn|) | V | (|pnp|) \rangle$$

$$= \frac{1}{6} \times \begin{array}{c|cccccc} & \overline{123} & \overline{-132} & \overline{-213} & \overline{231} & \overline{312} & \overline{-321} \\ \hline \overline{123} & 0 & -f & 0 & g & 0 & 0 \\ \overline{-132} & -f & 0 & 0 & 0 & 0 & g \\ \overline{-213} & 0 & g & 0 & -f & 0 & 0 \\ \overline{231} & 0 & 0 & -f & 0 & g & 0 \\ \overline{312} & g & 0 & 0 & 0 & 0 & -f \\ \overline{-321} & 0 & 0 & g & 0 & -f & 0 \end{array}$$

$$= g - f, \tag{J.5}$$

$$C_6 = \langle (|npp|) | V | (|ppn|) \rangle$$

$$= \frac{1}{6} \times \begin{array}{c|cccccc} & \overline{123} & \overline{-132} & \overline{-213} & \overline{231} & \overline{312} & \overline{-321} \\ \hline \overline{123} & 0 & 0 & 0 & g & 0 & -h \\ \overline{-132} & 0 & 0 & 0 & -h & 0 & g \\ \overline{-213} & 0 & g & 0 & 0 & -h & 0 \\ \overline{231} & 0 & -h & 0 & 0 & g & 0 \\ \overline{312} & g & 0 & -h & 0 & 0 & 0 \\ \overline{-321} & -h & 0 & g & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

$$= g - h. \tag{J.6}$$

Annexe K

Algorithme pour le calcul numérique de la fonction hypergéométrique confluyente de Kummer ${}_1F_1(a, b, \imath z)$

Soit

$$y(z) = {}_1F_1(a, b, \imath z). \quad (\text{K.1})$$

Ici, a et b sont des constantes complexes et z est une variable réelle dans l'intervalle $z \in [0, z_{max}]$.

$y(z)$ satisfait l'équation de Kummer

$$z \frac{d^2 y(z)}{dz^2} + (b - \imath z) \frac{dy(z)}{dz} - \imath a y(z) = 0 \quad (\text{K.2})$$

On sait que la nième dérivée de $y(z)$ est donnée par

$$\frac{d^n y(z)}{dz^n} = \imath^n \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(b+n)} {}_1F_1(a+n, b+n, \imath z) \quad (\text{K.3})$$

Nous avons aussi la relation de récurrence suivante, déduite de l'équation (K.2),

$$z \frac{d^n y(z)}{dz^n} + (b+n-2-\imath z) \frac{d^{n-1} y(z)}{dz^{n-1}} - \imath(a+n-2) \frac{d^{n-2} y(z)}{dz^{n-2}} = 0, \quad n \geq 2 \quad (\text{K.4})$$

L'algorithme consiste à utiliser les valeurs (déjà déterminées) de $y(z)$ avec leurs dérivées sur l'ensemble des points $(z_i = hi)_{i=0}^N$ où $h = z_{max}/N$.

La série de Taylor $y(z)$, pour $z \in [0, z_{max}]$ donne

$$y(z) \approx \overline{y(z)} = y(z_{i_o}) + \sum_{i=1}^n \frac{1}{i!} \left. \frac{d^i y(z)}{dz^i} \right|_{z=z_{i_o}} \times (z - z_{i_o})^i. \quad (\text{K.5})$$

L'algorithme numérique choisit pour un z donné le point optimal z_{i_o} à partir de la condition $0 \leq i \leq N |z - z_i|$. Nous obtenons alors $i_o = [z/h + 1/2]$ et $|z - z_{i_o}| \leq h/2$, où $[z]$ désigne la partie entière de z .

Si $h < 1$, la double précision $|y(z) - \overline{y(z)}| \leq 2 \times 10^{-16}$ est habituellement réalisée avec $n < 20$. Pour les valeurs préalablement calculées de $y(z)$ et leurs dérivées sur l'ensemble des points z_i ($i = 0, \dots, N$) nous utilisons le Code Fortran CONHYP [93].

Aussi, si $z_i > 2$, les dérivées de $y(z_i)$ d'ordre élevé peuvent être obtenues à partir de la formule de récurrence (K.4), en utilisant uniquement les valeurs numériques de $y(z_i)$ et de sa dérivée première.

