

Orsay  
N° d'ordre:

UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

*présentée pour obtenir*

le TITRE de DOCTEUR EN SCIENCES

*par*

**Alexandre Matzkin**

*Sujet*

**Théorie du défaut quantique avec plusieurs arrangements de particules  
Formalisme et application à la fragmentation des états excités de  $H_2$**

*Soutenue le 1er juillet 1999 devant la commission d'examen*

M.	Osman Atabek	
M.	Nis Bjerre	Rapporteur
Mme.	Nicole Feautrier	
M.	Jean-Pierre Gauyacq	Rapporteur
M.	Christian Jungen	



Orsay  
N° d'ordre:

UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

## THESE

*présentée pour obtenir*

le TITRE de DOCTEUR EN SCIENCES

*par*

**Alexandre Matzkin**

*Sujet*

**Théorie du défaut quantique avec plusieurs arrangements de particules  
Formalisme et application à la fragmentation des états excités de H<sub>2</sub>**

*Soutenue le 1er juillet 1999 devant la commission d'examen*

M.	Osman Atabek	
M.	Nis Bjerre	Rapporteur
Mme.	Nicole Feautrier	
M.	Jean-Pierre Gauyacq	Rapporteur
M.	Christian Jungen	





## Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les personnes au Laboratoire Aimé-Cotton qui, sans avoir participé directement à ce travail, l'ont rendu possible ou l'ont facilité à un titre ou à un autre: Marie-Henriette Carroll (bibliothécaire, qui a souvent dû se déplacer pour rechercher des références), Christian Colliex (directeur, toujours disponible pour écouter en cas de pépins), Monique Durand (administratrice multi-fonctions, plaque tournante du vaisseau et qui à ce titre a dû intervenir sur plusieurs niveaux), Sonia Germany (qui depuis l'aquarium a souvent été appelée à la rescousse), Jocelyne Sinzelle (gérant le réseau et les machines, une grande partie de ce travail n'aurait guère été possible sans son intervention, constante depuis la salle des machines ou plus ponctuellement en cas de problèmes).

Je tiens également à souligner le dur labeur effectué par les rapporteurs de la thèse, Nis Bjerre et Jean-Pierre Gauyacq, qui ont attentivement lu le manuscrit. Qu'ils soient remerciés pour avoir mené ce travail à bien, et pour leurs remarques pertinentes qui auront permis -- je l'espère -- d'améliorer ce mémoire. Merci également à Osman Atabek et Nicole Feautrier pour leur participation au jury de thèse.

Il ne m'est pas possible d'exprimer nommément ma gratitude à toutes les personnes avec qui, à un moment ou un autre, j'ai pu avoir des discussions intéressantes, parfois éclaircissantes. Je voudrais néanmoins faire ressortir la collaboration, presque trois années durant, avec Stephen Ross, grand calculateur des défauts quantiques de  $H_2$ ; ses remarques, de vive voix ou par mail interposé, ont toujours été appréciées.

Enfin, *last but not least*, un grand merci à Christian Jungen, directeur exemplaire par son attention et son extrême disponibilité, mais aussi par sa liberté d'esprit et la latitude d'action qu'il a su me laisser, sans pour autant renoncer à partager sa pratique et sa vision de la recherche.



# **Table des Matières**



<b>Ch. 1.</b>	<b>Introduction générale</b> .....	5
1.1	<b>Spectroscopie et collisions : genèse et développement de la théorie du défaut quantique</b> .....	5
1.2	<b>Organisation du mémoire</b> .....	11
	<b>Complément: Systèmes d'unités atomiques</b> .....	14
<b>Ch. 2.</b>	<b>Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal</b> .....	17
2.1	<b>Introduction</b> .....	17
2.2	<b>Equations de Lippmann-Schwinger</b> .....	18
2.3	<b>Dérivation de la théorie du défaut quantique</b> .....	23
2.3.1	Partition du système .....	23
2.3.2	Interactions à courte et à longue portée .....	25
2.3.3	Réduction de l'opérateur de Green - Fonctions de Green radiales .....	26
	Réduction de l'opérateur de Green .....	26
	Solutions de l'hamiltonien radial .....	27
	Canaux fermés - opérateur de Green lisse .....	29
2.3.4	Equations de la MQDT .....	31
	Equation de Lippmann-Schwinger en MQDT .....	31
	Matrice de réaction .....	31
	Fonction d'onde totale .....	33
2.3.5	Conditions asymptotiques .....	33
	Décomposition de l'onde d'ionisation en ondes stationnaires .....	34
	Conditions aux limites de la fonction MQDT .....	34
2.4	<b>Formulations de la théorie du défaut quantique</b> .....	36
2.4.1	Fonctions radiales .....	37
	Traitement phase-amplitude .....	37
	Normalisation .....	39

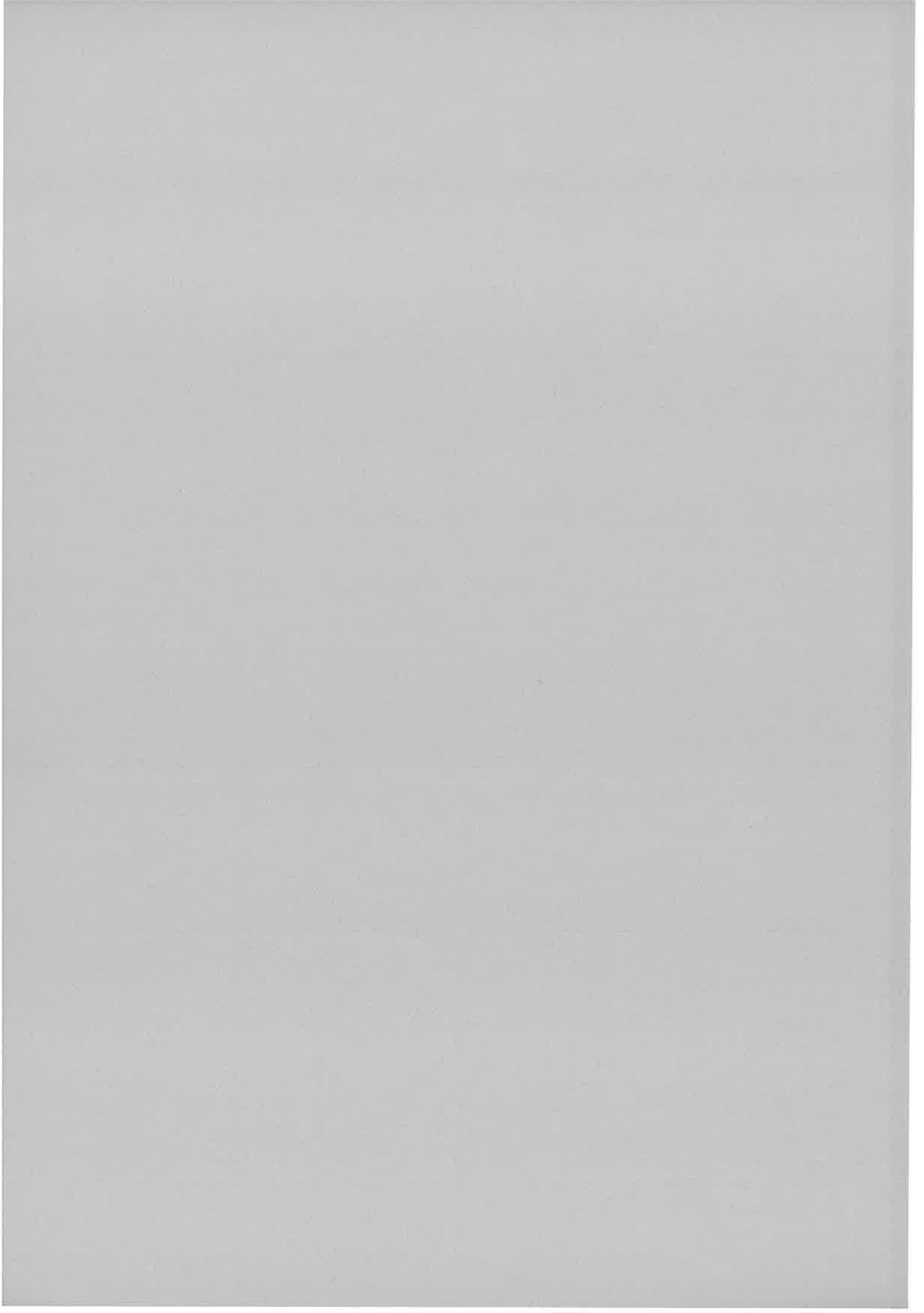
	Fonctions de Coulomb .....	41
2.4.2	Formulations usuelles de la MQDT .....	46
	Défauts quantiques .....	46
	Matrices $C$ et $S$ .....	48
	Canaux effectifs convergents - Défauts quantiques effectifs .....	49
<b>Ch. 3.</b>	<b>Théorie quantique des collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires</b> .....	<b>53</b>
3.1	<b>Introduction</b> .....	<b>53</b>
3.2	<b>Collisions avec réarrangements: équations de Lippmann-Schwinger</b> .....	<b>56</b>
3.2.1	Ondes progressives .....	57
3.2.2	Ondes stationnaires .....	59
3.3	<b>Théorie du défaut quantique avec plusieurs arrangements de particules</b> .....	<b>63</b>
3.3.1	Opérateurs de Green lisses et opérateurs de réaction en MAMQDT .....	64
	Relations entre propagateurs .....	64
	Opérateurs de réaction .....	65
	Principe du calcul des matrices de réaction .....	66
3.3.2	Fonctions d'onde et conditions asymptotiques .....	69
	Fonction d'onde totale .....	69
	Solutions physiques .....	70
	Décomposition en ondes stationnaires .....	71
	Conditions aux limites et système de la MAMQDT .....	73
3.4	<b>Illustrations</b> .....	<b>74</b>
3.4.1	Opérateur de réaction antisymétrisé .....	75
3.4.2	MQDT électronique à grande distance inter-nucléaire: le cas de $H_2$ .....	77
	Avertissement .....	77
	MQDT électronique dans le régime moléculaire habituel .....	78
	Etats excités électroniques à grande distance inter-nucléaire .....	79

	MQDT électronique à grande distance inter-nucléaire .....	81
	<b>Complément: Espaces de Hilbert .....</b>	<b>88</b>
<b>Ch. 4.</b>	<b>Moments dipolaires en MQDT</b>	
	<b>Principe de calcul et application à H<sub>2</sub>.....</b>	<b>91</b>
4.1	<b>Introduction .....</b>	<b>91</b>
4.2	<b>L'hydrogène moléculaire en théorie du défaut quantique .....</b>	<b>92</b>
4.2.1	Etats de base et transformation de repère .....	92
	Base couplée et base découplée .....	93
	Transformation de repère .....	95
4.2.2	Défauts quantiques électroniques de H <sub>2</sub> .....	96
4.3	<b>Formulation des moments dipolaires .....</b>	<b>103</b>
4.3.1	Opérateur moment dipolaire et amplitude de transition .....	103
4.3.2	Expression de l'amplitude de transition .....	104
4.3.3	Convergence des intégrales radiales – Paramétrisation des divergences .....	108
	Moment dipolaire électronique .....	108
	Transitions électroniques du coeur et de l'électron externe .....	109
	Factorisation de la dépendance en énergie .....	110
	Paramétrisation des divergences .....	113
4.4	<b>Application: transitions dipolaires électroniques de H<sub>2</sub> dans</b>	
	<b>l'approximation de Coulomb .....</b>	<b>115</b>
4.4.1	Approximation de Coulomb .....	117
	Rayon de coupure .....	117
	Fonctions de très basse énergie .....	118
4.4.2	Comparaison avec les calculs ab-initio .....	120
	Etats singulets .....	121
	Etats triplets .....	123
	Conclusions .....	124

4.5	<b>Moments de transition électroniques à grande distance inter-nucléaire</b> . . . . .	126
4.5.1	Fonctions MQDT à grande distance inter-nucléaire . . . . .	126
4.5.2	Éléments de transition à grande distance inter-nucléaire . . . . .	128
	<b>Complément: Hamiltonien de H<sub>2</sub></b> . . . . .	134
Ch. 5.	<b>Calcul théorique de spectres de photo-ionisation et photo-dissociation : états triplets excités de H<sub>2</sub></b> . . . . .	137
5.1	<b>Introduction</b> . . . . .	137
5.2	<b>Expériences à haute résolution sur les états triplets excités</b> . . . . .	138
5.3	<b>Méthode de calcul</b> . . . . .	144
5.3.1	Arrangements ionisation et dissociation . . . . .	144
5.3.2	Matrices de réaction . . . . .	146
5.3.3	Détails des calculs . . . . .	152
	Canaux ouverts . . . . .	152
	Matrice de réaction . . . . .	153
	Amplitudes de transition . . . . .	155
5.4	<b>Résultats</b> . . . . .	156
5.4.1	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . . .	156
5.4.2	Analyse des fonctions d'onde: mécanismes de fragmentation . . . . .	163
	Résonances $N^p = 2^-$ larges . . . . .	166
	Résonances $N^p = 2^-$ fines . . . . .	168
5.5	<b>Discussion</b> . . . . .	171
	<b>Conclusion</b> . . . . .	177
	<b>Références bibliographiques</b> . . . . .	181
	<b>Annexe 1</b> . . . . .	185
	<b>Annexe 2</b> . . . . .	195







*Para progresar, la ciencia necesitaba que los hombres de ciencia se especializaran... Generación tras generación, el hombre de ciencia ha ido constriñéndose, recluyéndose, en un campo de ocupación intelectual cada vez más estrecho... El científico, por tener que reducir su órbita de trabajo, iba progresivamente perdiendo contacto con las demás partes de la ciencia, con una interpretación integral del universo... El caso es que, recluido en la estrechez de su campo visual, consigue, en efecto, descubrir nuevos hechos y avanzar su ciencia, que él apenas conoce, y con ella la enciclopedia del pensamiento, que concienzudamente desconoce... Así, la mayor parte de los científicos empujan el progreso general de la ciencia encerrados en la celdilla de su laboratorio... Antes los hombres podían dividirse, sencillamente, en sabios e ignorantes... Pero el especialista no puede ser subsumido bajo ninguna de esas dos categorías. No es sabio, porque ignora formalmente cuanto no entra en su especialidad; pero tampoco es un ignorante, porque es un "hombre de ciencia" y conoce muy bien su porción de universo.<sup>1</sup>*

---

<sup>1</sup> Pour progresser, la science avait besoin que les hommes de science se spécialisent. Génération après génération, l'homme de science est allé en se contenant, en s'enfermant dans un champ d'occupation intellectuelle de plus en plus étroit. Le scientifique, parce qu'il devait réduire son domaine de travail, perdait progressivement contact avec les autres parties de la science, avec une interprétation intégrale de l'univers. Il se trouve que, enfermé dans l'étroitesse de son champ visuel, il parvient en effet, à découvrir de nouveaux faits et à faire avancer sa science, qu'il connaît à peine, et avec elle l'encyclopédie de la pensée, qu'il ignore consciencieusement. Ainsi, la majeure partie des scientifiques impulsent le progrès général de la science enfermés dans la cellule de son laboratoire. Autrefois les hommes pouvaient être divisés, grossièrement, en savants et ignorants. Mais le spécialiste ne peut être subsumé sous aucune de ces deux catégories. Il n'est pas savant, puisqu'il ignore formellement tout ce qui n'entre pas dans sa spécialité; mais il ne s'agit pas d'un ignorant, car il est un "homme de science" et connaît très bien sa petite portion d'univers.

Ortega y Gasset, J, *La rebelión de las masas*, Espasa Calpe (Madrid), 1937, 1993. Traduit par mes soins.



## Introduction générale

Le travail présenté dans ce mémoire concerne principalement les états excités en physique atomique et moléculaire. Il s'agira plus particulièrement d'une étude sur une approche théorique décrivant des atomes ou des molécules diatomiques à un électron externe effectif, et leurs modes de fragmentation. La théorie du défaut quantique multi-canaux, ou MQDT (Multichannel quantum defect theory) s'est imposée comme un des principaux moyens de description de ces états excités. Bien que la *méthode* du défaut quantique ait été introduite il y a plus de 40 ans, la *théorie* du défaut quantique est loin d'être une structure close. Certes, des raffinements motivés par des progrès expérimentaux fulgurants et rendus possibles par l'augmentation constante de la puissance de calcul imposent une certaine souplesse à la structure théorique. Mais plus encore, l'extension de la MQDT à des systèmes ou à la prise en compte d'interactions plus complexes ouvre de nouveaux champs à explorer. Dans la mesure où une partie de cette thèse étudie un de ces champs – à savoir la fragmentation de  $H_2$  en deux arrangements différents de particules (l'ionisation et la dissociation) qui sera abordée dans le dernier Chapitre de la thèse, où des spectres théoriques seront calculés – un travail conceptuel sur les bases de cette théorie paraissait nécessaire. Dans ce Chapitre introductif, nous allons exposer le cadre général, historique et thématique, des travaux qui seront ensuite présentés dans ce mémoire.

### 1.1 Spectroscopie et collisions : genèse et développement de la théorie du défaut quantique

Comme le Chapitre 2 propose de dériver la MQDT à partir des équations fondamentales que

## Introduction générale

sont les équations de Lippmann-Schwinger et fournit par là-même un cadre théorique et formel cohérent, il ne paraît pas pertinent d'exposer ici la formulation "usuelle" de la MQDT; il y a d'ailleurs plusieurs sensibilités, et la différence d'approche que l'on peut trouver entre l'article de revue de Seaton (1983) et le livre de Fano et Rau (1986) est à cet égard très significative. Dans cette section, nous nous bornerons à une brève et très partielle<sup>1</sup> mise en perspective historique. Il s'agira de mieux faire ressortir les particularités et les ambiguïtés de la théorie du défaut quantique, ce qui expliquera peut-être pourquoi "*the basic ideas of quantum-defect theory have remained mysterious to many*" (Aymar et al, 1996).

En effet, la théorie du défaut quantique se trouve à l'intersection de la spectroscopie atomique ou moléculaire et de la théorie quantique des collisions, avec un détour supplémentaire par la physique nucléaire et la physique du solide. On sait que l'équation de Schrödinger ne peut être résolue exactement que pour les systèmes hydrogénoïdes, composés d'un noyau ponctuel de masse  $M$  et de charge  $Z$  et d'un électron de masse  $m$ ; les niveaux d'énergie sont donnés par (Landau et Lifshitz, 1975, § 68)

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(1 + \frac{m}{M})} \frac{Z^2}{n^2} \quad (1.1)$$

où  $n$  est un entier.  $\mathcal{R}$  est la constante de Rydberg du système, définie par

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_\infty \frac{1}{(1 + \frac{m}{M})} \equiv \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \frac{1}{(1 + \frac{m}{M})} \quad (1.2)$$

et  $\mathcal{R}_\infty$  est la valeur de la constante pour une masse du noyau infinie<sup>2</sup>.

D'autres atomes présentent des états ayant des propriétés similaires aux systèmes hydrogénoïdes. Ainsi, les niveaux d'énergie de certains états excités des atomes alcalins sont donnés par

---

<sup>1</sup>La discussion ci-dessous a trait essentiellement à l'évolution de la théorie du défaut quantique; nous n'aborderons ni les nombreux problèmes que la théorie a résolus, ni, encore moins, les multiples expériences qui ont motivé une bonne part des progrès théoriques.

<sup>2</sup>En dehors de ce paragraphe, nous utiliserons des systèmes d'unités adaptés à la physique atomique, définis dans le Complément en fin de chapitre.

une formule analogue à (1.1):

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(1 + \frac{m}{M})} \frac{Z^2}{(n - \mu_l)^2} \quad (1.3)$$

où l'entier  $n$  a été remplacé par le nombre quantique effectif  $\nu_{n,l} \equiv n - \mu_l$ ,  $l$  étant un paramètre décrivant cette série. Cette formule a été établie empiriquement par Rydberg (1890) en étudiant des séries de spectres d'atomes alcalins. La quantité quasi-constante  $\mu_l$  qui transforme l'entier  $n$  en  $\nu_l$  a d'ailleurs longtemps été dénommée "correction de Rydberg". Alors qu'avant même l'avènement de la mécanique quantique le modèle de Bohr reproduisait la formule (1.1) pour les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, il reviendrait, d'après Rau et Inokuti (1997), à Schrödinger en 1920 d'avoir le premier expliqué cette "correction" comme étant due à la pénétration du coeur ionique (composé du noyau et de  $(Z - 1)$  électrons non excités) par l'orbite d'un électron excité. Dans un article consacré à l'étude des ondes  $s$  dans le sodium, Schrödinger (1921) introduit le terme de *défaut quantique* pour  $\mu_l$ ; ainsi, cinq années avant la fondation de la mécanique quantique, il envisage qu'un effet typiquement quantique induit l'électron, pendant sa révolution orbitale à pénétrer dans le coeur ionique.

Avec l'avènement de la mécanique quantique et les premières déterminations de défauts quantiques par la résolution de l'équation de Schrödinger ou à partir de données spectroscopiques, l'image suivant laquelle loin du coeur, l'électron excité ne voit qu'un champ coulombien (qui est donc dit "à longue portée"), alors qu'en deçà d'un rayon  $r_0$ , dit "rayon du coeur", l'électron est soumis à des interactions compliquées, typiquement quantiques avec les particules formant le coeur ionique s'impose. Ces interactions se traduisent sur la fonction d'onde par un déphasage  $\delta_l$  relié précisément au défaut quantique:  $\delta_l = \pi\mu_l$ . La séparation des effets de l'interaction à longue portée et de l'interaction à courte portée, l'étude des dépendances en énergies afférentes, et leurs liens avec les propriétés analytiques des fonctions de Coulomb viendront plus tard. Entre temps, l'étude des

## *Introduction générale*

résonances dans les spectres nucléaires conduit progressivement à la théorie de la matrice  $R$  (Wigner, 1946): reliée à la matrice  $S$  de collision, la matrice  $R$  décrit l'interaction, dans une zone de réaction bien définie, entre les particules dans cette zone et une particule "externe" qui rentre dans cette zone dans un certain état (canal)  $i$  et en ressort dans un état  $j$ :  $i$  et  $j$  correspondent asymptotiquement à différents canaux de fragmentation du système nucléaire. La  $R$  matrice est donc une théorie multi-canaux. La nature des interactions n'est pas précisée a-priori, d'autant plus que l'hamiltonien en physique nucléaire n'est pas souvent connu; la zone de réaction est une "boîte noire" et la matrice  $R$  est ajustée semi-empiriquement. Ce n'est pas le cas en physique atomique et moléculaire, où les interactions sont en principe connues, même si l'équation de Schrödinger n'est pas analytiquement soluble.

La méthode du défaut quantique, en fait, trouve son origine ailleurs, en physique du solide: Ham (1955) développe une méthode pour calculer les bandes d'énergie dans les solides à partir des solutions de l'équation radiale de l'électron de conduction, qui loin de chacun des ions du réseau est soumis, dans ce modèle, à un champ coulombien. Seaton (1958) reprend l'analyse des fonctions de Coulomb de Ham pour calculer des transitions atomiques vers les états excités ou ionisés, extrapolant ainsi les défauts quantiques vers les énergies positives. Cette formulation ne comprend qu'un canal: la prise en compte d'interactions entre plusieurs canaux intervient dans les années 60, et la méthode du défaut quantique multi-canaux se traduit dans le langage de la théorie des collisions par examen des conditions asymptotiques des fonctions d'onde. La *méthode* du défaut quantique se mue alors en *théorie* du défaut quantique, qui permet d'expliquer des spectres d'apparence très compliquée à partir de la dépendance en énergie des paramètres de collision entre l'électron externe et le coeur. En particulier, les concepts de transformation de repère et de canaux propres mettent l'accent sur l'interaction à courte-portée entre l'électron externe et l'ion résiduel pour expliquer la



dynamique des états excités; ils ont été introduits dans le cadre de la MQDT par Fano (1970), qui l'a appliqué à l'étude des états excités de  $H_2$  en considérant l'interaction entre l'état électronique de l'électron et la rotation de l'ion résiduel, avant d'en faire un outil très général adapté à l'interprétation des spectres atomiques. Il a du même coup permis d'envisager l'application de la MQDT aux molécules diatomiques.

En effet, à cause des perturbations créées par les degrés de liberté nucléaires, les séries de Rydberg sont moins visibles dans les molécules diatomiques. Mulliken (1964) avait remarqué que dans l'approximation de Born-Oppenheimer, où la dynamique des électrons est découplée de celle des noyaux, la fonction d'onde d'une molécule (*mol*) comprenant un électron excité (*Ryd*) devrait s'écrire :

$$\psi = (\psi_{coeur}^{él} \psi_{Ryd}^{él}) \psi_{mol}^{vibration} \psi_{mol}^{rotation}, \quad (1.4)$$

mais il ajoutait que cette approximation ne tenait pas pour les états de Rydberg – sauf peut-être pour les tout premiers niveaux peu excités. Car lorsque l'électron externe est excité, sa dynamique se découple de celle de l'ion, qui apparaît comme un coeur résiduel ayant son propre mouvement de rotation et de vibration; la fonction d'onde doit alors s'écrire :

$$\psi = (\psi_{coeur}^{él} \psi_{coeur}^{vibration} \psi_{coeur}^{rotation}) \psi_{Ryd}. \quad (1.5)$$

En exploitant cette idée, Jungen et Atabek (1977) incluent la vibration des noyaux dans la transformation de repère, qui devient "rovibronique" (elle inclue les couplages entre la rotation-vibration des noyaux et le mouvement de l'électron), faisant de la théorie du défaut quantique un outil puissant dans l'étude des molécules excitées.

Il semble donc que l'on puisse circonscrire la méthode du défaut quantique multicanaux à l'étude des systèmes avec un électron effectif externe soumis à un champ coulombien à longue portée et à des interactions avec le coeur à courte portée, reposant sur une solide connaissance

## *Introduction générale*

des propriétés analytiques des fonctions de Coulomb. L'utilisation du concept de canal comme constituant élémentaire des fonctions d'ondes, ainsi que l'écriture des conditions asymptotiques ( $r \rightarrow \infty$ ) pour les fonctions d'ondes fournissent une connexion naturelle avec la théorie quantique des collisions. La particularité de la MQDT consiste à traiter sur le même pied les états excités liés et les états du continuum (canaux ouverts, car l'électron peut s'échapper), ce qui conduit à incorporer les canaux fermés dans les matrices de collision décrivant l'interaction à courte portée; c'est grâce à cette inclusion que ces matrices ont une dépendance en énergie lisse, sans catastrophes. Enfin, en utilisant éventuellement les techniques de transformation de repère, l'imposition de conditions aux limites pour la fonction d'onde permet de trouver les énergies propres (pour les états liés), ainsi que les coefficients de chaque canal pour obtenir la fonction d'onde.

Cependant, sous l'impulsion initiale de Fano (1978), une recherche plus formelle des particularités de la théorie du défaut quantique, notamment en lien avec les méthodes de configuration-interaction débouche sur une forme "générale" de la théorie (Greene et al, 1979, 1982) qui insiste plus sur la structure théorique (séparation appropriée d'un champ à longue portée arbitraire et des interactions à courte portée donnant différents niveaux de dépendance en énergie, inclusion explicite des canaux fermés afin d'obtenir des quantités lisses en énergies) que sur les outils auxquels la méthode du défaut quantique avait recours. Ces auteurs reformulent la MQDT sous une forme indépendante des caractéristiques du champ à longue portée, qui n'est plus nécessairement coulombien. Les fonctions de Jost, utilisées depuis longtemps en théorie des collisions, généralisent, dans le cas d'un champ à longue portée arbitraire, les différentes bases solutions de l'équation de Coulomb utilisées auparavant; les fonctions radiales de l'électron dans la zone externe sont générées numériquement à l'aide d'un formalisme de phase-amplitude (Greene et al, 1982). En conséquence le champ couvert par la théorie du "défaut quantique" s'étend considérablement, par exemple à l'ana-

lyse des collisions inélastiques entre atomes (Mies, 1984), à l'ionisation et dissociation simultanée des molécules diatomiques (Jungen et Ross, 1997) ou aux collisions froides multi-canaux (Burke et al, 1998); différents travaux combinent un traitement MQDT avec d'autres méthodes (eg, interactions entre états de Rydberg et de valence (Raoult, 1987), interactions entre états de Rydberg et un rayonnement en champ fort (Giusti-Suzor et Zoller, 1987)).

Ces extensions de la théorie du défaut quantique ont mené la MQDT loin du domaine originel du défaut quantique, rendant certains auteurs perplexes. Pour Seaton (1996) par exemple, ce qui faisait le charme particulier de la théorie du défaut quantique a été perdu avec ces extensions; il préfère ranger ces dernières dans la catégorie des théories à portée effective ("effective range theories"). Dans leur article de revue sur les spectres complexes des états de Rydberg atomiques, Aymar et al (1996) préfèrent utiliser le terme plus général de spectroscopie multicanaux ("multi-channel spectroscopy"), et établissent une filiation préférentielle avec la théorie de la matrice R – ce qui apparaît d'autant plus justifié que les calculs atomiques utilisent effectivement la théorie de la R-matrice pour obtenir les fonctions d'ondes dans la zone de réaction. D'autres auteurs font fi d'éventuels contresens sémantiques en s'appuyant sur ces méthodes qui ont fait le succès de la MQDT, et il est bien pratique de conserver cette dénomination même si l'objet physique étudié se situe loin du domaine originel où la théorie du défaut quantique fut développée; à cet égard, Rau et Inokuti (1997) n'hésitent pas à parler du défaut quantique comme de l'ancêtre du déphasage.

## **1.2 Organisation du mémoire**

D'une certaine manière, le présent travail s'inscrit dans cette démarche. Dans le Chapitre 2, la théorie du défaut quantique sera entièrement dérivée à partir des équations de Lippmann-Schwinger, l'inclusion des canaux fermés se traduisant par une modification des opérateurs de Green ainsi que

## Introduction générale

des opérateurs de collision associés. Dans le Chapitre 3, la prise en compte de plusieurs associations, ou *arrangements* de particules dans les équations de Lippmann-Schwinger stationnaires servira à construire une théorie du défaut quantique à plusieurs arrangements, sans lien direct, autre qu'historique, avec le domaine originel des défauts quantiques des atomes alcalins.

La section précédente, volontairement schématique, a passé sous silence les nombreuses réussites de la MQDT dans l'étude des états de Rydberg de nombreux atomes (on trouvera une revue de ces travaux dans Aymar et al, 1996) ainsi que les progrès expérimentaux réalisés dans l'étude des molécules excitées (voir l'article de revue de Pratt, 1995). En particulier, la domestication progressive des sources de laser pulsés à très haute résolution, et l'utilisation de techniques à double-résonance ont permis d'explorer des états excités qui n'étaient auparavant pas accessibles (notamment depuis l'état fondamental). Dans le cas de  $H_2$ , molécule qui a été – et demeure – l'objet prototype pour l'application de la théorie du défaut quantique aux diatomes, des états excités dans des zones où règnent des fortes interactions électroniques ont pu être explorés à haute résolution, produisant des spectres d'apparence complexe.<sup>3</sup> Parallèlement, un traitement afin d'obtenir les défauts quantiques pour plusieurs symétries électroniques de  $H_2$  a été réalisé (Ross et Jungen, 1994a), permettant de calculer les niveaux d'énergie. Bien que la MQDT ait été appliquée à de nombreuses molécules<sup>4</sup>, c'était la première fois qu'un tel traitement incluait les interactions électroniques. Pour

---

<sup>3</sup>Les études consacrées à  $H_2$  sont bien trop nombreuses pour être référencées ici: S C Ross (communication privée) a recensé plus de 2900 articles sur  $H_2$  (et ses isotopomères) depuis 1973. Pour les études expérimentales sur les états triplets excités gerade, citons les travaux de Bjerre, Helm et collaborateurs dont il sera question au Chapitre 5 (Bjerre et al (1988), Lembo et al (1988, 1990)). Les états singulets excités ungerade autour du premier seuil d'ionisation ont été étudiés à haute résolution par Pratt, Dehmer et collaborateurs (Dehmer et al (1989), O'Halloran et al (1989)), ou plus récemment par Glab et al (1995); ces états ungerade, qui ne comprennent pas d'interactions électroniques, ont été étudiés théoriquement et comparés aux résultats expérimentaux par Jungen et al (1995). Par contre des interactions électroniques sont nécessaires pour décrire les états excités gerade, qui sont actuellement étudiés expérimentalement à très haute résolution (lasers VUV et XUV) par Ubachs et collaborateurs à Amsterdam (par exemple Reinhold et al (1997, 1998)). L'équipe de Merkt (1999) à Zurich met en place un laser à ultra-haute résolution, qui a déjà permis l'observation de résonances hyperfines au-delà du premier seuil d'ionisation. Les quantités fondamentales que sont les énergies d'ionisation ou les seuils de dissociation ont été mesurées avec une haute précision notamment par Eyler (1995).

<sup>4</sup>Pour l'application de la théorie du défaut quantique aux molécules, voir Jungen (1996). Un traitement avec des

calculer les spectres, il faut encore disposer d'amplitudes de transition dipolaire pouvant être utilisées dans les transformations rovibroniques. Or, nous verrons au Chapitre 4 que de telles quantités ne peuvent être calculées directement, car à cause de la présence d'interactions électroniques, elles sont formellement divergentes. En nous appuyant sur l'étude du formalisme menée au Chapitre 2, une méthode basée sur la paramétrisation des divergences sera développée; elle nous permettra de calculer simplement les moments dipolaires électroniques (différentes transitions dipolaires de  $H_2$  seront comparées à des résultats issus d'un calcul ab-initio).

Surtout, ces amplitudes de transition paramétrisées seront utilisées au Chapitre 5 pour calculer des spectres de photo-ionisation et photo-dissociation des états excités gerade triplets de  $H_2$ . L'ionisation et la dissociation sont en effet les deux modes de fragmentation à deux fragments accessibles à une molécule diatomique; les développements formels du Chapitre 3 serviront à expliquer la méthode de calcul. Les résultats théoriques seront ensuite comparés aux spectres expérimentaux, obtenus il y a une dizaine d'années à Stanford, Aarhus (Danemark) et Amsterdam, et qui depuis étaient demeurés largement inexplicables. A partir de l'analyse des fonctions d'onde, l'étude des résonances permettra de mettre en évidence les principaux mécanismes de fragmentation de ces états excités de  $H_2$ .

---

défauts quantiques incluant les interactions électroniques existe outre  $H_2$  pour CO (Mellinger et al, 1996) et bientôt  $N_2$  (pour laquelle les défauts quantiques sont en cours de calcul). Les interactions électroniques peuvent également être incluses en tant que perturbation de la série de Rydberg (avec ses défauts quantiques) par une courbe de potentiel diabatique: NO a ainsi été traité par Giusti-Suzor et Jungen (1984), et la même idée permet d'étudier la recombinaison dissociative (par exemple de  $O_2$ , effectué par Guberman et Giusti-Suzor, 1991 ou de  $He_2$  par Carata et al, 1999) ou l'ionisation associative (étudiée pour  $Na_2$  par Dulieu et al, 1991). La MQDT intervient également lorsqu'un calcul de R matrice à un électron sert de point de départ pour déterminer les niveaux d'énergie électronique de molécules dipolaires, comme BaF ou CaF (Arif et al, 1997). A l'inverse, la MQDT a été appliquée sur des variables vibrationnelles pour étudier la prédissociation (de  $K_2$  par Dubs et Julienne (1991), ou  $ArH_2$  par Raoult et Balint-Kurti (1988)). Parmi les autres triatomiques analysées par la théorie du défaut quantique, citons  $H_2O$  (Child et Jungen, 1990),  $ArNO$  (Fourré et Raoult, 1994),  $H_3$  (Stephens et Greene, 1995) ou  $HCO$  (Mayer et al, 1998).

## Complément: Systèmes d'unités atomiques

Par la suite, nous exprimerons nos équations et nos résultats dans des systèmes d'unités couramment utilisés en physique atomique. Le système le plus répandu, dit système d'unités atomiques (ou encore unités de Hartree) et dont nous noterons les unités "au", les "constantes" universelles  $-e$ ,  $\hbar$ ,  $m$  et  $c$  (charge de l'électron, constante de Planck, masse de l'électron, vitesse de la lumière; la "constante" de structure fine est  $\alpha = e^2/\hbar c$ ) ont pour valeurs respectives

$$e = \hbar = m = 1 \text{ et } c = \frac{1}{\alpha} \simeq 137 \text{ (unités atomiques).} \quad (1.6)$$

La constante de Rydberg  $\mathcal{R}_\infty$  a alors la valeur  $\mathcal{R}_\infty = 1/4\pi c$  au et les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par

$$E = -\frac{1}{2n^2} \text{ au.} \quad (1.7)$$

Dans les unités dites "naturelles", ou encore de Rydberg, on pose  $\mathcal{R}_\infty = 1/2\pi c$ , c'est à dire que l'on a  $me^4/\hbar^2 = 2$ ; dans ces unités, que nous noterons Ry, seule l'énergie est modifiée (d'un facteur 2) par rapport aux unités atomiques (sans modifier les unités de longueur et de temps). Un choix possible consiste à prendre

$$e = \sqrt{2} \quad \hbar = 2 \quad m = 2 \quad c = \frac{1}{\alpha} \simeq 137 \text{ (unités Rydberg).} \quad (1.8)$$

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont alors donnés par

$$E = -\frac{1}{n^2} \text{ Ry.} \quad (1.9)$$

Dans ces systèmes, les unités fondamentales sont celles de longueur, temps et énergie. Les résultats exprimés en au et en Ry seront donc identiques lorsque ces derniers ne contiennent pas de dimension "énergie". Mais comme les fonctions d'onde seront normalisées généralement à l'énergie, chaque fonction d'onde étant alors de dimension [énergie]<sup>-1/2</sup>, les résultats différeront suivant le système d'unités adoptés. Par exemple, les amplitudes de transition dipolaires, qui dans une jauge

électromagnétique appropriée ont la dimension d'une longueur lorsque les fonctions d'onde sont normalisées à l'unité, auront une dimensions  $[\text{longueur}]^1 \times [\text{énergie}]^{-1}$  avec des fonctions d'onde normalisées à l'énergie.

Enfin, lorsqu'on travaille sur un système en particulier, l'accent est mis sur la constante de Rydberg du système  $\mathcal{R}$  et non pas sur  $\mathcal{R}_\infty$  (cf. éq. (1.2)); par exemple dans les unités Rydberg c'est  $\mathcal{R}$  qui est fixé à  $\mathcal{R} = 1/2\pi c$  (ce qui revient à remplacer la masse d'inertie de l'électron par la masse réduite dans le centre de masse), et l'énergie de l'électron de Rydberg du système est donnée par

$$\epsilon = -\frac{Z^2}{\nu_{n,l}^2} \text{Ry.} \quad (1.10)$$





# Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal

## 2.1 Introduction

La théorie du défaut quantique multi-canaux (MQDT), dans sa forme standard, étudie la dynamique d'un électron externe, soumis à un champ coulombien entourant un coeur ionique; elle repose sur une approche "close-coupling" d'interaction entre le coeur ionique et l'électron externe, et l'analyse des propriétés des fonctions de Coulomb, analytiques en  $\epsilon$  (énergie de cet électron), joue un rôle fondamental (Seaton, 1983).  $\epsilon$  pouvant être positif ou négatif, les niveaux perturbés des systèmes liés sont également décrits en termes de paramètres de collisions extrapolés aux énergies négatives, ou encore des défauts quantiques extrapolés aux énergies positives: les déphasages des fonctions d'ondes dans le champ coulombien sont les défauts quantiques des spectroscopistes.

Fano (1978) est à l'origine d'une formulation plus générale de la théorie du défaut quantique, qui devient indépendante des caractéristiques du champ externe. Ceci est en partie réalisé en connectant la MQDT avec la théorie quantique des collisions basée sur l'équation de Lippmann-Schwinger pour obtenir la matrice de réaction  $K$  décrivant la collision due aux interactions coeur-électron à courte portée, à partir d'une analyse des fonctions de Green radiales (Greene et al, 1979).

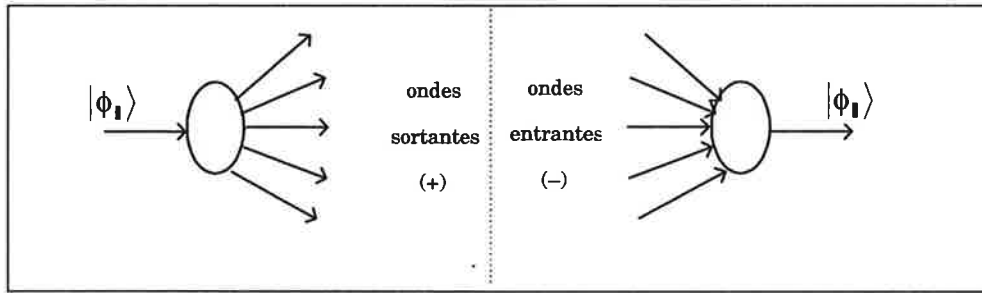
Dans ce Chapitre, l'approche de Fano et collaborateurs (Fano, 1978, Greene et al, 1979 et 1982) est reformulée afin de faciliter l'extension de la théorie du défaut quantique aux cas où des arrangements différents de particules sont considérés (Chapitre 3). La MQDT est dérivée à partir

de l'équation de Lippmann-Schwinger pour des ondes stationnaires. Contrairement aux travaux de Fano et collaborateurs, l'approche proposée ici est basée sur une équation de Lippmann-Schwinger pour chacun des canaux: l'expression de la matrice de collision, mais aussi celle de la fonction d'onde totale et du système permettant d'obtenir les coefficients de développement sont obtenus à partir des équations de Lippmann-Schwinger.

Pour éviter toute ambiguïté, nous utiliserons dans la suite le terme ondes *stationnaires* (en anglais, *standing waves*) en opposition à ondes *progressives* (*travelling waves*) bien que ces deux types d'ondes soient stationnaires (*stationary*) au sens de *indépendantes du temps*. Dans ce Chapitre, nous ne traiterons que le cas de collisions à un seul arrangement: le système est découpé d'une seule manière (par exemple coeur+électron, quels que soient les nombres quantiques de ces deux sous-systèmes).

## **2.2 Equations de Lippmann-Schwinger**

Les équations de Lippmann-Schwinger (Lippmann et Schwinger, 1950) sont les équations fondamentales de la théorie non-relativiste des collisions quantiques indépendante du temps. Elles s'obtiennent habituellement à partir des conditions asymptotiques dans la variable temporelle pour des processus admettant des conditions asymptotiques (dans la variable spatiale) réelles (voir par exemple Joachain (1983), Ch. 14, ou Newton (1982), Ch. 6). En effet, la théorie quantique de la diffusion se construit conceptuellement en considérant des phénomènes physiques se déroulant dans le temps – l'opérateur de diffusion  $\mathbb{S}$  apparaissant d'ailleurs comme la limite prise pour des temps infinis de l'opérateur d'évolution dans la représentation interaction (Itzykson et Zuber, 1985). Cependant, dans le domaine non-relativiste, on utilise la théorie indépendante du temps, car si celle-ci est conceptuellement et intuitivement moins lisible, elle est plus maniable, en permettant



**Figure 2.1.** Gauche : une onde initialement contrôlée est envoyée sur le centre de collision (en gris), produisant des ondes sortantes (+). Droite : toutes les ondes envisageables entrantes (-) convergent sur le centre de collision, et l'onde résultante est contrôlée lors de la détection.

d'effectuer les calculs à une énergie donnée. On peut d'ailleurs obtenir les équations de Lippmann-Schwinger à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps – il ne s'agit après tout que d'une réécriture de l'équation de Schrödinger.

Soit  $H$  l'hamiltonien du système, et écrivons

$$H = H_0 + V. \quad (2.1)$$

On suppose que les solutions de  $H_0$  indépendantes du temps sont connues,

$$(E - H_0) |\phi_i(E)\rangle = 0 \quad (2.2)$$

et on cherche les solutions de  $H$  à la *même* énergie, que nous noterons  $|\psi_i(E)\rangle$ . Les solutions entrantes  $|\psi_i^+(E)\rangle$  et sortantes  $|\psi_i^-(E)\rangle$  correspondent à des situations où l'état initial asymptotique avant la collision est connu (+), ou au contraire c'est l'état final après la collision qui est connu (-), voir Fig. 2.1. Ces solutions sont données (Joachain (1983) Ch. 16, Newton (1982) Ch. 7) par les équations de Lippmann-Schwinger (LS)

$$|\psi_i^\pm(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + \mathbb{G}_0^\pm(E)V |\psi_i^\pm(E)\rangle \quad (2.3a)$$

$$= |\phi_i(E)\rangle + \mathbb{G}^\pm(E)V |\phi_i(E)\rangle. \quad (2.3b)$$

Les opérateurs de Green  $\mathbb{G}_0^+$  et  $\mathbb{G}_0^-$  sont reliés à l'hamiltonien non-perturbé  $H_0$

*Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal*

$$\mathbb{G}_0^\pm(E) = (E - H_0 \pm i\lambda)^{-1} \quad (2.4)$$

alors que  $\mathbb{G}^+$  et  $\mathbb{G}^-$  sont les propagateurs de l'hamiltonien total:

$$\mathbb{G}^\pm(E) = (E - H \pm i\lambda)^{-1}. \quad (2.5)$$

Dans ces expressions, ainsi que dans la suite, la limite  $\lambda \rightarrow 0$  est prise implicitement ( $\lambda$  est un réel positif). Ces opérateurs de Green (ou résolvants) sont complexes et inversibles; ils remplissent la relation suivante:

$$\mathbb{G}^\pm = \mathbb{G}_0^\pm + \mathbb{G}_0^\pm V \mathbb{G}^\pm = \mathbb{G}_0^\pm + \mathbb{G}^\pm V \mathbb{G}_0^\pm \quad (2.6)$$

dite relation de Dyson, ou encore équation des résolvants, qui permet de passer de l'éq. (2.3a) à l'éq. (2.3b).

On introduit habituellement l'opérateur de transition  $\mathbb{T}$  défini par

$$\mathbb{T}(E) = V + V \mathbb{G}_0^+(E) \mathbb{T}(E). \quad (2.7)$$

A l'aide de la relation de Dyson (2.6), l'opérateur de transition s'écrit

$$\mathbb{T}(E) = V + V \mathbb{G}^+(E) V \quad (2.8)$$

qui est la relation donnant la solution formelle (dans la mesure où  $\mathbb{G}^+$  n'est pas connu, ceci ne revient qu'à déplacer le problème). En insérant cette expression pour  $\mathbb{T}$  dans l'équation LS, on obtient, par exemple pour les ondes entrantes (+):

$$|\psi_i^+(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + \mathbb{G}_0^+(E) \mathbb{T}(E) |\phi_i(E)\rangle. \quad (2.9)$$

Ayant calculé  $\mathbb{T}$  et connaissant  $\mathbb{G}_0^+$ , le problème est en principe résolu. Le choix de l'état non-perturbé  $|\phi_i(E)\rangle$  est a-priori arbitraire, bien que sa nature soit liée aux conditions aux limites incorporés dans l'opérateur de Green; nous serons particulièrement intéressé dans la suite par des cas où la coordonnée radiale des états propres de  $H_0$  est séparable de la partie angulaire (ie,  $H_0$  est invariant par rotation), ce qui amène à privilégier les conditions aux limites en  $r \rightarrow 0$  et  $r \rightarrow \infty$ :

lorsque  $r \rightarrow 0$ , la solution doit être nulle, et donc  $|\phi_i(E)\rangle$  est une onde stationnaire régulière en 0. Lorsque  $r \rightarrow \infty$ , la solution ne contient que des ondes diffusées entrantes (-) ou sortantes (+).

Nous pouvons de plus demander que la solution soit également stationnaire en  $r \rightarrow \infty$ , c'est à dire qu'elle ne contienne pas d'ondes progressives (sortantes ou entrantes). On obtient alors l'équation de Lippmann-Schwinger pour les ondes stationnaires:

$$|\psi_i^P(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + \mathbb{G}_0^P(E)V|\psi_i^P(E)\rangle \quad (2.10)$$

où  $\mathbb{G}_0^P$  est l'opérateur de Green "valeur principale" (d'où le  $P$ ), défini par

$$\mathbb{G}_0^P(E) \equiv P(E - H_0)^{-1}. \quad (2.11)$$

$\mathbb{G}_0^P(E)$  est un opérateur réel et n'est pas inversible; il apparaît comme la partie hermitique de  $\mathbb{G}_0^\pm$ , ce qui est évident d'après la relation bien connue

$$\mathbb{G}_0^P(E) = \mathbb{G}_0^\pm(E) \pm i\pi\delta(E - H_0), \quad (2.12)$$

$\delta(E - H_0)$  étant le projecteur sur les états propres de  $H_0$  d'énergie  $E$ . On montre aisément que  $\mathbb{G}_0^P$  ne remplit pas l'équation des résolvants; ainsi, l'analogie de l'éq. (2.3b) pour les ondes stationnaires n'existe pas. Cependant, en définissant un opérateur de réaction  $\mathbb{K}$  par itération

$$\mathbb{K} = V + V\mathbb{G}_0^P V + V\mathbb{G}_0^P V\mathbb{G}_0^P V + \dots = (I - V\mathbb{G}_0^P)^{-1}V \quad (2.13)$$

ce qui s'écrit plus simplement

$$\mathbb{K} = V + V\mathbb{G}_0^P \mathbb{K} \quad (2.14)$$

l'équation LS pour les ondes stationnaires (2.10) devient

$$|\psi_i^P(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + \mathbb{G}_0^P(E)\mathbb{K}(E)|\phi_i(E)\rangle. \quad (2.15)$$

L'index  $i$  identifie le canal "initial" non-perturbé,  $|\phi_i(E)\rangle$ , qui "après" l'interaction avec le centre de collision donne des ondes stationnaires  $\mathbb{G}_0^P(E)\mathbb{K}(E)|\phi_i(E)\rangle$ .  $|\psi_i^P(E)\rangle$  est la fonction d'onde totale stationnaire. Nous nous intéresserons par la suite essentiellement aux ondes stationnaires;

## Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal

en conséquence, sauf contre-indication explicite, tout vecteur d'état sera stationnaire et on omettra l'indice  $P$  sur les fonctions d'ondes et opérateurs de Green.

Rappelons enfin les relations entre les opérateurs de diffusion ( $\mathbb{S}$ ), de transition ( $\mathbb{T}$ ) et de réaction ( $\mathbb{K}$ ): avec nos conventions on a

$$\mathbb{S} = I - 2i\pi\delta(E - H_0)\mathbb{T} = I - 2i\pi\mathbb{T}\delta(E - H_0) \quad (2.16a)$$

$$\mathbb{S} = [I - i\pi\mathbb{K}\delta(E - H_0)] [I + i\pi\mathbb{K}\delta(E - H_0)]^{-1} \quad (2.16b)$$

$$\mathbb{T} = \mathbb{K} - i\pi\mathbb{K}\delta(E - H_0)\mathbb{T} = \mathbb{K} - i\pi\mathbb{T}\delta(E - H_0)\mathbb{K} \quad (2.16c)$$

Si l'hamiltonien  $H$  est hermitique, le flux de probabilité est conservé et  $\mathbb{S}$  est unitaire,  $\mathbb{T}$  remplit l'équation de Low, et  $\mathbb{K}$  est hermitique. L'invariance par renversement du temps rend  $\mathbb{S}$  symétrique. Si on s'intéresse aux matrices  $\mathcal{S}$ ,  $\mathcal{T}$  ou  $\mathcal{K}$  avec des éléments pris uniquement sur la couche d'énergies, ces relations restent valables et le projecteur  $\delta(E - H_0)$  devient la matrice unité; en fait,  $\delta(E - H_0)$  assure que  $\mathbb{S}$  ne soit défini que sur la couche d'énergie (ce qui n'est rien d'autre que l'expression de la commutation de  $\mathbb{S}$  avec  $H_0$ , c'est à dire de la conservation de l'énergie) alors que  $\mathbb{T}$  ou  $\mathbb{K}$  admettent des extensions hors couche d'énergie, comme nous le verrons explicitement ci-dessous. On montre également à partir de ces relations que les matrices  $\mathcal{S}$ ,  $\mathcal{T}$ , et  $\mathcal{K}$  sont diagonales dans une même base  $|\phi_\rho\rangle$  avec les valeurs propres respectives  $e^{2i\pi\tau_\rho}$ ,  $-\pi^{-1}e^{i\pi\tau_\rho} \sin \pi\tau_\rho$  et  $-\pi^{-1} \tan \pi\tau_\rho$ . Par contre, alors que les solutions progressives  $|\psi_i^\pm\rangle$  sont normalisées comme les  $|\phi_i\rangle$ , ce qui est une conséquence directe de leur définition, ce n'est pas le cas des solutions stationnaires  $|\psi_i\rangle$ ; à l'aide de l'éq. (2.16c), on montre que l'on construit une solution  $|\psi_i'\rangle$  normalisée comme les  $|\phi_i\rangle$  en posant

$$|\psi_i'\rangle = \sum_j \left[ (I + \pi^2 \mathcal{K}^2)^{-1/2} \right]_{ji} |\psi_i\rangle. \quad (2.17)$$

Nous en verrons les conséquences pratiques à la section 2.4.2 ci-dessous.

## 2.3 Dérivation de la théorie du défaut quantique

Nous allons obtenir la théorie du défaut quantique multi-canaux en particulierisant l'équation de Lippmann-Schwinger pour les ondes stationnaires (2.15) à un système remplissant certaines hypothèses supplémentaires. Tout d'abord, le système doit être séparable en un électron "externe" soumis à un champ à longue portée et un coeur résiduel. Ceci permet de réduire l'opérateur de Green, qui est obtenu à partir de la seule fonction de Green radiale pour l'électron externe. En fait, l'inclusion de canaux fermés – pour lesquels il n'existe pas de condition asymptotique physique – imposera une modification des opérateurs de Green et des opérateurs de réaction associés. L'examen des conditions aux limites permet alors de déterminer énergies et fonctions propres pour le système.

### 2.3.1 Partition du système

Pour fixer les idées, nous supposerons que le système est un atome ou une molécule diatomique dans un état excité à un électron externe (effectif)<sup>5</sup>. Le système se décompose alors en singularisant l'électron externe de l'ion positif résiduel (ou encore coeur ionique du système). Notons par l'indice  $i$  l'ensemble des nombres quantiques du système; l'état propre de  $H_0$ , état "initial" non perturbé ou mieux, *canal* du système, d'énergie  $E$  et de nombres quantiques  $i$  est noté  $|\phi_i(E)\rangle$ : il s'agit du produit tensoriel de l'état de l'ion positif,  $|i^+(E_i^+)\rangle$ , avec l'état d'un électron externe soumis à un champ à longue portée invariant par rotation,  $|f_i(\epsilon_i)\rangle |\omega_i\rangle$ , où  $|f_i(\epsilon_i)\rangle$  est la partie radiale de la fonction d'onde de l'électron et  $|\omega_i\rangle$  comprend l'état angulaire et le spin de l'électron.  $E_i^+$  est l'énergie de l'ion dans l'état  $i$ , et  $\epsilon_i$  l'énergie de l'électron externe. Les valeurs propres des états liés de  $H_0$  n'existant que pour certaines valeurs discrètes de l'énergie, on notera  $E^0$  les énergies propres; la partition de l'énergie s'écrit

$$E^0 = E_i^+ + \epsilon_i^0 \quad (2.18)$$

<sup>5</sup>On pourrait envisager d'autres cas, comme par exemple l'étude des états de Rydberg dans les polyatomiques, états qui commencent à être observés.

### Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal

car le coeur a une énergie (discrète) supposée connue et  $\epsilon_i^0$  est une valeur propre de l'hamiltonien radial du système dans l'état  $i$ . On notera par contre  $E$  une énergie propre de l'hamiltonien total  $H$ , et on écrira la partition de l'énergie

$$E = E_i^+ + \epsilon_i \quad (2.19)$$

où  $\epsilon_i$  est cette fois solution de l'hamiltonien radial dans l'état  $i$  avec la perturbation. Notons que les énergies  $E$  ne sont pas connues a priori: pour les états liés elles sont évidemment différentes de  $E^0$ , et contrairement à la formulation standard de la théorie de la diffusion exposée à la section précédente,  $|\phi_i(E)\rangle$  n'a alors pas de sens pour  $E \neq E^0$ . Plus précisément, si on note la coordonnée radiale de l'électron externe par  $r$ ,  $f_i(\epsilon_i, r) \equiv \langle r | f_i(\epsilon_i) \rangle$  est exponentiellement divergent au delà du point tournant classique lorsque l'électron est lié. Ce point sera abordé plus en détails et illustré dans la section 2.4.1; pour ce qui nous concerne dans le présent paragraphe, on se bornera à constater que ceci signifie que l'état asymptotique dans un tel cas n'est pas un état physique. On dit que le canal  $i$  est *fermé*, et alors  $\epsilon_i < 0$ . Au contraire, pour les canaux *ouverts* l'état asymptotique est physique (l'atome ou la molécule est ionisée), et  $\epsilon_i > 0$ . Le système est lié lorsque tous les canaux sont fermés.

Que l'état non-perturbé  $|\phi_i(E)\rangle$  soit asymptotiquement physique ou non, nous garderons la notation introduite ci-dessus, et nous séparerons l'état radial de l'électron en écrivant

$$|\phi_i(E)\rangle = |f_i(\epsilon_i)\rangle |\omega_i\rangle |i^+(E_i^+)\rangle \equiv |f_i\rangle |i\rangle. \quad (2.20)$$

Le ket  $|i\rangle$  est ainsi composé du coeur ionique et de la partie non-radiale de l'électron; on rend compte dans cette notation des couplages orbitaux et de spin entre l'électron et le coeur. Précisons de plus que comme nous considérons un système avec un seul électron externe effectif, le coeur ionique a une étendue spatiale limitée; on supposera nulle l'amplitude de probabilité d'une particule du coeur au delà d'un rayon  $r_0$ .



### 2.3.2 Interactions à courte et à longue portée

Les interactions entre les particules du système sont de trois ordres. Il y a tout d'abord l'interaction entre les particules formant le coeur ionique. Celle-ci, comprise dans  $H_0$ , est supposée résolue, puisque les fonctions d'onde du coeur (éventuellement approchées) sont connues. Ensuite, l'interaction entre l'électron et les particules du coeur sont séparées en deux: l'interaction à longue portée, contenue dans  $H_0$ , est l'interaction que voit l'électron lorsqu'il se trouve loin du coeur ionique. Par exemple, en l'absence d'effets de polarisation, un électron suffisamment loin d'un ion positif voit ce dernier comme une charge ponctuelle: l'interaction à longue portée est ici le champ coulombien créé à grande distance par l'ion positif, et les solutions d'une particule soumis à un champ coulombien sont bien connues. Par contre lorsque l'électron est proche ou dans le coeur ionique, les interactions entre l'électron et les particules, qui relèvent du terme  $V$  sont compliquées à traiter (c'est d'ailleurs la raison pour laquelle on a séparé l'hamiltonien en  $H = H_0 + V$ ); cependant ces interactions sont de courte portée, c'est à dire que l'électron ne "ressent" effectivement ces interactions qu'à l'intérieur d'un certain rayon que l'on peut prendre comme définition opérationnelle du rayon  $r_0$  (bien qu'en toute rigueur on devrait distinguer le rayon du coeur et le rayon de l'interaction à courte portée); on suppose donc qu'au delà de  $r_0$  l'interaction est nulle,

$$V |r\rangle = \Theta(r - r_0)V |r\rangle \quad (2.21)$$

où  $\Theta$  est la fonction de Heaviside (échelon unité).

Physiquement, on peut se faire l'image suivante: en dehors du coeur, l'électron est soumis à un champ à longue portée suffisamment simple (par exemple à symétrie sphérique, comme le champ coulombien) et local. Par contre la dynamique de l'électron dans le coeur est compliquée, due aux multiples interactions, ni centrales ni locales, avec les particules du coeur; mais en dehors du coeur, ces interactions à courte-portée se traduisent de manière simple sur la fonction d'onde

### *Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal*

de l'électron externe par des déphasages radiaux, qui sont précisément les éléments de matrice de l'opérateur de réaction  $\mathbb{K}$  introduit dans la section précédente. Autrement dit, cet opérateur contient l'information due à la "collision" à courte portée entre l'électron externe et le coeur. Si le potentiel à longue portée présente une singularité (c'est le cas du champ coulombien), on s'attend à ce que les caractéristiques de cette collision ne dépendent pas fortement de l'énergie de l'électron, car la fonction d'onde de l'électron dans une zone proche ainsi qu'à l'intérieur du coeur ionique est dominée par cette singularité; classiquement, on dirait qu'à grande distance l'interaction à longue portée est faible, d'où une grande sensibilité de la dynamique de l'électron en fonction de son énergie, alors que lorsque l'électron tombe sur le coeur, il est fortement accéléré, de sorte que sa trajectoire est peu dépendante de l'énergie "initiale".

### **2.3.3 Réduction de l'opérateur de Green - Fonctions de Green radiales**

Le cadre de la théorie du défaut quantique et les hypothèses afférentes ayant été introduites, il faut maintenant aborder un point quelque peu technique afin de particulariser l'équation de Lippmann-Schwinger (2.10). L'opérateur de Green  $\mathbb{G}_0$  peut aisément s'exprimer en ne faisant intervenir que la fonction de Green radiale – ceci est une conséquence de la partition du système et de l'invariance par rotation de  $H_0$ . Par contre, l'inclusion des états asymptotiques non physiques (les canaux fermés) impose de redéfinir l'opérateur de Green; à cet effet nous noterons  $\mathbf{G}_0$  l'opérateur de Green de la MQDT afin de le distinguer de  $\mathbb{G}_0$ , et nous verrons que  $\mathbf{G}_0$  s'exprime également à partir de fonctions de Green radiales modifiées.

#### **Réduction de l'opérateur de Green**

A partir de la définition (2.11), on obtient le développement bien connu de  $\mathbb{G}_0$  sur la base des états propres de  $H_0$ , états de nombres quantiques  $i$  et d'énergie négative  $E_{n_i}^0$  ou d'énergie positive

$E'$ :

$$\mathbb{G}_0 = \sum_j \left[ \sum_{n_j} \frac{|\phi_j(E_{n_j}^0)\rangle \langle \phi_j(E_{n_j}^0)|}{E - E_{n_j}^0} + P \int_0^\infty dE' \frac{|\phi_j(E')\rangle \langle \phi_j(E')|}{E - E'} \right]. \quad (2.22)$$

Le  $P$  indique qu'il faut prendre la valeur principale de l'intégrale; nous indiquerons dorénavant la somme sur toutes les énergies propres par le symbole  $\sum_{E_{n_j}}$  donc

$$\mathbb{G}_0(E) = \sum_j \sum_{E_{n_j}} \frac{|\phi_j(E_{n_j})\rangle \langle \phi_j(E_{n_j})|}{E - E_{n_j}} \quad (2.23)$$

la présence de l'indice supérieur  $n$  n'étant plus nécessaire.

En utilisant la partition des états propres (2.20) ainsi que la partition de l'énergie pour  $E$  et  $E^0$ , données respectivement par les éq. (2.19) et (2.18), on obtient  $E - E_{n_j}^0 = \epsilon_j - \epsilon_{n_j}^0$  et

$$\mathbb{G}_0(E) = \sum_j \sum_{\epsilon_{n_j}} \frac{|f_j(\epsilon_{n_j})\rangle \langle f_j(\epsilon_{n_j})|}{\epsilon_j - \epsilon_{n_j}} |j(E_j^+)\rangle \langle j(E_j^+)| \quad (2.24)$$

où la somme se fait maintenant sur les énergies propres de l'hamiltonien radial de l'électron externe pour chaque canal  $j$ . On peut alors faire apparaître la fonction de Green radiale correspondant au canal  $j$

$$\mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r') = \sum_{\epsilon_{n_j}} \frac{f_j(\epsilon_{n_j}, r) f_j(\epsilon_{n_j}, r')}{\epsilon_j - \epsilon_{n_j}} \quad (2.25)$$

et telle que

$$\langle r | \mathbb{G}_0(E) | r' \rangle = \sum_j \mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r') |j(E_j^+)\rangle \langle j(E_j^+)| \quad (2.26)$$

Nous avons ainsi "réduit" l'opérateur de Green total à un opérateur de Green plus maniable qui s'exprime à partir des seules solutions de l'hamiltonien radial du champ à longue portée.

### Solutions de l'hamiltonien radial

Dans le cas d'un champ à longue portée sphérique  $v(r)$ , l'hamiltonien radial, en unités atomiques, est

$$h_j = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_j(l_j + 1)}{2r^2} + v(r) \quad (2.27)$$

où  $l_j$  est relié au moment orbital  $l_j$  (pour un champ coulombien, on a simplement  $l_j = l_j$ ). Les

*Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal*

fonctions radiales  $F$  sont solutions de

$$(h_j - \epsilon_j)F_j(\epsilon_j, r) = 0 \quad (2.28)$$

Cette équation différentielle est d'ordre 2; une solution quelconque s'exprime donc à l'aide de deux solutions linéairement indépendantes, une solution régulière à l'origine que nous noterons  $f_j(\epsilon_j, r)$  et une solution irrégulière en 0 (généralement divergente lorsque  $r \rightarrow 0$ ) que nous noterons  $g_j(\epsilon_j, r)$ ; nous n'apportons pas encore de précisions supplémentaires sur le choix de  $f_j$  et  $g_j$  mais notons que ce choix dépend des conditions aux limites et de la convention de normalisation; en particulier, le spectre de (2.28) s'obtient en exigeant que  $F_j(\epsilon_j, r)$  soit régulière à l'origine, et donc  $F_j(\epsilon_{n_j}^0)$  est identique (à un facteur constant près) à  $f_j(\epsilon_{n_j}^0)$ . Evidemment, pour  $\epsilon_j \neq \epsilon_{n_j}^0$ , il n'y a pas de solution régulière à l'origine, puisque toute solution  $F_j(\epsilon_j)$  contient une certaine quantité de fonction irrégulière  $g_j(\epsilon_j)$ ; mais comme nous nous intéresserons aux solutions radiales en dehors du coeur ( $r > r_0$ ), ceci n'est pas gênant. Notons également que si  $\epsilon_j < 0$ , on doit physiquement avoir  $F_j(\epsilon_j) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ .

La fonction de Green radiale est solution de l'équation inhomogène

$$(h_j - \epsilon_j)\mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r') = -\delta(r - r') \quad (2.29)$$

et doit obéir aux conditions aux limites imposées à l'équation différentielle. On montre l'équivalence entre le développement (2.25) et la forme fermée de la fonction de Green, donnée par

$$\mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r') = \frac{1}{W[f_j, g_j]} f_j(\epsilon_j, r_{<}) g_j(\epsilon_j, r_{>}) \quad (2.30)$$

où  $r_{<}$  et  $r_{>}$  indiquent respectivement la plus petite et la plus grande variable du couple  $(r, r')$  (sur les fonctions de Green radiales, voir par exemple Rodberg et Thaler (1967), Ch. 4).  $W$  est le wronskien, donc une quantité constante qui découle du choix des fonctions radiales; ces fonctions doivent être choisis de manière à respecter les conditions aux limites:  $f$  donne le comportement

pour  $r \rightarrow 0$  et  $g$  pour  $r \rightarrow \infty$ . Pour les énergies positives, le choix d'une condition aux limites n'est pas problématique (la fonction de Green est régulière en 0 et oscille à l'infini). Pour  $\epsilon_j < 0$ , on constate à partir de l'expansion (2.25) que  $\mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r')$  s'annule en 0 et à l'infini, mais présente des singularités lorsque  $\epsilon_j = \epsilon_{n_j}^0$ . Parce que l'expression (2.30) ne contient plus de sommation sur les énergies, on dit qu'elle est "sur la couche d'énergie" ("on the energy shell", ou de façon plus lapidaire "on-shell").

### Canaux fermés - opérateur de Green lisse

Dans la formulation habituelle de la théorie des collisions, on considère des états radiaux asymptotiques physiques  $|f_i(\epsilon_i)\rangle$  avec  $\epsilon_i > 0$ ; dans le développement de la fonction de Green, on peut néanmoins avoir des états avec  $\epsilon_j < 0$ , et éventuellement des pôles dans les matrices de collision (donnant lieu par exemple aux résonances). Dans la présente théorie, nous avons explicitement inclus les canaux fermés, en prenant en compte des états asymptotiques non physiques exponentiellement divergents pour  $\epsilon_i < 0$  lorsque  $r \rightarrow \infty$ , un des objectifs étant précisément d'obtenir des matrices de collision lisses en énergie, ne présentant pas de pôles. Ceci impose de modifier la fonction de Green radiale. Greene et al. (1979) ont montré que l'on peut construire une fonction de Green lisse  $\mathcal{G}_j(\epsilon_j, r, r')$  en ôtant la singularité de  $\mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r')$ . Leur résultat peut se mettre sous la forme

$$\mathcal{G}_j(\epsilon_j, r, r') = \mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r') - \pi \Theta(-\epsilon_j) f_j(\epsilon_j, r) f_j(\epsilon_j, r') (\tan \beta_j(\epsilon_j))^{-1}. \quad (2.31)$$

La fonction  $\Theta$  indique que la fonction de Green n'est modifiée que pour les canaux fermés.  $\beta_j$  est la phase accumulée, et  $\beta_j/\pi$  mesure le nombre de demi-longueurs d'ondes entre  $r = 0$  et  $r = \infty$  de la fonction d'onde à l'énergie  $\epsilon_j$  ( $\beta$  est reliée aux fonctions de Jost du champ à longue portée (Fano et Rau, 1986)). Pour les énergies  $\epsilon_j = \epsilon_{n_j}^0$  (valeurs propres de l'hamiltonien radial sans la perturbation),  $\beta_j(\epsilon_{n_j}^0)/\pi$  est un entier, et le terme ajouté est singulier; on peut alors montrer (Greene

et al, 1979) que cette singularité compense exactement la singularité de  $\mathfrak{G}_j(\epsilon_j, r, r')$ , de sorte que la nouvelle fonction de Green radiale est lisse en énergie, sans singularité. Par contre, elle n'obéit plus aux conditions aux limites: excepté aux énergies propres  $\epsilon_{n_j}^0$ , la fonction régulière  $f_j$  diverge pour les énergies négatives lorsque  $r \rightarrow \infty$ . Cette situation est le pendant à l'inclusion explicite des canaux fermés, et nous verrons plus loin comment la mettre à profit afin d'éliminer les états asymptotiques non-physiques. La fonction de Green lisse en énergie peut également se mettre sous la forme donnée par l'éq. (2.30),

$$\mathcal{G}_j(\epsilon_j, r, r') = \pi f_j(\epsilon_j, r_{<}) g_j(\epsilon_j, r_{>}). \quad (2.32)$$

$f_j(\epsilon_j, r)$  et  $g_j(\epsilon_j, r)$  sont solutions de l'hamiltonien radial (2.27).  $f_j(\epsilon_j, r)$  est régulière en  $r = 0$  alors que  $g_j(\epsilon_j, r)$  est irrégulière à l'origine. Par contre, pour  $\epsilon_j < 0$ ,  $f$  comme  $g$  divergent lorsque  $r \rightarrow \infty$ . Pour  $\epsilon_j > 0$ ,  $f$  et  $g$  sont choisies pour qu'elles oscillent asymptotiquement avec la même amplitude et déphasées de  $\pi/2$ . Pour  $\epsilon_j < 0$ , la fonction irrégulière est obtenue naturellement, dans l'approche traditionnelle (Seaton, 1983), à partir des propriétés des fonctions analytiques en  $\epsilon$  convenablement définies; la fonction régulière peut être également définie sans ambiguïté en recourant à un formalisme de phase-amplitude (Sect. 2.4.1). Dans tous les cas,  $f$  et  $g$  sont normalisées à l'énergie (voir Sect. 2.4.1), et leur wronskien est fixé, par exemple à  $W_{\epsilon_i}[f, g] = 1/\pi$ . Des illustrations de fonctions radiales et de fonctions de Green radiales lisses dans le cas coulombien sont données plus loin (voir Sect. 2.4.1).

A partir de l'éq. (2.31) on obtient l'expression pour l'opérateur de Green modifié  $\mathbf{G}_0$ :

$$\mathbf{G}_0(E) = \mathbb{G}_0(E) - \pi \sum_j \Theta(-\epsilon_j) |\phi_j(E)\rangle \langle \phi_j(E)| (\tan \beta_j)^{-1}. \quad (2.33)$$

soit aussi

$$\langle r | \mathbf{G}_0(E) | r' \rangle = \sum_{j \in \{O+F\}} |j(E_j^+)\rangle \langle j(E_j^+)| \mathcal{G}_{\epsilon_j}(r, r') \quad (2.34)$$

où l'on a indiqué explicitement que la somme se fait sur les canaux ouverts et fermés.

### 2.3.4 Equations de la MQDT

#### Equation de Lippmann-Schwinger en MQDT

Nous pouvons maintenant obtenir les équations de la MQDT. En premier lieu, écrivons l'équation de Lippmann-Schwinger (2.15) avec l'opérateur de Green donné par (2.33) et où  $i$  se réfère à un état asymptotique réel ( $i \in O$ ) ou non-physique ( $i \in F$ ); en posant  $\langle r | \psi_i \rangle \equiv \psi_i(r)$  on obtient

$$\psi_i(E, r) = f_i(\epsilon_i, r) |i\rangle - \pi^{-1} \langle r | \mathbf{G}_0(E) \mathbf{K}(E) | \phi_i(E) \rangle. \quad (2.35)$$

Pour des raisons historiques, nous avons choisi une convention différente pour l'opérateur de réaction, qui contient un facteur  $-\pi^{-1}$  par rapport à la convention<sup>6</sup> adoptée dans la Section 2.2.  $\mathbf{K}$  est donc défini par

$$\mathbf{K}(E) = -\pi V + V \mathbf{G}_0(E) \mathbf{K}(E). \quad (2.36)$$

En insérant la relation de fermeture sur la coordonnée radiale  $\int_0^\infty dr' |r'\rangle \langle r'|$  on utilise (2.34) pour réduire l'opérateur de Green sur la couche d'énergie, puis l'éq. (2.21) pour arrêter l'intégration en  $r_0$ . On utilise alors l'expression (2.32) de la fonction de Green radiale pour  $r > r' > r_0$  afin d'obtenir

$$\psi_i(E, r) = f_i(\epsilon_i, r) |i\rangle - \sum_j g_j(\epsilon_j, r) |j\rangle K_{ji}(E) \quad r > r_0 \quad (2.37)$$

#### Matrice de réaction

Les nombres  $K_{ji}(E)$  sont les éléments de matrice de l'opérateur  $\mathbf{K}(E)$  sur la couche d'énergie:

$$K_{ji}(E) \equiv \langle \phi_j(E) | \mathbf{K}(E) | \phi_i(E) \rangle = \langle f_j(\epsilon_j) | \langle j(E_j^+) | \mathbf{K}(E) | i(E_i^+) \rangle | f_i(\epsilon_i) \rangle. \quad (2.38)$$

On peut définir théoriquement les défauts quantiques  $\mu_{ij}$  à partir de ces éléments de matrice par la relation

$$\mu_{ij}(E) \equiv \pi^{-1} \arctan K_{ij}(E); \quad (2.39)$$

<sup>6</sup>Cette convention permet d'obtenir l'opérateur  $\mathbf{S}$  à partir d'une transformation de Cayley, voir l'éq. (2.16b), mais présente le désavantage d'introduire ce facteur  $-\pi^{-1}$  dans les équations de Lippmann-Schwinger stationnaires.

la raison de cette identification apparaîtra clairement dans ci-dessous.

L'éq. (2.37) donne la fonction de base de la théorie du défaut quantique, à partir de laquelle la fonction d'onde totale va être construite. En pratique, on utilise bien sûr une base finie, déterminée par avance en fonction de considérations physiques ou a posteriori par la convergence du calcul. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir les éléments de matrice  $K_{ij}$ ; bien que ces calculs n'entrent pas dans le cadre de ce travail, une méthode basée sur la résolution d'équations intégrales couplées sera présentée dans le contexte plus général de la théorie avec plusieurs arrangements au Chapitre suivant. Signalons ici que des méthodes analogues ont été utilisées pour calculer la matrice de réaction (par exemple, Huang et al, 1995). D'autres méthodes de calcul ab-initio des défauts quantiques ont également été utilisées; citons le principe variationnel de Schwinger, adapté pour être utilisé avec les fonctions de Green radiales lisses (Goforth et al, 1987 ou Stephens et McKoy, 1992), les méthodes de R-matrice, qui permettent d'obtenir la matrice de réaction à partir de calculs dans le coeur (Aymar et al, 1996) ou l'ajustement des éléments de matrice à partir de données spectroscopiques. Nous verrons de plus près sur le cas de  $H_2$  au Chapitre 4 une méthode d'ajustement de la matrice  $K$  à partir de calculs ab-initio de courbes de potentiel (Ross et Jungen, 1994a).

Notons d'autre part que nous n'avons pas inclus explicitement l'antisymétrisation dans notre dérivation; or si l'électron externe est identifiable lorsqu'il est en dehors du coeur, ses interactions avec les autres électrons du coeur sont évidemment non-locales, et le calcul de la matrice de réaction doit intégrer ces échanges. Ceci revient à remplacer l'opérateur  $\mathbf{K}$  par l'opérateur

$$\mathbf{K}_{eff} = -\pi(I - (N - 1)P_{N,N-1})V + V\mathbf{G}_0\mathbf{K}_{eff} \quad (2.40)$$

où  $P_{N,N-1}$  est un opérateur de permutation et  $N$  le nombre total d'électrons. Pour arriver à ce résultat, il faut formellement considérer plusieurs arrangements; sa démonstration est donc renvoyée au Chapitre 3.



### Fonction d'onde totale

La fonction d'onde totale  $\psi^\rho(r)$  à l'énergie totale  $E$  du système est obtenue en sommant les différentes fonctions (2.37), chacune étant affectée d'un coefficient  $Z_i^\rho$  dépendant de l'énergie:

$$\psi^\rho(E, r) = \sum_{i \in \{O+F\}} Z_i^\rho(E) \psi_i(E, r) = \sum_{i \in \{O+F\}} Z_i^\rho(E) [f_i(\epsilon_i, r) |i\rangle - \pi^{-1} \langle r | \mathbf{G}_0(E) \mathbf{K}(E) | \phi_i(E) \rangle] \quad (2.41)$$

Nous n'indiquerons plus dans la suite, sauf lorsqu'une confusion est possible, la dépendance explicite des différentes quantités en énergie, étant entendu que l'on se place à une énergie  $E$  du système et que toutes les quantités dépendent a priori de l'énergie (éventuellement du canal via la partition de l'énergie). Sauf indication contraire, une somme sur un indice comprend une somme sur tous les canaux de la base finie considérée, ouverts ou fermés. L'indice  $\rho$ , qui affecte les coefficients et donc la fonction d'onde totale, sert à distinguer les  $\rho$  différentes fonctions d'ondes stationnaires que l'on peut former lorsqu'il y a  $\rho$  canaux ouverts. En utilisant l'expression (2.37) et en invertissant les indices de sommation, la fonction totale s'écrit

$$\psi^\rho(r) = \sum_i |i\rangle \left[ Z_i^\rho f_i(r) - \sum_j Z_j^\rho K_{ij} g_j(r) \right] \quad r > r_0. \quad (2.42)$$

Notons que lorsque tous les canaux sont fermés, l'indice  $\rho$  est redondant et la fonction n'existe que pour certaines énergies discrètes.

### 2.3.5 Conditions asymptotiques

Pour obtenir les coefficients et, le cas échéant, l'énergie de la fonction d'onde, il faut établir la connexion avec le processus physique auquel on s'intéresse. Nous supposons décrire un processus dans lequel on détecte un photo-électron d'une certaine énergie ionisé, dans un état  $i$  (typiquement le moment orbital de l'électron et son couplage avec le moment orbital de l'ion<sup>7</sup>).

<sup>7</sup>Lors d'une expérience, on détecte généralement l'énergie du photo-électron. Il faut alors sommer les fonctions sortantes (2.43) contribuant à l'onde plane mono-énergétique détectée (voir Landau et Lifshitz (1975), § 123, ou Fano et Rau (1986), Sect. 7.9).

### Décomposition de l'onde d'ionisation en ondes stationnaires

Un processus physique – qui se déroule dans le temps – ne peut être décrit par des ondes stationnaires (les noeuds de ces ondes resteraient fixés dans le temps) mais par des ondes progressives; l'ionisation permet de détecter une particule dans un état final, ce qui correspond à l'équation de Lippmann-Schwinger avec des ondes entrantes (voir Fig. 2.1). L'état final est donc donné par l'une ou l'autre des éq. (2.3a) - (2.3b) entrantes ( $-$ ), qui se met, en tenant compte de l'éq. (2.8) et du fait que  $\mathbb{G}^-$  est le conjugué hermitique de  $\mathbb{G}^+$ , sous la forme

$$|\psi_i^-\rangle = |\phi_i\rangle + \mathbb{G}_0^- \mathbb{T}^\dagger |\phi_i\rangle \quad (2.43)$$

(on a nécessairement  $i \in O$ , une particule détectée correspondant à un état asymptotique physique).

En exhibant le représentant diagonal ( $d$ ) des opérateurs de collision, par exemple  $\mathbb{T}_d^\dagger = \mathbb{U} \mathbb{T}^\dagger \mathbb{U}^\dagger$  où, dans une représentation donnée, la matrice unitaire  $\mathcal{U}$  diagonalise les opérateurs de collision avec les valeurs propres données sous les formules (2.16) et dépendant du paramètre  $\tau_\rho$  ( $\rho$  numérote donc ces valeurs propres), et en introduisant l'opérateur de Green stationnaire  $\mathbb{G}_0$  à l'aide de l'éq. (2.12), l'onde progressive détectée s'exprime comme une superposition d'ondes stationnaires  $|\psi_\rho\rangle$ :

$$|\psi_i^-\rangle = \sum_{\rho} \mathcal{U}_{\rho i} e^{-i\pi\tau_\rho} \cos \pi\tau_\rho |\psi_\rho\rangle. \quad (2.44)$$

La somme sur  $\rho$  indique la somme sur toutes les valeurs propres; si notre base comporte à l'énergie choisie  $N_0$  canaux ouverts, il y aura  $N_0$  valeurs propres et autant de fonctions  $|\psi_\rho\rangle$ , chacune étant donnée par

$$|\psi_\rho\rangle = \sum_{i \in O} \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger [|\phi_i\rangle + \mathbb{G}_0 \mathbb{K} |\phi_i\rangle]. \quad (2.45)$$

### Conditions aux limites de la fonction MQDT

Nous allons maintenant déterminer le comportement asymptotique de la fonction totale  $|\psi^\rho\rangle$  de la MQDT, donnée plus haut par l'éq. (2.41). On écrit  $\mathbb{G}_0$  en fonction de  $\mathbb{G}_0$  (via la relation (2.33));

en passant à la limite  $r \rightarrow \infty$ , on obtient, en séparant explicitement la somme sur les canaux fermés et ouverts:

$$\psi^\rho(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{i \in F} f_i(r) |i\rangle \left[ Z_i^\rho + \sum_{j \in \{F+O\}} K_{ij} Z_j^\rho (\tan \beta_i)^{-1} \right] + \sum_{i \in O} Z_i^\rho [f_i(r) |i\rangle + -\pi^{-1} \langle r | \mathbb{G}_0 \mathbf{K} | f_i \rangle |i\rangle]. \quad (2.46)$$

Le premier crochet doit s'annuler pour les énergies physiques: en effet, la fonction radiale, pour chacun des canaux fermés, diverge à l'infini. On a donc pour chacun des  $N_F$  canaux fermés:

$$i \in \{F\} \quad Z_i^\rho + \sum_{j \in \{O+F\}} Z_j^\rho K_{ij} (\tan \beta_i)^{-1} = 0 \quad (2.47)$$

Ceci signifie que lorsqu'on ajoute à une onde initialement dans le canal  $i$  et divergente, avec un coefficient  $Z_i^\rho$ , toutes les ondes initialement dans d'autres canaux  $j$  (ouverts ou fermés) et qui se "déversent" dans le canal  $i$  à la suite de la collision, on obtient, *pour certaines valeur de la phase  $\beta_i$* , une quantité effective totale dans le canal  $i$  physique; autrement dit, la quantification se fait sur l'ensemble des contributions aboutissant à un système dans l'état  $i$ , et n'est possible que pour certaines valeurs de la phase. On parlera à ce propos de fonction de canal *effective* (ou plus simplement *canal effectif*), qui dans le cas général est différent<sup>8</sup> de la fonction d'onde du canal de collision (qui contient intrinsèquement des états asymptotiques non physiques pour les énergies négatives), donnée elle par l'éq. (2.37).

La somme sur les canaux ouverts donne asymptotiquement des ondes stationnaires oscillantes; dans la mesure où l'on veut représenter des processus physiques en combinant ces ondes stationnaires, on est conduit à imposer l'identification  $\psi^\rho(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \langle r | \psi_\rho \rangle$ . Comme la fonction de Green radiale pour les canaux ouverts n'est pas modifiée en MQDT, l'identification du deuxième terme de l'éq. (2.46) avec l'éq. (2.45) donne, pour chacun des  $N_O$  canaux ouverts:

<sup>8</sup>Sauf si on se limite au cas à un canal.



quelque peu différentes des formules utilisées ci-dessus dans la Sect. 2.3.4. Auparavant, nous étudierons plus précisément les fonctions radiales introduites ci-dessus et nous illustrerons les comportements de ces fonctions dans le cas paradigmatique du potentiel coulombien.

### 2.4.1 Fonctions radiales

Les fonctions radiales  $F_j(\epsilon_j, r)$  sont solutions de l'équation  $(h_j - \epsilon_j)F_j(\epsilon_j, r) = 0$ , où l'hamiltonien radial  $h_j$  a été donné plus haut (éq. (2.28)). La solution la plus générale s'écrit, à un facteur global près comme combinaison linéaire des fonctions de base  $f_j(\epsilon_j, r)$  (régulière à l'origine – point singulier –, c'est à dire  $f_j(\epsilon_j, r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0$ ) et  $g_j(\epsilon_j, r)$ , irrégulière en 0:

$$F_j(\epsilon_j, r) = \cos \pi \theta f_j(\epsilon_j, r) - \sin \pi \theta g_j(\epsilon_j, r). \quad (2.52)$$

Encore faut-il préciser le choix des fonctions de base, ce que nous allons faire en écrivant ces fonctions sous forme "phase-amplitude" et avec les grandeurs exprimées en unités Ry.

#### Traitement phase-amplitude

Le traitement des solutions radiales par des méthodes de phase-amplitude (dont les plus connues sont la méthode de Milne-Young-Wheeler et celle de Dashen-Babikov-Calogero) sont anciennes, et ont été introduites dans le cadre de la MQDT par Greene et al (1982). Ces méthodes permettent d'obtenir des solutions exactes de l'hamiltonien radial, qui peuvent être générées numériquement d'une façon assez générale. On pose

$$f_j(\epsilon_j, r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha_j(\epsilon_j, r) \sin \varphi(\epsilon_j, r) \quad (2.53a)$$

$$g_j(\epsilon_j, r) = \frac{-1}{\sqrt{\pi}} \alpha_j(\epsilon_j, r) \cos \varphi(\epsilon_j, r) \quad (2.53b)$$

où  $\alpha_j(\epsilon_j, r)$  est l'amplitude (qui définit l'enveloppe des fonctions radiales) et  $\varphi(\epsilon_j, r)$  la phase (qui rend compte des oscillations des fonctions radiales); à partir de l'équation de Schrödinger radiale,

*Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal*

on montre que l'amplitude est solution de l'équation non-linéaire

$$(h_j - \epsilon_j)\alpha_j(\epsilon_j, r) = \alpha_j^{-3}(\epsilon_j, r) \quad (2.54)$$

et que la phase et l'amplitude sont reliées par

$$\frac{d\varphi(\epsilon_j, r)}{dr} = \alpha_j^{-2}(\epsilon_j, r). \quad (2.55)$$

On obtient ainsi par construction deux solutions  $f$  et  $g$  déphasées de  $\pi/2$ , et dont le wronskien est  $W[f, g] = 1/\pi$ . Pour préciser  $\alpha_j$ , il faut donner une condition aux limites (prise généralement au minimum du potentiel) ou connecter les fonctions de base avec des formes asymptotiques connues.

La fonction radiale, éq. (2.52) devient alors

$$F_j(\epsilon_j, r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\alpha_j(\epsilon_j, r) \sin [\varphi(\epsilon_j, r) + \pi\theta] \quad (2.56)$$

On montre aisément que pour une énergie négative,  $\epsilon_j < 0$ , l'amplitude  $\alpha_j$  n'est bien définie, lorsque  $r \rightarrow \infty$ , que pour des valeurs de  $r$  tel que  $\frac{l_j(l_j+1)}{2r^2} + v(r) - \epsilon_j < 0$ ; au delà de ce point (dit point tournant classique),  $\alpha_j$ , et donc  $f_j$  et  $g_j$  divergent. En identifiant, à partir des fonctions de Jost, la phase totale accumulée  $\beta$  comme la limite de la fonction de phase:

$$\beta_j(\epsilon_j) = \lim_{r \rightarrow \infty} \varphi(\epsilon_j, r), \quad (2.57)$$

on voit que la condition pour que  $F_j$  soit finie lorsque  $r \rightarrow \infty$  est que l'expression entre crochets dans l'éq. (2.56) soit un multiple de  $\pi$ , soit

$$\theta = n - \beta_j(\epsilon_j)/\pi, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (2.58)$$

Ainsi, pour une énergie négative  $\epsilon_j$  donnée, il n'y a qu'une seule fonction radiale  $F_j(\epsilon_j, r)$  convergente, ce qui impose la valeur de l'angle de mélange  $\theta$ . Notons également que dans la mesure où  $F_j$  contient une certaine quantité de la fonction  $g_j$  irrégulière (donc généralement divergente) en 0,  $F_j$  n'est pas définie dans le voisinage de 0; nous avons déjà noté que ceci n'était pas gênant, car de toutes façons les expressions des fonctions radiales ne sont utilisées qu'en dehors du coeur ionique,

pour  $r > r_0$ .

### Normalisation

**Energies du continuum.** Pour les fonctions régulières du continuum ( $\epsilon_j > 0$ ; on pose  $k_j \equiv \sqrt{\epsilon_j}$ ) la normalisation à l'énergie est bien connue; on a

$$\int_0^\infty f_j(\epsilon_j, r) f_j(\epsilon'_j, r) dr = \delta(\epsilon - \epsilon'), \quad (2.59)$$

obtenant l'inverse d'une unité d'énergie. Ceci impose pour une onde stationnaire la forme asymptotique suivante:

$$f_j(\epsilon_j, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{1}{\pi k_j}} \sin \varphi(\epsilon_j, r), \quad (2.60)$$

et on a alors

$$g_j(\epsilon_j, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{1}{\pi k_j}} \cos \varphi(\epsilon_j, r). \quad (2.61)$$

On peut normaliser la solution générale  $F_j(\epsilon_j, r)$  de la même manière, en intégrant l'équation de continuité pour le flux de probabilité,  $\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot j = 0$ , sur un volume sphérique de rayon fini avant de passer à la limite (voir par exemple Fano et Rau, 1986, Sect. 5.7).  $F_j(\epsilon_j, r)$  doit alors avoir la forme asymptotique

$$F_j(\epsilon_j, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{1}{\pi k_j}} \sin [\varphi(\epsilon_j, r) + \pi \theta]. \quad (2.62)$$

Aussi, lorsque la base radiale  $\{f, g\}$  est normalisée à l'énergie, la normalisation à l'énergie de  $F_j(\epsilon_j, r)$  impose que  $F_j$  soit définie par (2.52), c'est à dire avec un facteur global unité.

**Energies discrètes.** Les fonctions d'onde pour des énergies négatives sont, en toute rigueur, normalisées à l'unité. Cependant, parce que la MQDT traite les canaux fermés sur le même pied que les canaux ouverts, car physiquement la fonction d'onde radiale d'un électron lié excité diffère peu de celle d'un état du continuum avec un déphasage approprié, on normalise également les fonctions d'onde à l'énergie. Nous avons vu plus haut, p. 28, qu'il n'y a de solution régulière à l'origine, pour des énergies négatives, que pour certaines valeurs discrètes de  $\epsilon_j$  que nous avons noté  $\epsilon_{n_j}^0$ . Du point

### Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal

de vue de l'éq. (2.58), avec  $\theta = 0$ , ceci implique que la phase accumulée ne peut prendre que les valeurs  $\beta_j(\epsilon_{n_j}^0)/\pi = n$ , où  $n$  est un entier (c'est précisément la même valeur qui repère le niveau dans l'indice de  $\epsilon_{n_j}^0$ ). Aussi, la différence de la phase pour deux niveaux successifs  $\epsilon_{n_j+1}^0$  et  $\epsilon_{n_j}^0$  est simplement  $\pi^{-1} [\beta_j(\epsilon_{n_j+1}^0) - \beta_j(\epsilon_{n_j}^0)] = 1$ . C'est pourquoi en extrapolant les fonctions radiales régulières du continuum aux énergies négatives, la normalisation à l'énergie se traduit par

$$\int_0^\infty f_j(\epsilon_{n_j}^0, r) f_j(\epsilon_{n'_j}^0, r) dr = \pi^{-1} \left. \frac{\partial \beta_j}{\partial \epsilon_j} \right|_{\epsilon_j = \epsilon_{n_j}^0} \delta(n_j, n'_j) \quad (2.63)$$

(le  $\delta$  étant ici un symbole de Kronecker) car dans la limite où les niveaux successifs sont très resserrés,  $\pi^{-1} \partial \beta / \partial \epsilon \simeq (\epsilon_{n_j+1}^0 - \epsilon_{n_j}^0)^{-1}$ , obtenant de la sorte des fonctions par unité d'énergie. La même procédure utilisée pour normaliser la solution générale  $F_j$  aux énergies positives peut être étendue aux états discrets, ce qui donne

$$\int_{r_c}^\infty F_j(\epsilon_{n_j}, r, \theta) F_j(\epsilon_{n'_j}, r, \theta) dr = \pi^{-1} \left. \frac{\partial (\pi\theta + \beta_j)}{\partial \epsilon_j} \right|_{\epsilon_j = \epsilon_{n_j}^0} \delta(n_j, n'_j). \quad (2.64)$$

L'intégration commence en  $r_c$  rayon critique en dessous duquel  $F_j$ , qui contient la fonction irrégulière  $g_j$  commence à diverger. Si  $\theta$  est une constante,  $\partial \theta / \partial \epsilon = 0$ ; mais même lorsque  $\theta$  prend le sens d'un déphasage à courte portée,  $\partial \theta / \partial \epsilon$  est généralement négligeable dans la normalisation, car  $\theta$  a justement été défini à partir des fonctions régulières normalisées à l'énergie.