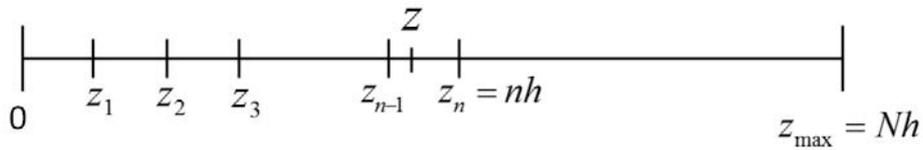


FIGURE K.1

Bibliographie

- [1] N. Bohr. *Phil.Mag*, **25** :10, 1913.
- [2] N. Bohr. *Phil.Mag*, **30** :581, 1915.
- [3] H. Bethe. *Ann. Phys.Lpz*, **5** :325, 1930.
- [4] J.J. Langmuir and T. Jones. *Phys. Rev.*, **31** :357, 1928.
- [5] E. Rudberg. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **129** :628–651, 1930.
- [6] L.A. Hughes and J. H. Millan. *Res. Rev.*, **39** :585, 1932.
- [7] H. Ehrhardt, M. Schulz, T. Tekaats, and K. Willmann. *Physical Review Letters*, **22** :89, 1969.
- [8] U. Amaldi Jr, A. Egidi, R. Marconero, and G. Pizzella. *Review of Scientific Instruments*, **40** :1001–1004, 1969.
- [9] A. Lahmam-Bennani, H. F. Wellenstein, A. Duguet, and M. Rouault. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, **16** :121, 1983.
- [10] R. Dörner, J. M. Feagin, C. L. Cocke, H. Bräuning, O. Jagutzki, M. Jung, E. P. Kanter, H. Khemliche, S. Kravis, V. Mergel, et al. *Physical review letters*, **77** :1024, 1996.
- [11] H. S. Massey and C. B. O. Mohr. *Proc. Roy. Soc. A*, **140** :612, 1933.
- [12] M. R. H. Rudge and M. J. Seaton. *Proceedings of the Physical Society*, **83** :680, 1964.
- [13] M. R. H. Rudge and M. J. Seaton. *Proceedings of the Physical Society*, **A 283** :262, 1965.
- [14] R. K. Peterkop. *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR Riga*, **9** :79, 1960.
- [15] C. R. Garibotti and J. E. Miraglia. *Physical Review A*, **21** :572, 1980.
- [16] M. Brauner, J. S. Briggs, and H. Klar. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **22** :2265, 1989.
- [17] D. H. Madison, R. V. Calhoun, and W. N. Shelton. *Physical Review A*, **16** :552, 1977.

-
- [18] H. R. J. Walters, X. Zhang, and C. T. Whelan. (e, 2e) and related processes, p. 33–74, 1993. Edited by C.T. Whelan, H. R. Walter, A. Lahman-Bennani, and H. Ehrhart, (Kluwer Academic publishers).
- [19] P. G. Burke and K. A. Berrington. Atomic and molecular processes : an r-matrix approach. 1993. edited by K. A. Berrington, (Bristol : Institute of Physics Publishing).
- [20] I. Bray, J. Beck, and C. Plottke. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **32** :4309, 1999.
- [21] E. Weigold, S. T. Hood, I. E. McCarthy, and P. J. O. Teubner. *Physics Letters A*, **44** :531–532, 1973.
- [22] K. Jung, E. Schubert, D. A. L. Paul, and H. Ehrhardt. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, **8** :1330, 1975.
- [23] A. Naja, E. M. Staicu. Casagrande, A. Lahman-Bennani, M. Nekkab, F. Mezdari, B. Joulakian, O. Chuluunbaatar, and D. H. Madison. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **40** :3775, 2007.
- [24] A. Lahmam-Bennani, E. M. Staicu. Casagrande, and A. Naja. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **42** :235205, 2009.
- [25] P. G. Burke. *Adv. Atom. Molec. Phys*, **15** :471, 1979.
- [26] C. Champion, J. Hanssen, and P. A. Hervieux. *Physical Review A*, **65** :022710, 2002.
- [27] J. Hanssen, B. Joulakian, R. D. Rivarola, and R. J. Allan. *Physica Scripta*, **53** :41, 1996.
- [28] P. Weck, O. A. Fojón, J. Hanssen, B. Joulakian, and R. D. Rivarola. *Physical Review A*, **63** :042709, 2001.
- [29] F. Elboudali and B. Joulakian. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34** :4877, 2001.
- [30] V. V. Serov, B. B. Joulakian, D. V. Pavlov, I. V. Puzynin, and S. I. Vinitisky. *Physical Review A*, **65** :062708, 2002.
- [31] B. Joulakian, J. Hanssen, R. Rivarola, and A. Motassim. *Physical Review A*, **54** :1473–9, 1996.
- [32] Ph. Pluvinaige. *Ann. Phys*, **5** :145–152, 1950.
- [33] Ph. Pluvinaige. *J. Phys. Radium*, **12** :789–792, 1951.
- [34] G. L. Yudin, S. Chelkowski, and A. D. Bandrauk. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **39** :L17–L24, 2006.
- [35] M. F. Ciappina, C. C. Chirilă, and M. Lein. *Physical Review A*, **75** :043405, 2007.