Notons que pour les "très basses" énergies, c'est à dire des énergies en dessous de l'énergie quantique la plus basse admise par le potentiel à longue portée  $v(r)^9$ , la normalisation à l'énergie perd son sens physique, puisqu'il n'y a plus de niveaux  $\epsilon_{n_j}^0$ . Le choix de la base radiale, de la phase accumulée, et donc de la normalisation devient largement arbitraire. Les règles de construction de telles fonctions ont été étudiées par Texier (1997); leur signification physique sera donnée plus loin, au Chapitre 4 (p. 118).

---

<sup>9</sup>Par exemple si  $v(r)$  est un champ coulombien, l'état de plus basse énergie correspond à  $(-\epsilon_j)^{-1/2} = l_j + 1$ ; un état de très basse énergie est donc tel que  $(-\epsilon_j)^{-1/2} < l_j + 1$ .



### Fonctions de Coulomb

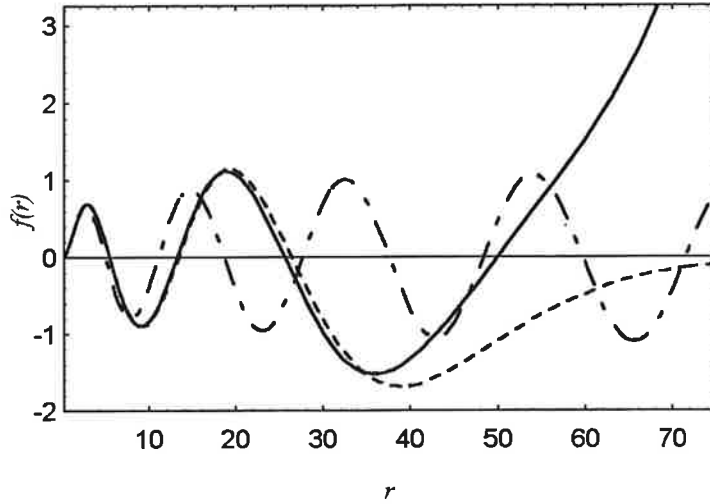
Les fonctions de Coulomb sont les fonctions propres de l'hamiltonien radial (2.27) lorsque le champ à longue portée est un potentiel coulombien attractif,  $v(r) = -2/r$  (pour un champ coulombien de charge  $Z$ , il suffit de changer  $r$  en  $r/Z$ ). L'étude mathématique des fonctions hypergéométriques confluentes dans le cadre des fonctions spéciales en analyse complexe peut être trouvée dans le classique de Whittaker et Watson (1927); les propriétés analytiques des fonctions de Coulomb utiles en physique sont résumées dans l'article de revue de Seaton (1983).

**Fonction régulière.** Il est bien connu que la solution régulière pour les énergies négatives n'existe que pour les énergies  $\epsilon_{n_j}^0 = -1/n_j^2$ , où  $n_j$  est un entier positif, appelé nombre quantique principal, tel que  $n_j \geq l_j + 1$ . La fonction  $f_j(\epsilon_{n_j}^0, r)$  est simplement la partie radiale de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène, représentée en pointillés sur la Fig. 2.2. Lorsque  $\epsilon_j \neq \epsilon_{n_j}^0$ , la fonction, au début oscillante et bien définie diverge au delà du point tournant classique (en trait plein). Pour les énergies positives,  $f_j(\epsilon_j, r)$ , représentée sur la même figure en tiretés longs, est une fonction oscillant à l'infini, de forme asymptotique

$$f_j(\epsilon_j, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{1}{\pi k_j}} \sin \left( k_j r - \frac{l_j \pi}{2} + \frac{\ln(2k_j r)}{k_j} + \arg \Gamma \left( l_j + 1 - \frac{i}{k_j} \right) \right) \quad (2.65)$$

avec  $k_j \equiv \sqrt{\epsilon_j}$ ,  $\Gamma$  étant la fonction spéciale Gamma.

**Fonction irrégulière.** La fonction  $g_j(\epsilon_j, r)$  ne converge à grande distance pour les énergies négatives que lorsque  $\epsilon_j = -1/(n_j + \frac{1}{2})^2$ , c'est à dire pour les nombres quantiques effectifs demi-entiers; elle est par contre toujours irrégulière en 0 (voir Fig. 2.3, en pointillés). Pour  $\epsilon_j \neq -1/(n_j + \frac{1}{2})^2$ ,  $g_j$  diverge au delà du point tournant classique (en trait plein). Pour les énergies positives,  $g_j(\epsilon_j, r)$  oscille, avec un déphasage de  $\pi/2$  par rapport à la fonction  $f_j$  analogue; sa forme



**Figure 2.2.** La fonction régulière pour  $l = 1$ , normalisée à l'énergie, tracée pour différentes valeurs de l'énergie :  $\epsilon = -1/5^2$  (en tiretés),  $\epsilon = -1/5.25^2$  (divergente, en trait plein), et  $\epsilon = +0.04$  (tiretés longs). Unités en Ry.

asymptotique est donnée par

$$g_j(\epsilon_j, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{1}{\pi k_j}} \cos \left( k_j r - \frac{l_j \pi}{2} + \frac{\ln(2k_j r)}{k_j} + \arg \Gamma(l_j + 1 - \frac{i}{k_j}) \right). \quad (2.66)$$

**Fonction générale en phase-amplitude aux énergies négatives.** L'amplitude et la phase, données en inversant les éq. (2.53) par

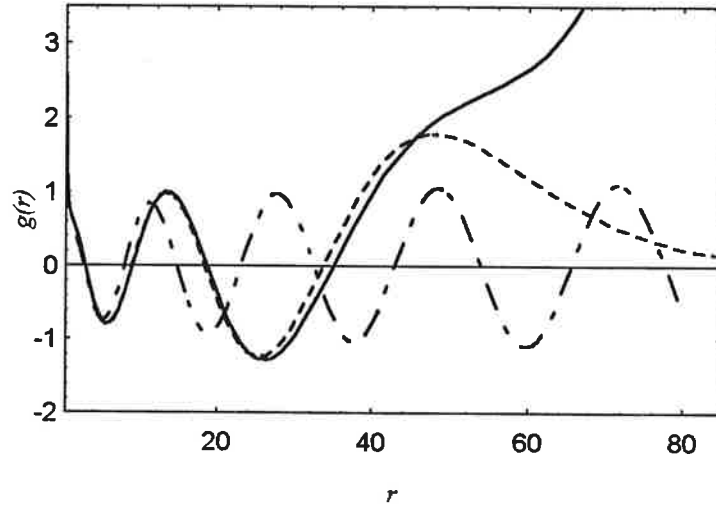
$$\alpha_j = \sqrt{\pi} (f_j^2 + g_j^2)^{1/2} \quad (2.67)$$

$$\tan \varphi(\epsilon_j, r) = -f_j/g_j \quad (2.68)$$

sont tracées pour une valeur négative de  $\epsilon_j$  sur les Fig. 2.4 et 2.5. La généralisation de la notion de nombre quantique principal est donnée par

$$\epsilon_j = \frac{-1}{\nu_j^2} \quad (2.69)$$

où le nombre quantique *effectif*  $\nu_j$  est maintenant quelconque. La phase accumulée dans un champ



**Figure 2.3.** La fonction irrégulière pour  $l = 1$ , normalisée à l'énergie, est tracée pour différentes valeurs de l'énergie :  $\epsilon = -1/5.5^2$  (en pointillés),  $\epsilon = -1/5.25^2$  (divergente, en trait plein) et  $\epsilon = +0.04$  (tiretés longs). Unités en Ry.

à longue portée coulombien est donnée par

$$\beta_j(\epsilon_j) = \pi (\nu_j - l_j). \quad (2.70)$$

(Dans un champ de charge  $Z$ ,  $\nu$  est simplement remplacé par  $\nu/Z$ ). On tire des deux formules précédentes

$$\pi^{-1} \frac{\partial \beta_j}{\partial \epsilon} = \frac{\nu_j^3}{2}. \quad (2.71)$$

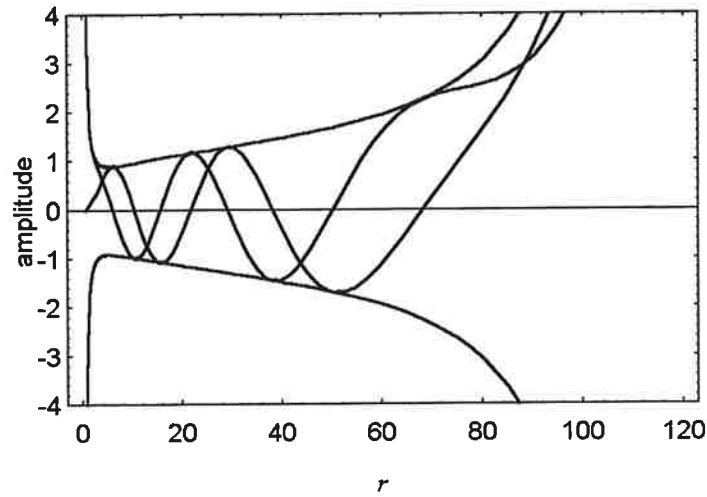
La solution générale d'énergie  $\epsilon_j$  négative et normalisée à l'énergie, est donnée par

$$F_j(\epsilon_j, r) = \cos \pi \theta f_j(\epsilon_j, r) - \sin \pi \theta g_j(\epsilon_j, r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha_j(\epsilon_j, r) \sin [\varphi(\epsilon_j, r) + \pi \theta]. \quad (2.72)$$

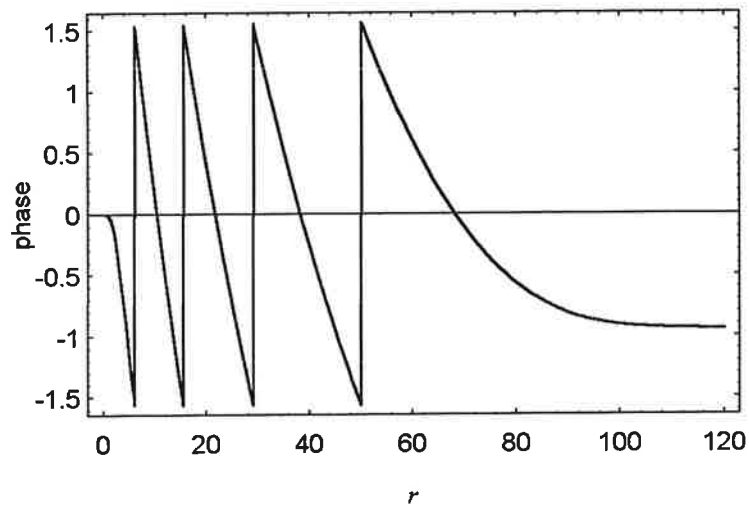
D'après l'éq. (2.58), cette fonction ne converge que pour  $\theta = n - (\nu_j - l_j)$ , soit uniquement aux énergies correspondant à un nombre quantique effectif tel que

$$\nu_j = n - \theta. \quad (2.73)$$

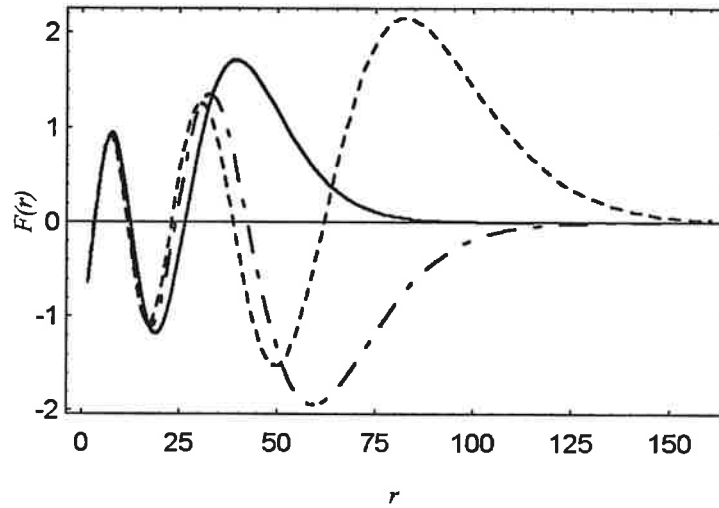
Cette situation est représentée sur les Fig. 2.6, où  $\theta$  est fixé et l'énergie varie de façon à obtenir des fonctions convergentes, et à la Fig. 2.7, où l'énergie est fixée et  $\theta$  varie, ce qui donne en général des fonctions divergentes.



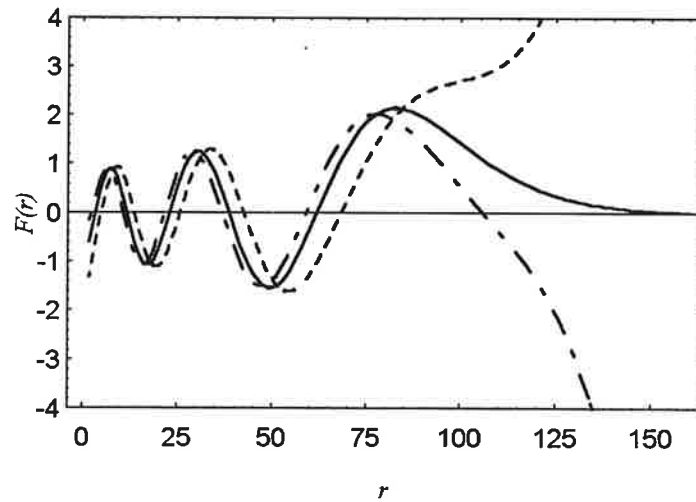
**Figure 2.4.** L'amplitude  $\alpha$  des fonctions radiales avec  $l = 2$  et une énergie négative correspondant à  $\nu = 6.3$  est donnée en fonction de  $r$ . L'amplitude  $\alpha$  (et  $-\alpha$ ) constituent l'enveloppe dans laquelle oscillent les fonctions  $f$  et  $g$ ; on reconnaît  $f$  car elle est nulle en  $r = 0$ , alors que  $g$  diverge. Par contre,  $f$  comme  $g$  divergent au-delà du point tournant classique,  $r_t = 2 \times (6.3)^2$ . Unités en Ry.



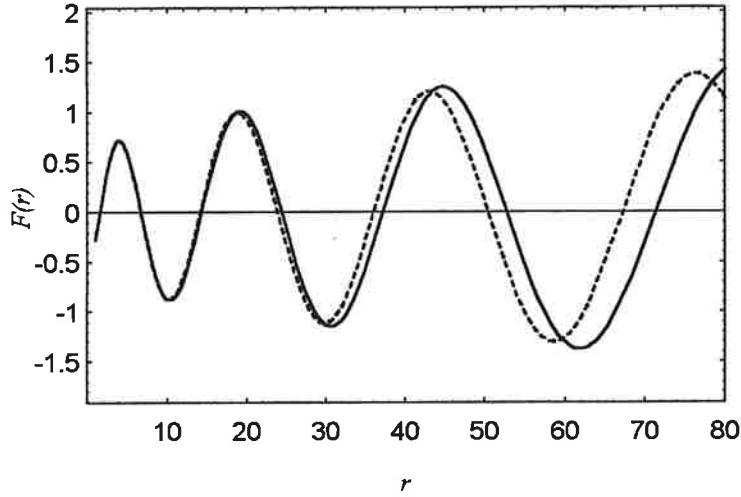
**Figure 2.5.** La phase  $\varphi$  (modulo  $2\pi$ ) est donnée pour  $l = 2$  et  $\nu = 6.3$ . On peut vérifier directement sur la figure la valeur de la phase accumulée  $\beta = \pi(6.3 - 2)$ .



**Figure 2.6.** La fonction convergente  $F(r)$  pour  $l = 2$  est tracée à trois énergies successives  $\epsilon = -1/5.15^2$  (trait plein),  $\epsilon = -1/6.15^2$  (tiretés) et  $\epsilon = -1/7.15^2$  (pointillés), correspondant à une valeur  $\theta = -0.15$ . Unités en Ry.



**Figure 2.7.** La fonction  $F(r)$  avec  $l = 2$  est tracée à la même énergie,  $\epsilon = -1/7.15^2$ , pour trois valeurs différentes du paramètre  $\theta$ :  $\theta = -0.15$  (fonction convergente, en trait plein),  $\theta = -0.5$  (tiretés) et  $\theta = -0.35$  (pointillés). Unités en Ry.



**Figure 2.8.** Fonctions radiales  $F_{l=1}(r)$  pour des énergies de part et d'autre du seuil d'ionisation:  $\epsilon_j = -1/18.27^2$  (trait plein) et  $\epsilon = +0.003$  avec un déphasage  $\pi\mu = -0.27\pi$  (tiretés). Unités en Ry.

**Fonction générale en phase-amplitude aux énergies positives.** Pour des énergies positives,  $F_j$  existe dans tous les cas, avec la forme asymptotique

$$F_j(\epsilon_j, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{1}{\pi k_j}} \sin \left( k_j r - \frac{l_j \pi}{2} + \frac{\ln(2k_j r)}{k_j} + \arg \Gamma(l_j + 1 - \frac{i}{k_j}) + \pi\theta \right). \quad (2.74)$$

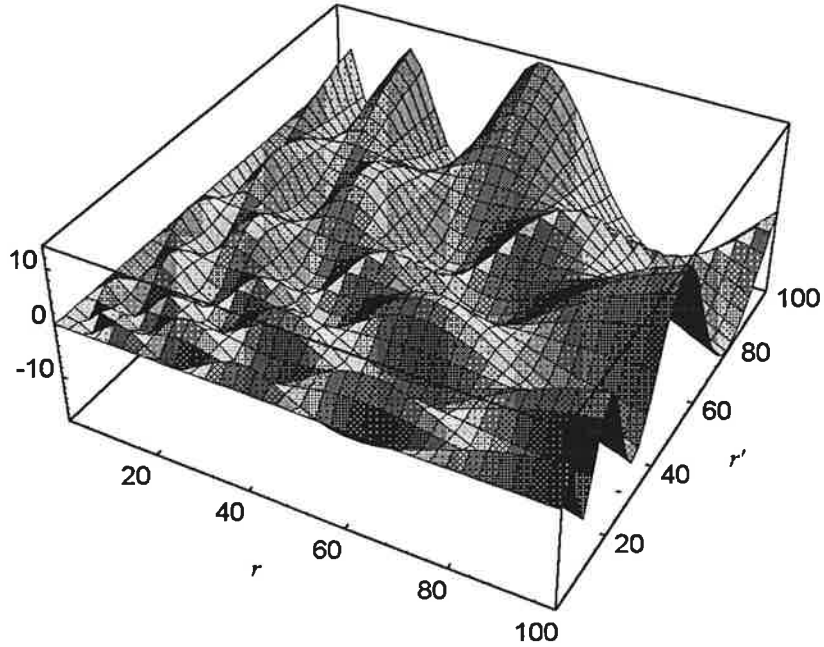
Notons sur la Fig. 2.8, la remarquable similarité pour les petites valeurs de  $r$  entre une fonction  $F_j$  prise pour une énergie négative  $\epsilon_j = -1/18.27^2$  et la fonction  $F_j$  à une énergie positive présentant le même déphasage que celui imposé par la convergence de la fonction d'énergie négative, donné par  $\theta = n - \nu_j$ .

**Fonction de Green radiale.** La fonction de Green radiale, donnée par l'éq. (2.32), est représentée pour des fonctions de Coulomb à la Fig. 2.9.

## 2.4.2 Formulations usuelles de la MQDT

### Défauts quantiques

Reprenons l'éq. (2.42) qui donne la fonction d'onde totale, et supposons que l'on se restreigne



**Figure 2.9.** La fonction de Green radiale lisse  $\mathcal{G}(r, r')$  tracée pour  $l = 1$  à l'énergie  $\epsilon = -1/7.15^2$ .

à un seul canal; on obtient

$$\psi^p(r) = |i\rangle [Z_i^p f_i(r) - Z_i^p K_{ii} g_i(r)] \quad r > r_0 \quad (2.75)$$

où  $K_{ii}$  est le seul élément de la "matrice"  $K$ . Or nous avons vu que la normalisation à l'énergie impose que la partie radiale de la fonction d'onde, entre crochets dans l'équation ci-dessus, soit donnée par (voir remarques sous l'éq. (2.62), en lien avec l'éq. (2.17))

$$F_i(\epsilon_i, r) = \cos \pi \mu_i f_i(\epsilon_i, r) - \sin \pi \mu_i g_i(\epsilon_i, r), \quad (2.76)$$

ce qui permet d'identifier  $Z_i^p$  à  $\cos \pi \mu_i$  et

$$K_{ii} \equiv \tan \pi \mu_i. \quad (2.77)$$

On écrit alors  $\psi^p$  sous la forme

$$\psi^p(r) = |i\rangle [C_{ii} f_i(r) - S_{ii} g_i(r)] \quad (2.78)$$

avec les notations évidentes  $C_{ii} \equiv \cos \pi \mu_i$  et  $S_{ii} = \sin \pi \mu_i$ . Notons que dans le cas d'un potentiel

## Base formelle de la théorie du défaut quantique multi-canal

à longue portée coulombien, l'expression entre crochets dans l'équation ci-dessus ne converge aux énergies négatives que pour (voir éq. (2.73))

$$\epsilon_i = \frac{-1}{(n - \mu_i)^2} \quad (2.79)$$

qui n'est autre que l'équation de Rydberg (1.3) donnant les niveaux d'énergie du système.  $\mu_i$  apparaît donc bien comme la "correction de Rydberg", ou le défaut quantique, des spectroscopistes. C'est dans ce cas où un seul canal intervient que l'équivalence entre le défaut quantique et la matrice de réaction apparaît de la manière la plus immédiate<sup>10</sup>.

### Matrices $C$ et $S$

Dans le cas multi-canaux, on écrit l'éq. (2.42) sous une forme analogue à (2.78)

$$\psi^\rho(r) = \sum_j B_j^\rho \sum_i |i\rangle [C_{ij} f_i(r) - S_{ij} g_i(r)] \quad (2.80)$$

avec la relation matricielle

$$K = S C^{-1} \quad (2.81)$$

( $S$  et  $C$  sont dites matrices "sinus" et "cosinus" des déphasages à courte portée) et les coefficients

$B_j^\rho$  et  $Z_j^\rho$  sont liés par

$$\vec{Z}^\rho = C \vec{B}^\rho \quad (2.82)$$

$$K \vec{Z}^\rho = S \vec{B}^\rho. \quad (2.83)$$

Notons les matrices  $K$ ,  $C$ , et  $S$  sont diagonales dans une même base; si on note les valeurs propres de  $K$  par  $\tan \pi \mu_\alpha$ , celles de  $S$  sont données par  $\sin \pi \mu_\alpha$  et celles de  $C$  par  $\cos \pi \mu_\alpha$ ; les  $\mu_\alpha$  sont dits "défauts quantiques propres".

La normalisation de la fonction totale est triviale lorsque tous les canaux sont ouverts,  $f$  et  $g$  sont normalisées à l'énergie et les  $B_i^\rho$  sont reliés à une matrice unitaire (cf. éq. 2.48)). Lorsque

---

<sup>10</sup>C'est également dans ce cas que les régularités observées expérimentalement - décalage des niveaux d'énergie par rapport à l'atome d'hydrogène - sont les plus patentes.



tous les canaux sont fermés, le coefficient de normalisation s'obtient quelque peu laborieusement, mais sans difficultés, en utilisant la même méthode que celle vue plus haut pour un seul canal (Li et Lu, 1973). Il est plus simple, mais tout à fait équivalent, de l'obtenir à partir de l'expression de la fonction d'onde en terme de canaux effectifs.

### Canaux effectifs convergents - Défauts quantiques effectifs

La fonction d'onde écrite sous la forme (2.80) présente l'avantage de séparer l'interaction à courte portée, représentée par les matrices  $C$  et  $S$  entre crochets, de l'interaction à longue portée, représentée par les coefficients  $B_j^\rho$ . Cependant, lorsqu'il y a des interactions entre les canaux (c'est à dire que  $C$  et  $S$  ne sont pas diagonales), le terme entre crochets diverge si  $i$  est un canal fermé. Ce n'est qu'en additionnant tous les "morceaux" du canal  $i$ , chacun avec son poids  $B_j^\rho$ , que l'on obtient la convergence (et si tous les canaux sont fermés, ceci ne se produit que pour les énergies discrètes solutions du système MQDT (2.51)). Ce problème a déjà été abordé plus haut (voir p. 35), et nous avons alors introduit la notion de *canal effectif*. Une simple réécriture de la fonction d'onde (2.80) donne

$$\psi^\rho(r) = \sum_i |i\rangle \bar{B}_i^\rho [\cos \pi \bar{\mu}_i^\rho f_i(r) - \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho g_i(r)] \quad (2.84)$$

avec

$$\bar{B}_i^\rho \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho = \sum_j B_j^\rho C_{ij} \quad (2.85)$$

$$\bar{B}_i^\rho \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho = \sum_j B_j^\rho S_{ij}. \quad (2.86)$$

Maintenant, le terme entre crochets converge par construction, pourvu que l'énergie de la fonction d'onde corresponde à une énergie physique du système. Chaque terme de la somme dans l'éq. (2.84) représente la fonction d'onde dans le canal effectif  $i$ . Les  $\bar{B}_i^\rho$  sont les coefficients effectifs et les  $\bar{\mu}_i^\rho$

sont dits "défauts quantiques effectifs"; ils sont donnés par

$$(\bar{B}_i^\rho)^2 = \left( \sum_j B_j^\rho C_{ij} \right)^2 + \left( \sum_j B_j^\rho S_{ij} \right)^2 \quad (2.87)$$

$$\bar{\mu}_i^\rho = \pi^{-1} \arctan \frac{\sum_j B_j^\rho S_{ij}}{\sum_j B_j^\rho C_{ij}}. \quad (2.88)$$

Ces relations montrent que les quantités effectives mélangent intrinsèquement les quantités qui relèvent de l'interaction à courte portée et celles qui relèvent de l'imposition des conditions aux limites, dominée par l'interaction à longue portée. En particulier, le défaut quantique effectif *n'est pas* relié directement au déphasage ou à la matrice de réaction à courte portée. Ces remarques auront une importance fondamentale dans le traitement de la divergence des moments dipolaires présenté au Chapitre 4.

Notons quelques propriétés des quantités effectives. Tout d'abord, les  $\bar{B}_i^\rho$  sont normalisés comme les  $B_i^\rho$  (généralement à l'unité) c'est à dire que l'on montre facilement que

$$\overrightarrow{t\bar{B}^\rho} \overrightarrow{\bar{B}^\rho} = \overrightarrow{tB^\rho} \overrightarrow{B^\rho}. \quad (2.89)$$

On montre ensuite, à partir de l'éq. (2.58) ou (2.47) pour les canaux fermés et de l'éq. (2.48) pour les canaux ouverts que lorsque l'énergie de la fonction d'onde correspond à une énergie physique on a

$$i \in F \quad |\tan \pi \bar{\mu}_i^\rho| = |\tan \beta_i(\epsilon_i)| \quad (2.90)$$

$$i \in O \quad |\tan \pi \bar{\mu}_i^\rho| = |\tan \pi \tau_\rho| \quad (2.91)$$

les valeurs absolues pouvant être retirées après le choix d'une convention de signe appropriée. Enfin, comme les kets  $|i\rangle$  sont orthogonaux entre eux, l'expression (2.84) permet d'obtenir simplement, avec l'éq. (2.64) le coefficient de normalisation lorsque tous les canaux sont fermés:

$$\mathcal{N}^2(E) = \sum_i (\bar{B}_i^\rho)^2 \left[ \frac{\partial \bar{\mu}_i^\rho}{\partial \epsilon_i} + \pi^{-1} \frac{\partial \beta_i(\epsilon_i)}{\partial \epsilon_i} \right] \quad (2.92)$$

avec  $E = E_i^+ + \epsilon_i$ . Le premier terme entre crochets donne une expression proportionnelle à  $(\bar{B}_i^\rho)^{-2}$

qui est généralement négligeable par rapport au deuxième terme.



# Théorie quantique des collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

## 3.1 Introduction

Dans le Chapitre précédent, nous avons considéré des processus pour lesquels la partition du système "après" la collision était la même que la partition "avant" la collision (à savoir un ion atomique ou moléculaire et un électron dans un champ à longue portée). Ou, pour être plus précis, puisque nous raisonnons dans un cadre indépendant du temps, la partition du système sans interaction, gouverné par  $H_0$  dans l'éq. (2.1), est la même que lorsque l'interaction  $V$  est prise en compte. Or, dans un système constitué de plus de deux particules, plusieurs partitions différentes peuvent être a-priori envisagées; on parle à ce propos de différents *arrangements de particules* du système, et nous distinguerons les arrangements par les lettres grecques  $\alpha, \beta, \gamma$ , etc, chaque arrangement scindant le système en *deux fragments*. L'hamiltonien est alors découpé de différentes manières suivant l'arrangement considéré: dans l'arrangement  $\alpha$ , les particules sont asymptotiquement gouvernés par  $H_\alpha$ , opérateur auquel on doit ajouter les interactions non prises en compte,  $V_\alpha$ , pour obtenir l'hamiltonien total du système  $H$ . L'arrangement  $\beta$  correspond à une autre partition du système, donc à un autre découpage de l'hamiltonien. On a ainsi

$$H = H_\alpha + V_\alpha = H_\beta + V_\beta = \dots \quad (3.1)$$

Dans le cadre de la théorie non-relativiste *dépendante* du temps, ces processus à plusieurs arrangements, également appelés collisions *réactives*, peuvent être envisagés de la manière suivante:

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

on a initialement un fragment du système éloigné asymptotiquement (en temps et distance spatiale) du reste du système; ces deux sous-systèmes rentrent en collision, et les particules peuvent alors s'arranger d'une manière distincte de l'arrangement initial, c'est à dire qu'après la collision, on obtient asymptotiquement deux fragments différents des fragments initiaux. La théorie quantique décrivant ces processus dans le temps est connue depuis longtemps; la première dérivation systématique de ces opérateurs de collisions à plusieurs arrangements est due à Ekstein (1955). Peu après Lippmann (1956) étend les équations de Lippmann-Schwinger pour donner une théorie indépendante du temps décrivant ces processus. Dans l'intention originelle de décrire les nucléons comme des états à trois particules, cette théorie est étudiée de manière plus approfondie, notamment du point de vue mathématique, par Lovelace (1964) et Weinberg (1964).

Tous ces travaux concernaient la théorie indépendante du temps pour des systèmes admettant des états asymptotiques réels, avec des ondes *progressives*, des opérateurs de Green inversibles et les opérateurs de transition  $\mathbb{T}$  correspondants, c'est à dire des quantités *complexes*. Cependant, pour mener les calculs, il est toujours plus facile de manier des quantités *réelles*, dont le contrepoint mathématique sont les ondes *stationnaires* ("standing waves"), les opérateurs de Green réels et les opérateurs de réaction  $\mathbb{K}$  correspondants. Dans les collisions à un arrangement, les équations intégrales pour  $\mathbb{T}$  et  $\mathbb{K}$  sont les mêmes comme on peut le voir sur les éq. (2.7) et (2.14), et le passage d'une formulation à une autre ne pose pas de problèmes particuliers. Par contre, comme nous le verrons ci-dessous, la relation n'est pas si simple lorsqu'on considère plusieurs arrangements. On s'en est aperçu dès 1967 en physique nucléaire, car des formulations théoriques utilisant l'opérateur  $\mathbb{K}$  arrivaient à des résultats différents (Tobocman et Nagarajan, 1967). Même l'étude théorique avec des ondes stationnaires d'un système simple – la collision entre un électron et un atome d'hydrogène avec échange (on est alors amené à considérer deux arrangements) – nécessite de prendre

des précautions particulières; Kouri et Levin (1974a) ont montré que plaquer le formalisme pour des ondes progressives afin d'obtenir des solutions stationnaires était susceptible d'amener à des contradictions. Ils ont également proposé (Kouri et Levin, 1974b) un paradigme basé sur l'unitarité de la matrice  $\mathcal{S}$  et le lien entre  $\mathcal{T}$  et  $\mathcal{K}$  (cf. éq. (2.16)) afin d'obtenir les solutions stationnaires. En fait, le but est généralement inverse, à savoir trouver la forme correcte de l'opérateur  $\mathbb{K}$  permettant de calculer les éléments de la matrice  $\mathcal{K}$  donnant in fine une matrice  $\mathcal{S}$  unitaire ou, de manière équivalente des matrices  $\mathcal{T}$  remplissant les équations d'unitarité, et d'obtenir ainsi les solutions des équations de Lippmann-Schwinger avec des ondes progressives recherchées (différentes méthodes ont été proposées; voir par exemple Kouri et al (1976) ou Gibson et al (1991)). C'est pourquoi même dans ce cadre, la forme des solutions stationnaires n'a pas été explicitement abordé.

Comme nous l'avons vu au Chapitre précédent, la théorie du défaut quantique s'écrit nécessairement avec des ondes stationnaires, car elle contient des états asymptotiques non-physiques. Aussi, avant d'aborder la théorie du défaut quantique avec plusieurs arrangements de particules à la Section 3.3, nous allons exposer le formalisme en ondes stationnaires pour des collisions avec réarrangements des particules, ce qui sera réalisé directement à partir des fonctions d'ondes sans passer par un paradigme basé sur l'unitarité. La MQDT avec plusieurs arrangements (ou "MAM-QDT", Multiarrangement MQDT) apparaîtra comme un cas particulier de ce formalisme plus général, avec l'incorporation supplémentaire des canaux asymptotiques non-physiques. Le formalisme général sera d'abord développé, et nous illustrerons ensuite ce formalisme dans deux situations très différentes : dans un premier exemple, nous verrons comment obtenir une matrice de réaction antisymétrique pour des collisions à un arrangement effectif, ce qui permettra de comprendre la signification des différents opérateurs; dans un deuxième exemple, nous utiliserons le formalisme à plusieurs arrangements pour étudier le problème posé par l'application de la théorie du défaut quan-

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

tique aux grandes distances inter-nucléaires d'une molécule diatomique, en lien avec le problème plus spécifique du calcul des amplitudes de transition dipolaire à grande distance inter-nucléaire, présenté au Chapitre 4. Nous verrons également un autre exemple de collisions avec réarrangements au Chapitre 5, avec le calcul des spectres d'ionisation et de dissociation des états triplets excités de  $H_2$ .

En ce qui concerne l'appareillage mathématique, il n'est évidemment pas question de prétendre à une quelconque rigueur; les démonstrations, lorsqu'elles sont données ne servent qu'à établir des résultats qui permettent d'une part d'approfondir la théorie (sens, domaine d'application, etc.) et d'autre part d'obtenir des équations pouvant se prêter à un calcul numérique. Il ne s'agit pas à proprement parler de démonstrations mathématiques. Aussi, nous allons faire nôtre le "vieux paradigme" formulé par Goldberger et Watson dans leur présentation de la théorie formelle de la diffusion (Goldberger et Watson, 1964, Ch. 5): cherchant à remplacer la rigueur mathématique par la "raisonnabilité", ces auteurs proclament que "*any formal manipulations that are not obviously wrong will be assumed to be correct*".<sup>11</sup>

## 3.2 Collisions avec réarrangements: équations de Lippmann-Schwinger

Dans une première partie, nous introduisons les notations et rappelons brièvement la théorie indépendante du temps avec des ondes progressives. Nous donnerons ensuite le formalisme avec des ondes stationnaires.

---

<sup>11</sup>Ils ajoutaient également: "*mathematical rigor is largely irrelevant, if not downright uninteresting*". Certes, les travaux mathématiques sur la théorie quantique de la diffusion se sont depuis énormément développés, étudiant les conditions d'existence et les espaces de définition de nombreux opérateurs; mais ces travaux ne sont pas nécessairement utiles (ou utilisés) pour les physiciens, de nombreux théoriciens préférant d'ailleurs "l'expérimentation numérique" sur ordinateur.



### 3.2.1 Ondes progressives

Considérons les arrangements  $\alpha, \beta$ , etc accessibles au système. L'hamiltonien du système s'écrit, suivant l'arrangement considéré

$$H = H_\alpha + V_\alpha = H_\beta + V_\beta = \dots \quad (3.2)$$

On notera  $|\phi_{\alpha_i}(E)\rangle$  les états propres de  $H_\alpha$  d'énergie  $E$ ,  $|\phi_{\beta_i}(E)\rangle$  ceux de  $H_\beta$ , et ainsi de suite.  $|\psi_{\alpha_i}(E)\rangle$  est la solution de l'hamiltonien total  $H$  lorsque le système est dans l'état ou le canal "initial" (ie, non perturbé)  $i$  dans l'arrangement  $\alpha$ . Cette solution correspondant à des ondes sortantes (notée  $+$  car par convention  $e^{ikr}$  représente une onde sortante; mais c'est en fait l'onde entrante qui est contrôlée) et celle correspondant à des ondes entrantes (notée  $-$ ; c'est l'onde sortante qui est contrôlée) sont données par l'équation de Lippmann-Schwinger

$$|\psi_{\alpha_i}^\pm(E)\rangle = |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle + \mathbb{G}_\alpha^\pm(E)V_\alpha|\psi_{\alpha_i}^\pm(E)\rangle. \quad (3.3)$$

Les opérateurs de Green correspondant à l'hamiltonien de l'arrangement  $\alpha$ ,  $\mathbb{G}_\alpha^\pm(E)$  sont définis par

$$\mathbb{G}_\alpha^\pm = (E - H_\alpha \pm i\lambda)^{-1}. \quad (3.4)$$

$\mathbb{G}^+$  et  $\mathbb{G}^-$  sont, comme au Chapitre précédent, les propagateurs de l'hamiltonien total:

$$\mathbb{G}^\pm(E) = (E - H \pm i\lambda)^{-1} \quad (3.5)$$

et sont reliés aux opérateurs de Green des différents arrangements par l'équation des résolvants, ou relation de Dyson, (2.6) qui s'écrit ici

$$\mathbb{G}^\pm = \mathbb{G}_\alpha^\pm + \mathbb{G}_\alpha^\pm V_\alpha \mathbb{G}^\pm = \mathbb{G}_\alpha^\pm + \mathbb{G}^\pm V_\alpha \mathbb{G}_\alpha^\pm \quad (3.6)$$

où  $\alpha$  peut être remplacé par l'indice représentant l'un ou l'autre des arrangements considérés. En profitant de l'inversibilité de ces opérateurs de Green, cette relation s'écrit plus avantageusement de la manière

$$\mathbb{G}^{\pm-1}(E) = \mathbb{G}_\alpha^{\pm-1}(E) - V_\alpha = \mathbb{G}_\beta^{\pm-1}(E) - V_\beta = \dots \quad (3.7)$$

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

et on formule souvent l'éq. de Lippmann-Schwinger (3.3) sous la forme

$$|\psi_{\alpha_i}^{\pm}(E)\rangle = |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle + \mathbb{G}^{\pm}(E)V_{\alpha}|\phi_{\alpha_i}(E)\rangle. \quad (3.8)$$

Introduisons un ensemble d'opérateurs de transition  $\mathbb{T}$ . L'opérateur gouvernant les transitions entre différents canaux du même arrangement  $\alpha$  est défini<sup>12</sup> par

$$\mathbb{T}^{\alpha\alpha} = V_{\alpha} + V_{\alpha}\mathbb{G}_{\alpha}^{+}\mathbb{T}^{\alpha\alpha} = V_{\alpha} + V_{\alpha}\mathbb{G}^{+}V_{\alpha} \quad (3.9)$$

et l'équation de Lippmann-Schwinger (3.3) prend la forme

$$|\psi_{\alpha_i}^{+}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + \mathbb{G}_{\alpha}^{+}\mathbb{T}^{\alpha\alpha}|\phi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.10)$$

L'éq. des résolvants (3.7) et l'expression de droite dans l'éq. (3.9) permettent d'obtenir l'opérateur  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$  donnant les transitions entre différents canaux d'arrangements distincts. On appellera ce type d'opérateurs des "opérateurs inter-arrangements". On obtient alors un opérateur  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$  défini par

$$\mathbb{T}^{\beta\alpha} = V_{\alpha} + V_{\beta}\mathbb{G}^{+}V_{\alpha}. \quad (3.11)$$

Son principal intérêt est d'obéir à la relation

$$\mathbb{G}_{\beta}^{+}\mathbb{T}^{\beta\alpha} = \mathbb{G}_{\alpha}^{+}\mathbb{T}^{\alpha\alpha}, \quad (3.12)$$

ce qui se prouve directement à partir de sa définition et de la relation de Dyson; l'éq. de Lippmann-Schwinger (3.10) devient alors

$$|\psi_{\alpha_i}^{+}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + \mathbb{G}_{\beta}^{+}\mathbb{T}^{\beta\alpha}|\phi_{\alpha_i}\rangle; \quad (3.13)$$

le terme  $\mathbb{G}_{\beta}^{+}\mathbb{T}^{\beta\alpha}|\phi_{\alpha_i}\rangle$  représente les ondes sortantes dans les différents canaux de l'arrangement  $\beta$  alors que le système était "initialement" dans l'état  $i$  de l'arrangement  $\alpha$ .

<sup>12</sup>Il faudrait distinguer  $\mathbb{T}^{(+)\alpha\alpha}$  et  $\mathbb{T}^{(-)\alpha\alpha}$  donnés respectivement par

$$\mathbb{T}^{(+)\alpha\alpha} = V_{\alpha} + V_{\alpha}\mathbb{G}_{\alpha}^{+}\mathbb{T}^{(+)\alpha\alpha} = V_{\alpha} + V_{\alpha}\mathbb{G}^{+}V_{\alpha}$$

et

$$\mathbb{T}^{(-)\alpha\alpha} = V_{\alpha} + V_{\alpha}\mathbb{G}_{\alpha}^{-}\mathbb{T}^{(-)\alpha\alpha} = V_{\alpha} + V_{\alpha}\mathbb{G}^{-}V_{\alpha}$$

Mais comme  $[\mathbb{T}^{(+)\alpha\alpha}]^{\dagger} = \mathbb{T}^{(-)\alpha\alpha}$ , on posera par abus de notation  $\mathbb{T}^{(+)\alpha\alpha} \equiv \mathbb{T}^{\alpha\alpha}$  et  $\mathbb{T}^{(-)\alpha\alpha} \equiv \mathbb{T}^{\dagger\alpha\alpha}$ , sans que cela signifie que ce dernier opérateur ait pour vocation d'agir dans le dual de l'espace de Hilbert (qui est de toutes façons auto-dual).

Il est de plus bien connu, et facile à vérifier, que l'opérateur  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$  et

$$\overline{\mathbb{T}}^{\beta\alpha} = V_\beta + V_\beta \mathbb{G}^+ V_\alpha \quad (3.14)$$

ont les mêmes éléments de matrice *sur la couche d'énergie*, c'est à dire que

$$\langle \phi_{\beta_j}(E) | \mathbb{T}^{\beta\alpha}(E) | \phi_{\alpha_i}(E) \rangle = \langle \phi_{\beta_j}(E) | \overline{\mathbb{T}}^{\beta\alpha}(E) | \phi_{\alpha_i}(E) \rangle, \quad (3.15)$$

mais  $\overline{\mathbb{T}}^{\beta\alpha}$  n'obéit pas à la même équation de Lippmann-Schwinger (3.13): on montre en effet que

$$|\psi_{\alpha_i}^+\rangle = i\lambda \mathbb{G}_\beta^+ |\phi_{\alpha_i}\rangle + \mathbb{G}_\beta^+ \overline{\mathbb{T}}^{\beta\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.16)$$

Le premier terme à droite de l'égalité est un terme infinitésimal (puisqu'on prend la limite  $\lambda \rightarrow 0^+$ ); cependant, on ne peut formellement le négliger sans arriver à des contradictions, comme l'a d'abord signalé Epstein (1957) (en pratique, il a souvent été négligé sans conséquences, notamment dans des calculs au premier ordre).

### 3.2.2 Ondes stationnaires

L'équation de Lippmann-Schwinger analogue à (3.7), mais donnant la solution stationnaire de  $H$  avec une onde "initiale" dans le canal  $i$  de l'arrangement  $\alpha$  s'écrit

$$|\psi_{\alpha_i}(E)\rangle = |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle + \mathbb{G}_\alpha(E) V_\alpha |\psi_{\alpha_i}(E)\rangle \quad (3.17)$$

où l'opérateur de Green "valeur principale", réel, de l'arrangement  $\alpha$  est donné par

$$\mathbb{G}_\alpha(E) = \mathbb{G}_\alpha^\pm(E) \pm i\pi\delta(E - H_\alpha). \quad (3.18)$$

L'opérateur  $\delta(E - H_\alpha)$  projette sur les états d'énergie  $E$  dans l'arrangement  $\alpha$ ; on utilisera dorénavant la notation

$$\delta_\alpha \equiv \delta_\alpha(E) \equiv \delta(E - H_\alpha). \quad (3.19)$$

En itérant (3.17), on obtient

$$|\psi_{\alpha_i}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + \mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle \quad (3.20)$$

Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

où la matrice de réaction est donnée par

$$\mathbb{K}^{\alpha\alpha} = V_\alpha (I - \mathbb{G}_\alpha V_\alpha)^{-1} = (I - V_\alpha \mathbb{G}_\alpha)^{-1} V_\alpha \quad (3.21)$$

ou encore par

$$\mathbb{K}^{\alpha\alpha} = V_\alpha + V_\alpha \mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\alpha}. \quad (3.22)$$

Nous avons vu que l'opérateur de transition  $\mathbb{T}^{\alpha\alpha}$  peut se mettre sous une forme équivalente à celle-ci, mais l'analogie de l'égalité de droite de l'éq. (3.9) – la solution formelle de  $\mathbb{T}^{\alpha\alpha}$  – n'existe pas pour  $\mathbb{K}^{\alpha\alpha}$ . En effet, les opérateurs de Green réels ne sont pas inversibles, et l'équation des résolvants, (3.6) ou (3.7), *n'est pas vérifiée* pour  $\mathbb{G}$ , l'opérateur de Green correspondant à l'hamiltonien total, et les opérateurs  $\mathbb{G}_\alpha$ . En fait, en écrivant (3.18) pour  $\mathbb{G}$  et  $\mathbb{G}_\alpha$ , on établit sans difficulté la relation suivante entre propagateurs :

$$\mathbb{G} = (I - \mathbb{G}_\alpha V_\alpha)^{-1} (\mathbb{G}_\alpha + \mathbb{R}_\alpha) = (\mathbb{G}_\alpha + \overline{\mathbb{R}}_\alpha) (I - V_\alpha \mathbb{G}_\alpha)^{-1}. \quad (3.23)$$

$\mathbb{R}_\alpha$  et  $\overline{\mathbb{R}}_\alpha$  sont les "restes", c'est à dire les termes qui ne sont pas présents dans la formule équivalente pour les ondes progressives (3.6); ils sont donnés par

$$\mathbb{R}_\alpha = -\pi^2 \delta(E - H_\alpha) V_\alpha \delta(E - H) \equiv -\pi^2 \delta_\alpha V_\alpha \delta \quad (3.24)$$

$$\overline{\mathbb{R}}_\alpha = -\pi^2 \delta(E - H) V_\alpha \delta(E - H_\alpha) \equiv -\pi^2 \delta V_\alpha \delta_\alpha. \quad (3.25)$$

Nous voulons maintenant obtenir un opérateur de réaction inter-arrangement  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$  tel que

$$\mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\alpha} = \mathbb{G}_\beta \mathbb{K}^{\beta\alpha}. \quad (3.26)$$

Un tel opérateur inter-arrangement permettrait d'écrire l'équation de Lippmann-Schwinger (3.20) donnant, à partir d'une amplitude de probabilité "initiale" dans le canal  $i$  de l'arrangement  $\alpha$ , les ondes stationnaires "finales" dans les différents canaux de l'arrangement  $\beta$ , "après" la collision réactive. En reprenant la démarche suivie pour obtenir  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$ , l'équation des résolvants étant rem-

placée par (3.23), il vient

$$\mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\alpha} = \mathbb{G}_\beta (I - V_\beta \mathbb{G}_\beta)^{-1} V_\alpha + \{ [(I - \mathbb{G}_\beta V_\beta)^{-1} \mathbb{R}_\beta - \overline{\mathbb{R}}_\alpha (I - V_\alpha \mathbb{G}_\alpha)^{-1}] V_\alpha \}. \quad (3.27)$$

D'autre part, les expressions (3.7) et (3.23) permettent d'obtenir la relation suivante entre les projecteurs  $\delta_\alpha$  et  $\delta \equiv \delta(E - H)$ :

$$\delta_\alpha = (I + \mathbb{G}V_\alpha)^{-1} \delta (I - V_\alpha \mathbb{G}_\alpha) = (I - \mathbb{G}_\alpha V_\alpha) \delta (I + V_\alpha \mathbb{G})^{-1}; \quad (3.28)$$

ceci revient à séparer les parties imaginaires des éq. (3.6). Cette relation est utilisée pour simplifier les termes entre  $\{ \}$  dans l'éq. (3.27), qui se mettent sous la forme

$$- \pi^2 (I - \mathbb{G}_\beta V_\beta)^{-1} \{ \delta_\beta (V_\beta - V_\alpha) \delta_\alpha \} \mathbb{K}^{\alpha\alpha}. \quad (3.29)$$

Cette dernière expression est bien évidemment nulle car l'opérateur  $V_\beta - V_\alpha = H_\alpha - H_\beta$  est pris entre deux opérateurs projetant sur des arrangements différents certes, mais à la même énergie.