-
- [36] O. Chuluunbaatar, B. B. Joulakian, Kh. Tsookhuu, and S. I. Vinitzky. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **37** :2607, 2004.
- [37] O. Chuluunbaatar and B. Joulakian. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **43** :155201, 2010.
- [38] M. J. Hussey and A. J. Murray. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **38** :2965–77, 2005.
- [39] M. J. Gaillard, D. S. Gemmell, G. Goldring, I. Levine, W. J. Pietsch, J. C. Poizat, A. J. Ratkowski, J. Remillieux, Z. Vager, and B. J. Zabransky. *Physical Review A*, **17** :1797, 1978.
- [40] B. J. McCall and T. Oka. *Science*, **287** :1941–1942, 2000.
- [41] T. R. Geballe, B. J. McCall, K. H. Hinkle, and T. Oka. *The astrophysical journal*, **510** :251–257, 1999.
- [42] J. O. Hirschfelder. *Journal of Chemical Physics*, **6** :795, 1938.
- [43] C. A. Coulson. *Math. Pro. Combridge. Pil. Soc.*, **31** :244, 1935.
- [44] R. E. Christoffersen. *Journal of Chemical Physics*, **41** :960, 1964.
- [45] Harold Conroy. *Journal of Chemical Physics*, **41** :1341, 1964.
- [46] M. Saporoschenko. *Journal of Chemical Physics*, **42** :2760, 1965.
- [47] M. E. Schwartz and L.J. Schaad. *Journal of Chemical Physics*, **47** :5325, 1967.
- [48] R. L. Somorjai and C.P. Yue. *Journal of Chemical Physics*, **53** :1657, 1970.
- [49] R. F. Borkman. *Journal of Chemical Physics*, **53** :3153, 1970.
- [50] K. Kawaoka and R. F. Borman. *Journal of Chemical Physics*, **55** :4637, 1971.
- [51] A. J. Duben and J. P. Lowe. *Journal of Chemical Physics*, **55** :4276, 1971.
- [52] L. Salmon and R. D. Poshusta. *Journal of Chemical Physics*, **59** :3497, 1973.
- [53] C. E. Dykstra and W. C Swope. *Journal of Chemical Physics*, **70** :1, 1979.
- [54] J. Tennyson and O. L. Polyansky. *Physical Review A*, **50** :314, 1994.
- [55] J. C. Lopez Vieyra, A. V. Turbiner, and H. M. Cobaxin. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **44** :195101, 2011.
- [56] F. Berencz. *Acta Phys. Acad. Sci Hung.*, **6** :423, 1957.

- [57] A. Mottassim and B. Joulakian. *Physica Scripta*, **60** :142147, 1999.
- [58] D. Nir, B. Rosner, A. Mann, and J Kantor. *Physical Review A*, **18** :156, 1978.
- [59] M. J. Gaillard, A. G. de Pinho, J. C. Poizat, J. Remilleux, and R. Saoudi. *Physical Review A*, **28** :1267, 1983.
- [60] F. S. Levin and J. Shertzer. *Physical Review A*, **32** :2062, 1985.
- [61] O. Yenen, D. H. Jaecks, and L. M. Weise. *Physical Review A*, **39** :1767, 1989.
- [62] G. Jalbert, L. F. S. Coelho, and N. V. de Castro Faria. *Physical Review A*, **46** :3840, 1992.
- [63] I. Dominguez, H. Martinez, C. Cisneros, J. de Urquijo, and I. Alvarez. *Physical Review A*, **50** :3856, 1994.
- [64] J. B. A. Mitchell, J. L. Forand, C. T. Ng, D. P. Levac, R. E. Mitchell, P. M. Mul, W. Claeys, A. Sen, and J. Wm. McGowan. *Physical Review Letters*, **51** :885, 1983.
- [65] H. Hus, F. Youssif, A. Sen, and J. B. A. Mitchell. *Physical Review A*, **38** :658, 1988.
- [66] D. Strasser, L. Lammich, H. Kreckel, S. Krohn, M. Lange, A. Naaman, D. Schwalm, A. Wolf, and D. Zajfman. *Physical Review A*, **66** :032719, 2002.
- [67] D. Strasser, J. Levin, H. B. Pedersen, O. Heber, A. Wolf, D. Schwalm, and D. Zajfman. *Physical Review A*, **65** :10702, 2001.
- [68] V. Kokoouline and C. H. Greene. *Physical Review Letters*, **90** :133201, 2003.
- [69] I.F. Schneider, A.E. Orel, and A. Suzor-Weiner. *Physical Review Letters*, **85** :3785, 2000.
- [70] Takeshi Oka. *Physical Review Letters*, **45** :531, 1980.
- [71] O. Friedrich and A. Alijah. *Physical Review Letters*, **86** :1183, 2001.
- [72] H. Kreckel, S. Krohn, L. Lammich, M. Lange, J. Levin, M. Scheffel, D. Schwalm, J. Tennyson, Z. Vager, R. Wester, A. Wolf, and D. Zajfman. *Physical Review A*, **66** :052509, 2002.
- [73] J. J. Munro, J. Ramanlal, and J. Tennyson. *New Journal Of physics*, **7** :196, 2005.
- [74] Kuo-Yu Wu, Yu-Hung Lien, Chun-Chieh Liao, Yan-Rung Lin, and Jow-Tsong Shy. *Physical Review A*, **88** :032507, 2013.
- [75] C. S. Warke and A. K. Dutta. *Physical Review A*, **16** :1747, 1977.

-
- [76] E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi. *Physical Review A*, **85** :053410, 2012.
- [77] J. C. Morrison, C. Bottcher, and G. Bottrell. *Theoretica Chimica Acta*, **80** :245–255, 1991.
- [78] Gorfinkiel J. D. and J. Tennyson. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **38** :1607–1622, 2005.
- [79] J. McKenna, A.M. Sayler, B. Gaire, N. G. Johnson, K. D. Carnes, B. D. Esry, and I. Ben-Itzhak. *Physical Review Letters*, **103** :103004, 2009.
- [80] S. Obeid, O. Chuluunbaatar, and B. Joulakian. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **50** :145201, 2017.
- [81] J. C. Joachain. *Quantum collision theory*. 1975. p.6–11, (North Holland physics publishing).
- [82] A. Messiah. *Mécanique Quantique*. 1995. p.322–327,687–749, (Dunod Paris).
- [83] M. Born. *Z.Phys*, **37** :863, 1926.
- [84] T. Hahn. *Mpp*, **40** :0404043, 2004.
- [85] H. Medal-Cobaxin, A. Alijah, and A. J. Turbiner. *Czech. Chem. Common.*, **73** :1271, 2008.
- [86] A. Hylleraas. *Z.Phys*, **71** :739, 1931.
- [87] M. Pavanello and L. Adamowicz. *Journal of Chemical Physics*, **130** :034104, 1969.
- [88] O. Chuluunbaatar, I.V. Puzynin, and S. I. Vinistsky. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34** :L425–L432, 2001.
- [89] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique Quantique*. 1967. p.109 (MIR Moscou).
- [90] B. Joulakian. Communicaion privée.
- [91] R. P. Fynman. *Physical Review*, **76** :769, 1949.
- [92] A. Nordsieck. *Physical Review A*, **93** :785, 1954.
- [93] M. Nardin, W. F. Perger, and A. Bhalla. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, **18** :345–349, 1992.