On a ainsi obtenu un opérateur inter-arrangement  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$  a-priori de forme similaire à  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$ : en itérant la partie non-nulle de (3.27), il vient

$$\mathbb{K}^{\beta\alpha} = (I - V_\beta \mathbb{G}_\beta)^{-1} V_\alpha = V_\alpha + V_\beta \mathbb{G}_\beta \mathbb{K}^{\beta\alpha}. \quad (3.30)$$

Cependant, contrairement à  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$ ,  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$  ne peut être formulé suivant l'éq. (3.11). Plus précisément, en combinant les éq. (3.30) et (3.23), on obtient la relation

$$\mathbb{K}^{\beta\alpha} = V_\alpha + V_\beta \mathbb{G} V_\alpha - V_\beta (I - \mathbb{G}_\beta V_\beta)^{-1} \mathbb{R}_\beta V_\alpha. \quad (3.31)$$

En conséquence, l'équivalent de l'éq. (3.8), où  $\mathbb{G}^\pm$  serait remplacé par  $\mathbb{G}$ , n'est pas la solution de Lippman-Schwinger recherchée (elle n'est pas équivalente à l'éq. (3.17)), et le formalisme à plusieurs arrangements valable pour les ondes progressives ne peut être directement utilisé lorsqu'on traite le problème avec des ondes stationnaires. Par exemple, la méthode de l'onde de distorsion est souvent utilisé pour traiter des collisions réactives du type  $(ab) + c \rightarrow (ac) + b$ , ou  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont 3 particules,  $a$  étant de masse infinie, et où l'onde finale est obtenue lorsque l'interaction entre  $b$  et  $c$

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

est appliquée sur l'état de  $c$  ayant subi une distorsion due à la présence de  $a$ ; on remarquerait alors, d'après (3.31), que les formules pour les ondes progressives et stationnaires sont les mêmes dans l'approximation au premier ordre (dite DWBA, distorted-wave Born approximation), mais qu'elles sont différentes si on résout l'interaction de manière "exacte", c'est à dire à l'ordre infini.

Poursuivant le parallèle avec les ondes progressives et les opérateurs de transition, soit  $\overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha}$  l'opérateur ayant les mêmes éléments de matrice que  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$  lorsque les états sont pris sur la couche d'énergie. Il est donné par  $\overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha} = \mathbb{K}^{\beta\alpha} + V_\beta - V_\alpha$ , et on obtient sans difficultés

$$\overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha} = V_\beta(I - \mathbb{G}_\alpha V_\beta)^{-1} = V_\beta + \overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha} \mathbb{G}_\alpha V_\alpha. \quad (3.32)$$

Tout comme dans le cas de  $\overline{\mathbb{T}}^{\beta\alpha}$ ,  $\overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha}$  ne remplit pas la même équation de Lippmann-Schwinger que  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$ . En fait, en démontrant que  $\mathbb{G}_\beta(V_\beta - V_\alpha)|\phi_{\alpha_i}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle$ , on arrive à

$$|\psi_{\alpha_i}\rangle = \mathbb{G}_\beta \overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle; \quad (3.33)$$

cette équation ne contient pas de terme inhomogène, contrairement à l'éq. pour les ondes progressives (3.16). Négliger dans ce dernier cas le terme infinitésimal amenait à une contradiction, alors que pour les ondes stationnaires l'absence de ce terme ne rend pas le formalisme incohérent, précisément à cause de la non-inversibilité des opérateurs de Green réels.

Les éléments des matrices de réaction sont calculés en résolvant les équations intégrales qui s'obtiennent directement à partir des expressions (3.22) et (3.30) ou (3.32). En procédant de la sorte, on n'a pas à discuter du choix de la matrice de réaction à calculer en déterminant, à partir des différentes équations stationnaires possibles, laquelle correspond à une matrice  $\mathcal{T}$  remplissant les conditions d'unitarité (comme l'avaient proposé par exemple Kouri et Levin (1974b) dans le cas de la collision de deux particules identiques). La matrice de réaction totale sur la couche d'énergie, notée  $\mathcal{K}$ , s'obtient à partir des éléments de matrice des différents opérateurs de réaction; ainsi, si

on se limite à deux arrangements  $\alpha$  et  $\beta$ , on a:

$$\mathcal{K} \equiv \begin{bmatrix} \mathcal{K}^{\alpha\alpha} & \mathcal{K}^{\alpha\beta} \\ \mathcal{K}^{\beta\alpha} & \mathcal{K}^{\beta\beta} \end{bmatrix}. \quad (3.34)$$

Lorsque les potentiels d'interaction sont réels, il est immédiat que  $\mathbb{K}^{\alpha\alpha}$  est un opérateur hermitique, et que des relations du type  $\mathbb{K}^{\alpha\beta\dagger} = \overline{\mathbb{K}}^{\beta\alpha}$  conduisent, par construction, à ce que  $\mathcal{K}$  soit symétrique. Notons de plus que ces résultats s'étendent sans difficultés lorsque l'on considère plus de deux arrangements.

### **3.3 Théorie du défaut quantique avec plusieurs arrangements de particules**

Nous avons vu au Chapitre précédent comment la théorie du défaut quantique pouvait être obtenue à partir de la formulation standard de la théorie des collisions avec des ondes stationnaires: le système d'énergie  $E$  était découpé en un coeur d'énergie  $E_i^+$  et une particule résiduelle d'énergie  $\epsilon_i$ ; il fallait inclure les états asymptotiques non-physiques (canaux fermés), modifier l'opérateur de Green, et examiner les conditions asymptotiques. Généralisant la partition de l'énergie (2.19), on posera

$$E = E_{\alpha_i}^+ + \epsilon_{\alpha_i} = E_{\beta_i}^+ + \epsilon_{\beta_i} = \dots \quad (3.35)$$

où le symbole  $^+$  est gardé par commodité pour identifier l'énergie du coeur (ceci ne signifie aucunement que la charge du coeur soit positive); la lettre grecque dans l'indice ne figurera pas explicitement si aucune confusion entre arrangements n'est possible.

Nous avons également vu ci-dessus que la difficulté dans l'obtention des équations de Lippmann-Schwinger stationnaires avec réarrangements tournait autour des opérateurs de Green non-inversibles, qui ne permettaient pas de passer du propagateur de l'interaction dans un arrangement donné  $\alpha$  au propagateur dans un autre arrangement  $\beta$ . C'est pourquoi nous allons d'abord brièvement étudier

comment l'introduction des opérateurs de Green lisses modifie les équations données à la Sect. 3.2.2. Ceci permettra directement d'obtenir les expressions des opérateurs de réaction. Nous verrons enfin comment obtenir les solutions stationnaires; en particulier, un système similaire à celui de la MQDT standard (cf éq. (2.49)) peut être obtenu, ce qui ne va pas sans quelques subtilités formelles.

### 3.3.1 Opérateurs de Green lisses et opérateurs de réaction en MAMQDT

#### Relations entre propagateurs

L'opérateur de Green lisse, dans le cas de la MQDT standard à un arrangement, a été étudié à la Sect. 2.3.3. D'après ces résultats (voir en particulier l'éq. (2.33)) on voit que l'opérateur de Green lisse dans l'arrangement  $\alpha$  est donné par

$$\mathbf{G}_\alpha = \mathbb{G}_\alpha - \mathbf{P}_\alpha \quad (3.36)$$

où  $\mathbb{G}_\alpha$  est donné par (3.18) et où on a posé

$$\mathbf{P}_\alpha(E) \equiv \pi \sum_i \Theta(-\epsilon_i) (\tan \beta_{\alpha_i})^{-1} |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle \langle \phi_{\alpha_i}(E)|. \quad (3.37)$$

L'opérateur  $\mathbf{P}_\alpha(E)$  peut être vu comme un projecteur sur les canaux fermés (grâce à la présence de la fonction échelon unité  $\Theta$ ) avec un coefficient dépendant de la phase accumulée du champ à longue portée dans le canal  $i$  de l'arrangement  $\alpha$ , notée  $\beta_{\alpha_i}$  (la phase accumulée, traditionnellement notée  $\beta$ , ne doit pas être confondu avec l'arrangement noté par la même lettre).  $\mathbf{P}_\alpha(E)$  peut ainsi être vu comme une modification aux énergies négatives de l'opérateur  $\delta(E - H_\alpha)$ ; bien entendu,  $\mathbf{P}_\alpha$  est nul en l'absence de canaux fermés.

La relation entre l'opérateur de Green lisse  $\mathbf{G}_\alpha$  et le propagateur de l'interaction totale  $\mathbb{G}$  conserve la forme de l'éq. (3.23) si on remplace les opérateurs  $\mathbb{G}_\alpha$ ,  $\mathbb{R}_\alpha$ , et  $\overline{\mathbb{R}}_\alpha$  par  $\mathbf{G}_\alpha$ ,  $\mathbf{R}_\alpha$  et  $\overline{\mathbf{R}}_\alpha$ ,



ces deux derniers étant donnés par

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{P}_\alpha(I + V_\alpha \mathbb{G}) - \pi^2 \delta_\alpha V_\alpha \delta \quad (3.38)$$

$$\overline{\mathbf{R}}_\alpha = (I + \mathbb{G}V_\alpha)\mathbf{P}_\alpha - \pi^2 \delta V_\alpha \delta_\alpha \quad (3.39)$$

Les éq. (3.28) sont modifiées trivialement en remplaçant  $\mathbb{G}_\alpha$  par  $\mathbf{G}_\alpha + \mathbf{P}_\alpha$ .

### Opérateurs de réaction

De manière tout à fait analogue au traitement du cas à un arrangement (voir l'éq. (2.36)), on définit l'opérateur de réaction dans l'arrangement  $\alpha$  avec des opérateurs de Green lisses à partir de l'éq. (3.22) et avec par convention un facteur  $-\pi$ , ce qui donne

$$\mathbf{K}^{\alpha\alpha} = -\pi V_\alpha + V_\alpha \mathbf{G}_\alpha \mathbf{K}^{\alpha\alpha} = -\pi(I - V_\alpha \mathbf{G}_\alpha)^{-1} V_\alpha. \quad (3.40)$$

Pour obtenir l'opérateur de réaction inter-arrangement  $\mathbf{K}^{\beta\alpha}$ , on procède comme ci-dessus, à savoir on recherche un opérateur tel que

$$\mathbf{G}_\alpha \mathbf{K}^{\alpha\alpha} = \mathbf{G}_\beta \mathbf{K}^{\beta\alpha}. \quad (3.41)$$

On est alors amené à l'équivalent de l'éq. (3.27):

$$\mathbf{G}_\alpha \mathbf{K}^{\alpha\alpha} = -\pi \mathbf{G}_\beta (I - V_\beta \mathbf{G}_\beta)^{-1} V_\alpha - \pi \left\{ [(I - \mathbf{G}_\beta V_\beta)^{-1} \mathbf{R}_\beta - \overline{\mathbf{R}}_\alpha (I - V_\alpha \mathbf{G}_\alpha)^{-1}] V_\alpha \right\}. \quad (3.42)$$

Encore une fois, on montre que l'expression entre crochets s'annule; cette expression est toutefois plus compliquée que dans le cas de l'éq. (3.27). Son développement donne

$$\begin{aligned} & [\mathbf{P}_\beta (I + V_\beta \mathbb{G})(I - V_\alpha \mathbf{G}_\alpha) + \mathbf{P}_\beta V_\beta (\delta V_\alpha \delta_\alpha \pi^2)] - [(I - \mathbf{G}_\beta V_\beta)(I + \mathbb{G}V_\alpha)\mathbf{P}_\alpha + (\pi^2 \delta_\beta V_\beta \delta) V_\alpha \mathbf{P}_\alpha] \\ & + \pi^2 \delta_\beta [(I + V_\beta \mathbb{G})V_\alpha - V_\beta (I + \mathbb{G}V_\alpha)] \delta_\alpha. \end{aligned} \quad (3.43)$$

On voit sans difficultés que le dernier crochet est nul. Les deux crochets restant contiennent les projecteurs sur les canaux fermés des arrangements  $\alpha$  et  $\beta$ , et sont évidemment nuls si à cette énergie les arrangements en question n'admettent pas d'états liés. Lorsque c'est le cas, il faut quelque peu

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

réarranger l'expression. En montrant que

$$\mathbf{G}_\beta(V_\beta - V_\alpha)\mathbf{P}_\alpha = \mathbb{G}_\beta(V_\beta - V_\alpha)\mathbf{P}_\alpha = \mathbf{P}_\alpha \quad (3.44)$$

on obtient le résultat recherché, à savoir un opérateur décrivant les couplages entre différents canaux d'arrangements distincts:

$$\mathbf{K}^{\beta\alpha} = -\pi V_\alpha + V_\beta \mathbf{G}_\beta \mathbf{K}^{\beta\alpha}. \quad (3.45)$$

Les autres opérateurs de réaction, analogues à ceux décrits à la fin de la Section 3.2 s'obtiennent ensuite de manière évidente.

#### Principe du calcul des matrices de réaction

Il n'y a évidemment pas de méthode unique pour déterminer les matrices de réaction. Nous avons d'ailleurs mentionné, au Chapitre précédent, différentes méthodes de calculs ab-initio ou d'ajustement. Cependant, il paraît naturel de traduire les équations opératorielles, symboliques, en équations intégrales, qui se prêtent au calcul numérique. Cela ne signifie pas que la résolution d'équations intégrales couplées soit la méthode la plus efficace ou la plus économique, mais elle est la plus générale (en tous cas lorsque les interactions sont connues), et la puissance de calcul actuellement disponible semble remettre cette méthode "gourmande" en temps de calculs à l'ordre du jour. Le principe du calcul est simple: il s'agit, en discrétisant les intégrales sur une grille, de transformer les intégrales couplées en un système algébrique d'équations linéaires que l'on résout afin d'obtenir les inconnues sur la grille, puis éventuellement d'interpoler pour obtenir à nouveau une variable continue. Parmi les techniques de résolution du système linéaire, la méthode dite "algébrique-linéaire" (LAM) développée par Collins et Schneider semble particulièrement attractive: elle combine un processus itératif avec un schéma variationnel et permet d'obtenir des solutions même lorsque l'itération (par exemple la série de Born dans l'éq. (3.21)) converge lentement. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à la transformation - très générale - des équations opérato-

rielles en système linéaire contenant des éléments de matrice à moitié sur la couche d'énergie ("half on-shell"). C'est pourquoi on n'abordera pas précisément les problèmes de résolution numérique, qui comme on le sait dépendent du système et des interactions considérés, et dont les solutions sont généralement mieux explorées empiriquement. Pour une revue des principales méthodes utilisées pour les calculs en physique atomique et moléculaire, voir Burke (1993) et Huo et Gianturco (1995); la technique LAM est notamment exposée par Collins et Schneider (1995) et Schneider et Collins (1989).

Nous partons donc de la formule itérative pour les matrices  $\mathbf{K}$ ,

$$\mathbf{K}^{\beta\alpha} = -\pi V_\alpha + V_\beta \mathbb{G}_\beta \mathbf{K}^{\beta\alpha} - V_\beta \mathbf{P}_\beta \mathbf{K}^{\beta\alpha} \quad (3.46)$$

ou  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent à des arrangements identiques (équ. (2.36) ou (3.40)) ou distincts (équ. (3.45)). Cette équation, prise sur la couche d'énergie, donne les éléments de matrice que nous cherchons à obtenir, à savoir

$$K_{\beta_i \alpha_j}^{\beta\alpha} \equiv K_{\beta_i \alpha_j}^{\beta\alpha}(E, E) = \langle \phi_{\beta_i}(E) | \mathbf{K}^{\beta\alpha}(E) | \phi_{\alpha_j}(E) \rangle; \quad (3.47)$$

$i$  et  $j$  se réfèrent bien entendu aux canaux dans les arrangements correspondants. En fait, nous allons prendre l'éq. (3.46) à moitié sur la couche d'énergie, c'est à dire entre les éléments  $\langle \phi_{\beta_i}(E_{n_i}) |$  et  $| \phi_{\alpha_j}(E) \rangle$ ,  $E_{n_i}$  étant pour l'instant une énergie quelconque du système dans le canal  $i$ . L'opérateur de Green  $\mathbb{G}_\beta$  est remplacé par son développement sur les fonctions propres de  $H_\beta$ , analogue à l'éq. (2.23), sauf que le développement est tronqué afin de manier un système fini; la troncature se fait d'une part sur les canaux (typiquement il s'agit d'ondes partielles dont on ne garde que les premiers termes), et sur l'énergie (où on se donne une grille d'énergie afin de discrétiser le problème). On voit ainsi apparaître des éléments à moitié sur la couche d'énergie  $K_{\beta_k \alpha_j}^{\beta\alpha}(E_{n_k}, E)$ . Par contre le dernier terme à droite de l'éq. (3.46), contenant le "projecteur"  $\mathbf{P}_\beta(E)$  ne donne des éléments que

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

sur la couche d'énergie. On obtient ainsi l'équation

$$K_{\beta_i \alpha_j}^{\beta \alpha}(E_{n_i}, E) = V_{\beta_i \alpha_j}^{\alpha}(E_{n_i}, E) + \sum_k \int_{n_k} \frac{V_{\beta_i \beta_k}^{\beta}(E_{n_i}, E_{n_k})}{\epsilon_k - \epsilon_{n_k}} K_{\beta_k \alpha_j}^{\beta \alpha}(E_{n_k}, E) - \sum_k \Theta(-\epsilon_k) (\tan \beta_{\beta_k}(E))^{-1} V_{\beta_i \beta_k}^{\beta}(E_{n_i}, E) K_{\beta_k \alpha_j}^{\beta \alpha}(E, E) \quad (3.48)$$

où l'indice identifiant l'arrangement pour le potentiel est passé en haut afin de distinguer le potentiel des éléments de matrice (les indices inférieurs indiquent maintenant les états entre lesquels l'élément de matrice est calculé). Le symbole  $\int_{n_k}$  indique que la variable énergie a été discrétisée: le continuum d'énergies positives, ainsi d'ailleurs que les énergies négatives infiniment rapprochées près du seuil, sont remplacées par les points de quadrature  $E_{n_k}$  (de fait par les points  $\epsilon_{n_k}$ , d'après l'éq. (3.35)). C'est pourquoi  $E_{n_i}$  et  $E$  doivent figurer sur la grille. Lorsque l'équation ci-dessus est prise pour différentes énergies  $E_{n_i}$  et pour les différents canaux  $i$  pris en considération, on obtient le système

$$\overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}(E) = \overrightarrow{V_j^{\alpha}}(E) + \underline{V_1} \overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}(E) + \underline{V_2} \overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}(E) \quad (3.49)$$

où  $\underline{V_1}$  et  $\underline{V_2}$  sont les matrices correspondant respectivement aux deuxième et troisième termes de l'éq. (3.48).  $\overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}$  est le "vecteur" contenant les éléments de matrice  $K_{\beta_i \alpha_j}^{\beta \alpha}(E_{n_i}, E)$  reliant le canal  $j$  (sur la couche d'énergie  $E$ ) de l'arrangement  $\alpha$  aux différents canaux  $i$  de l'arrangement  $\beta$  (pour les énergies figurant sur la grille); aussi, si on note  $q_i$  le nombre de points de quadrature pour le canal  $i$ , et  $N$  le nombre total de canaux, on voit que  $\overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}$  contient  $\sum_{k=1}^N q_k$  éléments. On peut ainsi déterminer  $\overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}$ : on sélectionne l'énergie  $E$ , on calcule  $\underline{V_1}$  et  $\underline{V_2}$  à cette énergie, ainsi que le terme inhomogène  $\overrightarrow{V_j^{\alpha}}(E)$ . En posant  $\underline{V} = \underline{V_1} + \underline{V_2}$ , le système matriciel se met sous la forme

$$[\underline{I} - \underline{V}] \overrightarrow{K_j^{\beta \alpha}}(E) = \overrightarrow{V_j^{\alpha}}(E) \quad (3.50)$$

qui se prête bien au calcul numérique. Pour déterminer entièrement la matrice à moitié sur la couche

d'énergie  $K^{\beta\alpha}(E_n, E)$ , il faut ensuite calculer les autres colonnes  $\overrightarrow{K}_k^{\beta\alpha}$ , ce qui implique de calculer le terme inhomogène  $\overrightarrow{V}_k^{\alpha}(E)$  (mais on garde la même matrice  $\underline{V}$ ). Les éléments sur la couche d'énergie  $K_{\beta_i\alpha_j}^{\beta\alpha}$  sont finalement récupérés.

Pour avoir la dépendance en énergie des éléments de matrice  $K_{\beta_i\alpha_j}^{\beta\alpha}$ , il faut répéter ces calculs pour des énergies  $E$  différentes; en fait  $\underline{V}$  est largement indépendante de l'énergie, et le fait d'utiliser des fonctions normalisées à l'énergie est censé réduire la grille d'énergie (on s'attend en effet à obtenir une dépendance lisse en énergie, notamment si le champ à longue portée comporte une singularité). Remarquons de plus que dans tous les cas,  $\underline{V}$  ne contient que des éléments faisant intervenir un arrangement unique; ainsi, non seulement  $\underline{V}$  intervient aussi bien dans le calcul des matrices de réaction mono-arrangement que inter-arrangements, mais de plus l'interaction inter-arrangement ne doit être explicitement calculée qu'au premier ordre (il s'agit du terme inhomogène du système linéaire). Nous noterons enfin que nous n'avons pas explicitement tenu compte des termes d'échange; en fait comme il apparaîtra plus loin, introduire l'antisymétrisation ne change ni la forme ni la structure des équations (par contre cela complique le calcul des éléments de  $\underline{V}$  et des  $\overrightarrow{V}_j^{\alpha}$ ).

### 3.3.2 Fonctions d'onde et conditions asymptotiques

#### Fonction d'onde totale

Lorsqu'on inclut les canaux fermés et qu'on utilise les opérateurs de Green lisses, la solution de l'hamiltonien total correspondant à une onde "initialement" non-perturbé dans l'état  $i$  de l'arrangement  $\alpha$  est obtenue, en adaptant les éq. (3.20) et (3.33), à partir des expressions formellement équivalentes suivantes:

$$|\psi_{\alpha_i}(E)\rangle = |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle - \pi^{-1}\mathbf{G}_{\alpha}(E)\mathbf{K}^{\alpha\alpha}(E)|\phi_{\alpha_i}(E)\rangle \quad (3.51)$$

ou

$$|\psi_{\alpha_i}(E)\rangle = -\pi^{-1}\mathbf{G}_{\beta}(E)\overline{\mathbf{K}}^{\beta\alpha}(E)|\phi_{\alpha_i}(E)\rangle, \quad (3.52)$$

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

où  $\beta$  est un autre arrangement, distinct de  $\alpha$ . De même, la solution de  $H$  lorsque l'onde initiale est dans l'état  $j$  de l'arrangement  $\beta$  est donnée par

$$\left| \psi_{\beta_j}(E) \right\rangle = \left| \phi_{\beta_j}(E) \right\rangle - \pi^{-1} \mathbf{G}_{\beta}(E) \mathbf{K}^{\beta\beta}(E) \left| \phi_{\beta_j}(E) \right\rangle \quad (3.53)$$

ou

$$\left| \psi_{\beta_j}(E) \right\rangle = -\pi^{-1} \mathbf{G}_{\alpha}(E) \overline{\mathbf{K}}^{\alpha\beta}(E) \left| \phi_{\beta_j}(E) \right\rangle. \quad (3.54)$$

Nous supposons dans la suite deux arrangements, afin de ne pas alourdir notations et dérivations.

La fonction d'onde totale solution de  $H$ , dans l'espace hilbertien<sup>13</sup> des vecteurs d'états du système  $\aleph$  est alors donnée par la superposition

$$\left| \psi^{\rho} \right\rangle = \sum_i Z_i^{\rho} \left| \psi_{\alpha_i} \right\rangle + \sum_j Z_j^{\rho} \left| \psi_{\beta_j} \right\rangle \quad (3.55)$$

où l'indice  $\rho$  distingue, comme dans le cas à un seul arrangement, les différentes ondes stationnaires qui, en se combinant, représentent un phénomène physiquement observable défini par une condition asymptotique, et la somme se fait sur tous les canaux (ouverts et fermés) au sein de chaque arrangement, c'est à dire que  $i \in \{O(\alpha) + F(\alpha)\}$  et  $j \in \{O(\beta) + F(\beta)\}$ .

#### Solutions physiques

Nous nous intéresserons ici aux conditions aux limites "ondes entrantes", c'est à dire que c'est l'onde sortante post-collision qui est contrôlée, ce qui correspond très généralement à l'étude d'un système initialement lié dont on détecte un fragment. Ainsi, lorsque le système se fragmente suivant l'arrangement  $\alpha$ , et qu'un fragment est détecté dans l'état  $i$ , l'état quantique est donné par l'équation de Lippmann-Schwinger

$$\left| \psi_{\alpha_i}^- \right\rangle = \left| \phi_{\alpha_i} \right\rangle + \mathbb{G}_{\alpha}^{-1} \mathbb{T}^{\dagger\alpha\alpha} \left| \phi_{\alpha_i} \right\rangle. \quad (3.56)$$

Si le système se fragmente dans l'arrangement  $\beta$ , c'est un fragment d'un autre type qui est détecté

<sup>13</sup>Les espaces hilbertiens sont notés par des lettres hébraïques; ils sont introduits brièvement dans le Complément en fin de Chapitre, qui n'est donné qu'à titre indicatif.

dans l'état  $j$ , et la fonction d'onde est donnée par

$$|\psi_{\beta_j}^- \rangle = |\phi_{\beta_j} \rangle + G_{\beta}^- T^{\dagger\beta\beta} |\phi_{\beta_j} \rangle, \quad (3.57)$$

qui est bien sûr orthogonale à  $|\psi_{\alpha_i}^- \rangle$ . Les éq. (3.56) et (3.57) représentent les ondes progressives correspondant à des processus physiques déterminées; la décomposition de ces solutions en ondes stationnaires, et l'identification de ces ondes stationnaires avec le comportement asymptotique des fonctions données par l'éq. (3.55) permet d'obtenir les coefficients  $B_i^p$ , dans une démarche tout à fait analogue au cas à un arrangement.

### Décomposition en ondes stationnaires

Partons par exemple de l'éq. (3.56).  $T^{\dagger\alpha\alpha}$ , comme l'opérateur de collision  $S^{\alpha\alpha}$ , agit dans l'espace  $\mathfrak{N}_{\alpha}$ , constitué des états asymptotiques physiques  $|\phi_{\alpha_i} \rangle$ . Pour pouvoir définir un opérateur  $S$  unitaire, il faut construire un autre espace, dit "super-espace de Hilbert", que l'on notera  $\widehat{\mathfrak{N}}$  (cf. Complément en fin de Chapitre), et plonger vecteurs et opérateurs dans ce super-espace. Il existe alors un opérateur  $U$  agissant sur  $\widehat{\mathfrak{N}}$  qui diagonalise  $S$ ,  $T$  et  $K$ . On obtient ainsi la représentation diagonale ( $d$ ) de  $T^{\dagger\alpha\alpha}$ :

$$T^{\dagger\alpha\alpha} = (U^{\dagger} T_d^{\dagger} U)^{\alpha\alpha} = \sum_{\gamma} (U^{\dagger\alpha\gamma} T_d^{\dagger\gamma\gamma} U^{\gamma\alpha}) \quad (3.58)$$

où la somme qui se fait dans le cas général sur tous les arrangement ne concerne ici que  $\alpha$  et  $\beta$ .  $T_d^{\dagger\gamma}$  est la restriction de  $T_d^{\dagger}$  agissant sur  $\mathfrak{N}_{\gamma}$ <sup>14</sup>. Prenons d'ores et déjà une base finie: on considère  $N_{O(\alpha)}$  canaux dans l'arrangement  $\alpha$  et  $N_{O(\beta)}$  états asymptotiques (physiques, donc ouverts) dans l'arrangement  $\beta$ . On note  $|\phi_{\rho} \rangle$  les vecteurs propres des opérateurs de collision (dans  $\widehat{\mathfrak{N}}$ ), et suivant l'usage habituel on garde les mêmes notations pour les valeurs propres:

$$S |\phi_{\rho} \rangle = e^{2i\pi\tau_{\rho}} |\phi_{\rho} \rangle \quad (3.59a)$$

---

<sup>14</sup>Il n'est pas utile pour notre propos de distinguer explicitement vecteurs et opérateurs relatifs aux différents espaces et au super-espace, le lien se faisant au moyen d'un opérateur d'injection.

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

$$\mathbb{T}|\phi_\rho\rangle = -\pi^{-1}e^{i\pi\tau_\rho}\sin\pi\tau_\rho|\phi_\rho\rangle \quad (3.59b)$$

$$\mathbb{K}|\phi_\rho\rangle = -\pi^{-1}\tan\pi\tau_\rho|\phi_\rho\rangle. \quad (3.59c)$$

On obtient aisément les éléments de matrices des différents opérateurs; par exemple

$$\mathcal{U}_{\rho i} \equiv \langle\phi_\rho|\mathbb{U}|\phi_i\rangle \quad (3.60)$$

$$= \begin{cases} \langle\phi_\rho|\mathbb{U}^{\alpha\alpha}|\phi_{\alpha_i}\rangle & \text{si } \rho \in \{1, \dots, N_{O(\alpha)}\} \text{ et } i \in O(\alpha) \\ \langle\phi_\rho|\mathbb{U}^{\alpha\beta}|\phi_{\beta_i}\rangle & \text{si } \rho \in \{N_{O(\alpha)} + 1, \dots, N_{O(\alpha)} + N_{O(\beta)}\} \text{ et } i \in O(\beta) \end{cases} \quad (3.61)$$

Avec ce genre de relations, on fait apparaître les valeurs propres des opérateurs de transition,

puis de réaction, en écrivant par exemple pour  $i \in O(\alpha)$

$$\sum_{k \in O(\alpha)} \mathcal{K}_{ik}^{\alpha\alpha} \mathcal{U}_{k\rho}^\dagger + \sum_{k \in O(\beta)} \mathcal{K}_{ik}^{\alpha\beta} \mathcal{U}_{k\rho}^\dagger \equiv \sum_{k \in \{O(\alpha)+O(\beta)\}} \mathcal{K}_{ik} \mathcal{U}_{k\rho}^\dagger = -\pi^{-1}\tan\pi\tau_\rho \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger, \quad (3.62)$$

$\mathcal{K}$  étant la matrice de réaction prise entre éléments de  $\hat{\mathfrak{N}}$ . L'opérateur de Green est exprimé suivant

l'éq. (3.18) pour écrire la solution de l'éq. (3.56) sous la forme

$$|\psi_{\alpha_i}^-\rangle = \sum_{\rho}^{N_{O(\alpha)}+N_{O(\beta)}} \mathcal{U}_{\rho i} \exp(-i\pi\tau_\rho) \cos\pi\tau_\rho |\psi_{\alpha_\rho}\rangle \quad (3.63)$$

où  $|\psi_{\alpha_\rho}\rangle$  est une onde stationnaire donnée par

$$|\psi_{\alpha_\rho}\rangle = \sum_{i \in O(\alpha)} \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger |\phi_{\alpha_i}\rangle + \sum_{i \in O(\alpha)} \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger \mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle + \sum_{j \in O(\beta)} \mathcal{U}_{j\rho}^\dagger \mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\beta} |\phi_{\beta_j}\rangle. \quad (3.64)$$

On écrit de la même manière l'éq. (3.57) sous la forme

$$|\psi_{\beta_j}^-\rangle = \sum_{\rho}^{N_{O(\alpha)}+N_{O(\beta)}} \mathcal{U}_{\rho j} \exp(-i\pi\tau_\rho) \cos\pi\tau_\rho |\psi_{\beta_\rho}\rangle \quad (3.65)$$

avec

$$|\psi_{\beta_\rho}\rangle = \sum_{j \in O(\beta)} \mathcal{U}_{j\rho}^\dagger |\phi_{\beta_j}\rangle + \sum_{j \in O(\beta)} \mathcal{U}_{j\rho}^\dagger \mathbb{G}_\beta \mathbb{K}^{\beta\beta} |\phi_{\beta_j}\rangle + \sum_{i \in O(\alpha)} \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger \mathbb{G}_\beta \mathbb{K}^{\beta\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.66)$$

On obtient de cette manière non pas *une* sorte mais *plusieurs* sortes de fonctions d'ondes stationnaires (autant de sortes qu'il y a d'arrangements) qu'il faudra identifier avec la fonction d'onde totale  $|\psi^p\rangle$  de l'éq. (3.55). En fait, on voit (cf. éq. (3.26)) que les fonctions des formules (3.64) et (3.66) ne diffèrent que par leur premier terme.



### Conditions aux limites et système de la MAMQDT

Soient  $r_\alpha$  et  $r_\beta$  les coordonnées "radiales", donnant, pour chaque arrangement, la séparation entre les deux fragments. La fonction d'onde stationnaire totale est alors identifiée alternativement à  $|\psi_{\alpha\rho}\rangle$  et à  $|\psi_{\beta\rho}\rangle$  dans les différentes régions de l'espace:

$$\langle r_\alpha | \psi^\rho \rangle \xrightarrow{r_\alpha \rightarrow \infty} \langle r_\alpha | \psi_{\alpha\rho} \rangle \quad (3.67a)$$

$$\langle r_\beta | \psi^\rho \rangle \xrightarrow{r_\beta \rightarrow \infty} \langle r_\beta | \psi_{\beta\rho} \rangle. \quad (3.67b)$$

On procède ensuite comme dans le cas à un arrangement: la réduction des opérateurs de Green fait apparaître les éléments des matrices de réaction, par exemple  $\mathcal{K}_{ki}^{\alpha\alpha}$  et  $\mathcal{K}_{kj}^{\alpha\beta}$  (donc  $\mathcal{K}$  et ses valeurs propres) dans l'éq. (3.64). Pour étudier le comportement asymptotique de  $|\psi^\rho\rangle$ , lorsque  $r_\alpha \rightarrow \infty$  il est plus pratique de prendre les formes (3.51) et (3.54), alors que les formes (3.52) et (3.53) se prêtent mieux pour étudier la limite  $r_\beta \rightarrow \infty$  (nous écrivons explicitement ces fonctions lorsque nous présenterons le calcul des spectres de photo-ionisation et photo-dissociation de  $H_2$  à la Sect. 5.2; on considérera alors les arrangements ionisation et dissociation). En utilisant les relations entre opérateurs de Green (3.36), on sépare la sommation sur les canaux ouverts et fermés; l'identification des ondes stationnaires (3.67) permet d'obtenir le système de la MQDT à plusieurs arrangements:

$$i \in F(\alpha) \quad \sum_{i' \in \{F(\alpha)+O(\alpha)\}} Z_i^\rho K_{ii'}^{\alpha\alpha} + \sum_{j' \in \{F(\beta)+O(\beta)\}} Z_{j'}^\rho K_{ij'}^{\alpha\beta} + Z_i^\rho \tan \beta_{\alpha_i} = 0 \quad (3.68a)$$

$$i \in O(\alpha) \quad \begin{cases} Z_i^\rho = \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger \\ \sum_{i' \in \{F(\alpha)+O(\alpha)\}} Z_{i'}^\rho K_{ii'}^{\alpha\alpha} + \sum_{j' \in \{F(\beta)+O(\beta)\}} Z_{j'}^\rho K_{ij'}^{\alpha\beta} \\ = -\pi \sum_{k \in \{O(\alpha)+O(\beta)\}} \mathcal{K}_{ik} \mathcal{U}_{k\rho}^\dagger = \mathcal{U}_{i\rho}^\dagger \tan \pi \tau_\rho. \end{cases} \quad (3.68b)$$

$$j \in F(\beta) \quad \sum_{j' \in \{F(\beta)+O(\beta)\}} Z_j^\rho K_{jj'}^{\beta\beta} + \sum_{i' \in \{F(\alpha)+O(\alpha)\}} Z_{i'}^\rho K_{ji'}^{\beta\alpha} + Z_j^\rho \tan \beta_{\beta_j} = 0 \quad (3.68c)$$

$$j \in O(\beta) \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_j^\rho = \mathcal{U}_{j\rho}^\dagger \\ \sum_{j' \in \{F(\beta)+O(\beta)\}} Z_{j'}^\rho K_{jj'}^{\beta\beta} + \sum_{i' \in \{F(\alpha)+O(\alpha)\}} Z_{i'}^\rho K_{ji'}^{\beta\alpha} \\ = -\pi \sum_{k \in \{O(\alpha)+O(\beta)\}} \mathcal{K}_{jk} \mathcal{U}_{k\rho}^\dagger = \mathcal{U}_{j\rho}^\dagger \tan \pi \tau_\rho \end{array} \right. \quad (3.68d)$$

Ce système est l'extension, au cas de la MAMQDT, du système standard de la théorie du défaut quantique, permettant de trouver les coefficients des fonctions d'onde et le cas échéant l'énergie des états liés, donné dans le cas à un arrangement par les éq. (2.47) et (2.48). On s'attendrait dans les cas habituels à ce que les états liés du système soient représentés par *un seul* arrangement<sup>15</sup>, c'est à dire qu'en pratique la fonction de phase  $\beta$  n'apparaîtrait que pour un seul arrangement; dans ce cas, en supposant que les états liés apparaissent uniquement dans l'arrangement  $\alpha$ , il n'y a pas de canaux fermés dans l'arrangement  $\beta$ , donc l'éq (3.68c) n'a pas lieu d'être et dans les autres équations du système la somme sur  $j$  se fait uniquement sur les canaux ouverts ( $j \in O(\beta)$ ).

### 3.4 Illustrations

Nous donnons ci-dessous deux exemples d'application du formalisme de la MAMQDT de nature différente: dans le premier cas, il s'agira de déterminer une matrice de collision antisymétrique dans le cas de collisions à un arrangement effectif (par exemple la collision électron-coeur ionique); dans la deuxième illustration, nous utiliserons la MAMQDT pour ébaucher une approche possible du problème de l'application de la théorie du défaut quantique aux molécules diatomiques dans le régime des grandes distances inter-nucléaires, en étudiant concrètement le cas de la molécule d'hydrogène (dont il sera question dans les chapitres suivants) en prévision du problème posé par le

---

<sup>15</sup>En fait, il n'y a aucune raison pour que la configuration dans laquelle toutes les particules du système sont liées se fasse suivant un seul arrangement (par exemple, dans le cas des molécules diatomiques, les états liés dus à un puits de potentiel à grande distance internucléaire diffèrent des états de Rydberg aux distances internucléaires petites et moyennes). Cependant, il n'est pas évident que le problème puisse entièrement être formulé dans le cadre de la MAMQDT (il faudrait en particulier pouvoir identifier un potentiel à courte portée); même dans ce cas, l'utilisation de bases finies pourrait créer des perturbations entre les fonctions de phase correspondant à différents arrangements, ce qui déplacerait les énergies des niveaux liés.

calcul MQDT des amplitudes de transition à grande distance inter-nucléaire. Un troisième exemple d'application, concernant l'étude des modes de fragmentation à deux fragments d'une molécule diatomique, en vue de décrire les processus d'ionisation et de dissociation de  $H_2$ , sera présenté au Chapitre 5.

### 3.4.1 Opérateur de réaction antisymétrisé

La méthode que nous allons suivre afin de déterminer un opérateur de réaction antisymétrisé est celle habituellement utilisée en théorie des collisions, sauf que notre formalisme contient des ondes stationnaires et des états asymptotiques non-physiques. Nous aurons ainsi besoin des résultats donnés précédemment dans ce chapitre. On notera également que cette méthode, basée sur l'éq. (3.73), se révèle particulièrement utile lorsque l'hamiltonien total  $H$  présente une symétrie qui est perdue lorsque  $H$  est découpé en un terme central et un terme de perturbation.

Pour fixer les idées, considérons la collision d'un électron ("externe", de coordonnée  $\vec{r}$ ) sur une cible ("le coeur", contenu dans une sphère de rayon  $r_0$ ) contenant  $N - 1$  électrons. Dès que les fonctions d'onde de l'électron externe et des électrons du coeur se recouvrent (donc, d'après nos hypothèses de la Section 2.3.2, lorsque  $r < r_0$ ), il faut tenir compte de l'indiscernabilité des électrons. Or si l'hamiltonien  $H$  est bien invariant par permutation des  $N$  électrons, ce n'est bien évidemment le cas ni de l'hamiltonien non-perturbé ni de la perturbation. La méthode consiste alors à considérer  $N$  arrangements: dans le premier arrangement c'est l'électron 1 qui est l'électron externe, dans l'arrangement 2 ce rôle est dévolu à l'électron 2, etc. L'hamiltonien est conséquemment découpé suivant

$$H = H_1 + V_1 = H_2 + V_2 = \dots = H_N + V_N. \quad (3.69)$$

Maintenant, supposons "initialement" une collision de l'électron  $N$ , dans l'état (canal)  $i$  sur le coeur dans l'état  $i^+(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1})$ , où nous n'avons explicitement indiqué que les coordonnées des

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

électrons (particules identiques à la particule de collision); l'état du coeur est déjà antisymétrisé (sur les  $N - 1$  électrons du coeur). En suivant la notation introduite plus haut, l'indice  $N$  décrit l'arrangement, et la solution correspondant à ce processus s'écrit (cf. éq. (3.51)):

$$|\psi_{N_i}\rangle = |\phi_{N_i}\rangle - \pi^{-1} \mathbf{G}_N \mathbf{K}^{NN} |\phi_{N_i}\rangle \quad (3.70)$$

Introduisons l'opérateur d'antisymétrisation, le projecteur  $\mathcal{A}$ . Comme le coeur est déjà antisymétrisé, il suffit de ne prendre en compte que les  $N - 1$  permutations  $P_{N,\gamma}$  ( $\gamma \in \{1, \dots, N - 1\}$ ) qui changent effectivement les électrons contenus dans la cible<sup>16</sup>.  $\mathcal{A}$  est donc donné, à une constante de normalisation près par

$$\mathcal{A} = I - \sum_{\gamma=1}^{N-1} P_{N,\gamma} \quad (3.71)$$

et les solutions antisymétrisés par  $\mathcal{A} |\psi_{N_i}\rangle$ . En posant  $\langle r | \phi_{N_i}\rangle \equiv f_i(r_N) |i_N\rangle$ , il vient immédiatement, pour  $r_N > r_0$ ,

$$\langle r_N | \mathcal{A} |\phi_{N_i}\rangle = f_i(r_N) |i_N\rangle. \quad (3.72)$$

Ensuite l'équation clé (3.41) permet d'écrire des égalités du type

$$P_{N,\gamma} \mathbf{G}_N \mathbf{K}^{NN} = P_{N,\gamma} \mathbf{G}_\gamma \mathbf{K}^{\gamma N} = \mathbf{G}_N P_{N,\gamma} \mathbf{K}^{\gamma N} \quad (3.73)$$

qui remplacent le recours à l'opérateur de Green total, habituel en théorie des collisions avec des ondes progressives (voir par exemple Joachain (1983), Sec. 16.6). En réduisant  $\mathbf{G}_N$ , on obtient ainsi, pour  $r_N > r_0$

$$\langle r_N | \mathcal{A} \mathbf{G}_N \mathbf{K}^{NN} |\phi_{N_i}\rangle = \pi \sum_j g_j(r_N) |j_N\rangle \langle \phi_{N_j} | \left[ \mathbf{K}^{NN} - \sum_{\gamma=1}^{N-1} P_{N,\gamma} \mathbf{K}^{\gamma N} \right] |\phi_{N_i}\rangle \quad (3.74)$$

et finalement,

$$\langle r_N | \mathcal{A} |\psi_{N_i}\rangle = f_i(r_N) |i_N\rangle - \sum_j g_j(r_N) |j_N\rangle \langle \phi_{N_j} | \mathbf{K}_{eff} |\phi_{N_i}\rangle \quad (3.75)$$

<sup>16</sup>Comme le système comprend  $N$  particules identiques, il y a au total  $N! = N(N - 1)!$  permutations possibles; mais les  $(N - 1)!$  permutations des électrons de la cible laissent cette dernière inchangée, et il reste donc  $N$  permutations, dont l'identité, d'où  $(N - 1)$  échanges d'électrons.

où  $\mathbf{K}_{eff}$  est donnée par l'expression entre crochets dans l'éq. (3.74). Cette procédure revient à renuméroter  $N$  l'électron qui ressort du coeur "après" la collision,  $\mathbf{K}_{eff}$  rendant compte des interactions (y compris l'échange) dans le coeur. On montre aisément que  $\mathbf{K}_{eff}$  peut se mettre sous la forme

$$\mathbf{K}_{eff} = \mathbf{K}^{NN} - (N-1)P_{N-1,N}\mathbf{K}^{N-1N} \quad (3.76a)$$

$$= -\pi(I - (N-1)P_{N-1,N})V_N + V_N G_N \mathbf{K}_{eff} \quad (3.76b)$$

qui se prête bien à un calcul numérique sous formes d'équations intégrales couplées. Lorsqu'un tel calcul est mené, la détermination des éléments de matrice (cf. éq. (3.49)) est généralement simplifiée par des considérations d'orthogonalité des fonctions dans le coeur: par exemple  $|f_i\rangle$  peut être supposée orthogonale aux fonctions du coeur (puisque si ce n'est pas le cas,  $\mathcal{A}[|f_i\rangle|i] = 0$ ), et dans le cas habituel où  $V_N$  contient un champ central (indépendant de la position des électrons du coeur) et des termes de répulsion entre électrons, l'échange ne concerne bien évidemment que le calcul de ces derniers termes.

### 3.4.2 MQDT électronique à grande distance inter-nucléaire: le cas de $\text{H}_2$

#### Avertissement

Nous allons discuter ci-dessous de la fonction d'onde électronique de  $\text{H}_2$  aux grandes distances inter-nucléaires du point de vue de la théorie du défaut quantique, ce qui peut sembler a-priori paradoxal. Il est bien connu que lorsqu'une molécule diatomique se dissocie pour donner lorsque  $R \rightarrow \infty$  deux atomes séparés, la fonction d'onde électronique ne peut en général se décrire simplement en terme d'orbitales moléculaires. Mulliken (1966) a remarqué qu'il en va de même en ce qui concerne les états de Rydberg moléculaires, qui sont pourtant bien représentés, dans le régime habituel<sup>17</sup>, par des orbitales moléculaires, avec lesquelles se construisent les fonctions électroniques

<sup>17</sup>La signification du terme "grande distance inter-nucléaire", qui s'oppose au régime moléculaire "habituel" (pe-

de la MQDT.<sup>18</sup> C'est pourquoi la MQDT n'est pas adaptée pour étudier les fonctions électroniques excitées à grande distance inter-nucléaire. Il est cependant nécessaire de comprendre le comportement de ces fonctions – sans quoi on peut être conduit à incorporer, dans le traitement MQDT habituel, des quantités aberrantes. C'est le cas notamment lorsqu'on détermine les moments dipolaires, ce que nous constaterons au Ch. 4 lorsque nous calculerons les moments dipolaires électroniques de  $H_2$ , dont la méthode de calcul devra être modifiée à grande distance inter-nucléaire. D'ailleurs le principal intérêt, dans le cadre de cette thèse, de l'étude des fonctions électroniques à grande distance inter-nucléaire présenté ci-dessous est précisément de fournir quelques éléments permettant de comprendre et justifier les règles pour le calcul des moments dipolaires à grande distance inter-nucléaire présenté à la Section 4.5 du Chapitre suivant, et sans lequel ces règles pourraient apparaître par trop arbitraires.

Alors que des états à grande distance inter-nucléaire commencent à être observés<sup>19</sup>, il est évident qu'une étude de ces phénomènes va bien au-delà de ce qui est présenté ici, et que la MQDT seule ne constitue sans doute pas l'outil théorique le plus adapté pour la description de ces états.

### MQDT électronique dans le régime moléculaire habituel

L'hamiltonien électronique de  $H_2$  est donné (cf. Complément du Ch. 4) par

$$H = \left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right] + \left[ -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} \right] \quad (3.77)$$

où les indices 1,2 se réfèrent aux deux électrons du système et les lettres  $a$  et  $b$  aux deux noyaux atomiques. Le terme entre crochets est l'hamiltonien du coeur  $H_c$ ; ses vecteurs propres d'énergie  $E_i^+$  sont notés  $|i^+(E_i^+)\rangle$ . Nous avons souligné à plusieurs reprises que les fonctions d'onde en théorie

---

tites et moyennes distances inter-nucléaires) sera précisé par la suite.

<sup>18</sup>Les fonctions d'onde MQDT pour  $H_2$  sont explicitement introduites à la Sect. 4.2.1, et les états électroniques auxquels nous faisons référence dans les paragraphes suivants sont décrits en 4.2.2; il peut donc être utile, le cas échéant, de lire cette section après avoir consulté la Section 4.2.

<sup>19</sup>Ainsi dans  $H_2$  Reinhold et al (1997, 1998) ont observé des états dans lesquels le mouvement des noyaux était confiné dans un puit de potentiel électronique à grande distance inter-nucléaire.

du défaut quantique sont formées par produit tensoriel des fonctions d'onde du coeur et de l'électron externe, le potentiel perturbatif n'induisant qu'un déphasage de la fonction radiale de l'électron externe. En pratique une telle procédure n'a de sens que si l'hamiltonien est convenablement découpé, afin de limiter le nombre de termes dans le développement des fonctions d'onde.

Dans le régime moléculaire habituel, l'électron externe est bien plus excité que l'électron de valence du coeur, qui est à l'origine de l'énergie potentielle dans laquelle se meuvent les noyaux atomiques. La probabilité de présence de l'électron de Rydberg dans le coeur est négligeable, son rayon moyen  $\bar{r}$  est beaucoup plus grand que le rayon moyen du coeur, d'ordre  $R/2$ , dans lequel évolue l'électron du coeur. On a alors  $r_{2a} \sim r_{2b} \sim r_{12} \sim r_2$ , ce qui suggère de choisir des fonctions non-perturbées sous la forme  $|i^+(E_i^+)\rangle \otimes f_i(r_2)Y_{l_i m_i}(\theta_2, \varphi_2)$ , c'est à dire le produit d'une orbitale solution de  $H_c$  et d'une orbitale moléculaire centrée au barycentre de la molécule, ce qui correspond à une partition de l'hamiltonien électronique suivant

$$H = H_c + -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} + \left\{ \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} \right\}; \quad (3.78)$$

le terme entre  $\{ \}$  est le potentiel perturbatif  $V$ . On pourrait vérifier, dans un calcul self-consistent au second ordre, que  $V$  ne modifie que très peu les fonctions du coeur<sup>20</sup>. Ainsi, avec une très bonne approximation  $V$  ne joue que sur la coordonnée radiale de l'électron externe, et la fonction d'onde obtenue par cette approximation est d'autant meilleure que la coordonnée radiale croit.

### Etats excités électroniques à grande distance inter-nucléaire

Lorsque  $R$  augmente, l'électron de valence du coeur devient approximativement une combinaison linéaire d'orbitales centrées sur les noyaux atomiques (LCAO, linear combination of atomic orbitals), avec une amplitude de probabilité négligeable au barycentre. Pour  $H_2^+$ , les deux états du coeur qui nous intéressent,  $|1\sigma_g\rangle$  et  $|1\sigma_u\rangle$  (cf. Sect. 4.2), deviennent asymptotiquement des com-

<sup>20</sup>Bien entendu, en toute rigueur la présence de l'électron externe modifie l'état électronique du coeur, mais pour un électron excité, cette modification est d'autant plus marginale que sa présence dans le coeur est petite.

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

binaisons linéaires de fonctions d'ondes  $1s$  centrées sur les noyaux  $a$  et  $b$  :

$$1\sigma_g(r_1) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2(1+S(R))}} (1s(r_{1a}) + 1s(r_{1b})) \quad (3.79a)$$

$$1\sigma_u(r_1) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2(1-S(R))}} (1s(r_{1a}) - 1s(r_{1b})) \quad (3.79b)$$

où  $S(R)$  est le recouvrement entre  $1s(r_{1a})$  et  $1s(r_{1b})$ , exponentiellement décroissant<sup>21</sup>. De fait, pour  $R = 6$  au le recouvrement est inférieur à 5%, et il est de l'ordre de 1% pour  $R = 8$  au – ce sont donc déjà des "grandes distances inter-nucléaires" au-delà du régime "habituel" qui contient les fonctions vibrationnelles du coeur pour une molécule stable.

Dans cette situation la partition de l'hamiltonien suivant l'éq. (3.78) doit être revue: si  $\bar{r} \gg R/2$ , ce qui correspond, lorsque  $R$  augmente, à des états de plus en plus excités, une telle partition reste viable, l'électron étant en moyenne suffisamment loin pour voir 2 demi-charges positives (chaque noyau atomique étant écranté par la moitié de l'amplitude de probabilité de l'électron du coeur), qui à l'ordre zéro apparaissent centrées au barycentre de l'ion moléculaire résiduel. Mais pour des états moins excités, il n'y a pas, physiquement, de charge au barycentre; une base avec des fonctions  $F(\vec{r}_2)$  centrées au barycentre n'est pas physique, et on peut s'attendre à ce qu'un grand nombre de termes soit nécessaire pour représenter la solution. En fait, comme Reinhold et al (1998) le relèvent dans leur étude expérimentale du puits à grande distance inter-nucléaire de l'état  $I^1\Pi_g$  de  $H_2$ , si les calculs ab-initio font appel à une base de fonctions mathématiques suffisamment large pour permettre la convergence numérique, il n'est pas évident d'un point de vue physique si de tels états sont mieux décrits en terme d'un mélange de configuration d'orbitales moléculaires ou au contraire comme combinaison d'orbitales atomiques des électrons du coeur *et* externe. Pour une *énergie fixée*, il est clair que lorsque  $R \rightarrow \infty$  on a une combinaison linéaire d'atomes séparés,

---

<sup>21</sup>En fait, il ne s'agit de fonctions  $1s$  que lorsque  $R \rightarrow \infty$ ; sinon, pour être plus précis, il faut prendre des combinaisons linéaires de fonctions  $1s^*$ , c'est à dire des orbitales soumises au champ électrique d'un proton situé à la distance  $R$  de l'atome.



alors que lorsque  $R$  tend vers la distance d'équilibre moléculaire  $R_e$ , une description en terme d'orbitales moléculaires est plus appropriée – c'est d'ailleurs ainsi que Mulliken avait pu prédire l'existence du puits de potentiel à grande distance inter-nucléaire de l'état  $I$ . Dans notre cas, nous ne nous intéressons pas à un état électronique particulier suivi en fonction de  $R$ , mais aux séries de Rydberg électroniques à  $R$  fixe en fonction de l'énergie, puis à la variation de ces paramètres de collision en fonction de  $R$ .

### MQDT électronique à grande distance inter-nucléaire

**Partition de l'hamiltonien.** Dans la théorie du défaut quantique, l'accent est mis sur la collision d'un électron externe avec le coeur. Ceci impose de conserver la partition coeur-électron externe pour l'énergie comme pour le choix de la fonction d'onde – c'est à dire, à l'ordre zéro, un modèle où les électrons sont indépendants, mais non les atomes (les interactions inter-atomiques des électrons doivent être comprises à cet ordre). On doit alors distinguer l'hamiltonien du coeur dans la partition de l'hamiltonien. On sait aussi que lorsque  $R$  devient grand, l'hypothèse d'une charge au barycentre est de moins en moins physique. Si on décrit l'électron externe en terme d'orbitales moléculaires, il faut connaître les fonctions propres de  $H(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}$  (le problème est séparable en coordonnées elliptiques); cependant, dans la mesure où à grande distance inter-nucléaire les électrons ne sont pas indépendants (l'interaction  $\frac{1}{r_{12}}$  qui serait dans ce cas le potentiel perturbatif conduit à une réorganisation de la répartition des électrons dans la molécule), il n'est pas forcément intéressant de travailler avec des solutions de  $H(2)$ . Pour contourner ce problème, une possibilité consiste à prendre la partition suivante de l'hamiltonien:

$$H = H_c(1) + H_{2a}(2) + V_{2a}(1, 2) \quad (3.80)$$

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

avec

$$H_c(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \quad (3.81a)$$

$$H_{2a}(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} \quad (3.81b)$$

$$V_{2a}(1, 2) = -\frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.81c)$$

Les solutions non-perturbées correspondent au produit tensoriel d'une orbitale de l'ion et d'une fonction de Coulomb de l'électron excité à symétrie sphérique *centrée sur l'atome a*, qui sera notée, pour le canal  $i$ ,

$$f_i(\vec{r}_{2a}) \equiv f_i(r_{2a}) Y_{i\lambda_i}(\theta_{2a}, \varphi_{2a}). \quad (3.82)$$

Comme dans le cas décrit à la Section 3.4.1, la partition de l'hamiltonien ne préserve pas les symétries, en l'occurrence l'indiscernabilité des électrons et la permutation des noyaux, ou ce qui est ici équivalent, l'inversion des coordonnées électroniques par rapport au barycentre, représentée par l'opérateur  $P_{ug}$  projetant sur des états électroniques gerade ou ungerade<sup>22</sup>.

**Equation de Lippmann-Schwinger.** L'équation LS correspondant à la partition de l'hamiltonien donnée par l'éq. (3.80) s'écrit

$$|\psi_i^{2a}\rangle = |\phi_i^{2a}\rangle + \mathbf{G}_{2a} \mathbf{K}^{2a2a} |\phi_i^{2a}\rangle \quad (3.83)$$

---

<sup>22</sup>Si  $q$  numérote l'électron ( $q = 1$  ou  $2$ ) on a

$$P_{ug}(q) \vec{r}_q = -\vec{r}_q$$

et si  $a$  et  $b$  sont les deux noyaux atomiques,

$$P_{ug}(q) \vec{r}_{qa} = -\vec{r}_{qb}.$$

On a ainsi

$$P_{ug}(1) |i^+(\vec{r}_1)\rangle = \varepsilon_{i^+} |i^+(\vec{r}_1)\rangle$$

car les états du coeur, vecteurs propres de  $H_c(1)$ , sont de symétrie  $\varepsilon_{i^+} = \pm 1$  donnée, et

$$P_{ug}(2) f_i(\vec{r}_{2a}) = (-1)^{l_i} f_i(\vec{r}_{2b}).$$

L'action sur une fonction d'onde  $\psi$  donne évidemment

$$P_{ug}(1, 2) \psi = \varepsilon_{ug} \psi$$

avec  $\varepsilon_{ug} = 1$  si  $\psi$  est gerade (paire) et  $\varepsilon_{ug} = -1$  si  $\psi$  ungerade (impaire). On notera, dans notre système à 2 électrons,  $P_{ug} \equiv P_{ug}(1, 2)$ .

avec

$$\langle \vec{r}_2 | \phi_i^{2a} \rangle \equiv f_i(\vec{r}_{2a}) |i^+\rangle. \quad (3.84)$$

Le respect des symétries conduit à considérer les autres arrangements possibles obtenus en échangeant  $a \leftrightarrow b$  et  $1 \leftrightarrow 2$ ; nous ne traiterons explicitement que l'inversion des coordonnées électroniques, afin de ne pas alourdir les formules et parce que l'indiscernabilité des électrons ne joue pas sur la forme des expressions. On obtient donc une solution convenablement symétrisée en appliquant le projecteur  $\mathcal{A}_{ug} = \frac{1}{\sqrt{2}}(I + \varepsilon_{ug} P_{ug})$ ; à l'aide des relations du type donnée par l'éq. (3.26), on obtient

$$|\psi_i\rangle = |\phi_i\rangle + \mathbf{G}_{2a} \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{K}^{2a2a} + \varepsilon_{ug} P_{ug} \mathbf{K}^{2b2a}] |\phi_i^{2a}\rangle$$

avec par exemple

$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (f_i(\vec{r}_{2a}) + \varepsilon_{ug} \varepsilon_{i+} (-1)^{l_i} f_i(\vec{r}_{2b})) |i^+\rangle. \quad (3.85)$$

Pour des raisons qui apparaîtront évidentes par la suite, il convient d'appliquer à nouveau  $\mathcal{A}_{ug}$  à  $|\psi_i\rangle$  afin d'obtenir une expression manifestement symétrique. On obtient alors, après réduction des opérateurs de Green:

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_i(\vec{r}_{2a}) + \varepsilon_{ug} \varepsilon_{i+} (-1)^{l_i} f_i(\vec{r}_{2b})) |i^+\rangle \\ &\quad - \sum_j \frac{1}{\sqrt{2}} (g_j(\vec{r}_{2a}) + \varepsilon_{ug} \varepsilon_{j+} (-1)^{l_j} g_j(\vec{r}_{2b})) |j^+\rangle K_{ji}^{eff} \end{aligned} \quad (3.86)$$

avec la notation  $g_j(\vec{r}_{2a}) = g_j(r_{2a}) Y_{l_j \lambda_j}(\theta_{2a}, \varphi_{2a})$  et où

$$K_{ji}^{eff} \equiv \langle \phi_j^{2a} | \frac{1}{\sqrt{2}} [\mathbf{K}^{2a2a} + \varepsilon_{ug} \mathbf{K}^{2a2b} P_{ug}] | \phi_i^{2a} \rangle. \quad (3.87)$$

**Forme de la fonction d'onde.** La fonction d'onde totale s'obtient en effectuant la somme  $\sum_i Z_i |\psi_i\rangle$ <sup>23</sup>. Il sera plus facile, afin d'analyser la fonction d'onde, de l'écrire d'abord sous la

<sup>23</sup>Il faut prendre garde du fait que les  $Z_i$  (ou les  $\bar{Z}_i$ ) ne sont plus normalisés à l'unité, à cause des recouvrements des fonctions d'onde de l'électron externe centrées sur des noyaux différents,

$$S_{i_1 i_2}(R, \varepsilon_i) \equiv \langle f_i(\vec{r}_{2a}) - \tan \pi \bar{\mu}_i g_i(\vec{r}_{2a}) | f_j(\vec{r}_{2b}) - \tan \pi \bar{\mu}_j g_j(\vec{r}_{2b}) \rangle.$$

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

forme de canaux effectifs:

$$\psi(\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i \bar{Z}_i |i^+\rangle \left[ (f_i(\vec{r}_{2a}) + \varepsilon_{ug} \varepsilon_{i^+} (-1)^{l_i} f_i(\vec{r}_{2b})) - \tan \pi \bar{\mu}_i (g_i(\vec{r}_{2a}) + \varepsilon_{ug} \varepsilon_{i^+} (-1)^{l_i} g_i(\vec{r}_{2b})) \right], \quad (3.88)$$

où  $\tan \pi \bar{\mu}_i = \sum_j Z_j K_{ji}^{eff}$ . Cette expression peut s'écrire sous une autre forme, plus caractéristique d'une situation à grande distance inter-nucléaire; en effet, l'état du coeur ionique est alors avec une très bonne approximation une superposition d'orbitales atomiques. Dans notre représentation des états de  $H_2$  autour du premier seuil d'ionisation, seuls les états  $|1\sigma_g\rangle$  et  $|1\sigma_u\rangle$  interviennent, dont les fonctions d'onde électroniques à grande distance sont données par les orbitales atomiques (3.79a) et (3.79b). On obtient, en remplaçant ces expressions dans l'éq. (3.88):

$$\psi(\vec{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_i \bar{Z}_i \left[ 1s_a^* (f_i(\vec{r}_{2a}) - \tan \pi \bar{\mu}_i g_i(\vec{r}_{2a})) + \varepsilon_{ug} (-1)^{l_i} 1s_b^* (f_i(\vec{r}_{2b}) - \tan \pi \bar{\mu}_i g_i(\vec{r}_{2b})) \right] + \frac{1}{2} \sum_i \bar{Z}_i \varepsilon_{i^+} \left[ 1s_b^* (f_i(\vec{r}_{2a}) - \tan \pi \bar{\mu}_i g_i(\vec{r}_{2a})) + \varepsilon_{ug} (-1)^{l_i} 1s_a^* (f_i(\vec{r}_{2b}) - \tan \pi \bar{\mu}_i g_i(\vec{r}_{2b})) \right], \quad (3.89)$$

où on a posé pour simplifier  $S(R) = 0$ , et où l'énergie des états  $1s$  du coeur correspondent à la valeur moyenne de l'hamiltonien du coeur dans cet état,  $(E_{1\sigma_g}^+ + E_{1\sigma_u}^+)/2$ . Sous cette forme, la fonction d'onde électronique se décompose en une partie ionique (le premier crochet, qui peut être vu comme un canal effectif ionique) et une partie covalente (le deuxième crochet, canal effectif covalent).

Remarquons que pour une symétrie  $\varepsilon_{ug}$  donnée, l'électron externe peut avoir un moment orbital quelconque, alors que dans le régime habituel, où la fonction de l'électron externe est centrée au barycentre, la nature gerade ou ungerade de la fonction est imposée par la valeur du moment orbital<sup>24</sup>. Ceci revient d'une certaine manière à doubler le nombre de canaux, ce qui n'est pas étonnant dans la mesure où les états de l'ion sont quasi-dégénérés. C'est cependant la clé du comporte-

<sup>24</sup>Par exemple une orbitale sphérique  $l = 1$  centrée au barycentre est par construction impaire (ungerade), alors qu'avec les expressions entre parenthèses dans l'éq. (3.88), on peut construire des fonctions paires et impaires selon le signe de  $\varepsilon_{ug} \varepsilon_{i^+} (-1)^{l_i}$ .

ment de la fonction d'onde à grande distance inter-nucléaire; lorsque  $\bar{r} \ll R/2$ , la fonction avec  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{i+}(-1)^{l_i} = -1$  joue un rôle crucial, alors que pour un état de Rydberg très excité ( $\bar{r} \gg R/2$  et  $\vec{r}_{2a} \simeq \vec{r}_{2b}$ ), ce canal donne une contribution asymptotiquement négligeable.

**Matrice de réaction – Cas limites.** Reprenons l'expression de la matrice de réaction  $K^{eff}$ , donnée par la formule (3.87), à grande distance inter-nucléaire (les fonctions du coeur dans (3.84) s'écrivent comme combinaison d'orbitales atomiques, avec pour simplifier  $S(R) = 0$ ). La principale différence par rapport au régime habituel consiste en ce doublement de canaux que nous avons juste fait remarquer. Il est alors intéressant de considérer les cas limites pour  $\bar{r} \ll R/2$  et  $\bar{r} \gg R/2$  en s'aidant éventuellement d'un calcul au premier ordre des matrices de réaction<sup>25</sup>.

Considérons en premier lieu un état peu ou modérément excité, en nous intéressant aux 4 éléments de la matrice de réaction  $K_{ji}^{eff}$ , entre les canaux tels que  $l_j = l_i$  mais avec  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{i+}(-1)^{l_i} = 1$  ou  $-1$  (et idem pour  $j$ , cf. éq. (3.86) et (3.88)); on utilisera la notation  $j, i = 1$  ou  $-1$  selon les valeurs respectives de  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{j+}(-1)^{l_j}$  et  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{i+}(-1)^{l_i}$  (ainsi par exemple  $K_{-1-1}^{eff}$  est l'élément de matrice entre les canaux qui asymptotiquement sont nuls). Supposons que le rapport  $\bar{r}/(R/2)$  soit tel que le recouvrement entre les fonctions d'onde de l'électron externe centrées sur chacun des

<sup>25</sup>Le développement du terme de répulsion  $1/r_{12}$  sur les polynômes de Legendre permet, dans le cas de  $H_2$ , d'obtenir aisément les éléments des matrices de réaction au premier ordre sans antisymétrisation. A partir de l'équation itérative pour l'opérateur de réaction,

$$(\mathbf{K}^{2a2a} + \varepsilon_{ug}P_{ug}\mathbf{K}^{2b2a}) = [V_{2a} + \varepsilon_{ug}P_{ug}V_{2a}] + V_{2a}\mathbf{G}_{2a}(\mathbf{K}^{2a2a} + \varepsilon_{ug}P_{ug}\mathbf{K}^{2b2a})$$

on obtient l'expression du potentiel au premier ordre (entre crochets). Ceci permet de calculer l'expression au premier ordre de l'élément de la matrice de réaction

$$K_{ji}^{eff} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ \langle f_j(\vec{r}_{2a}) | + \varepsilon_{ug}(-1)^{l_j} \varepsilon_{j+} \langle f_j(\vec{r}_{2b}) | \right\} \left[ \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} - \frac{(1+r_{2a})\exp(-2r_{2a})}{r_{2a}} - \varepsilon_{i+}\varepsilon_{j+} \frac{(1+r_{2b})\exp(-2r_{2b})}{r_{2b}} \right] |f_i(\vec{r}_{2a})\rangle$$

Lorsqu'on inclut l'antisymétrisation, on obtient l'élément de la matrice de réaction en retranchant le terme

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ \langle 1\sigma_{j+}(\vec{r}_2) | - \frac{1}{r_{2b}} |f_i(\vec{r}_{2a}) [ \langle f_j(\vec{r}_{1a}) | (1s_a + \varepsilon_i 1s_b) \rangle (1 + \varepsilon_i + \varepsilon_{j+} + \varepsilon_{ug}) \right. \\ \left. + \langle 1\sigma_{j+}(\vec{r}_2) | ( \langle f_j(\vec{r}_{1a}) | + \varepsilon_{ug}(-1)^{l_j} \varepsilon_{j+} \langle f_j(\vec{r}_{1b}) | ) \frac{1}{r_{12}} |1\sigma_{i+}(\vec{r}_1) \rangle |f_i(\vec{r}_{2a}) \rangle \right\}.$$

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

noyaux atomiques soit négligeable. On a alors, pour chaque  $l_i$ ,  $\nu_1 \simeq \nu_{-1}$  et  $\tan \pi \nu_1 = \alpha \tan \pi \nu_{-1}$ , où  $|\alpha| \simeq 1$ , et, comme on peut le voir dans un calcul au premier ordre,  $K_{11}^{eff} = K_{-1-1}^{eff}$ . Si on résout le système MQDT (2.49) limité à ce sous-espace, on obtient dans ces conditions  $|Z_1| \simeq |Z_{-1}|$  et deux types de solutions sont a priori possibles: (i)  $Z_1 \simeq -Z_{-1}$ , et on a alors une fonction d'onde covalente (cf. éq. (3.89), avec  $\varepsilon_1 = -\varepsilon_{-1}$ ) et  $|\tan \pi \nu| \simeq \left| K_{1-1}^{eff} - K_{11}^{eff} \right|$ , le nombre quantique effectif se rapportant alors à l'électron de Rydberg d'un atome perturbé par le potentiel des particules (électron et noyau) se trouvant sur l'autre atome<sup>26</sup>; (ii)  $Z_1 \simeq Z_{-1}$ , et on a alors une fonction d'onde essentiellement ionique, avec  $|\tan \pi \nu| \simeq \left| K_{1-1}^{eff} + K_{11}^{eff} \right|$ , le nombre quantique effectif se rapportant à l'électron externe d'un atome perturbé par un électron se trouvant sur le même atome<sup>27</sup> (l'énergie de l'électron externe correspond donc à l'énergie de liaison de l'ion  $H^-$ , corrigée par l'interaction avec l'autre noyau<sup>28</sup>).

Considérons maintenant le cas limite inverse d'un électron très excité à grande distance inter-nucléaire,  $\bar{r} \gg R/2$ . Même si l'énergie de l'ion est quasi-dégénérée, on n'a plus nécessairement  $|\tan \pi \nu_1| = |\tan \pi \nu_{-1}|$ ; la caractéristique principale découle maintenant du fait que la fonction

<sup>26</sup> Au 1er ordre, on obtient facilement

$$K_{11}^{eff} - K_{1-1}^{eff} = \langle f_j(\vec{r}_{2a}) | \frac{\exp(-2r_{2b})}{r_{2b}} (1 + r_{2b}) | f_i(\vec{r}_{2a}) \rangle;$$

il s'agit de l'attraction de l'électron de Rydberg (qui se trouve sur l'atome  $a$ ) par le noyau  $b$  écrantée par l'électron qui orbite autour du noyau  $b$  dans l'état  $1s$ . Cette attraction est évidemment très faible, ce qui laisse présager des nombres quantiques effectifs proches d'un entier. La prise en compte de la permutation des électrons donne des termes similaires, sauf que l'écrantage ne provient pas d'un électron dans l'état  $1s$  mais est donnée par la valeur de l'opérateur de répulsion entre les états

$$\langle f_j(\vec{r}_{1b}) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(\vec{r}_{1b}) \rangle.$$

<sup>27</sup> Le terme dominant au 1er ordre est donné par

$$K_{11}^{eff} - K_{1-1}^{eff} \simeq \langle f_j(\vec{r}_{2a}) | \frac{1}{r_{2a}} - \frac{\exp(-2r_{2a})}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} | f_i(\vec{r}_{2a}) \rangle$$

qui est généralement non-nul, ce qui laisse supposer un nombre quantique effectif non-entier.

<sup>28</sup> L'ion  $H^-$  a un seul état stable (dans lequel le moment orbital de l'électron externe est nul), dont l'énergie est  $E_{H^-} = -0.527751$  au; le complexe  $H^+H^-$  a alors à grande distance inter-nucléaire l'énergie  $E = E_{H^-} - 1/R - 211.9/(2R^4)$  au (Wolniewicz, 1998). Si en  $R \rightarrow \infty$  la prise en compte de cet unique état ionique sera suffisante, pour des distances inter-nucléaires grandes mais modérées l'influence stabilisatrice du proton devrait permettre l'existence d'autres configurations ioniques.

avec  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{j+}(-1)^{l_j} = -1$  devient négligeable, par symétrie, pour des valeurs de  $r$  suffisamment grandes. Ceci ne signifie pas que la fonction d'onde totale soit correctement décrite par les seules fonctions tel que  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{j+}(-1)^{l_j} = 1$ ; ceci n'est vrai qu'asymptotiquement et loin du coeur. Mais en négligeant les fonctions tel que  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{j+}(-1)^{l_j} = -1$ , on ne procède guère autrement que dans le régime habituel, où l'on sait que proche et dans le coeur, la fonction MQDT ne fait qu'approcher la fonction d'onde réelle. Pour des grandes valeurs de  $r$  on obtient alors une fonction dont la forme est très proche de celle en régime habituel, puisque lorsque  $\bar{r} \gg R/2$ ,  $f_i(\vec{r}_{2a}) + f_i(\vec{r}_{2b}) \sim f_i(\vec{r}_2)$  et  $g_i(\vec{r}_{2a}) + g_i(\vec{r}_{2b}) \sim g_i(\vec{r}_2)$ , c'est à dire que l'électron externe admet le barycentre de charge comme centre de symétrie (chacun des 2 noyaux est écranté par une demi-charge négative, du à la distribution de l'électron du coeur). On s'attend également à ce que les éléments de matrice calculées suivant les partitions (3.78), en régime habituel, et (3.80), à grande distance inter-nucléaire, soient très similaires.

La différence entre ces cas limites, qui suppose une forte variation en énergie des éléments  $K_{ij}^{eff}$ , fait apparaître les limites d'un traitement par la MQDT. En fait, cette situation est le produit d'une utilisation abusive du formalisme de la MQDT, appliqué dans des conditions où il n'est pas strictement valable: pour obtenir l'éq. (3.86), l'opérateur de Green ne peut rigoureusement être réduit que pour  $r_{2a} > (R + \bar{r}_{1s})$ , ce qui exclut de fait le cas  $\bar{r} \ll R/2$  (puisque l'électron se trouve dans le coeur). Cet abus n'est justifié que dans la mesure où la partie radiale de la fonction d'onde finale est convenablement représentée par les fonctions  $f$  et  $g$ , dans une approche de type "potentiel effectif". Une extension appropriée du formalisme de la MQDT (ie, l'utiliser là où il n'est pas valable) peut néanmoins être souhaitable: par exemple, dans  $H_2$ , un électron de nombre quantique effectif  $\nu \simeq 2$  est un état de Rydberg pour  $R \simeq R_e$ , alors que pour  $R = 8$  au il se trouve essentiellement dans le coeur. Mais à  $R = 8$  au, cet électron peut être excité vers des états

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

de  $\nu$  plus élevé, devenant alors, du point de vue électronique, un état de Rydberg. On voit ainsi tout l'intérêt qu'il y aurait à combiner un traitement MQDT avec des calculs ab-initio de type R-matrice moléculaire dans le coeur.

## Complément: Espaces de Hilbert

Nous résumons brièvement dans ce complément la *structure* des différents espaces mathématiques dans lesquels vivent les vecteurs d'états utilisés dans ce Chapitre pour décrire la théorie avec plusieurs arrangements. Afin d'éviter toute confusion de notation, les espaces seront représentés par des caractères hébraïques. Pour un traitement mathématique de la théorie des collisions avec plusieurs arrangements, on pourra se référer à Faddeev et Merkuriev (1993) et à Newton (1982), Ch. 7 et 16. Reprenons la partition de l'hamiltonien

$$H = H_\alpha + V_\alpha = H_\beta + V_\beta = \dots \quad (3.90)$$

et les équations de Lippmann-Schwinger

$$|\psi_{\alpha_i}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + \mathbb{G}_\alpha \mathbb{K}^{\alpha\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle \quad (3.91)$$

$$= |\phi_{\alpha_i}\rangle + \mathbb{G}_\beta \mathbb{K}^{\beta\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.92)$$

Les vecteurs "non-perturbés"  $|\phi_{\alpha_i}\rangle$  appartiennent à l'espace de Hilbert  $\aleph_\alpha$ , qui est le sous-espace des vecteurs propres de  $H_\alpha$  correspondant à l'arrangement  $\alpha$  (bien évidemment, il y a une infinité de vecteurs propres de  $H_\alpha$  qui ne sont pas dans  $\aleph_\alpha$ ). Soit alors  $\Pi_\alpha$  le projecteur orthogonal sur  $\aleph_\alpha$ , et  $\bar{\Pi}_\alpha$  le projecteur sur le complémentaire de  $\aleph_\alpha$ . L'opérateur de Green  $\mathbb{G}_\alpha$  peut s'écrire

$$\mathbb{G}_\alpha = \Pi_\alpha \mathbb{G}_\alpha \Pi_\alpha + \bar{\Pi}_\alpha \mathbb{G}_\alpha \bar{\Pi}_\alpha. \quad (3.93)$$

En pratique, il est souvent avantageux de remplacer les opérateurs de Green  $\mathbb{G}_\alpha$ ,  $\mathbb{G}_\beta$  etc. par les opérateurs restreints  $\Pi_\alpha \mathbb{G}_\alpha \Pi_\alpha$ ,  $\Pi_\beta \mathbb{G}_\beta \Pi_\beta$  etc. On y est d'ailleurs souvent obligé, le développement



de l'opérateur de Green  $G_\gamma$  n'étant connu que sur des états de  $\aleph_\gamma$  – opération valable si cette représentation est utilisée dans des sous-espaces où l'action du projecteur  $\bar{\Pi}_\alpha$  donne un résultat nul ou négligeable.

Les opérateurs de collision  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$  relient des états non-perturbés de l'arrangement  $\alpha$  de  $\aleph_\alpha$  à des états non-perturbés de l'arrangement  $\beta$ , dans l'espace dual  $\aleph_\beta^*$ , c'est à dire, en notant  $\aleph$  l'espace de Hilbert engendré par les solutions de l'hamiltonien total  $H$ :

$$\mathbb{K}^{\beta\alpha} : \aleph_\alpha \longmapsto \aleph \quad (3.94)$$

$$\mathbb{K}^{\beta\alpha\dagger} : \aleph_\beta^* \longmapsto \aleph^* \quad (3.95)$$

Les vecteurs solutions  $|\psi_\alpha\rangle$ , nés à partir d'un état initialement non-perturbé dans l'arrangement  $\alpha$ , forment l'espace de Hilbert  $\beth_\alpha$ . Contrairement à  $\aleph_\alpha$ , qui n'est pas orthogonal à  $\aleph_\beta$ ,  $\beth_\alpha$  et  $\beth_\beta$  sont orthogonaux. On "montre"<sup>29</sup> d'ailleurs (théorème de complétude asymptotique) que

$$\bigoplus_\alpha \beth_\alpha \oplus \beth = \aleph \quad (3.96)$$

où  $\aleph$  est l'espace de Hilbert total dans lequel vit la solution totale  $|\psi\rangle$ , et  $\beth$  est le sous-espace contenant les vecteurs sans états asymptotiques (toutes les particules du système sont liées). Le super espace de Hilbert  $\widehat{\aleph}$  est construit par la somme directe

$$\widehat{\aleph} = \bigoplus_\alpha \aleph_\alpha; \quad (3.97)$$

en faisant correspondre de manière injective chaque vecteur de  $\aleph$  à un vecteur du super espace  $\widehat{\aleph}$ , on peut définir des opérateurs totaux de collision  $\mathbb{S}$ ,  $\mathbb{T}$ , ou  $\mathbb{K}$  agissant sur des vecteurs du super-espace, construit avec les différents opérateurs  $\mathbb{S}^{\beta\alpha}$ ,  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$ , ou  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$ . Ces opérateurs totaux sont les seuls à posséder les propriétés usuelles des opérateurs de collision: par exemple  $\mathbb{S}$  est unitaire (et non les  $\mathbb{S}^{\beta\alpha}$ ), et les relations entre  $\mathbb{S}$ ,  $\mathbb{T}$ , et  $\mathbb{K}$  données par les formules (2.16a) - (2.16c) ne sont

<sup>29</sup>La complétude asymptotique n'est en fait démontrée rigoureusement qu'en faisant des hypothèses très restrictives sur les hamiltoniens et les espaces engendrés.

### Ch. 3 Collisions avec plusieurs arrangements de particules en ondes stationnaires

valables qu'entre opérateurs totaux (et non individuellement entre opérateurs  $\mathbb{S}^{\beta\alpha}$ ,  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$ , ou  $\mathbb{K}^{\beta\alpha}$ ).

Ce développement tient aussi pour les opérateurs utilisés en MQDT, sauf qu'il n'y a plus maintenant de sous-espace  $\sqsupset$  (les états liés étant distribués dans un ou plusieurs des arrangements  $\alpha$ ), et que la présence d'états asymptotiques non-physiques revient à introduire dans les espaces de Hilbert des "états de base qui n'appartiennent pas à ces espaces"<sup>30</sup>.

---

<sup>30</sup>Cette procédure est en fait couramment utilisée en physique, au grand désespoir des mathématiciens, pour qui ce genre de formulations n'a aucun sens (le mathématicien J. Dieudonné (1982) traitait ainsi de "*bouillie pour chats*" le Chapitre II du manuel de mécanique quantique de Cohen-Tannoudji et al. (1977) introduisant les outils mathématiques de la mécanique quantique).

## Moments dipolaires en MQDT

### Principe de calcul et application à $H_2$

#### 4.1 Introduction

Nous proposons dans ce chapitre une méthode pour calculer les moments de transition dipolaires pour des systèmes avec un électron effectif externe, dans le cadre de la théorie du défaut quantique multi-canaux (MQDT). Comme on le sait, les moments dipolaires décrivent l'interaction entre un système quantique et un champ électromagnétique classique, et constituent à ce titre une des principales quantités physiques intervenant dans le calcul théorique de spectres de photo-ionisation. Plutôt que de calculer des moments de transition d'*état à état* (les états liés excités étant infiniment proches en énergie, et les états du continuum étant infiniment dégénérés), le formalisme de la MQDT se prête bien à un calcul de transition entre *canaux* de collision, et la dépendance lisse en énergie de la matrice de réaction devrait permettre d'obtenir des moments de transition entre canaux lisses en énergie.

Cependant, la présence de canaux fermés induit des problèmes, car l'inclusion d'états asymptotiques non-physiques conduit à des moments de transition formellement infinis. La paramétrisation de ces divergences radiales, exposé à la Section 4.3.3, est le point d'appui de notre méthode; bien que cette méthode soit de portée générale lorsque les hypothèses de la MQDT (cf. Section 2.3) sont satisfaites, elle est particulièrement motivée en MQDT moléculaire, dans le cadre de la transformation de repère "rovibronique" (pour rotationnelle-vibrationnelle-électronique); nous utiliserons

d'ailleurs cette méthode pour calculer des moments de transition électroniques de H<sub>2</sub>. Auparavant, nous donnons un aperçu du traitement de la molécule d'hydrogène dans le cadre de la théorie du défaut quantique.

## 4.2 L'hydrogène moléculaire en théorie du défaut quantique

### 4.2.1 Etats de base et transformation de repère

H<sub>2</sub> a été (et reste encore...) la molécule prototype dans l'application de la MQDT aux problèmes moléculaires. Suivant l'observation à haute résolution de spectres d'absorption de H<sub>2</sub> à partir de l'état fondamental (Herzberg, 1970), qui mettent clairement en évidence deux séries de Rydberg, Fano (1970) applique pour la première fois les méthodes de la MQDT à une molécule, en combinant la théorie du défaut quantique avec une transformation de repère rotationnelle. En effet, comme l'avait auparavant remarqué Mulliken (1964), alors que les états moléculaires de valence ou de Rydberg de basse énergie sont correctement décrits dans l'approximation de Born-Oppenheimer, qui couple la dynamique des électrons à celle des noyaux, dans les états de Rydberg excités, l'électron externe est découplé du mouvement des noyaux du coeur. Plus encore, Fano montre que même lorsque l'électron externe est dans un état excité, lorsqu'il "voit" l'interaction à courte portée avec le coeur – c'est à dire pour les petites<sup>31</sup> valeurs de  $r$  – sa fonction d'onde radiale ne dépend plus des nombres quantiques propres à la base découplée. C'est l'essence même de la transformation de repère, qui a ensuite été étendue par Jungen et Atabek (1977) pour inclure également la vibration: la matrice de réaction entre les canaux découplés (qui sont nombreux car le coeur ionique moléculaire a généralement une grande quantités d'états accessibles) se déduit, par ce changement de base,

---

<sup>31</sup>Typiquement, pour H<sub>2</sub>, le coeur a une extension (radiale) de 2-3 au, et la fonction d'onde pour un état excité s'étend sur plusieurs centaines d'au; ces petites valeurs auxquelles nous faisons allusion s'étendent jusqu'à 10-20 au (voir Jungen, 1987).

de la matrice de réaction entre canaux en base couplée, qui décrivent mieux l'interaction à courte portée entre le coeur et l'électron externe. Ainsi, toutes ces "interactions" entre canaux, qui font qu'un spectre moléculaire soit d'apparence tellement complexe s'expliquent comme le résultat de couplages de nature géométrique.

### **Base couplée et base découplée**

Pour être plus précis, nous allons introduire explicitement les bases et nombres quantiques afférents aux cas couplés et découplés. Lorsque l'électron est proche du coeur, il est adapté de prendre l'approximation BO pour les fonctions d'onde, car la dynamique des électrons étant beaucoup plus rapide que celle des noyaux, ces derniers paraissent, pour les électrons, fixes à une certaine valeur de la distance inter-nucléaire  $R$ . La fonction d'onde électronique s'exprime alors dans le repère moléculaire, la symétrie axiale du champ des noyaux (autour de l'axe passant par les deux noyaux) permettant la conservation de la projection sur cet axe du moment cinétique total des électrons. Ceci correspond au cas dit "de Hund" (a)<sup>32</sup>:  $S$  (spin),  $\Sigma$  (projection sur l'axe du spin),  $\Lambda$  (projection sur l'axe du moment orbital des électrons), et donc  $\Omega = \Sigma + \Lambda$  sont des bons nombres quantiques.  $i^+$  désignera l'état électronique du coeur,  $l_i$  et  $\lambda_i$  le moment orbital et sa projection sur l'axe inter-nucléaire de l'électron externe. On utilisera également la notation

$$|i(R)\rangle \equiv |i^+(R); l_i \lambda_i\rangle; \quad (4.1)$$

$v(\Lambda)$  désigne les fonctions de vibration des noyaux dans l'approximation BO. La fonction d'onde de la molécule pour une valeur donnée des nombres quantiques  $(J, M)$  peut alors s'écrire symboliquement comme la somme

$$|\psi^{BO}\rangle = \sum_{\Lambda, v(\Lambda)} |\Lambda\rangle^{JM} |\psi^{el}(\Lambda)\rangle |v(\Lambda)\rangle A_{\Lambda v(\Lambda)}^{JM} \quad (4.2)$$

---

<sup>32</sup>L'interaction spin-orbite est négligeable dans  $H_2$ : les singulets ( $S = 0$ ) et les triplets ( $S = 1$ ) n'interagissent pas, et on peut donc "oublier" le spin (c'est à dire se placer dans un sous-espace de spin donné).

où les  $A_{\Lambda\nu(\Lambda)}^{JM}$  sont les coefficients de développement. En fait, nous ne nous intéresserons qu'à la partie électronique de  $|\psi^{BO}\rangle$ , car pour la fonction d'onde totale nous utiliserons la base découplée. Comme on le sait, les fonctions électroniques dépendent paramétriquement de  $R$ ; pour chaque symétrie  $\Lambda$ , la fonction électronique d'énergie  $E$  la plus générale s'écrit, dans le cadre de la MQDT, selon la forme usuelle (2.80) :

$$\psi^p(E; r, R) = \sum_j B_j^p(E) \sum_i |i(R); E_i^+\rangle [C_{ij}^\Lambda(E; R) f_i(\epsilon_i, r) - S_{ij}^\Lambda(E; R) g_i(\epsilon_i, r)], \quad (4.3)$$

expression valable pour  $r > r_0$ . On a explicitement indiqué que les matrices de collision  $C$  et  $S$  sont relatives à la symétrie  $\Lambda$  et dépendent paramétriquement de  $R$  (ceci ne sera plus fait systématiquement par la suite). Au risque de nous répéter, insistons sur le fait qu'un canal est défini pour une symétrie  $\Lambda$  et pour une valeur de  $R$  donnée, par l'ensemble des nombres quantiques subsumés sous la lettre  $i$ , et l'énergie de l'électron de Rydberg dans ce canal s'obtient à partir de la partition  $E = E_i^+ + \epsilon_i$ . La matrice de réaction électronique pour la symétrie  $\Lambda$  est donc donnée (cf. éq. (2.81)) par

$$K^\Lambda(R) = S^\Lambda(R) [C^\Lambda(R)]^{-1} \quad (4.4)$$

et les défauts quantiques électroniques  $\mu_{ij}^\Lambda(R)$  sont par définition reliés aux éléments de cette matrice par la relation (2.39), c'est à dire

$$K^\Lambda(R) = \tan \pi \mu_{ij}^\Lambda(R). \quad (4.5)$$

Aux grandes valeurs de  $r$ , la dynamique de l'électron est découplée de celle des noyaux: ceci correspond au cas de Hund (d). L'état du coeur est entièrement décrit dans l'approximation BO;  $i^+$  désigne l'état électronique du coeur,  $v_i^+$  l'état de vibration de l'ion moléculaire, et  $N_i^+$  son état de rotation dans le référentiel du laboratoire. Le moment orbital de l'électron externe découplé,  $|l_i, m_{l_i}\rangle$ , est quantifié dans le repère du laboratoire.  $J$  et  $M$ , le moment cinétique total de la molécule et sa projection sur un axe du laboratoire sont toujours des bons nombres quan-

tiques (conservés), obtenus maintenant par couplage des moments cinétiques de l'électron externe et du coeur: on utilisera alors la notation, pour les facteurs non-radiaux des fonctions d'ondes,  $|iv_i^+ N_i^+\rangle \equiv |i^+\rangle |v_i^+(N_i^+)\rangle |N_i^+ l_i m(M)\rangle$ , étant entendu que l'on se place toujours dans un sous-espace de nombres quantiques  $(J, M)$  donnés (ou plutôt  $(N, M)$ , puisqu'on se trouve déjà dans un sous-espace de spin total fixé), afin d'obtenir la partie non-radiale des fonctions d'onde<sup>33</sup>. La fonction d'onde découplée totale s'écrit alors

$$\psi^p(E; r) = \sum_{iv_i^+ N_i^+} \sum_{jv_j^+ N_j^+} |iv_i^+ N_i^+\rangle B_{jv_j^+ N_j^+}^p(E) \left[ C_{iv_i^+ N_i^+, jv_j^+ N_j^+}(E) f_{l_i}(\epsilon_{iv_i^+ N_i^+}, r) - S_{iv_i^+ N_i^+, jv_j^+ N_j^+}(E) g_{l_i}(\epsilon_{iv_i^+ N_i^+}, r) \right]. \quad (4.6)$$

Un canal est maintenant défini par l'ensemble des nombres quantiques inclus dans la notation symbolique  $iv_i^+ N_i^+$ , et la partition de l'énergie se fait suivant  $E = E_{iv_i^+ N_i^+}^+ + \epsilon_{iv_i^+ N_i^+}$ . La matrice de réaction  $K$  dite "rovibronique" représente l'effet de l'interaction à courte portée sur les fonctions de base découplées. Ses éléments sont donnés, conformément à la relation (2.81), par

$$K_{iv_i^+ N_i^+, jv_j^+ N_j^+} = \sum_{j'v_{j'}^+ N_{j'}^+} S_{iv_i^+ N_i^+, j'v_{j'}^+ N_{j'}^+} [C^{-1}]_{j'v_{j'}^+ N_{j'}^+, jv_j^+ N_j^+}. \quad (4.7)$$

Cette matrice est généralement de grande dimension, étant donné la multiplicité d'états rovibrationnels accessibles au coeur. Cependant, comme nous l'avons déjà remarqué, lorsque l'électron est affectée par l'interaction à courte portée, il est proche du coeur et la fonction d'onde de la molécule peut alors également s'exprimer sur la base couplée: ceci permet de déduire la matrice de réaction rovibronique des défauts quantiques électroniques, via la transformation de repère.

### Transformation de repère

Il y a plusieurs façons algébriques d'obtenir la transformation de repère: elles reposent toutes sur le fait que pour des valeurs de  $r$  suffisamment proches du coeur (dite zone *interne*) les fonctions

<sup>33</sup>Les kets  $|iv_i^+ N_i^+\rangle$  et  $|i(R)\rangle$  sont explicitement donnés par Ross et Jungen (1994a), où l'on trouvera également les expressions des fonctions d'onde symétrisées afin d'obtenir des états de parité totale bien définie.

radiales dépendent peu des nombres quantiques rovibrationnels du coeur, c'est à dire que l'on a

$$f_{l_i}(\epsilon_{iv_i^+ N_i^+}, r) \simeq f_{l_i}(\epsilon_i, r) \equiv f_i(\epsilon_i, r) \quad g_{l_i}(\epsilon_{iv_i^+ N_i^+}, r) \simeq g_{l_i}(\epsilon_i, r) \equiv g_i(\epsilon_i, r). \quad (4.8)$$

Si on explicite  $|\psi^{\text{el}}(\Lambda)\rangle$  dans l'éq. (4.2), la fonction d'onde moléculaire dans l'approximation BO prend la forme

$$\psi^p = \sum_{ijv\Lambda} A_{jv\Lambda}^p |i(R)\rangle [C_{ij}^\Lambda(R) f_i(r) - S_{ij}^\Lambda(R) g_i(r)] |v\Lambda\rangle. \quad (4.9)$$

Dans la zone interne, l'éq. (4.6) se compare directement, en tenant compte des relations (4.8), à la forme BO (4.9). Ceci revient à dire que le canal rovibronique  $|iv_i^+ N_i^+\rangle$  se projette, dans la zone interne, sur les symétries électroniques, et les états vibrationnels et rotationnels de l'approximation BO (voir Fig 4.1). On obtient alors

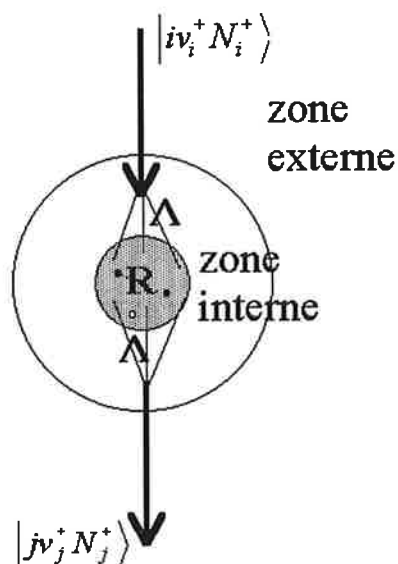
$$\begin{aligned} C_{iv_i^+ N_i^+ jv_j^+ N_j^+} &= \sum_{\Lambda} \sum_{vv'} \langle iv_i^+ N_i^+ | i\Lambda v \rangle \langle i\Lambda v | C_{ij}^\Lambda | j\Lambda v' \rangle \langle j\Lambda v' | jv_j^+ N_j^+ \rangle \\ &= \sum_{\Lambda} \int dR \langle iv_i^+ N_i^+ | iR\Lambda \rangle C_{ij}^\Lambda(R) \langle jR\Lambda | jv_j^+ N_j^+ \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

et des relations tout à fait similaires pour  $S_{iv_i^+ N_i^+ jv_j^+ N_j^+}$  et  $K_{iv_i^+ N_i^+ jv_j^+ N_j^+}$ . La grande (typiquement d'ordre  $\sim 500$ ) matrice de réaction rovibronique s'obtient donc à partir des petites (au plus d'ordre 3 ou 4) matrices de réaction électroniques, interpolées sur  $R$  pour les différentes symétries  $\Lambda$ , pondérées par les facteurs d'origine géométrique dues à la rotation (la transformation rovibronique est explicitée pour le cas de H<sub>2</sub> dans Ross et Jungen (1994a); les transformations de repère rotationnelles ont été récemment étudiées d'un point de vue plus général par Jungen et Raseev (1998)).

## 4.2.2 Défauts quantiques électroniques de H<sub>2</sub>

Il reste donc à obtenir la matrice de réaction électronique, c'est à dire les défauts quantiques électroniques de H<sub>2</sub>. En principe, il faudrait réaliser un calcul des fonctions d'onde dans le coeur, que ce soit par la méthode à base d'équations intégrales couplées exposée dans le Chapitre précédent ou en utilisant un programme de R-matrice, en ajustant les solutions sur la base  $(f, g)$  des fonctions





**Figure 4.1.** La transformation rovibronique relie un canal "entrant", dont le coeur est dans l'état  $|iv_i^+ N_i^+\rangle$  et un canal "sortant", avec un coeur dans l'état  $|jv_j^+ N_j^+\rangle$ , par projection, dans la zone interne, sur les différentes symétries électroniques  $\Lambda$  vues aux différentes valeurs  $R$  de la distance inter-nucléaire.

de Coulomb à la sortie de la zone de réaction. Mais ces méthodes n'étant pas, à l'heure actuelles disponibles, le problème est en quelque sorte contourné: les défauts quantiques sont ajustés à partir de courbes de potentiel BO calculées ab-initio<sup>34</sup>, en supposant un champ à longue portée coulombien<sup>35</sup>. En effet, depuis une trentaine d'années, des courbes de potentiel électroniques ont été calculées avec une très grande précision (notamment par Rychlewski, Kolos, Wolniewicz et Dressler), et constamment améliorées, comme en témoignent les récents résultats de Kolos et Rychlewski (1996) pour des états excités de symétrie  $^3\Sigma_g$  ou de Wolniewicz (1998) pour des états  $^1\Sigma_g$ ;  $H_2$  étant la molécule la plus simple, il n'y a pas besoin de recourir à des modèles, un calcul essentiellement exact des états électroniques pour chaque symétrie est envisageable. La limite, inhérente à ce genre

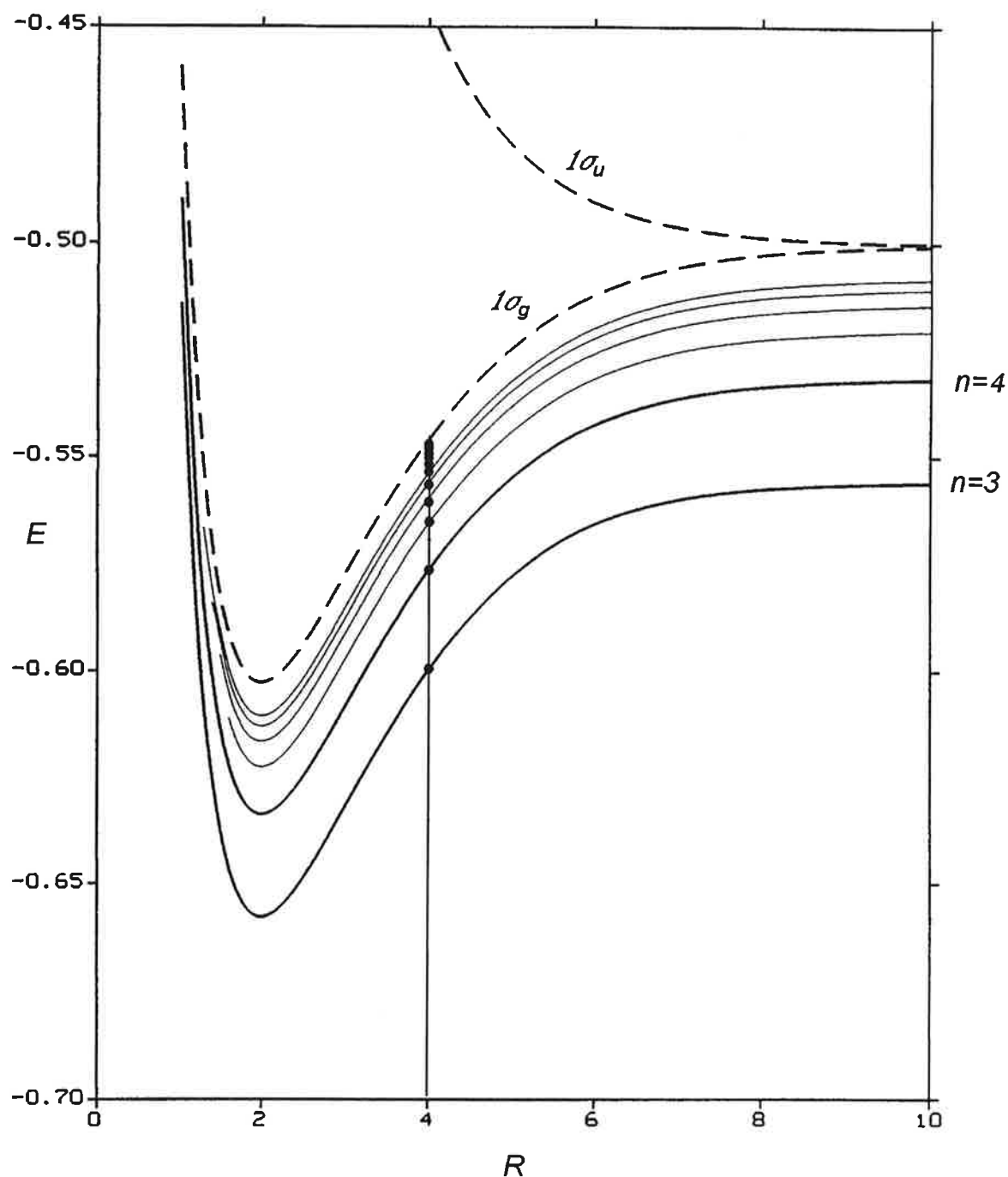
<sup>34</sup>On entendra souvent par "calculs ab-initio" les calculs des courbes de potentiel dans l'approximation de Born-Oppenheimer (les corrections adiabatiques étant également calculées). Cette terminologie est adoptée par commodité, puisque nos calculs présentés par la suite sont également "ab-initio" (dans le sens où il n'y a pas de quantités ajustées empiriquement ou semi-empiriquement).

<sup>35</sup>En réalité, comme on cherche à obtenir une base minimale de défauts quantiques électroniques, on incorpore dans ces derniers des effets qui n'apparaîtraient sans doute pas si un calcul direct était fait. Autrement dit, même si un calcul des défauts quantiques était disponible, il faudrait sans doute procéder également à un ajustement.

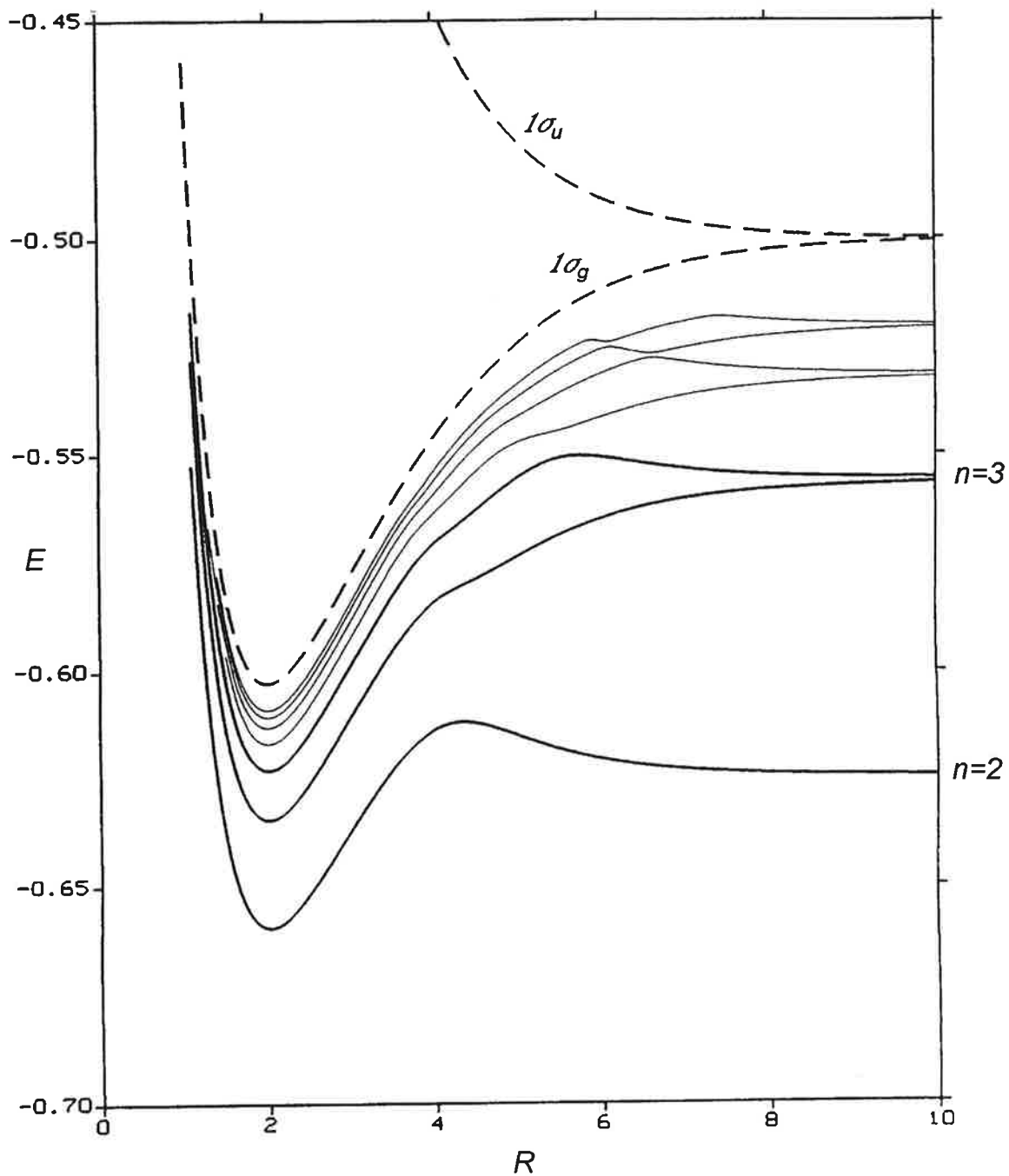
de calcul, est que l'interaction croissante entre les différents états ne rend possible que le calcul de l'état fondamental et des tout premiers états excités de chaque symétrie.

La procédure consiste, pour chaque valeur de  $R$ , à introduire des défauts quantiques avec le cas échéant une dépendance quadratique (au plus) en énergie, qui lorsque le système MQDT (cf. éq. (2.49) et (2.51)) est résolu permettent de retrouver les énergies des états calculées ab-initio; on suppose ainsi que la dépendance en énergie est suffisamment fiable pour donner les énergies des états très excités, pour lesquels il n'existe pas de calculs ab-initio. En fait la procédure est largement sous-déterminée, et un certain nombre de choix, pour certains d'origine physique, d'autres jusqu'à un certain point arbitraires doivent être faits (Ross et Jungen, 1994a); c'est particulièrement le cas lorsque la symétrie étudiée comprend différents canaux électroniques en interaction. Par exemple, les états de symétrie  $^3\Delta_g$  sont convenablement représentés par un seul canal électronique, donc un seul défaut quantique électronique,  $l = 2$ , bâti sur l'état fondamental ( $1\sigma_g$ ) de l'ion  $H_2^+$  (voir la Fig. 4.2); par contre, les états de symétrie  $^3\Pi_g$  (Fig. 4.3) nécessitent la prise en compte d'au moins 2 canaux électroniques, donc 4 défauts quantiques (2 défauts quantiques diagonaux,  $l = 1, 2$  et 2 défauts quantiques non-diagonaux). Les défauts quantiques non-diagonaux rendent compte de l'interaction entre les canaux, ce qui se traduit par les bosses et les creux des courbes de potentiel, alors que les défauts quantiques diagonaux seuls génèrent des courbes de potentiel "adiabatiques".

Les défauts quantiques utilisés dans la suite de ce travail ont été déterminés par Ross; ils sont analogues à ceux publiés par Ross et Jungen (1994b), qui avaient alors calculés avec succès les niveaux d'énergie rovibroniques. Nous donnons dans le Tableau 4.1 les canaux électroniques qui interviennent dans les différentes symétries que nous utiliserons par la suite. Pour chaque symétrie, un canal électronique se caractérise par le moment orbital de l'électron externe et l'état électronique



**Figure 4.2.** Courbes de potentiel électronique  ${}^3\Delta_g$ . Les 2 premières courbes ( $n = 3$  et  $n = 4$ ) ont été calculées par Wolniewicz (1995) et sont reproduites par les défauts quantiques électroniques  ${}^3\Delta_g$  (voir Tableau 4.1 et Fig. 4.5); les courbes suivantes sont les états électroniques suivants, prédits par la dépendance en énergie de ces défauts quantiques électroniques. En tiretés: courbes de potentiel électronique de l'ion. Les points représentent, pour une valeur de  $R$  donnée, une série de Rydberg électronique. Unités en au.



**Figure 4.3.** Courbes de potentiel électronique pour la symétrie  $^3\Pi_g$ . Les 3 premières courbes, se dissociant en  $n = 2$  et  $n = 3$  ont été calculées ab-initio par Kolos (1995) qui a amélioré les résultats de Kolos et Rychlewski (1977), et sont reproduites par les défauts quantiques électroniques  $^3\Pi_g$  présentés ci-dessous (voir Fig. 4.5 et Tableau 4.1). Les courbes suivantes sont des prédictions obtenus par les défauts quantiques et leurs dépendances en énergie. En tiretés: courbes de potentiel électronique de l'ion. Unités en au.

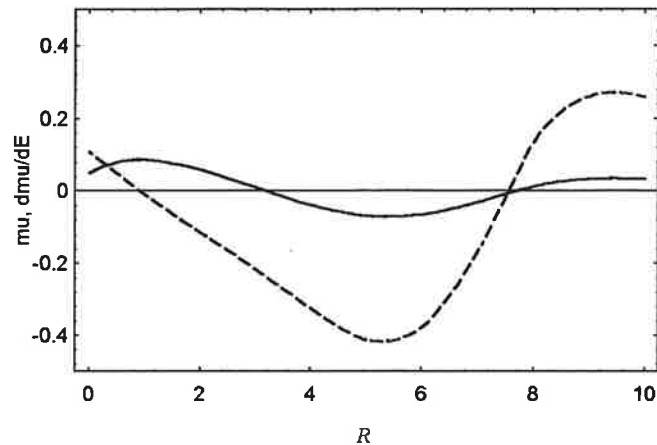
Symetries	Canaux
<i>Singulets</i>	
$^1\Sigma_g$	$(1\sigma_g) \epsilon s\sigma_g$
	$(1\sigma_g) \epsilon d\sigma_g$
	$(1\sigma_u) \epsilon p\sigma_u$
$^1\Pi_g$	$(1\sigma_g) \epsilon d\pi_g$
	$(1\sigma_u) \epsilon p\pi_u$
$^1\Delta_g$	$(1\sigma_g) \epsilon d\delta_g$
$^1\Sigma_u$	$(1\sigma_g) \epsilon p\sigma_u$
$^1\Pi_u$	$(1\sigma_g) \epsilon p\pi_u$
<i>Triplets</i>	
$^3\Sigma_g$	$(1\sigma_g) \epsilon s\sigma_g$
	$(1\sigma_g) \epsilon d\sigma_g$
$^3\Pi_g$	$(1\sigma_g) \epsilon d\pi_g$
	$(1\sigma_u) \epsilon p\pi_u$
$^3\Delta_g$	$(1\sigma_g) \epsilon d\delta_g$
$^3\Pi_u$	$(1\sigma_g) \epsilon p\pi_u$

**Tableau 4.1.** Pour chaque symétrie, les canaux électroniques sont donnés sous la forme (état électronique du coeur) énergie,  $l$  et  $\lambda$  de l'électron externe

de l'ion; les canaux sont tous bâtis sur l'état fondamental ( $1\sigma_g$ ) ou le premier état excité ( $1\sigma_u$ ) de l'ion  $H_2^{+36}$ .

Les états *ungerade* sont représentés par un seul canal électronique. L'état électronique le plus bas de symétrie  $^1\Sigma_u$  est l'état *B*, qui est le premier état singulet excité. Il n'a pas de ce fait toutes les caractéristiques d'un état de Rydberg (Mulliken (1966) l'avait d'ailleurs qualifié de semi-Rydberg); néanmoins Jungen et Atabek (1977) avaient montré qu'une analyse MQDT de cet état était adéquate, et la variation du défaut quantique avec l'énergie rend compte de la série  $(1s\sigma_g) \epsilon p\sigma_u$  (les états électroniques suivants, *B'*, *B''*, etc. étant des "vrais" Rydberg). *C* est le premier ( $\nu \approx 2$ ) état électronique de symétrie  $^1\Pi_u$ , *D* est l'état suivant ( $\nu \approx 3$ ) dans la série de Rydberg  $(1s\sigma_g) \epsilon p\pi_u$ . Les premiers états triplets de symétrie  $^3\Pi_u$ , représentés également par un canal  $(1s\sigma_g) \epsilon p\pi_u$ , dénommées *c* et *d*, ont été étudiés ab-initio; le défaut quantique électronique et sa dépendance en

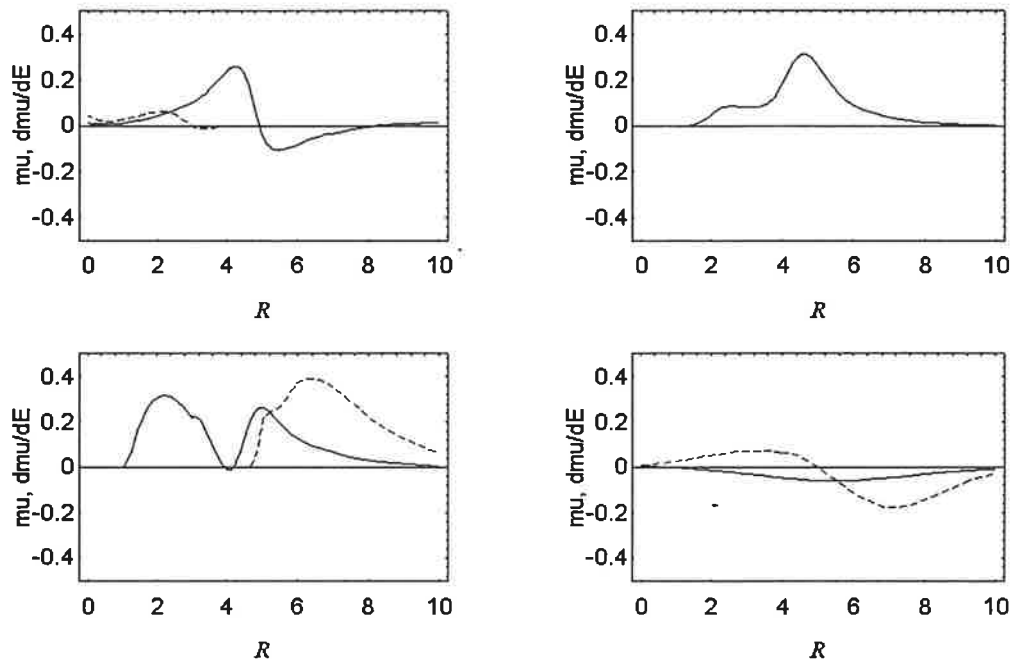
<sup>36</sup>En effet, les canaux comprenant des états plus excités de l'ion se trouvent à des énergies beaucoup trop élevées pour intervenir dans la zone où  $H_2$  est stable.



**Figure 4.4.** Le défaut quantique électronique  $p\pi_u$  (trait plein) et sa dépendance en énergie (en au, tiretés), pour la symétrie  $^3\Pi_u$  en fonction de la distance inter-nucléaire.

énergie sont représentés à la Fig. 4.4.

Pour obtenir les états *gerade* l'introduction de plusieurs canaux électroniques est nécessaire. Les états  $^1\Sigma_g$  sont représentés par trois canaux électroniques en interaction donc 6 défauts quantiques distincts avec leur dépendance en énergie, en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$ . Les premiers états électroniques sont des états à double puits de potentiel, et ont reçu la dénomination, par ordre d'énergie croissante:  $EF$ ,  $GK$ ,  $H\bar{H}$ ,  $OP$ , et leur courbe de potentiel électronique a été calculée ab-initio. Les états de symétrie  $^1\Pi_g$  sont représentés, dans notre base "minimale", par deux canaux électroniques, qui interagissent dans la zone  $3 < R < 5$ ; il n'existe de résultats ab-initio que pour les 2 premiers états, dénommés  $I$  et  $R$ . Il en va de même pour la symétrie  $^1\Delta_g$ , les 2 premiers états de la série ( $1s\sigma_g$ )  $\epsilon d\delta_g$  étant dénommés  $J$  ( $\nu \approx 3$ ) et  $S$  ( $\nu \approx 4$ ). La situation pour les états  $^3\Sigma_g$  est analogue à celle des  $^1\Sigma_g$  (sauf que l'antisymétrie par permutation des électrons conduit à exclure, dans la zone d'énergie étudiée, le canal doublement excité ( $1\sigma_u$ )  $\epsilon p\sigma_u$ , et l'état électronique le plus bas de cette symétrie devient répulsif). Les symétries  $^3\Pi_g$  et  $^3\Delta_g$  ont les mêmes canaux que les symétries singulets correspondantes; les défauts quantiques correspondants sont données à la Fig. 4.5. Leur discussion – en particulier leurs caractéristiques en tant que base



**Figure 4.5.** Défauts quantiques électroniques (traits pleins) et dépendances en énergie (en au, tiretés), en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  pour les symétries  ${}^3\Pi_g$  et  ${}^3\Delta_g$ . *A gauche*:  $d\pi_g$  (haut) et  $p\pi_u$  (bas). *A droite*: interaction  $d\pi_g - p\pi_u$  (haut) et  $d\delta_g$  (bas).

minimale – n’entre pas dans le cadre de ce travail et est rapportée dans Ross et al (1999); pour les défauts quantiques des autres symétries (singulet et triplet), voir Ross et Jungen (1994b).

## 4.3 Formulation des moments dipolaires

### 4.3.1 Opérateur moment dipolaire et amplitude de transition

On s’intéresse dans la suite à la transition à partir d’un état initial (en général un état de Rydberg de basse énergie, voire un état ”semi-Rydberg”, comme le premier état de symétrie  ${}^1\Sigma_u$ ) vers des états de haute énergie (états liés excités ou états auto-ionisants). C’est typiquement le processus considéré par les expérimentateurs lorsqu’un laser excite la molécule à partir d’un état identifié vers des états excités généralement inconnus. Dans la limite des champs faibles, l’hamiltonien d’interaction entre la molécule et le rayonnement se réduit au terme dipolaire électrique; la transition

entre états stationnaires est alors gouvernée par l'opérateur moment dipolaire  $\mathbf{D}$ , qui peut se mettre sous une forme ayant la dimension d'une longueur,

$$\mathbf{D} = \sum_{e=1}^n \mathbf{r}_e = \mathbf{r}_c + \mathbf{r}; \quad (4.11)$$

la somme, qui se fait sur les  $n$  électrons du système, se sépare avantageusement en une somme sur les  $(n - 1)$  électrons du coeur (c'est le sens de la coordonnée collective  $\vec{r}_c$ ) et l'électron externe, de coordonnée  $\vec{r}$  (bien entendu, dans le cas de H<sub>2</sub>, il n'y a qu'un seul électron dans le coeur). L'amplitude de probabilité pour la transition entre un état initial  $|\psi_0\rangle$  d'énergie  $E_0$  et un état moléculaire excité ou auto-ionisant stationnaire  $|\psi^\rho\rangle$  d'énergie  $E$  est donnée par

$$\mathbf{D}_0^\rho(E) = \langle \psi_0(E_0) | \mathbf{D} | \psi^\rho(E) \rangle. \quad (4.12)$$

L'amplitude de transition dipolaire vers un état final photo-ionisé s'obtient à partir de la décomposition (2.44) de l'état ionisé en combinant les différentes transitions (4.12) pour toutes les valeurs de  $\rho$ . En fait, les états liés excités sont très proches, et les états du continuum infiniment dégénérés, en énergie:  $E$  doit donc être balayé sur une plage d'énergie considérée.

On décomposera par la suite  $\mathbf{D}$  sur une base sphérique de vecteurs unitaires  $\mathbf{u}_q$ ; ainsi par exemple

$$\mathbf{r} = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q r_q \mathbf{u}_{-q} \quad (4.13)$$

avec  $r_q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1q}$ . On sépare de la sorte l'intégration radiale, problématique, des autres intégrales qui ne posent aucun problème de principe: on supposera en effet que les moments dipolaires électroniques entre états du coeur sont connus par ailleurs.

### 4.3.2 Expression de l'amplitude de transition

Pour calculer la transition dipolaire (4.12), il faut tout d'abord développer  $|\psi_0\rangle$  et  $|\psi^\rho\rangle$  suivant l'éq. (4.6). Si on calculait le moment de transition à ce stade, il apparaîtrait deux difficultés dans les



intégrales radiales: (i) les fonctions de la MQDT ne sont valables que pour  $r > r_0$ : lorsque  $r \rightarrow 0$ ,  $g(r)$  diverge; (ii) lorsque  $r \rightarrow \infty$ , les fonctions du type  $C_{iv_i^+ N_i^+, jv_j^+ N_j^+} f_{l_i}(r) - S_{iv_i^+ N_i^+, jv_j^+ N_j^+} g_{l_i}(r)$  divergent si  $iv_i^+ N_i^+$  est un canal fermé.

Le premier point se résout en introduisant un rayon de coupure  $r_c$  lorsque  $r \rightarrow 0$ . Ceci revient à démarrer l'intégrale radiale en  $r_c$  plutôt qu'en 0, ce qui ne devrait pas poser de problèmes majeurs s'agissant d'états excités dont l'amplitude de probabilité est négligeable pour  $r < r_c$ . Ce procédé, connu sous le nom d'*approximation de Coulomb* sera discuté plus loin (voir Section 4.4.1).

Le second point a déjà été abordé à la fin du Chapitre 2. Nous avons alors introduit les notions de canal et de défaut quantique effectifs (cf. éq. (2.84) – (2.88)). Bien qu'il soit possible de réécrire  $|\psi_0(E_0)\rangle$  et  $|\psi^p(E)\rangle$  en fonction de leurs canaux effectifs respectifs, afin d'obtenir  $D_0^p(E)$  comme une somme de transitions entre canaux effectifs pondérée par les coefficients effectifs, puis de procéder aux intégrations radiales, ceci est en pratique difficilement réalisable: il y aurait un très grand nombre d'intégrales à faire, et de plus, comme les défauts effectifs mélangent intrinsèquement ce qui relève de l'interaction à courte portée et ce qui relève des conditions aux limites, il faudrait recalculer toutes les intégrales à chaque énergie lorsqu'on balaye l'énergie de l'état excité. Nous proposerons ci-dessous une méthode permettant d'éviter de refaire des calculs à chaque énergie en factorisant la dépendance en énergie des moments de transition dipolaire effectifs. Néanmoins, il est sans doute plus avantageux de prendre en compte le fait que lorsque l'électron subit la transition, il se trouve dans la zone interne car l'état initial est suffisamment bas en énergie pour n'avoir une amplitude de probabilité non-négligeable que dans la zone interne<sup>37</sup>. La même idée qui nous a permis d'obtenir la matrice de réaction rovibronique par la transformation de repère – l'interaction

---

<sup>37</sup>De plus, comme on le montre en mécanique quantique élémentaire, l'opérateur moment dipolaire peut être pris comme proportionnel à l'opérateur impulsion (en prenant une jauge électro-magnétique appropriée). L'amplitude de transition ne fait plus intervenir que l'opérateur vitesse, indiquant que la transition est favorisée dans les zones où l'électron a une plus grande vitesse, donc - singularité du potentiel oblige - pour les petites valeurs de  $r$ .

à courte-portée dans la base découplée s'obtient en passant à la base couplée, car l'électron ressent les effets à courte portée lorsqu'il se trouve dans la zone interne – devrait pouvoir s'appliquer aux moments dipolaires: physiquement, l'électron est excité par le champ alors qu'il se trouve dans la zone interne, puis, en se découplant du coeur ionique, subit une transformation de repère. Il faudrait alors obtenir  $\mathbf{D}_0^\rho(E)$  à partir de transitions dipolaires de la zone interne prenant en compte l'interaction à courte portée, et à ce titre lisses en énergie. Dans la zone interne les fonctions d'onde prennent la forme (4.9), où les coefficients  $A_{jv\Lambda}$  pour chacun des états se déduisent des coefficients  $B_{jv_j^+ N_j^+}$  respectifs via la transformation de repère; par exemple, pour les coefficients de  $|\psi^\rho\rangle$ , on a

$$A_{jv\Lambda}^\rho(E) = \sum_{v_j^+ N_j^+} B_{jv_j^+ N_j^+}^\rho(E) \langle \Lambda | N_j^+ \rangle \langle v | v_j^+ \rangle \quad (4.14)$$

et on supposera que  $|\psi_0\rangle$  est donnée par un simple produit tensoriel dans la base couplée

$$\psi_0(r) = |i_0(R)\rangle [\cos \pi \mu_{i_0}^{\Lambda_0}(R) f_{i_0}(r) - \sin \pi \mu_{i_0}^{\Lambda_0}(R) g_{i_0}(r)] | \Lambda_0 \rangle | v_0 \rangle, \quad (4.15)$$

afin de ne pas alourdir les notations, la généralisation à un cas multicanal étant immédiat. L'amplitude de transition  $\mathbf{D}_0^\rho(E)$  se met alors sous la forme

$$\mathbf{D}_0^\rho(E) = \sum_{\Lambda} \sum_{jv_j^+ N_j^+} B_{jv_j^+ N_j^+}^\rho(E) \langle \Lambda | N_j^+ \rangle \langle \Lambda_0 | \Lambda \rangle \int dR \chi_{v_0}(R) \chi_{v_j^+}(R) \sum_i \mathbf{D}_0^{ij(\Lambda)}(E, R) \quad (4.16)$$

où les  $\mathbf{D}_0^{ij(\Lambda)}(E, R)$  sont des moments de transition purement électroniques:

$$\mathbf{D}_0^{ij(\Lambda)}(E, R) \equiv [ \langle i_0(R) | (\cos \pi \mu_{i_0}^{\Lambda_0}(R) f_{i_0}(r) - \sin \pi \mu_{i_0}^{\Lambda_0}(R) g_{i_0}(r)) ] | \mathbf{D} | [ (C_{ij}^\Lambda(R) f_i(r) - S_{ij}^\Lambda(R) g_i(r)) | i(R) \rangle ] \quad (4.17)$$

et on posera

$$\mathbf{D}_0^{j(\Lambda)}(E, R) \equiv \sum_i \mathbf{D}_0^{ij(\Lambda)}(E, R). \quad (4.18)$$

En procédant de la sorte, on obtient bien  $\mathbf{D}_0^\rho(E)$  à partir de quantités qui doivent être calculées sur une grille de valeurs de  $R$ ; ces quantités sont lisses en énergie, car elles ne font intervenir que

l'interaction à courte portée, et permettent ainsi de balayer l'énergie de l'état excité sans refaire les calculs des intégrales. Les coefficients  $B_{j v_j^+ N_j^+}^\rho(E)$ , qui reflètent les conditions aux limites et sont obtenus par ailleurs en résolvant le système MQDT, sont quant à eux fortement dépendant de  $E$ .

Cependant, la question n'est pas encore résolue, car au sens strict, les  $D_0^{ij(\Lambda)}(E, R)$  n'existent pas: si  $i$  est un canal fermé, l'expression entre parenthèses à droite de l'opérateur  $\mathbf{D}$  dans l'éq. (4.17) diverge lorsque  $r \rightarrow \infty$  (les fonctions radiales explosent au delà du point tournant classique  $r_t(\epsilon_i)$ , cf. Section 2.4.1), et l'intégrale radiale correspondante ne peut être calculée, sauf dans deux cas importants: (i) si la fonction d'onde de l'état du bas (l'expression à gauche de l'opérateur dans l'éq. (4.17)) est nulle pour  $r > r_t(\epsilon_i)$ <sup>38</sup>, la divergence formelle ne pose pas de problème; (ii) lorsque les matrices de collision  $C^\Lambda(R)$  et  $S^\Lambda(R)$  sont diagonales (il n'y a pas d'interactions électroniques), l'expression entre parenthèses à droite de l'opérateur  $\mathbf{D}$  dans l'éq. (4.17) est par construction convergente.

Des calculs de moments de transition menés par le passé (eg, Laplanche et al, 1983 ou Jungen et al, 1995) rentraient dans une de ces deux situations. Mais dans le cas présent, aucune de ces conditions n'est systématiquement remplie: les défauts quantiques électroniques des singulet et triplet  $\Sigma_g$  et  $\Pi_g$  contiennent des interactions électroniques fortes, et la présence de canaux bâtis sur l'état de l'ion excité font que même pour des états moléculaires de haute énergie, l'énergie de l'électron externe dans ce type de canaux reste basse, d'ou des valeurs de  $r_t(\epsilon_i)$  petites ou modérées.

La solution proposée ci-dessous consistera à *définir* les quantités formellement divergentes  $D_0^{ij(\Lambda)}(E, R)$  en paramétrisant les divergences radiales.

---

<sup>38</sup>C'est à dire que l'électron externe dans l'état initial a une fonction d'onde très ramassée, alors que dans l'état final l'électron a une énergie suffisamment plus grande pour que sa fonction dans le canal  $i$  ne commence à diverger que lorsque le recouvrement avec l'état initial est nul.

### 4.3.3 Convergence des intégrales radiales – Paramétrisation des divergences

Nous entendrons par "transition radiale" la partie radiale des éléments dont la somme permet d'obtenir l'amplitude de transition dipolaire. Afin de rester précis, nous aborderons l'étude des intégrales radiales par le biais des moments de transition électroniques – c'est d'ailleurs, d'après le paragraphe précédent ce qui nous intéresse dans le but d'obtenir les spectres théoriques. Néanmoins, la factorisation de la dépendance en énergie où la paramétrisation des divergences radiales ne concernent pas spécifiquement les moments dipolaires électroniques (nous soulignerons en particulier une application au calcul direct des transitions rovibroniques).

#### Moment dipolaire électronique

Considérons l'amplitude de transition dipolaire entre deux états *électroniques*, un état initial  $|\chi_0\rangle$  de symétrie  $\Lambda_0$  que nous prendrons, afin de ne pas compliquer inutilement les notations, comme une fonction d'onde à un canal

$$\chi_0(r) = |i_0\rangle [\cos \pi\mu_{i_0} f_{i_0}(r) - \sin \pi\mu_{i_0} g_{i_0}(r)] \quad (4.19)$$

et un état excité  $|\chi^\rho(E)\rangle$

$$\chi^\rho(E; r) = \sum_j B_j^\rho(E) \sum_i |i\rangle [C_{ij}^\Lambda(E) f_i(r) - S_{ij}^\Lambda(E) g_i(r)], \quad (4.20)$$

où  $E$  est ici une énergie *électronique*, c'est à dire dépendant (comme les fonctions d'onde) paramétriquement de la distance inter-nucléaire et telle que  $E(R) = E_i^+(R) + \epsilon_i(R)$ .<sup>39</sup> L'amplitude de transition dipolaire  $\langle \chi_0 | \mathbf{D} | \chi^\rho \rangle$  peut se décomposer suivant

$$\langle \chi_0 | \mathbf{D} | \chi^\rho \rangle = \sum_j B_j^\rho(E) \mathbf{D}_0^{j(\Lambda)}(E) \quad (4.21)$$

où  $\mathbf{D}_0^{j(\Lambda)}(E)$  est donné par l'éq. (4.18). Cette décomposition est avantageuse car elle sépare les  $B_j^\rho$ , propres au cas électronique et variant fortement avec l'énergie, des  $\mathbf{D}_0^{ij(\Lambda)}(E)$ , qui contiennent le

<sup>39</sup>Tant qu'aucune confusion n'est possible, nous n'indiquerons pas explicitement tout les nombres quantiques ou indices afférents au cas électronique. Précisons qu'avec notre choix de fonctions simples à un canal  $|\chi_0\rangle$  peut vu comme la partie électronique de  $|\psi_0\rangle$  (ce qui n'est évidemment pas le cas de  $|\chi^\rho\rangle$ ).

résultat de l'interaction à courte portée (donc variant peu avec l'énergie) et à ce titre intervenant dans le calcul des transitions rovibroniques (éq. (4.16)).

### Transitions électroniques du coeur et de l'électron externe

On a toutefois déjà remarqué que les  $\mathbf{D}_0^{ij(\Lambda)}(E)$  sont formellement divergents. En utilisant l'éq. (4.11) et l'éq. (4.1) explicitant la partie non-radiale  $|i\rangle$ , on obtient, pour chacune des composantes  $q$  de la base sphérique (4.13):

$$\begin{aligned} \langle \chi_0 | (\mathbf{D})_q | \chi^\rho \rangle &= \sum_j B_j^\rho \sum_i \{ \langle F_{i_0} | r | f_i C_{ij}^\Lambda(E) - g_i S_{ij}^\Lambda(E) \rangle \} \\ &\quad \times \langle l_{i_0} \lambda_{i_0} | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1q} | l_i \lambda_i \rangle \times \langle i_0^+ | i^+ \rangle + \\ &\quad \sum_j B_j^\rho \sum_i \{ \langle F_{i_0} | f_i C_{ij}^\Lambda(E) - g_i S_{ij}^\Lambda(E) \rangle \} \times \langle l_{i_0} \lambda_{i_0} | l_i \lambda_i \rangle \times \langle i_0^+ | r_c \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1q} | i^+ \rangle \end{aligned} \quad (4.22)$$

où  $F_{i_0}(r)$  est la partie radiale de  $|\chi_0\rangle$ :

$$F_{i_0}(r) \equiv f_{i_0}(r) \cos \pi \mu_{i_0} - g_{i_0}(r) \sin \pi \mu_{i_0}. \quad (4.23)$$

Les intégrales radiales divergentes entre  $\{ \}$  apparaissent ainsi clairement.

En fait, pour calculer le moment dipolaire électronique, il faut écrire  $|\chi^\rho\rangle$  sous la forme

$$\chi^\rho(r) = \sum_i |i\rangle \bar{B}_i^\rho [\cos \pi \bar{\mu}_i^\rho f_i(r) - \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho g_i(r)] \quad (4.24)$$

où on a posé (cf. éq. (2.84) – (2.88))

$$\bar{B}_i^\rho \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho = \sum_j B_j^\rho(E) C_{ij}^\Lambda(E) \quad (4.25)$$

$$\bar{B}_i^\rho \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho = \sum_j B_j^\rho(E) S_{ij}^\Lambda(E), \quad (4.26)$$

ce qui donne

$$\langle \chi_0 | \mathbf{D} | \chi^\rho(E) \rangle = \sum_i \bar{B}_i^\rho(E) \bar{\mathbf{D}}_0^{i(\Lambda)}(E) \quad (4.27)$$

où la composante  $q$  de  $\bar{\mathbf{D}}_0^{i(\Lambda)}$  s'écrit

$$\left( \bar{\mathbf{D}}_0^{i(\Lambda)}(E) \right)_q = \langle F_{i_0} | r | \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho f_i - \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho g_i \rangle \times \langle l_{i_0} \lambda_{i_0} | \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1q} | l_i \lambda_i \rangle \times \langle i_0^+ | i^+ \rangle$$

$$+ \langle F_{i_0} | \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho f_i - \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho g_i \rangle \times \langle l_{i_0} \lambda_{i_0} | l_i \lambda_i \rangle \times \langle i_0^+ | r_c \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1q} | i^+ \rangle. \quad (4.28)$$

$\bar{D}_0^{i(\Lambda)}$  apparaît donc comme un moment de transition entre *canaux effectifs*. Les intégrales radiales sont par construction convergentes, ce qui permet de calculer des moments de transition dipolaire d'état à état. Cependant, comme les défauts quantiques effectifs comprennent explicitement les conditions aux limites à longue portée, les  $\bar{D}_0^{i(\Lambda)}$  ont une forte dépendance en énergie; en particulier, pour obtenir l'amplitude de transition  $\langle \chi_0 | \mathbf{D} | \chi^\rho(E + \delta E) \rangle$ , où  $E + \delta E$  est par exemple l'énergie de l'état suivant  $|\chi^\rho(E)\rangle$  dans la série de Rydberg, les éléments  $\bar{D}_0^{i(\Lambda)}(E + \delta E)$  sont généralement très différents des éléments  $\bar{D}_0^{i(\Lambda)}(E)$ , impliquant, pour chaque énergie, un calcul différent.

### Factorisation de la dépendance en énergie

Cette dépendance en énergie des intégrales radiales apparaissant dans l'éq. (4.28),

$$\langle F_{i_0} | r^k | F_i(\epsilon_i) \rangle \quad (4.29)$$

avec

$$F_i(\epsilon_i, r) \equiv \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho f_i(\epsilon_i, r) - \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho g_i(\epsilon_i, r) \quad (4.30)$$

et où  $k = 0$  ou  $1$ , peut être factorisée de la manière suivante. Indépendamment des valeurs discrètes (c'est à dire correspondant à une énergie *propre* solution du système MQDT) prises effectivement par  $\bar{\mu}_i^\rho$ , on a, dans l'éq. (4.30) ci-dessus une fonction radiale du même type que celle donnée par l'éq. (2.52) du Chapitre 2, qui ne converge, pour une énergie *arbitraire* donnée, que lorsque la condition (2.58) est remplie, c'est à dire, en envisageant  $\bar{\mu}_i^\rho$  comme un simple paramètre, que lorsque

$$\bar{\mu}_i^\rho = n - \beta_i(\epsilon_i)/\pi, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (4.31)$$

Ainsi, si la fonction radiale  $F_i(\epsilon_i, r)$  converge, on peut l'écrire sous la forme

$$F_i(\epsilon_i, r) = \cos \pi n (\cos \beta_i(\epsilon_i) f_i(\epsilon_i, r) + \sin \beta_i(\epsilon_i) g_i(\epsilon_i, r)), \quad (4.32)$$

où le facteur  $\cos \pi n$  fixe le signe de la fonction suivant l'éq. (4.31). On remarque alors que comme

les fonctions de base  $f$  et  $g$  (qui divergent au delà du point tournant classique) dépendent peu de l'énergie, les fonctions (convergentes)  $F_i(\epsilon_i, r)$  et  $F_i(\epsilon_i'', r)$ , telle que  $\beta_i(\epsilon_i'') = \beta_i(\epsilon_i) + \pi$  dépendent également peu de l'énergie<sup>40</sup>.

Ceci forme la base de la factorisation de la dépendance en énergie. Soit  $\varkappa$  un paramètre réel arbitraire. Les relations trigonométriques basiques injectées dans l'éq. (4.32) permettent d'obtenir

$$\langle F_{i_0} | r^k | F_i(\epsilon_i) \rangle = \cos \pi n \{ \cos(\beta_i(\epsilon_i) - \pi \varkappa) d_1(\epsilon_i) - \sin(\beta_i(\epsilon_i) - \pi \varkappa) d_2(\epsilon_i) \} \quad (4.33)$$

où  $d_1(\epsilon_i)$  et  $d_2(\epsilon_i)$  sont définis par

$$d_1(\epsilon_i) = \langle F_{i_0} | r^k | \cos \pi \varkappa f_i(\epsilon_i) + \sin \pi \varkappa g_i(\epsilon_i) \rangle \quad (4.34)$$

et

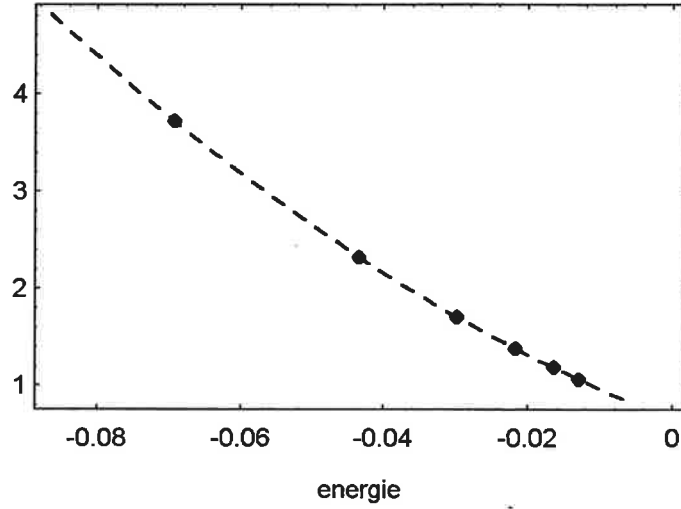
$$d_2(\epsilon_i) = \langle F_{i_0} | r^k | \cos \pi(\varkappa - \frac{1}{2}) f_i(\epsilon_i) + \sin \pi(\varkappa - \frac{1}{2}) g_i(\epsilon_i) \rangle \quad (4.35)$$

Pour une valeur de  $\varkappa$  fixée,  $d_1(\epsilon_i)$  ne peut être effectivement calculé que pour les énergies  $\epsilon_i$  telles que  $\beta(\epsilon_i)/\pi = \varkappa + n'$ , où  $n'$  est un entier, alors que  $d_2(\epsilon_i)$  ne peut être effectivement calculé qu'aux énergies telles que  $\beta(\epsilon_i)/\pi = \varkappa + n' + \frac{1}{2}$ , puisque pour toute autre valeur de l'énergie,  $d_2(\epsilon_i)$  diverge.

Plaçons nous à une énergie telle que  $d_1(\epsilon_i)$  soit défini; lorsqu'on calcule  $d_1$  aux énergies suivantes (on augmente  $n' \rightarrow n' + 1, n' + 2$ , etc., et on obtient l'énergie correspondant aux valeurs de  $\beta_i$ ), les valeurs obtenues sont proches, car lorsqu'on passe de  $n'$  à  $n' + 1$  la fonction radiale  $n'$  est pas déphasée. En *interpolant* entre ces valeurs, on *définit*  $d_1(\epsilon_i)$  par une fonction peu dépendante de l'énergie (linéairement ou quadratiquement). Ceci est illustré, dans le cas d'un champ coulombien (la relation entre la phase accumulée et l'énergie est alors donnée par l'éq. (2.70),  $\beta_i(\epsilon_i)/\pi = (-\epsilon_i)^{-1/2} - l_i$ ) sur la Fig. (4.6). On étend d'une manière analogue la définition de  $d_2(\epsilon_i)$ , en

---

<sup>40</sup>Ceci signifie simplement que la fonction d'énergie  $\epsilon_i''$  a été suffisamment étirée pour faire apparaître un noeud supplémentaire: excepté pour les valeurs de  $r$  au-delà de ce dernier noeud,  $F_i(\epsilon_i, r)$  et  $F_i(\epsilon_i'', r)$  sont en phase, et donc, à la faible dépendance en énergie des fonctions de base  $f$  et  $g$  près, identiques.



**Figure 4.6.** Pour un canal initial  $F_{i_0}$  quelconque (et un champ à longue portée coulombien), on a choisi  $\varkappa = -0.2$ .  $d_1(\epsilon_i)$ , en ordonnées, n'est alors défini, aux énergies négatives, que lorsque  $\beta(\epsilon_i)/\pi = -0.2 + n'$ , c'est à dire  $(-\epsilon_i)^{-1/2} = -0.2 + n$ , où  $n$  et  $n'$  sont des entiers. Ces énergies (en abscisses) sont représentées sur la figure par des points, infiniment rapprochées lorsque  $\epsilon \rightarrow 0$ . La courbe en pointillés représente le meilleur ajustement (au sens des moindres carrés) quadratique en  $\epsilon$ , et permet d'étendre la définition de  $d_1(\epsilon_i)$  pour toute valeur de l'énergie. Unités en Ry.

interpolant sur les valeurs calculées aux énergies telles que  $\beta(\epsilon_i)/\pi = \varkappa + n' + \frac{1}{2}$ .<sup>41</sup>

En reportant ces fonctions interpolées dans l'éq. (4.33), l'intégrale radiale a été paramétrisée, ce qui permet la factorisation en parties qui sont lisses en énergie ( $d_1$  et  $d_2$ ) et en parties oscillantes (les fonctions sinus et cosinus) qui prennent en compte les conditions aux limites et qui sont en conséquence fortement dépendante de l'énergie. Ceci est illustré sur la Fig. 3 de Matzkin et al (1998), reporté en Annexe 1: il s'agit de la transition entre canaux effectifs  $\bar{D}_C^{d(\Sigma)}$ , où l'état du bas est l'état monocanal  $C^1\Pi_u$  et le canal effectif du haut est la voie  $(1\sigma_g) \epsilon d\sigma_g$  de la symétrie  $^1\Sigma_g$  (cf. Tableau (4.1)); dans ce cas, où le champ à longue portée est coulombien, l'énergie est donnée par le nombre quantique effectif  $\nu = (-\epsilon)^{-1/2}$ .

Suivant cette méthode, on paramétrise la transition entre canaux effectifs  $\bar{D}_0^{i(\Lambda)}(E)$ , donnée par

<sup>41</sup>En pratique, seule la prise en compte de quelques points est nécessaire (moins d'une dizaine sur un intervalle d'énergie d'environ 0.2 Ry). Pour les énergies positives, où le problème de divergences ne se pose pas, le déphasage peut être arbitraire; il est néanmoins utile d'utiliser la même méthode (notamment lorsque certains canaux sont ouverts et d'autres fermés): dans l'éq. (4.31)  $n - \beta/\pi$  est remplacé par la valeur propre  $\tau_\rho$  correspondant à  $|\chi^\rho\rangle$  et  $\varkappa$  par  $1 - \varkappa$ .



l'éq. (4.28): le calcul des transitions dipolaires par l'éq. (4.27) entre un état du bas et une multitude d'états excités (on balaye l'énergie de  $|\chi^p(E)\rangle$ ) ne requiert pas de recalculer les intégrales radiales pour chaque énergie. Cette méthode peut également être utile lors du calcul direct de la transition dipolaire entre états rovibroniques (l'état excité, et éventuellement l'état du bas, sont exprimés selon l'éq. (4.6))<sup>42</sup>.

### Paramétrisation des divergences

Comme il apparaît sur l'éq. (4.22), les parties radiales divergentes de  $D_0^{ij(\Lambda)}$  sont les intégrales

$$d_0^{ij}(\epsilon_i) = \langle F_{i_0} | r^k | f_i C_{ij} - g_i S_{ij} \rangle. \quad (4.36)$$

A partir des éq. (4.34) et (4.35) on définit les fonctions suivantes:

$$d_0^{f_i}(\epsilon_i) \equiv \langle F_{i_0} | r^k | f_i(\epsilon_i) \rangle = \cos \pi \varkappa d_1(\epsilon_i) + \sin \pi \varkappa d_2(\epsilon_i) \quad (4.37)$$

$$d_0^{g_i}(\epsilon_i) \equiv \langle F_{i_0} | r^k | g_i(\epsilon_i) \rangle = \sin \pi \varkappa d_1(\epsilon_i) - \cos \pi \varkappa d_2(\epsilon_i). \quad (4.38)$$

Alors que formellement  $\langle F_{i_0} | r^k | f_i(\epsilon_i) \rangle$  ne converge que pour certaines valeurs de  $\epsilon_i$  (c'est à dire lorsque  $\beta_i(\epsilon_i)/\pi$  est un nombre entier), l'utilisation des fonctions  $d_1(\epsilon_i)$  et  $d_2(\epsilon_i)$  interpolées dans l'éq. (4.37) permet de définir  $d_0^{f_i}(\epsilon_i)$  quelque soit l'énergie  $\epsilon_i$ . Le sens de cette paramétrisation est clair: en laissant de côté les conditions à longue portée, on peut définir des quantités  $d_0^{f_i}(\epsilon_i)$  et  $d_0^{g_i}(\epsilon_i)$  lisses en énergie, ce qui permet d'obtenir des intégrales

$$d_0^{ij}(\epsilon_i) = d_0^{f_i}(\epsilon_i) C_{ij}(E) - d_0^{g_i}(\epsilon_i) S_{ij}(E) \quad (4.39)$$

lisses en énergie. Les divergences radiales de ces intégrales, provenant de l'absence de conditions aux limites adaptées, ont ainsi été paramétrisées. En remplaçant les intégrales radiales dans l'éq. (4.22) par des expressions paramétrisées du type (4.39), on définit des éléments de transition  $D_0^{ij(\Lambda)}(E)$  lisses en énergie, et dont la variation en énergie prend en compte les effets de l'interac-

<sup>42</sup>Si la fonction du bas comporte plusieurs canaux, celle-ci doit s'exprimer en fonction des canaux effectifs. Il y a alors plusieurs fonctions  $d_1^{k_0}(\epsilon_i)$  et  $d_2^{k_0}(\epsilon_i)$  à calculer ( $k_0$  repère le canal effectif de l'état du bas et  $i$  le canal de l'état excité).

tion à courte portée. Lorsqu'on calcule l'amplitude de transition entre deux états par le biais de l'éq. (4.21), les conditions aux limites réapparaissent dans les coefficients  $B_j^p$ ; on retrouve alors évidemment la même valeur pour le moment de transition que celle obtenue en employant la formulation formellement correcte de l'éq. (4.27).

C'est la somme sur les canaux électroniques de ces éléments de transition électroniques paramétrisés,  $D_0^{j(\Lambda)}(E)$ , donnée par l'éq. (4.18), qui intervient dans la formule de changement de repère (4.16) donnant le moment de transition entre états rovibroniques, et permettant le cas échéant de calculer les forces d'oscillateur d'ionisation pour obtenir un spectre d'ionisation calculé théoriquement. Il faut alors calculer les  $D_0^{ij(\Lambda)}(E)$  sur une grille de valeurs de la distance inter-nucléaire  $R$ . Le pas de cette grille dépend essentiellement de la dépendance en  $R$  des défauts quantiques électroniques. Lorsque ces derniers sont lisses en  $R$ , les  $D_0^{ij(\Lambda)}(E, R)$  vont également être lisses en  $R$ ; les  $D_0^{j(\Lambda)}(E, R)$  généralement un peu moins puisqu'ils sont construits en sommant sur les  $D_0^{ij(\Lambda)}(E, R)$ . Prenons par exemple l'amplitude de transition entre l'état du bas  $B^1\Sigma_u$  et des états excités de symétrie  $^1\Sigma_g$  dans un intervalle d'énergie de 0.2 Ry autour du premier seuil d'ionisation. En se reportant au Tableau 4.1, on voit que l'état  $B$  est représenté par un seul canal, alors que les états  $^1\Sigma_g$  sont représentés par 3 canaux électroniques en interaction: les 3 moments de transition paramétrisés  $D_0^{j(\Lambda)}(E, R)$ , à savoir  $D_B^{s(\Sigma)}$ ,  $D_B^{d(\Sigma)}$  et  $D_B^{p(\Sigma)}$  sont représentés<sup>43</sup> sur la Fig. 4 de Matzkin et al (1998) reproduit en Annexe 1, en fonction de l'énergie ( $\epsilon$  représente l'énergie de l'électron externe rapporté au premier seuil d'ionisation, c'est à dire que  $E = E_{1\sigma_g}^+ + \epsilon$ ) et en fonction de  $R$ . La bosse visible entre 2.5 et 4.5 au est due aux interactions électroniques (les éléments non-diagonaux des matrices  $C$  et  $S$ ); elle est moins apparente dans  $D_B^{d(\Sigma)}$  car la transition  $p \rightarrow d$  entre électrons externes est dominante.

---

<sup>43</sup>Seule la composante  $q = 0$  est non-nulle.

*Application: transitions dipolaires électroniques de H<sub>2</sub> dans l'approximation de Coulomb*

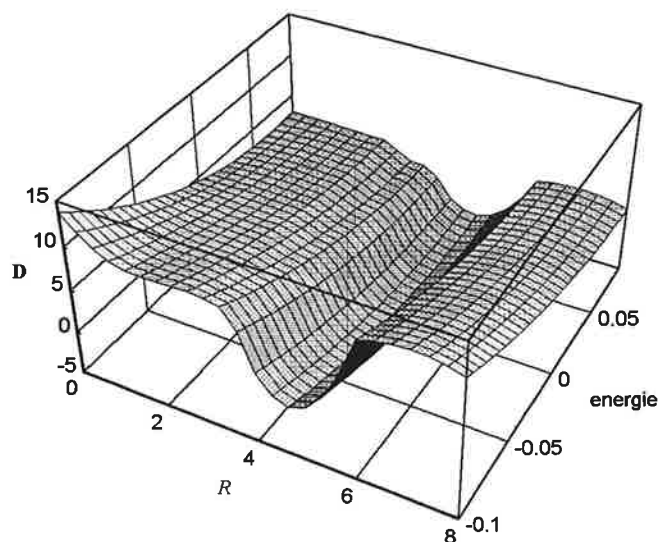
Un autre exemple est donné aux Fig. 4.7 - 4.9: l'excitation se fait à partir de l'état  $c^3\Pi_u$  vers la multiplicité d'états  $^3\Pi_g$  et  $^3\Delta_g$  dans un intervalle d'énergie de 0.2 Ry autour du premier seuil d'ionisation. Les interactions électroniques sont particulièrement fortes entre les deux canaux des états  $^3\Pi_g$ , provoquant des variations importantes en fonction de  $R$ , alors que la symétrie  $^3\Delta_g$  ne comprend qu'un canal électronique, d'où la variation lisse constatée.

#### **4.4 Application: transitions dipolaires électroniques de H<sub>2</sub> dans l'approximation de Coulomb**

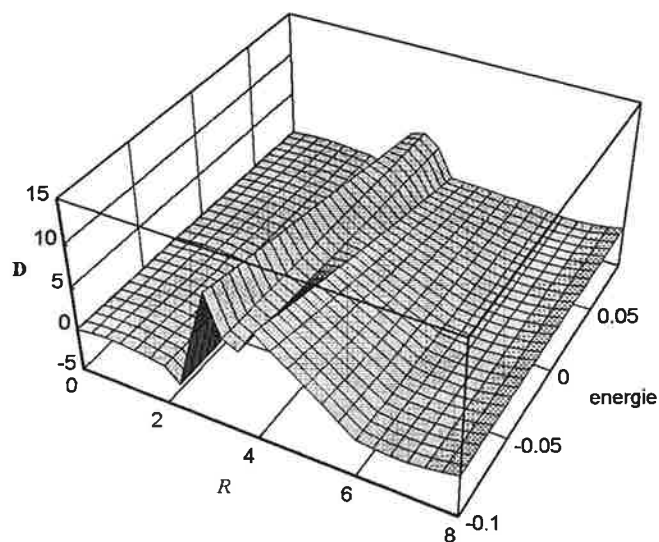
Nous avons vu dans la Section précédente des exemples d'amplitudes de transition entre canaux effectifs, ainsi que des moments de transition paramétrisés. Dans le prochain Chapitre, nous verrons des exemples de résultats "finals" sous la forme de spectres théoriques d'ionisation et de dissociation, qui seront discutés en rapport avec les résultats d'expériences menées sur les états triplets de H<sub>2</sub> à Stanford et Aarhus (Danemark). Ci-dessous, nous allons discuter les détails de calculs des moments de transition électroniques. Il va de soi qu'une fois que l'on dispose des défauts quantiques électroniques, les méthodes exposées permettent de calculer immédiatement les transitions entre un état du bas et la multitude d'états composant la série de Rydberg d'une symétrie donnée, et il n'est pas utile, dans le cadre de notre travail<sup>44</sup>, de multiplier ce type de calculs. Il paraît néanmoins particulièrement intéressant de calculer les transitions entre un état du bas et les tout premiers états excités, car pour ces transitions de calculs ab-initio, par ailleurs extrêmement fiables, sont disponibles. Afin de tester notre méthode, on peut alors comparer, pour ces transitions, nos résultats avec les résultats des calculs ab-initio.

---

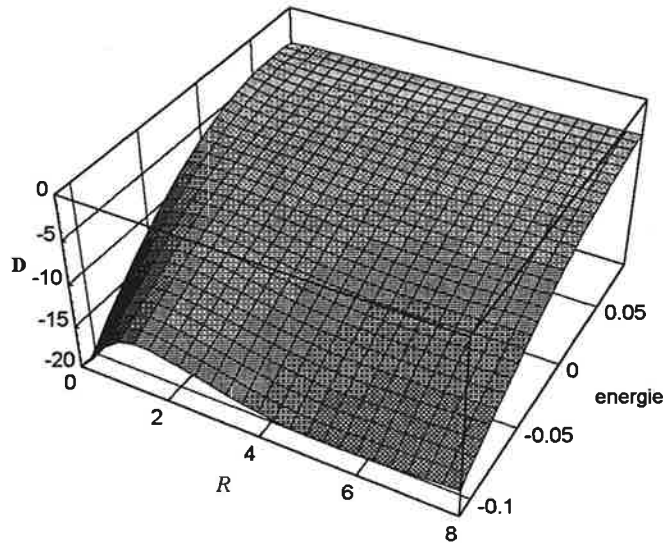
<sup>44</sup>Ces transitions peuvent en effet être calculées sans difficulté lorsque cela s'avère nécessaire; pour H<sub>2</sub>, disposer de telles quantités peut se révéler utile dans l'interprétation de spectres expérimentaux, ainsi que dans de nombreux problèmes en astrophysique.



**Figure 4.7.** Le moment de transition paramétrisé  $D_c^{d(\Pi)}$  en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  et de l'énergie (l'origine correspond au premier seuil d'ionisation). Seule la composante  $q = 0$  est non-nulle. Unités en Ry.



**Figure 4.8.** Le moment de transition paramétrisé  $D_c^{p(\Pi)}$  en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  et de l'énergie (l'origine correspond au premier seuil d'ionisation). Seule la composante  $q = 0$  est non-nulle. Unités en Ry.



**Figure 4.9.** Le moment de transition paramétrisé  $D_c^{d(\Delta)}$  en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  et de l'énergie (l'origine correspond au premier seuil d'ionisation). Les composantes  $q = \pm 1$  sont non-nulles. Unités en Ry.

#### 4.4.1 Approximation de Coulomb

##### Rayon de coupure

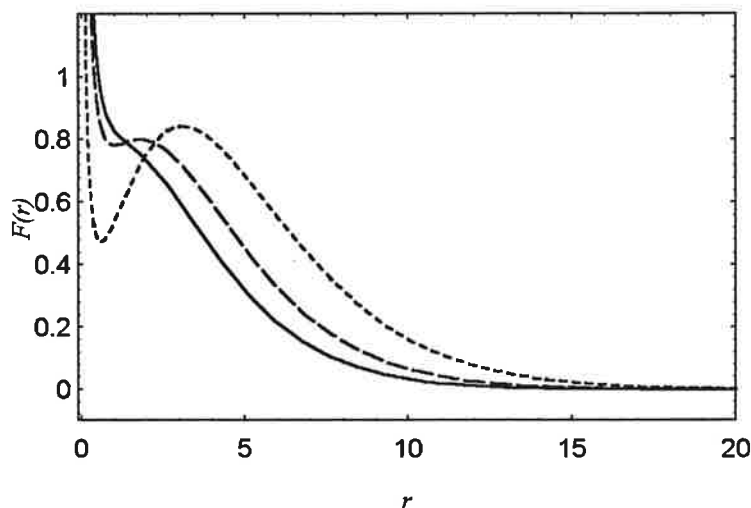
Nous avons déjà signalé plus haut que comme les fonctions radiales en MQDT divergent lorsque  $r \rightarrow 0$  (puisque la fonction radiale de l'électron externe n'est pas, dans le cadre de la MQDT stricto-sensu, connue dans le coeur) il fallait introduire un rayon de coupure  $r_c$ , l'intégration radiale démarrant alors en  $r_c$  plutôt qu'en 0. Cette approximation est connue historiquement sous le nom d'approximation de Coulomb. Elle a été introduite par Bates et Damgaard (1949), qui lors de leur étude des intensités des raies spectrales de différents atomes remarquèrent que les moments dipolaires étaient peu sensibles à la forme exacte de la fonction d'onde dans le coeur de l'électron externe: il était en fait possible de négliger totalement, dans le calcul des intégrales radiales, cet intervalle, c'est à dire de ne prendre en compte que la partie de la fonction d'onde se trouvant dans le champ coulombien. Depuis, l'approximation de Coulomb a souvent été utilisée pour calculer des amplitudes de transition entre des états excités d'atomes avec un électron externe effectif.

Des comparaisons avec d'autres méthodes généralement plus lourdes (potentiel modèle, méthodes SCF) ont montré que l'approximation de Coulomb est précise, et ce d'autant plus que l'énergie de l'électron excité est grande (voir par exemple Lindgard et Nielsen, 1977, ou Laughlin, 1992).

Le rayon de coupure  $r_c$  peut être choisi en  $r_0$ , rayon du coeur; cependant, certains auteurs ont pris  $r_c < r_0$ , dans l'idée de minimiser la variation (en fonction de  $r_c$ ) de l'élément de transition. Pour notre part, nous avons généralement pris  $r_c \approx 2$  au, indépendamment du rayon du coeur (qui varie en fonction de  $R$ ), en prenant soin de vérifier la stabilité de l'intégrale en changeant  $r_c$ . Comme on peut le constater directement sur les éq. (4.22) et (4.28), nous avons également pris en compte la possibilité de transitions du coeur, le rayonnement induisant alors une transition entre les états électroniques  $1\sigma_g$  et  $1\sigma_u$  de  $H_2^+$ ; nous avons utilisé les valeurs calculées par Ramaker et Peek (1973). Lorsqu'une telle transition se produit, l'effet d'écran du à l'électron externe est négligeable (Fano et Cooper, 1968), mais ce dernier doit pouvoir se réajuster à la nouvelle situation: c'est le sens de l'intégrale de recouvrement, et si cette intégrale est nulle, il ne pourra y avoir de transition entre états du coeur. Nous avons également pris  $r_c \approx 2$  au dans le calcul des intégrales de recouvrement.

### **Fonctions de très basse énergie**

Lors de l'étude des fonctions radiales (Sect. 2.4.1), nous avons appelé fonction de très basse énergie les fonctions pour lesquelles l'énergie se trouve en dessous de l'énergie minimale admise par le potentiel à longue portée (dans un champ à longue portée coulombien, on a  $\nu_j < l_j + 1$ ). Ces fonctions sont bien définies, tant au point de vue analytique que numérique; elles se caractérisent par le fait qu'elles n'accomplissent pas d'oscillation complète (elles divergent lorsque  $r \rightarrow 0$  avant même d'avoir accompli un cycle). Physiquement, ceci correspond à des situations où la fonction d'onde de l'électron externe est en grande partie dans le coeur ionique, où règne le champ à courte portée; la traduction de la partie de la fonction en dehors du coeur sur une base de fonctions radiales



**Figure 4.10.** Fonction radiale  $F(r)$  du canal effectif  $l = 1$  pour 3 états électroniques excités de symétrie  ${}^1\Pi_g$  à la distance inter-nucléaire  $R = 3.5$ . Pour l'état  $I$ , – premier état  $\Pi_g$  – la fonction radiale (en trait plein) à une énergie correspondant au nombre quantique effectif  $\nu = 1.55$ . La fonction radiale pour l'état suivant,  $R$ , a  $\nu = 1.66$  (tiretés longs). Au premier seuil d'ionisation (l'électron  $d$  est alors dans le continuum), l'électron  $l = 1$  est encore fortement lié: avec  $\nu = 1.86$  (pointillés), on se trouve encore en dessous de l'énergie minimale du potentiel coulombien (correspondant à  $\nu = 2$ ). Unités en Ry.

solutions du champ à longue portée induit ce comportement pathologique. En fait, cette situation est courante dans le système que nous étudions à cause des états de Rydberg bâtis sur l'état excité du coeur ionique. Ainsi, même pour des énergies moléculaires  $E$  modérément élevées, alors que l'électron externe bâti sur l'état  $1\sigma_g$  de l'ion a une énergie  $\epsilon = E - E_{1\sigma_g}^+$  élevée, l'électron de "Rydberg" bâti sur l'état excité  $1\sigma_u$  a une énergie bien moindre  $E - E_{1\sigma_u}^+$ , pouvant donner dans un intervalle  $2 \leq R \leq 5$  au des états de très basse énergie; à titre d'exemple, nous donnons à la Fig. 4.10 la fonction radiale pour un tel électron, dans le cas des états électroniques  ${}^1\Pi_g$ , pour trois valeurs de l'énergie à  $R = 3.5$  au.

Pour des états d'énergie aussi basse, la validité de l'approximation de Coulomb n'est pas évidente. Par exemple, Rahman-Attia et al (1986) avancent qu'elle n'est plus valable, alors que Lindgard et Nielsen (1977) rapportent une perte de fiabilité. Dans les résultats présentés ci-dessous, l'approximation de Coulomb est également utilisée pour les états de très basse énergie; ce n'est

qu'a posteriori que nous pourrions voir si cette utilisation est justifiée. Remarquons également que la présence d'états moléculaires excités pour lesquels l'énergie de l'électron de Rydberg peut être comparable (ou inférieure) à l'énergie de l'électron de Rydberg de l'état initial rend nécessaire l'emploi de moments dipolaires paramétrisés, car la première condition de convergence énoncée p. 105 n'est pas satisfaite.

#### **4.4.2 Comparaison avec les calculs ab-initio**

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de transitions dipolaires électroniques entre états liés de H<sub>2</sub>. Les calculs sont faits suivant la formulation (4.27), avec des fonctions radiales normalisées à l'énergie; les fonctions d'onde sont ensuite renormalisées à l'unité afin de permettre la comparaison avec les résultats ab-initio. Les états du bas ( $B^1\Sigma_u$  ou  $C^1\Pi_u$  pour les singulets,  $c^3\Pi_u$  pour les triplets) ont été choisis car ils correspondent aux états initiaux à partir desquels la molécule a été excitée par un laser dans différents montages expérimentaux (un niveau rovibrationnel donné connu de ces états électroniques a servi de point de départ à l'excitation laser vers des états excités). Ces états du bas sont représentés par un seul canal électronique de moment orbital  $l = 1$  (voir le Tableau 4.1), c'est à dire un électron  $p$  de Rydberg, avec le coeur ionique dans l'état fondamental.

Rappelons que seules les transitions dipolaires  $u \leftrightarrow g$  sont permises, et que dans les transitions  $\Lambda \rightarrow \Lambda$ , seule la composante  $q = 0$  est non-nulle, alors que dans les transitions  $\Lambda \rightarrow \Lambda \pm 1$  seules les composantes  $q = \pm 1$  sont non-nulles (et ont même valeur absolue). Une transition du coeur peut se produire pour les transitions entre symétries  $\Sigma_u \leftrightarrow \Sigma_g$  et  $\Pi_u \leftrightarrow \Pi_g$  à cause du recouvrement entre fonctions d'onde de l'électron externe  $p$ . Mentionnons également que nos calculs ne sont plus fiables à grande distance inter-nucléaire (c'est à dire lorsque le coeur ionique devient une combinaison linéaire d'états atomiques, ce qui dans H<sub>2</sub> se produit pour  $R \gtrsim 6$  au); nous reviendrons sur ce problème plus loin (Sect. 4.5).



*Application: transitions dipolaires électroniques de H<sub>2</sub> dans l'approximation de Coulomb*

Les calculs ab-initio (dans l'approximation BO) des moments de transition dipolaire ont été effectués avec les fonctions d'onde générées pour calculer les courbes de potentiel. Ces calculs n'étant réalisables que pour les premiers états électroniques de chaque symétrie, il n'existe de résultats ab-initio que pour quelques transitions permises. D'autre part, Stolyarov et Child (1999) ont récemment calculé des moments dipolaires électroniques de H<sub>2</sub> à partir d'un traitement de type "défaut quantique"<sup>45</sup> avec un seul canal. N'incluant ni interactions électroniques ni traitement à grande distance inter-nucléaire, leurs résultats sont en règle générale très approximatifs, et c'est à ce titre que nous comparons également leurs résultats pour quelques transitions ci-dessous, mettant ainsi en évidence l'importance d'un traitement multi-canal adapté.

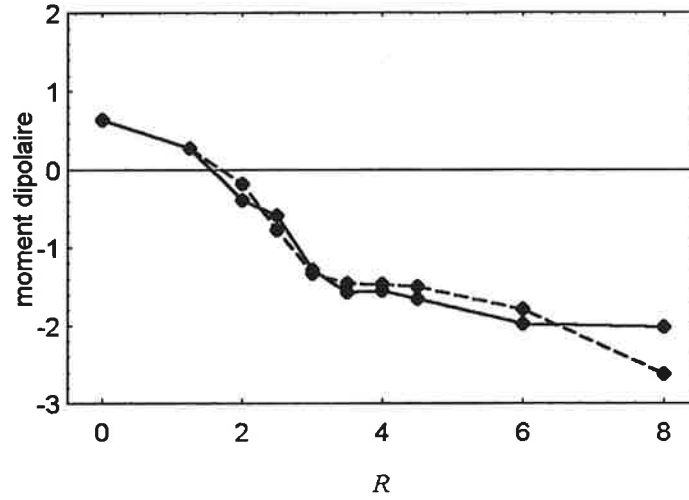
### Etats singulets

**Transitions  $\Sigma_u - \Sigma_g$ .** Ces transitions sont particulièrement intéressantes car dans la zone où les interactions électroniques sont fortes, elles font intervenir à la fois les transitions entre l'électron externe  $\epsilon_{\Sigma_u} p\sigma_u \rightarrow \epsilon_{\Sigma_g} s\sigma_g$  et  $\epsilon_{\Sigma_u} p\sigma_u \rightarrow \epsilon_{\Sigma_g} d\sigma_g$  d'une part, et la transition entre états du coeur  $(1\sigma_g) \rightarrow (1\sigma_u)$  avec le recouvrement  $\epsilon_{\Sigma_u} p\sigma_u \leftrightarrow \epsilon_{\Sigma_g} p\sigma_u$  d'autre part. Nos calculs pour les transitions dipolaires électroniques et  $B - H\bar{H}$  sont reportés, à titre d'exemple sur la Fig. 4.11 où ils sont comparés aux résultats ab-initio obtenus par Wolniewicz et Dressler (1982).

**Transitions  $\Sigma_u - \Pi_g$ .** Etant donné les règles de sélection, ces transitions ne font intervenir que la transition entre l'électron externe  $\epsilon_{\Sigma_u} p\sigma_u \rightarrow \epsilon_{\Pi_g} d\pi_g$ . Un exemple d'une telle transition,  $B - I$ , est donné à la Fig. (4.12), avec le résultat ab-initio obtenu par Wolniewicz et Dressler (1982). On constate en particulier le mauvais accord à grande distance inter-nucléaire, du à un canal électronique manquant de l'état  $B$ , dont la prise en compte permet d'obtenir un bien meilleur

---

<sup>45</sup>A proprement parler, Stolyarov et Child n'ont pas déterminé des défauts quantiques (qui pourraient alors être utilisés pour calculer des états excités), mais ont utilisé dans les fonctions radiales des nombres quantiques effectifs déduits directement, via l'équation de Rydberg, des courbes de potentiel ab-initio.

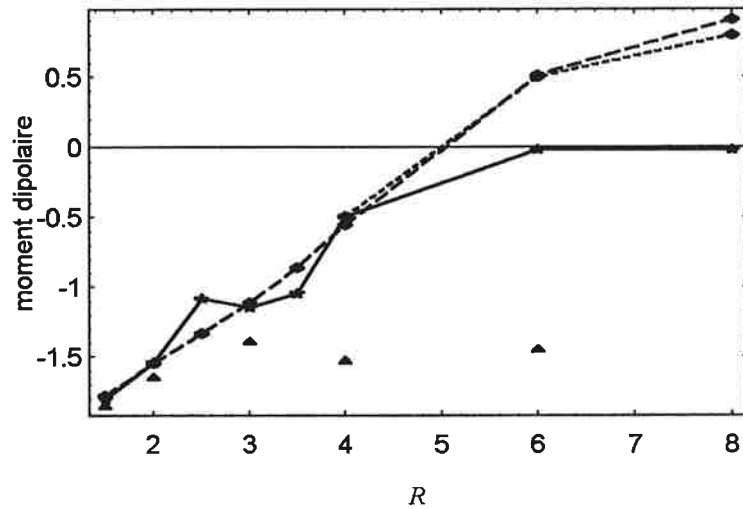


**Figure 4.11.** Moment de transition électronique  $B - H\bar{H}$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés).

accord. Nous avons également inclus les résultats de Stolyarov et Child (1999), qui ne prennent en compte que le seul canal  $\epsilon d\pi_g$  pour l'état  $I$ .

**Transitions  $\Pi_u - \Sigma_g$ .** Les règles de sélection interdisent la transition du coeur: seules sont permises les transitions entre l'électron externe  $\epsilon_{\Pi_u} p\pi_u \rightarrow \epsilon_{\Sigma_g} s\sigma_g$  et  $\epsilon_{\Pi_u} p\sigma_u \rightarrow \epsilon_{\Sigma_g} d\sigma_g$ . A titre d'exemple, nous donnons la transition  $C - H\bar{H}$  sur la Fig. (4.13), avec le résultat ab-initio obtenu par Wolniewicz et Dressler (1982).

**Transitions  $\Pi_u - \Pi_g$ .** Ces transitions font à la fois intervenir l'électron externe,  $\epsilon_{\Pi_u} p\pi_u \rightarrow \epsilon_{\Pi_g} d\pi_g$ , et la transition entre états du coeur avec le recouvrement  $\epsilon_{\Pi_u} p\pi_u \leftrightarrow \epsilon_{\Pi_g} p\pi_u$ , les transitions entre canaux effectifs respectifs étant du même ordre de grandeur. Elles illustrent bien le problème à grande distance inter-nucléaire: au sortir de la zone d'interaction, l'état  $I$  est donné par le seul canal  $(1s\sigma_u) \epsilon p\pi_u$ , alors que l'état  $R$  ne contient que le canal  $(1s\sigma_g) \epsilon d\pi_g$ . Comme on peut le constater sur la Fig. 4.15, alors que la transition calculée  $C - R$  reproduit bien les résultats ab-initio obtenus par Wolniewicz (1996), ce n'est pas le cas de la transition  $C - I$  (Fig. 4.14), qui à grande distance inter-nucléaire diffère du résultat ab-initio; cette différence provient d'une transition entre états du



**Figure 4.12.** Moment de transition électronique  $B - I$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés). La prise en compte du canal manquant à grande distance inter-nucléaire permet d'obtenir la ligne en pointillés (cf. Sect 4.5).  $\blacktriangle$  : Valeurs de Stolyarov et Child.

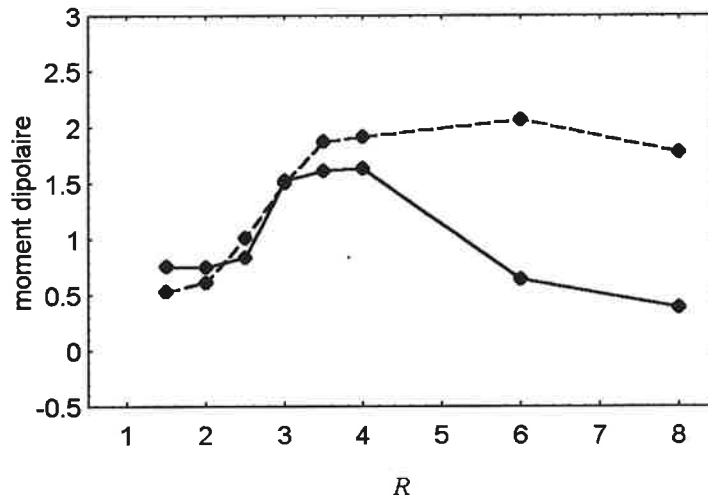
coeur qui n'est pas physique car elle est induite par les défauts de notre fonction MQDT pour les grandes valeurs de la distance inter-nucléaire  $R$ .

**Transitions  $\Pi_u - \Delta_g$ .** Ces transitions, dues à l'électron externe,  $\epsilon_{\Pi_u} p \pi_u \rightarrow \epsilon_{\Delta_g} d \delta_g$ , se calculent sans difficultés particulières.

### Etats triplets

**Transitions  $\Pi_u - \Pi_g$ .** Le calcul pour la transition  $c - i$  (Fig. 4.16) est le pendant pour les triplets de la transition singulet  $C - I$ ; en particulier, on constate le mauvais comportement de nos calculs aux grandes distances inter-nucléaires, eu égard aux résultats ab-initio de Guberman et Dalgarno (1992).

**Transitions  $\Pi_u - \Delta_g$ .** Le moment dipolaire électronique pour la transition  $c - j$  est reporté à la Fig. 4.17, avec les résultats ab-initio obtenus par Schins et al (1991). Ce calcul ab-initio, qui est d'un facteur numérique constant  $\simeq 1.22$  inférieur au nôtre avait été à l'origine d'une controverse sur la durée de vie du niveau  $j^3 \Delta_g^- v = 1 N = 3$ . En effet, le moment de transition électronique

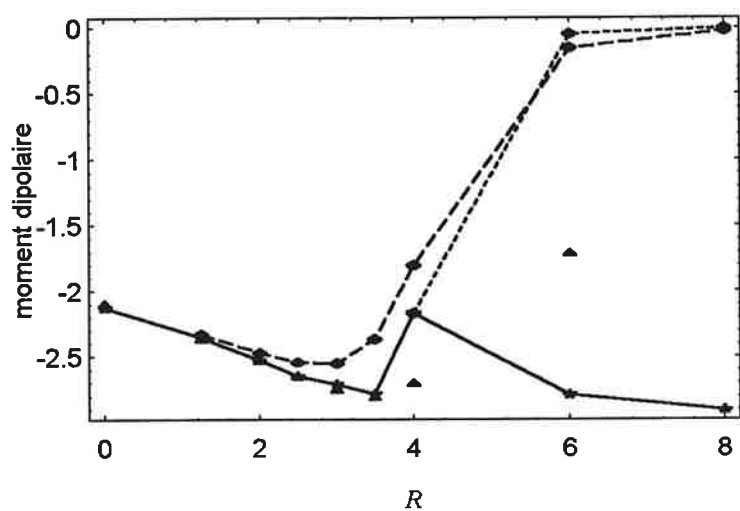


**Figure 4.13.** Moment de transition électronique  $C - H\bar{H}$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés). Ici, le problème à grande distance inter-nucléaire est dû à une mauvaise représentation de l'état excité  $H\bar{H}$ , dont la correction, dans le cadre de notre approche, n'est pas pertinente (cf. Sect. 4.5).

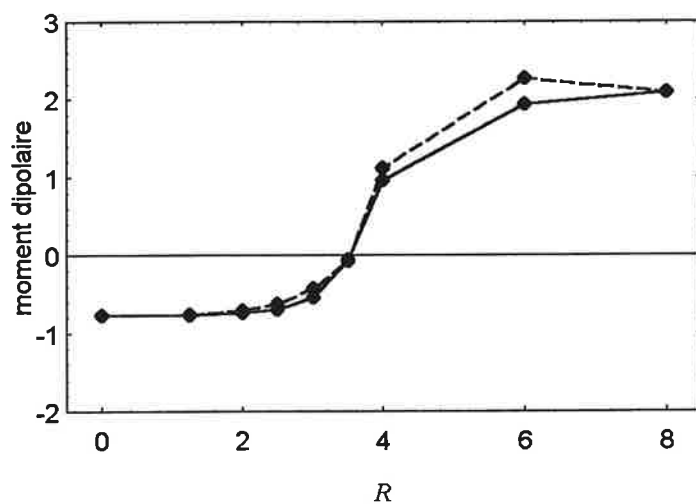
$c - j$ , intégré sur les fonctions vibrationnelles pour obtenir le coefficient d'Einstein d'émission spontanée est la seule quantité électronique intervenant dans le calcul de cette durée de vie. Or plusieurs expériences, dont la plus précise est celle de Ray et Lafyatis (1996) ont mesuré une durée de vie très inférieure aux 18.5 ns prévue par Schins et al (1991). Toutefois si on injecte le facteur 1.22 dans le coefficient d'Einstein, on obtient une durée de vie de 12.42 ns, proche des  $12.77 \pm 0.30$  ns mesurés par Ray et Lafyatis, qui avaient pourtant suggéré que toute l'approche théorique était à revoir. Remarquons que dans leur calcul, Stolyarov et Child (1999) ont également obtenu un moment dipolaire proche de nos valeurs, ce qui montre bien que la transition  $c - j$ , n'impliquant que deux fonctions à un canal est du point de vue du calcul un cas particulièrement simple.

## Conclusions

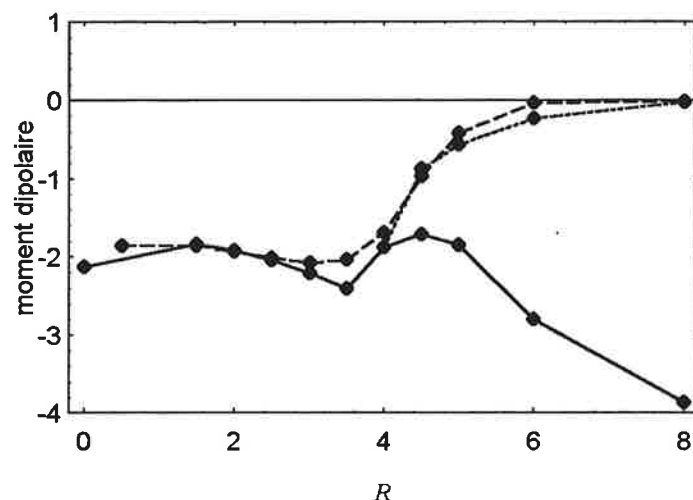
Nous voyons ainsi que dans la zone où la fonction d'onde moléculaire évolue dans le cas habituel ( $R \lesssim 6$  au) notre méthode, reposant sur l'analyse des divergences des fonctions radiales et sur l'extension de l'approximation de Coulomb avec l'inclusion des transitions du coeur, permet



**Figure 4.14.** Moment de transition électronique  $C - I$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés). En pointillés: nos résultats avec le traitement à grande distance inter-nucléaire (Sect. 4.5).  $\blacktriangle$ : Valeurs de Stolyarov et Child.



**Figure 4.15.** Moment de transition électronique  $C - R$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés).



**Figure 4.16.** Moment de transition électronique  $c-i$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés). En pointillés: nos résultats avec le traitement à grande distance inter-nucléaire (Sect. 4.5).

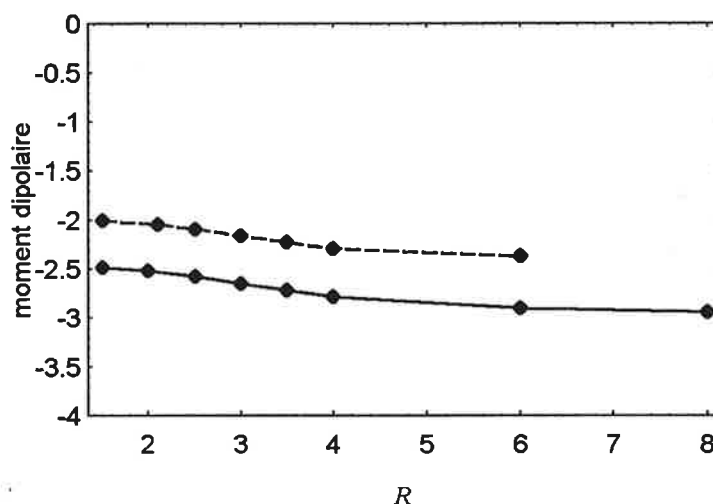
d'obtenir des moments de transition dipolaire électronique en assez bon accord avec les calculs ab-initio<sup>46</sup>. Ces résultats valident les approximations faites – en particulier l'utilisation d'un rayon de coupure pour les fonctions radiales de très basse énergie – et nous rendent confiants pour la prédiction des transitions électroniques vers les états d'énergie supérieure, où ces approximations sont mieux adaptées, ainsi que dans l'utilisation des moments paramétrisés dans la transformation de repère. Enfin, le calcul des moments de transition avec les fonctions de la MQDT constitue un test supplémentaire en ce qui concerne le contenu physique des défauts quantiques.

## 4.5 Moments de transition électroniques à grande distance inter-nucléaire

### 4.5.1 Fonctions MQDT à grande distance inter-nucléaire

Nous avons discuté, à la Section 3.4.2, la forme des fonctions d'onde électroniques à grande distance inter-nucléaire. Le principal résultat était qu'à grande distance inter-nucléaire, seules les

<sup>46</sup>Rappelons que la précision demandée dans le calcul des moments dipolaires électroniques n'est pas, loin s'en faut, aussi grande que dans le calcul des énergies. En effet, pour tout ce qui relève des quantités observables, c'est le carré des moments dipolaires, interpolé sur  $R$  et intégré avec des fonctions vibrationnelles qui intervient.



**Figure 4.17.** Moment de transition électronique  $c - j$ , en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$  (en au): nos résultats (trait plein) comparés aux calculs ab-initio (tiretés). Les valeurs de Stolyarov et Child, calculés pour  $0 < R < 6$  au, se confondent avec les nôtres.

fonctions très excitées, tel que  $\bar{r} \gg R/2$ , pouvaient s'écrire comme dans le cas habituel suivant (4.3), où l'électron de Rydberg est représenté par une orbitale moléculaire centrée au barycentre. Lorsque l'énergie de l'électron de Rydberg est plus petite – et alors que pour des valeurs de  $R$  petites ou modérée la fonction d'un électron à cette énergie peut s'écrire comme orbitale moléculaire – la répulsion entre électrons externe et du coeur conduit à une fonction essentiellement covalente ou ionique. Dans de tels cas, la fonction d'onde électronique ne peut s'écrire sous la forme habituelle (4.3). Or, si la forme de la fonction d'onde ne joue pas de rôle lorsque l'intérêt est porté sur l'énergie – on manipule alors des paramètres<sup>47</sup> – il n'en va pas de même lorsque l'on s'intéresse à des quantités spatiales, comme les moments dipolaires.

Pour résumer les conclusions de la Section 3.4.2, on peut dire qu'une fonction de type (4.3), que nous désignerons ci-dessous sous le vocable "fonction MQDT du régime habituel" ou plus

<sup>47</sup>Paramètres qui dans le cas présent n'ont pas été obtenus à partir d'un calcul dans le coeur, dont les fonctions auraient ensuite été projetées dans la zone externe, mais qui ont été ajustés à partir de calculs ab-initio: la forme spatiale de la fonction d'onde ne joue donc aucun rôle dans la détermination des énergies. On est alors dans une situation paradoxale, disposant de bons paramètres plaqués sur une fonction d'onde ayant une mauvaise symétrie...

laconiquement "fonction MQDT" souffre à grande distance inter-nucléaire de trois défauts: (i) l'électron externe reste formellement centré au barycentre; (ii) l'électron du coeur, dont la fonction d'onde devient une combinaison paire ou impaire d'états 1s centrés sur l'un et l'autre des noyaux, se comporte comme s'il était indépendant de l'électron externe; et (iii) des canaux électroniques, qui pour des valeurs de  $R$  plus petites n'existaient pas ou pouvaient être négligés, manquent pour permettre une représentation adéquate. Nous dégagons ci-dessous des règles permettant d'obtenir des amplitudes de transition, calculées à partir des fonctions MQDT habituelles, mais présentant un comportement correct à grande distance inter-nucléaire.

#### 4.5.2 Eléments de transition à grande distance inter-nucléaire

**Transitions avec les fonctions MQDT habituelles.** Prenons une transition entre deux états représentés par des fonctions MQDT ayant la même forme qu'en régime habituel, écrites en termes de canaux effectifs; on s'intéresse ainsi à l'élément de transition  $\bar{D}_0^{i(\Lambda)}$  donné par la formule (4.28). En notant  $\vec{r}_2$  la coordonnée de l'électron externe, et en utilisant une notation analogue à celle introduite en 3.4.2 (cf éq. (3.82) et (4.30)), on posera  $F_i(\vec{r}_2) \equiv F_i(r_2) Y_{l_i \lambda_i}(\theta_2, \varphi_2)$ ; l'éq. (4.28) s'écrit

$$\bar{D}_0^i = \langle F_{i_0}(\vec{r}_2) | \vec{r}_2 | F_i(\vec{r}_2) \rangle \delta_{i_0^+ i^+} + \langle i_0^+ | \vec{r}_1 | i^+ \rangle \langle F_{i_0}(\vec{r}_2) | F_i(\vec{r}_2) \rangle \delta_{l_{i_0} l_i} \delta_{\lambda_{i_0} \lambda_i}. \quad (4.40)$$

A partir de cette expression, il est patent que deux cas peuvent se présenter: soit  $i_0^+ = i^+$ , et  $\bar{D}_0^i$  se réduit au premier terme (c'est à dire une *transition de l'électron externe*), soit  $i_0^+ \neq i^+$  et  $\bar{D}_0^i$  se réduit au deuxième terme (c'est à dire une *transition de l'électron du coeur*).

On notera qu'à grande distance inter-nucléaire les deux états du coeur qui nous intéressent sont donnés par les éq. (3.79a) et (3.79b), et donc<sup>48</sup>

$$\langle 1\sigma_g | \vec{r}_1 | 1\sigma_u \rangle \simeq -\frac{\vec{R}}{2}. \quad (4.42)$$

<sup>48</sup>On montre en effet en passant aux coordonnées elliptiques que

$$\langle 1s(\vec{r}_{1a}) | \vec{r}_1 | 1s(\vec{r}_{1b}) \rangle = 0. \quad (4.41)$$



Mais on ne peut utiliser les expressions avec les fonctions MQDT habituelles, à grande distance inter-nucléaire, que si les deux états (initial et final) sont très excités ( $\bar{r} \gg R/2$ ).

**Transitions entre fonctions covalentes ou ioniques.** Cependant, nous avons vu que l'état initial, comme généralement les premiers états électroniques excités, correspondent plutôt au cas  $\bar{r} \lesssim R/2$ , et s'expriment en conséquence en termes de canaux effectifs ioniques et/ou covalents (cf l'éq. (3.89), où les canaux effectifs sont entre crochets, ionique pour le premier crochet, covalent pour le deuxième). Afin d'utiliser la même notation que ci-dessus, nous allons écrire ces fonctions sous la forme

$$|\bar{\psi}_i^{ion}\rangle = 1s^*(\vec{r}_{1a}) F_i(\vec{r}_{2a}) + \varepsilon_i 1s^*(\vec{r}_{1b}) F_i(\vec{r}_{2b}) \quad (4.43a)$$

$$|\bar{\psi}_i^{cov}\rangle = 1s^*(\vec{r}_{1a}) F_i(\vec{r}_{2b}) + \varepsilon_i 1s^*(\vec{r}_{1b}) F_i(\vec{r}_{2a}) \quad (4.43b)$$

avec  $F_i(\vec{r}_{2a}) \equiv f_i(\vec{r}_{2a}) - \tan \pi \bar{\mu}_i g_i(\vec{r}_{2a})$ , etc. En supposant qu'états initial et final soient représentés adéquatement de cette manière, on calcule sans difficultés les transitions entre canaux effectifs ioniques et/ou covalents; les résultats sont reportés sur le Tableau 4.2 (seules les transitions  $u \leftrightarrow g$  étant permises, on a nécessairement  $(-1)^{l_i} \varepsilon_i = -(-1)^{l_{i0}} \varepsilon_{i0}$ ). La transition entre deux canaux covalents (N° 2 dans le Tableau 4.2) revient à considérer une unique transition de l'électron externe, qui reste sur le même noyau atomique (étant donné la décroissance exponentielle du recouvrement  $S(R)$ , le terme de transition de l'électron externe entre deux noyaux est négligeable); ceci correspond au premier terme du cas N° 1. Au contraire lorsqu'un canal est ionique et l'autre covalent (N° 3), l'électron externe subit une transition d'un atome à l'autre (pourvu que le recouvrement de ces fonctions ne soit pas négligeable), partiellement compensée par le transfert de charge de l'électron du coeur, pris en compte par le déplacement de l'origine. Le cas N° 4, transition entre fonctions ioniques, a un deuxième terme analogue à celui du cas N° 1.

**Transitions entre fonctions covalentes ou ioniques et fonctions excitées.** Enfin, nous sa-

N°	Elément de transition	Expression de l'amplitude de transition
1	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{mqdt}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{mqdt} \rangle$	$\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle \delta_{i_0^+ i^+} - \frac{\bar{R}}{2} \langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   F_i(\vec{r}_2) \rangle \delta_{l_{i_0} l_i} \delta_{\lambda_{i_0} \lambda_i}$
2	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{cov}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{cov} \rangle$	$\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle + \varepsilon_i S(R) \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_{2a}) \rangle$
3	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{ion}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{cov} \rangle$	$\langle F_{i_0}(\vec{r}_{2a})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_{2b}) \rangle + \varepsilon_i S(R) \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2a})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_{2b}) \rangle$
4	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{ion}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{ion} \rangle$	$\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle - \bar{R} \langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   F_i(\vec{r}_2) \rangle \delta_{l_{i_0} l_i} \delta_{\lambda_{i_0} \lambda_i}$
5	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{cov}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{mqdt} \rangle$	$\langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_2) \rangle + \varepsilon_i S(R) \frac{\bar{R}}{2} \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   F_i(\vec{r}_2) \rangle$
6	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{ion}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{mqdt} \rangle$	$\langle F_{i_0}(\vec{r}_{2a})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_2) \rangle + \varepsilon_i S(R) \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2a})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_2) \rangle$
7	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{cov}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{(+1)} \rangle$	$[\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle + \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_{2a}) \rangle] \left( \frac{1}{2} + \varepsilon_i + \frac{S(R)}{2} \right)$
8	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{ion}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{(+1)} \rangle$	$[\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle + \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2a})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_{2b}) \rangle] \left( \frac{1}{2} + \varepsilon_i + \frac{S(R)}{2} \right) - \frac{\bar{R}}{2} \langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   F_i(\vec{r}_2) \rangle (1 + \frac{\varepsilon_{i^+}}{2} S(R)) + \frac{\varepsilon_{i^+}}{2} S(R) \frac{\bar{R}}{2} \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   F_i(\vec{r}_2) \rangle$
9	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{cov}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{(-1)} \rangle$	$[\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle - \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_{2a}) \rangle] \left( \frac{1}{2} + \varepsilon_i + \frac{S(R)}{2} \right)$
10	$\langle \bar{\psi}_{i_0}^{ion}   \mathbf{D}   \bar{\psi}_i^{(-1)} \rangle$	$[\langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   \vec{r}_2   F_i(\vec{r}_2) \rangle - \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2a})   \vec{r}_{2b}   F_i(\vec{r}_{2b}) \rangle] \left( \frac{1}{2} + \varepsilon_i + \frac{S(R)}{2} \right) - \frac{\bar{R}}{2} \langle F_{i_0}(\vec{r}_2)   F_i(\vec{r}_2) \rangle (1 + \frac{\varepsilon_{i^+}}{2} S(R)) - \frac{\varepsilon_{i^+}}{2} S(R) \frac{\bar{R}}{2} \langle F_{i_0}(\vec{r}_{2b})   F_i(\vec{r}_2) \rangle$

**Tableau 4.2.** Amplitudes de transitions entre canaux effectifs pour différentes fonctions électroniques à grande distance inter-nucléaire

vons que l'état final, s'il est excité ( $\bar{r} \gg R/2$ ) peut s'écrire comme une fonction MQDT habituelle, qui correspond à la fonction asymptotique non-nulle de la Sect. 3.4.2 (voir p. 87), que nous allons noter ici  $|\bar{\psi}_i^{(+1)}\rangle$  car  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{i^+}(-1)^{l_i} = 1$ . On obtient alors les expressions des amplitudes de transition correspondantes (cas N° 5-6 ou 7-8, numériquement équivalentes). Mais le recouvrement des fonctions d'onde avec un état initial tel que  $\bar{r} \lesssim R/2$  ne concerne que les petites valeurs de  $r$  de la fonction excitée, pour lesquelles les fonctions des canaux effectifs  $|\bar{\psi}_i^{(-1)}\rangle$  (c'est à dire avec  $\varepsilon_{ug}\varepsilon_{i^+}(-1)^{l_i} = -1$ ) interviennent de façon a-priori non-négligeable. Pire encore, stricto-sensu la transition se fait dans le coeur, ce qui ne permet pas de formuler une solution satisfaisante au sein de la théorie du défaut quantique.

**Conclusion: Règles pour les transitions à grande distance inter-nucléaire.** La discussion

présente n'a donc pas pour objectif de calculer des moments de transition électronique exacts, sinon – comme ces quantités sont, par la transformation rovibronique, mélangés et intégrés sur des fonctions vibrationnelles – d'obtenir des valeurs approximatives permettant de calculer les forces d'oscillateur des spectres théoriques avec les fonctions MQDT habituelles; il suffit alors de prendre en compte les effets dominants, ce qui passe par une connaissance adéquate de l'état initial et des transitions *atomiques* possibles à partir de cet état. Ajoutons de plus qu'à très grande distance inter-nucléaire, c'est l'approximation dipolaire elle-même qui cesse d'être valable pour l'objet "molécule"<sup>49</sup>.

On voit ainsi que la transition de l'électron *externe* avec des fonctions MQDT (cas N° 1 dans le Tableau 4.2) correspond à une transition entre configurations covalentes (cas N° 2). Le moment dipolaire calculé avec les fonctions MQDT ne sera donc correct à grande distance inter-nucléaire que si la transition du coeur est interdite, et dans la mesure où les états correspondants sont essentiellement des états covalents. C'est le cas des états  $C\ ^1\Pi_u$  et  $R\ ^1\Pi_g$  (cf Fig. 4.14 et 4.15); les projections des fonctions d'onde de ces états obtenus par des calculs ab-initio (Wolniewicz, 1996) sur des configurations atomiques montrent que ces états sont covalents à plus de 99,9% pour  $R = 12$  au ( $C$  est représenté par les fonctions SAO  $1s - 2p$  et  $R$  par  $1s - 3d$ , avec une composante  $p$  qui s'affirme lorsque  $R$  croît et devient prépondérante pour  $R > 20$  au). L'état  $I\ ^1\Pi_g$  est également un état  $1s - 2p$  covalent, et donc la transition  $C - I$  relève du cas N° 2 et n'implique pas de transition de l'électron du coeur; or le calcul mené avec les fonctions MQDT barycentrés induit une transition de l'électron du coeur fictive<sup>50</sup>, une transition qui se comporte précisément comme une transition

---

<sup>49</sup>L'approximation dipolaire reste cependant valable pour les atomes pris séparément: c'est les déplacements de charge entre noyaux qui posent problème.

<sup>50</sup>Le détail du calcul montre plus précisément que l'électron *du coeur* peut en réalité se déplacer d'un noyau atomique à l'autre, mais ce déplacement de charge est compensé par celui de l'électron *externe*, qui se déplace d'un noyau à l'autre (sans quoi on n'obtiendrait pas une fonction finale covalente), alors qu'une transition sur le même noyau atomique lui est interdite. Ainsi, ce n'est pas la transition de l'électron du coeur qui est fictive, mais le fait qu'avec les fonctions MQDT habituelles, cette transition n'est pas compensée, chacun des électrons se comportant

entre configurations ioniques (cas N° 4). Comme ni  $C$  ni  $I$  n'ont de composantes ioniques, cette transition doit être annulée graduellement lorsque la représentation en termes d'orbitales moléculaire de ces états cède la place à celle en termes d'orbitales atomiques<sup>51</sup>, et c'est le sens de la ligne en pointillés sur les Fig. 4.14 et 4.16: au-delà de  $R = 4$ , la transition entre le canal de l'état initial ( $C$  pour les singulets ou  $c$  pour les triplets)  $(1\sigma_g) p\pi_u$  et le canal  $(1\sigma_u) p\pi_u$  excité implique une transition entre électrons du coeur fictive, qui est annulée, et donc seul le canal excité  $(1\sigma_g) d\pi_g$  des états  $I$  ou  $i$  contribue à l'amplitude de transition.

L'état du bas peut également avoir une composante ionique; c'est le cas de l'état  $B$ , dont le développement de la fonction d'onde à grande distance inter-nucléaire sur les fonctions SAO ioniques et covalentes est connue (Kolos et Wolniewicz, 1966). Les transitions correspondantes relèvent alors du type N° 3 (pour les états du haut peu excités). L'état  $B$  peut également être pris pour exemple du problème des canaux manquants: en effet, dans le régime MQDT habituel,  $B$ , le premier état de la série  $(1\sigma_g) \epsilon p\sigma_u$ , est représenté par cet unique canal électronique où l'électron externe a un moment orbital  $l = 1$ . Or à grande distance, l'analyse de  $B$  montre que cet état peut être représenté par les configurations covalentes  $1s - \nu p$ ,  $1s - \nu s$  et la configuration ionique  $1s - \nu s$  (ces trois configurations représentent, dès  $R = 6$  au, plus de 97% de la fonction d'onde). Si la première de ces configurations provient en quelque sorte du canal  $(1\sigma_g) \epsilon p\sigma_u$ <sup>52</sup>, il faut, pour rendre compte des deux autres configurations introduire le canal électronique  $(1\sigma_u) \epsilon s\sigma_g$ , qui ne figure

---

indépendamment l'un de l'autre.

<sup>51</sup>Les recouvrements entre orbitales étant exponentiellement décroissants au-delà du dernier noeud, la distance inter-nucléaire entre la zone dans laquelle la composante dominante de la fonction d'onde s'écrit plus simplement sous forme d'orbitale moléculaire, et celle où la composante dominante est SAO est relativement petite (moins de 2 au pour ces états  $2p$ ). Pour nos besoins – le calcul de moments dipolaires paramétrisés à utiliser dans le cadre de la transformation de repère – il suffit d'interpoler dans cette zone.

<sup>52</sup>Pour obtenir une configuration covalente, il faut, comme expliqué à la Sect. 3.4.2, p. 84, construire, pour une valeur du moment orbital de l'électron externe donnée, deux orbitales moléculaires de parité  $u - g$  opposées à partir de fonctions atomiques. Cependant, dans l'approche ad-hoc visant à obtenir des amplitudes de transition à partir des fonctions MQDT habituelles, le canal électronique  $(1\sigma_g) \epsilon p\sigma_u$  est suffisant pour rendre compte des transitions impliquant la configuration covalente  $1s - \nu p$ .

pas explicitement dans le traitement MQDT, car dans le régime habituel, sa contribution est négligeable. Mais si on néglige ce canal à grande distance inter-nucléaire, on n'obtient qu'une pauvre représentation de la fonction d'onde; en témoigne la Fig. (4.12), représentant le moment de transition dipolaire  $B - I$ : la transition entre canaux électroniques MQDT  $(1\sigma_g) \epsilon p_B \sigma_u \rightarrow (1\sigma_u) \epsilon p_I \pi_u$  est interdite (correspondant à la transition entre configurations covalentes  $s - p$  également interdite) ce qui donne un moment dipolaire nul pour  $R \geq 6$  au. La contribution non-nulle provient de la transition entre configurations covalentes  $1s - s_B$  et  $1s - p_I$ <sup>53</sup>, équivalent à la transition de l'électron externe entre fonctions "nominales" MQDT  $(1\sigma_u) s_B \sigma_g \rightarrow (1\sigma_u) p_I \pi_u$ ; le calcul de cette intégrale de transition avec les fonctions MQDT, multipliée par le coefficient appropriée obtenu par Kolos et Wolniewicz en projetant la fonction "exacte" sur la configuration covalente  $1s - s$ , donne la ligne en pointillés de la Fig. (4.12).<sup>54</sup>

En l'état actuel des choses – c'est à dire en l'absence de calculs dans le coeur – on voit qu'il est important que la fonction d'onde *de l'état initial* à grande distance inter-nucléaire soit connue par des calculs ab-initio, afin de calculer des transitions entre l'état initial et les différents canaux des états excités. Soulignons que dans les exemples que nous avons donnés, Fig. 4.11 à 4.17, nous n'avons pas cherché à corriger les éventuels canaux manquants des états finals, ce qui n'aurait pas été pertinent dans le cadre de notre approche: ce sont moins les transitions vers les états finals des états électroniques que celles vers les canaux rovibroniques des états excités qui nous intéressent. En résumé, lorsqu'on calcule des amplitudes de transition à grande distance inter-nucléaire avec les fonctions MQDT habituelles, on doit (*i*) connaître les composantes en termes d'orbitales

<sup>53</sup>La transition entre la partie ionique de l'état  $B$  et la configuration covalente  $1s - p$  est également interdite.

<sup>54</sup>Notons que ce coefficient provient de l'analyse ab-initio, c'est à dire qu'on fait l'hypothèse que la projection de la fonction d'onde électronique "exacte" obtenue ab-initio par Kolos et Wolniewicz (1966) sur la configuration covalente  $1s - 1s$  est égale à la différence des 2 coefficients correspondants aux deux canaux avec  $l = 0$ , c'est à dire  $Z_1 - Z_{-1}$  dans la notation du (*i*) p. 86 (voir l'éq. (3.89)), approximation grossière mais pour nos besoins suffisante, et justifiée par l'accord obtenu.

atomiques de l'état initial, afin d'inclure le cas échéant les canaux manquants; (ii) supprimer les transitions fictives de l'électron du coeur; (iii) calculer les intégrales de transition pour l'électron externe centré sur le même noyau atomique (car les recouvrements entre fonctions d'onde de l'électron externe sont généralement très petits); (iv) éventuellement, calculer les intégrales de transition entre les fonctions d'onde sur différents centres. Ces quantités sont ensuite utilisées afin d'obtenir des amplitudes de transition paramétrisées, injectées dans la transformation rovibronique afin d'obtenir les intensités spectrales.<sup>55</sup>

## Complément: Hamiltonien de $H_2$

En négligeant les spins des noyaux et électrons, l'hamiltonien (non-relativiste) de  $H_2$  s'écrit, dans un référentiel quelconque  $\mathcal{R}'$ , et en unités atomiques,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{l=a,b} \frac{\nabla_l'^2}{M_p} + \frac{1}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} \nabla_i'^2 + V \quad (4.44)$$

où  $V$  comprend les potentiels d'interaction électron-électron et électrons-protons, et  $M_p$  la masse du proton. Après la séparation du centre de masse, on se place dans le référentiel du centre de masse nucléaire, pour obtenir l'hamiltonien dit "rovibronique"; en choisissant un système d'axes rigidement lié à la molécule ayant pour origine le centre de masse nucléaire, avec l'axe cylindrique dirigé du noyau  $a$  vers le noyau  $b$ , et où  $\theta$  et  $\varphi$  sont les deux<sup>56</sup> angles d'Euler repérant la rotation de ce système d'axes tournant, on obtient (Bunker et Jensen, 1998)

$$H = -\frac{\nabla_{R\theta\varphi}^2}{M_p} + \frac{1}{R} - \sum_{i=1,2} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,j=1,2} \frac{\nabla_i \cdot \nabla_j}{4M_p} + V. \quad (4.45)$$

Dans le régime MQDT habituel (un électron externe orbite autour d'un ion moléculaire en

<sup>55</sup>Dans le présent travail, nous n'avons pris en compte que les points (i) (illustré par la transition  $B - I$ ) et (ii) (illustré par les transitions  $C - i$  et  $c - i$ ), y compris dans le calcul des moments paramétrisés à grande distance inter-nucléaire.

<sup>56</sup> Le troisième angle, constant, peut être pris nul.

vibration et rotation), on sépare la dynamique de l'électron externe du reste de la molécule en effectuant la partition suivante:

$$H = \left\{ \left[ -\frac{\nabla_{R\theta\varphi}^2}{M_p} + \left( \frac{1}{R} - \frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{\nabla_1^2}{4M_p} \right) \right] - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_2} \right\} + \left\{ \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{\nabla_2^2}{4M_p} - \frac{\nabla_1 \cdot \nabla_2}{2M_p} \right\}. \quad (4.46)$$

Le terme entre crochets [ ] correspond à l'hamiltonien rovibronique du coeur ionique; les fonctions propres du coeur sont calculées en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer pour le terme entre crochets. En faisant le produit tensoriel de ces fonctions avec des fonctions de Coulomb centrées au barycentre, on obtient la solution à l'ordre 0, vecteur propre du premier crochet { }; si on ne s'intéresse qu'à l'hamiltonien électronique, seul le terme entre parenthèses dans le crochet [ ] est pris en compte. Le potentiel perturbatif comprend les termes pris dans le deuxième crochet { }. Le (petit) terme électronique dépendant de la masse réduite des protons est inclus pour le coeur comme correction au potentiel électronique de l'ion; pour l'électron externe, le terme d'effet de masse normal (ou entraînement des noyaux) joue essentiellement sur la valeur de la constante de Rydberg, alors que l'effet de masse spécifique  $\frac{\nabla_1 \cdot \nabla_2}{2M_p}$  est négligeable.

On peut également écrire l'hamiltonien de  $H_2$  dans l'approximation de Born-Oppenheimer:

$$H^{BO} = H^{el} + H^{vib} + H^{rot} \quad (4.47)$$

La partie électronique ne change pas par rapport à l'éq. (4.46), mais  $H^{vib}$  et  $H^{rot}$  se réfèrent à la molécule, et non plus au coeur ionique. En particulier, l'étude de la dissociation amène souvent à découper l'hamiltonien vibrationnel suivant

$$H^{vib} = \left\{ -\frac{1}{M_p R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right\} + \left\{ E^{el}(R) - \frac{1}{2} (1 + n^{-2}) \right\}, \quad (4.48)$$

la fonction non-perturbée étant alors simplement donnée par une onde (stationnaire) libre.





# Calcul théorique de spectres de photo-ionisation et photo-dissociation : états triplets excités de H<sub>2</sub>

## 5.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre des spectres de photo-ionisation et photo-dissociation de H<sub>2</sub> calculés dans le cadre de la théorie du défaut quantique exposée dans les chapitres précédents. Des expériences de très haute résolution menées il y a une dizaine d'années, essentiellement à Stanford et à Aarhus (Danemark) mais aussi à Amsterdam, ont étudié les résonances d'ionisation et de dissociation de molécules excitées de H<sub>2</sub> dans des états triplets gerade; les spectres d'ionisation étaient obtenus directement, par comptage d'ions, alors qu'un ingénieux montage basé sur technique de double résonance permettait d'obtenir indirectement des spectres de dissociation. Malgré les premières interprétations menées à partir de l'analyse des spectres et des courbes de potentiel électronique ab-initio, ces résultats sont demeurés à ce jour largement inexplicés.

Après avoir brièvement résumé les expériences sur les états excités à haute résolution, nous exposerons la méthode de calcul, puis nous donnerons nos résultats en les comparant aux résultats expérimentaux, et en les illustrant de nombreux exemples. L'analyse de la fonction d'onde des états excités permettra de connaître la nature des résonances observées. Ceci nous conduira à proposer des mécanismes par lesquels une molécule excitée dans ces états se fragmente.

## **5.2 Expériences à haute résolution sur les états triplets excités**

Si les états triplets de H<sub>2</sub> ont été observés en émission dès les années 1930 par Richardson et collaborateurs, ce n'est qu'au début des années 1980 que les premières expériences à haute résolution sont menées, comme l'étude des états de Rydberg gerade liés  $4s$  et  $4d$  à partir de l'excitation laser de l'état  $c^3\Pi_u$  par Elyer et Pipkin (1983). Helm et al (1984) proposent un montage détectant des atomes neutres leur permettant d'obtenir, pour la première fois, un spectre de dissociation résolvant les niveaux rotationnels. Un autre montage expérimental permet à Kachru et Helm (1985) d'observer les séries de Rydberg  $nd$  convergeant vers les niveaux vibrationnels  $v^+ = 0 - 4$  de l'ion pour  $n > 10$ ; un modèle phénoménologique à un canal modélisant l'interaction entre le coeur ionique et l'électron de Rydberg à partir du terme quadripolaire et de la polarisabilité de l'ion permettait de reproduire les principales caractéristiques des spectres. Un tel modèle est inopérant lorsque un électron de Rydberg orbitant autour d'un coeur non-excité se mélange avec des états où l'électron orbite autour d'un coeur ionique excité (d'où la dénomination de "doublement excité"); de tels états ont été observés conjointement par Bjerre et collaborateurs à Aarhus (Danemark) et par Helm et collaborateurs à Stanford (Bjerre et al, 1988). Les spectres de photo-ionisation obtenus montraient un comportement "anormal" (les règles de Franck et Condon n'étaient pas respectées), ce qui a été expliqué comme le résultat d'une "interaction" entre des séries de Rydberg ( $1\sigma_g$ )  $\epsilon d$  et les états doublement excités ( $1\sigma_u$ )  $\epsilon p$ . Or ces états doublements excités sont répulsifs, et une molécule dans ces états a donc tendance à se dissocier. C'est pourquoi il était particulièrement intéressant d'étudier conjointement l'ionisation et la dissociation de ces états gerade excités.

Ces équipes ont pu réaliser cette étude à partir d'un ingénieux montage reposant sur l'utilisation de 2 faisceaux laser (double-résonance) que nous allons décrire succinctement. Un faisceau d'ions H<sub>2</sub><sup>+</sup> est dirigé vers une cellule contenant des atomes de césium en phase vapeur (voir la Fig. 5.1);

l'hydrogène moléculaire est formé par transfert de charge lors de collisions  $H_2^+ - Cs$ . Il est connu que les molécules de  $H_2$  obtenues par ces collisions sont de manière prédominante formées dans un niveau rovibrationnel de l'état  $c^3\Pi_u$ ; les molécules dans des états de parité<sup>57</sup> + sont rapidement prédissociés, et il ne reste dans le jet que des molécules dans l'état  $c^3\Pi_u^-$ , qui est un état métastable ayant une durée de vie de 0.1 – 1 ms. Il est important de noter que la distribution rovibrationnelle des molécules, qui dépend de la distribution initiale des ions  $H_2^+$  n'est pas contrôlée – ni d'ailleurs connue avec précision, ce qui ne permet pas de sélectionner a priori le niveau initial d'excitation. Le jet, avec un flux d'environ  $10^9$  molécules/s rentre ensuite dans la chambre d'excitation où règne un vide poussé.

Deux lasers peuvent alors exciter les molécules; lorsqu'un seul laser fonctionne (disons le laser I sur la Fig. 5.1), un compteur enregistre pour chaque fréquence du laser, le nombre d'ions  $H_2^+$  formés, donnant ainsi un spectre de photo-ionisation simple (spectre I). Supposons maintenant que le laser II soit mis en marche à une fréquence fixée correspondant à une transition observée sur le spectre I, et que le laser I soit balayé en fréquence sur la même plage que lors de l'acquisition du spectre I. Dans le cas général, on obtient la somme des spectres I et II, c'est à dire le spectre I avec un fonds continu plus important dû à la production constante d'ions par le laser II; autrement dit, le spectre dit de "déplétion", obtenu en faisant la différence: spectre (I+II) – spectre I, donne un fond constant. Cependant, lorsqu'en balayant le laser I, on tombe sur une fréquence dont la transition a le même état initial que la transition fixée du laser II, il y a une compétition entre les deux transitions. Si la transition excitée par le laser I conduit à la photo-ionisation des molécules, l'intensité de la résonance correspondante sur le spectre (I+II) est modifiée par rapport à ce qu'elle était dans le

---

<sup>57</sup>La parité totale alternant avec le nombre de rotation  $N$ , nous entendrons généralement par parité la parité "partielle" indépendante de  $N$  (les symboles + et - sont alors dit résulter de la symétrie de Kronig). Alternativement, ce symbole peut se référer à la parité de la fonction d'onde électronique pour les états dans l'approximation BO, ce qui ici revient au même (avec une convention de phase adaptée).

*Calcul théorique de spectres de photo-ionisation et photo-dissociation : états triplets excités de H<sub>2</sub>*

spectre I; le spectre de déplétion peut alors mettre en évidence les résonances affectées, ce qui donne une première méthode permettant d'identifier les transitions ayant le même état initial (et aidant donc à l'identification de ce niveau, qui n'est pas connu avant l'excitation). Par contre, si la transition excitée par le laser I conduit à un état final qui se prédissocie sans ionisation – il s'agit donc d'une transition non-détectée sur le spectre I – le fond constant sur le spectre (I+II) diminue à cause de la compétition, car pour cette fréquence il y a moins de molécules dans cet état initial pouvant être excitées par le laser II; en faisant la différence, le spectre de déplétion met en évidence des résonances de *dissociation*, qui n'auraient pas pu être mises en évidence directement à partir de ce montage expérimental détectant des ions. On a ainsi accès aux énergies et aux largeurs des niveaux prédissociés.

Utilisé quelque peu différemment, le même procédé permet de détecter les états qui se fragmentent aussi bien en ionisation qu'en dissociation. Pour cela, le laser II est fixé sur une fréquence correspondant à une transition d'un état initial donné vers un état qui se prédissocie entièrement sans produire d'ions. Lorsque le laser I balaye en fréquence, le spectre (I+II) obtenu n'a plus de fond constant, et le spectre de déplétion fait apparaître toutes les résonances en ionisation dont le niveau de départ est identique à celui sur lequel est calé le laser II (ce qui permet d'identifier sans ambiguïté les raies correspondant à un même état initial); ces résonances ont la même intensité relative que sur un spectre de photo-ionisation simple (spectre I). Le laser II est ensuite fixé sur une transition de même état initial mais dont l'état final est ionisé; lorsque le laser I balaye la même plage de fréquences, le spectre de déplétion contient ces mêmes résonances mais avec des intensités relatives qui vont être différentes si en plus de l'ionisation, l'état excité correspondant se dissocie (dans ce dernier cas, ces résonances apparaissent relativement plus intenses dans le spectre de déplétion que dans le spectre I). De cette manière, des états qui se fragmentent par ionisation aussi

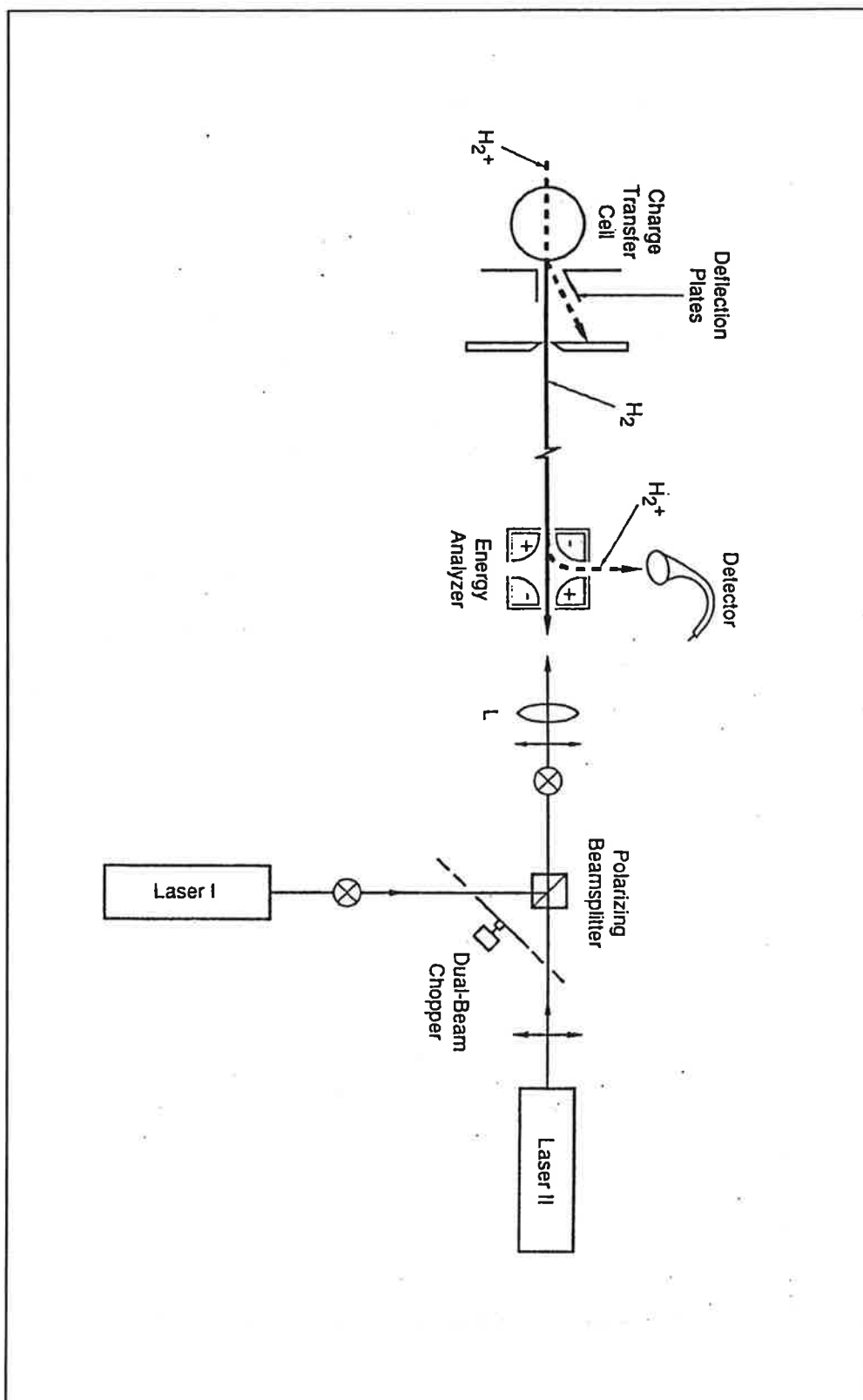


Figure 5.1. Montage expérimental, extrait de Lembo et al (1988).

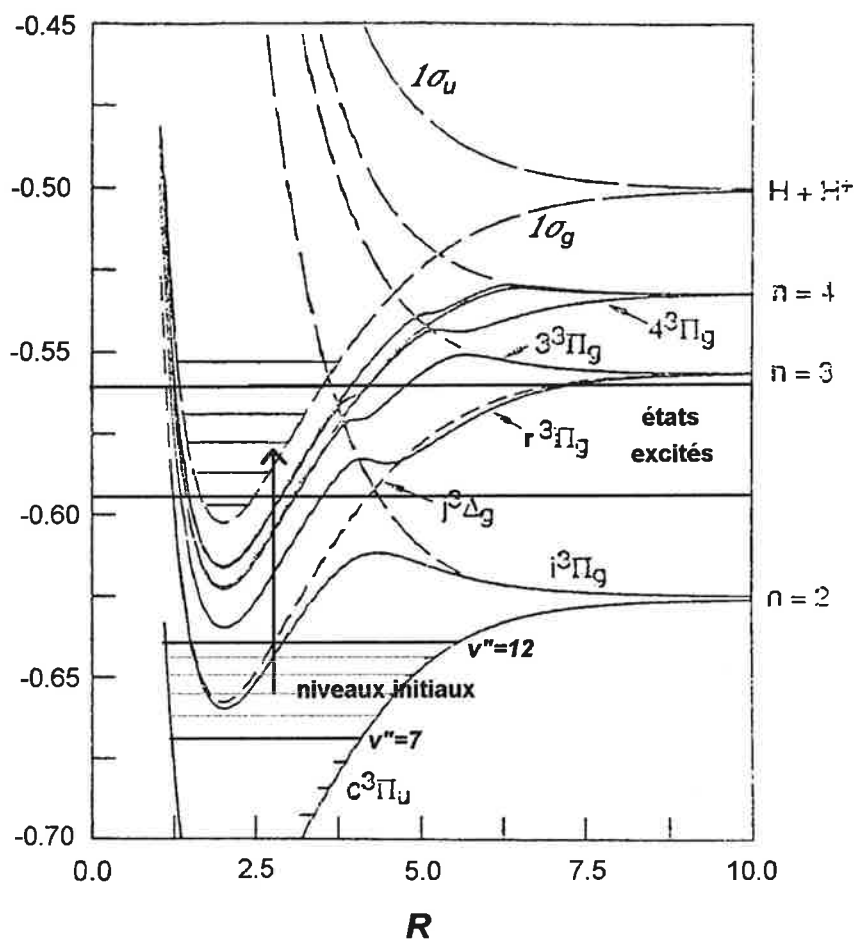
bien que par dissociation peuvent être mis en évidence.

Ainsi, Bjerre, Helm et leurs collaborateurs ont pu étudier les états gerade excités de H<sub>2</sub> autour du premier seuil d'ionisation. En excitant des molécules formées dans différents niveaux rovibrationnels (de  $v'' = 7$  à  $v'' = 12$ ) de l'état  $c^3\Pi_u$  avec une fréquence comprise entre 14 500 et 18 500  $\text{cm}^{-1}$ , les niveaux gerade atteints sont dans une zone comprise entre 125 000 et 135 000  $\text{cm}^{-1}$  (par rapport à l'énergie de l'état fondamental  $X^1\Sigma_g, v = 0, N = 0$ ). Le premier seuil d'ionisation étant à 124 417.5  $\text{cm}^{-1}$  et l'énergie minimale de dissociation en  $\text{H}(1s) - \text{H}(n = 2)$ , qui est la seule voie de dissociation pertinente, se situant vers 118 376  $\text{cm}^{-1}$ , ces états gerade peuvent donc bien se fragmenter par ionisation ou par dissociation (voir les courbes de potentiel et le schéma d'excitation sur la Fig. 5.2).

Les spectres de photo-ionisation (Bjerre et al, 1988), caractérisés par le non-respect des Franck-Condon ont été expliqués qualitativement comme le résultat de processus d'auto-ionisation induits par l'état doublement excité; quelques raies avaient pu être identifiées. De nombreux états rapidement prédissociés ont ensuite été mis en évidence (Lembo et al, 1988), ces états apparaissant sur les spectres de déplétion comme des résonances larges (de 10 à 15  $\text{cm}^{-1}$ ). Les états de départ de la plupart des transitions correspondantes ont pu être identifiées grâce au schème de double-résonance, et des attributions (nombres vibrationnels et rotationnels déterminés par l'analyse des espacements des raies) pour ces états excités ont été proposés. L'assez bon accord (de 2 à 20  $\text{cm}^{-1}$ , selon les résonances) avec les espacements des niveaux rovibrationnels de l'état électronique  $j^3\Delta_g$  déterminés ab-initio (Rychlewski, 1984<sup>58</sup>) avaient fait conclure à des prédissociations résultant de l'interaction des configurations électroniques  $j^3\Delta_g$  (qui à elle seule donnerait des états liés, éventuellement auto-ionisés) avec  $i^3\Pi_g$  (qui à grande distance inter-nucléaire devient un état doublement excité

---

<sup>58</sup>Ces résultats ont depuis été améliorés par Wolniewicz (1995).



**Figure 5.2.** Schéma d'excitation figurant la courbe de potentiel de l'état initial  $c^3\Pi_u^-$  et quelques unes des courbes de potentiel des états gerade excités (y figurent uniquement les symétries  $^3\Pi_g$  et  $^3\Delta_g$ ). Figure construite à partir de celle publiée par Lembo et al (1990). Les premières courbes adiabatiques correspondent aux calculs ab-initio dans l'approximation BO – les courbes  $^3\Pi_g$  et  $^3\Delta_g$  sont les mêmes que celles données aux Fig. 4.3 et 4.2 –, alors que les courbes diabatiques (en tiretés) dont la diagonalisation a permis d'obtenir les courbes adiabatiques d'énergie plus élevée sont celles calculées par Lembo et al (1990). Unités en au.

répulsif). Enfin, des états du troisième type – états pouvant donner aussi bien des fragments ionisés que dissociés – ont été observés par Lembo et al (1990); après identification des niveaux de départ, une trentaine de niveaux auto-ionisants distincts ont été détectés. Grâce aux techniques de double-résonance, la dissociation de certains de ces niveaux a pu être mise en évidence, la largeur des résonances étant comprises entre 1 et 4 cm<sup>-1</sup>. D'autres résonances dissociatives de caractéristiques similaires, mais sans contrepartie visible en ionisation ont été détectées. Les espacements des niveaux vibrationnels étant plus voisins des espacements calculés ab-initio pour l'état  $r^3\Pi_g$  que ceux de l'état  $j^3\Delta_g$ , il en avait été déduit que les résonances observées en ionisation et en dissociation devraient correspondre essentiellement à des niveaux rovibrationnels de l'état  $r^3\Pi_g$ , même si des calculs modèles effectués donnaient des résultats de 100 à 200 cm<sup>-1</sup> au dessus des positions observées.

## 5.3 Méthode de calcul

### 5.3.1 Arrangements ionisation et dissociation

L'ionisation et la dissociation sont les deux modes de fragmentation accessibles à une molécule diatomique. Nous limitant aux arrangements à deux fragments, nous excluons la photo-ionisation dissociative de notre étude. Il y a donc deux arrangements effectifs, l'arrangement ionisation ( $I$ ) et l'arrangement dissociation ( $D$ ). Le formalisme de la théorie du défaut quantique à plusieurs arrangements (MAMQDT) a été vu au Ch. 3 (voir en particulier la Sect. 3.3.2); l'adaptation au cas présent requiert simplement de remplacer  $\alpha$  par  $I$  et  $\beta$  par  $D$  (voir la Sect. IV.B de Matzkin (1999), reproduit en Annexe 2, où la MAMQDT est illustrée précisément sur l'ionisation et la dissociation de H<sub>2</sub>). Conformément à la notation habituelle, la variable radiale dans l'arrangement  $I$  est notée  $r_\alpha \equiv r$  et dans l'arrangement  $\beta$ , on pose  $r_\beta \equiv R$  (variable inter-nucléaire).



La partition de l'hamiltonien dans l'arrangement  $I$  est celle de la MQDT habituelle, donnée par l'éq. (4.46) du Complément du Ch. 4; les fonctions d'onde non-perturbées sont données par les fonctions rovibroniques

$$\langle r | \phi_{I_i} \rangle = f_{I_i}(\epsilon_{iv_i^+ N_i^+}, r) | iv_i^+ N_i^+ \rangle \quad (5.1)$$

introduites au Ch. 4 (voir p. 95). Asymptotiquement, cet arrangement décrit un électron ionisé, dont la dynamique des effets à courte portée, due à l'interaction avec le coeur ionique, est décrite par une matrice de réaction rovibronique obtenue à partir des défauts quantiques électroniques des états triplets gerade (cf. Sect. 4.2).

Au contraire, dans l'arrangement  $D$ , on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer. On suppose que la partie électronique de l'hamiltonien est décrite par un seul canal, suivant la courbe de potentiel ab-initio: on a soit une matrice de réaction électronique diagonale à grande distance inter-nucléaire (c'est le cas des états de symétrie  $^3\Sigma_g$  et  $^3\Delta_g$ ), soit, si des interactions électroniques persistent, une courbe de potentiel approchée par l'élément "diabatique" de la matrice de réaction (c'est le cas des défauts quantiques  $^3\Pi_g$ ). La partition ne concerne explicitement que l'hamiltonien vibrationnel et se fait suivant l'éq. (4.48); on notera les solutions non-perturbées

$$\langle R | \phi_{D_d} \rangle = F_d(R) | d \rangle \quad (5.2)$$

où  $F_d(R)$  est l'onde libre de type sinus, solution du premier terme entre  $\{ \}$  dans (4.48) et  $| d \rangle$  contient la fonction d'onde électronique mono-canal et la fonction rotationnelle  $D_{\Lambda_d}^{JM}$  dans l'approximation BO. La fonction d'onde irrégulière de type cosinus sera notée  $G_d(R)$ .

La fonction d'onde stationnaire totale s'obtient par la superposition donnée par l'éq. (3.55) du Ch. 3. Pour  $r > r_0$ , on a

$$\psi^p(r) = \sum_{i \in \{I_O + I_F\}} | i \rangle \left\{ Z_i^p f_i(r) - \left[ \sum_{i'} Z_{i'}^p K_{i'i}^{II} + \sum_{d'} Z_{d'}^p K_{id'}^{ID} \right] g_i(r) \right\} \quad (5.3)$$

où  $i$  symbolise l'ensemble des indices  $iv_i^+ N_i^+$ ; pour  $R > R_0$  la fonction s'écrit

$$\psi^\rho(R) = \sum_d |d\rangle \left\{ Z_d^\rho F_d(R) - \left[ \sum_{d'} Z_{d'}^\rho K_{d'd}^{DD} + \sum_{i'} Z_{i'}^\rho K_{di'}^{DI} \right] G_d(R) \right\}. \quad (5.4)$$

Le système MQDT s'obtient en imposant les conditions asymptotiques, donnant un déphasage commun  $\pi\tau_\rho$  pour la fonction asymptotique en arrangement ionisation et pour la fonction asymptotique en arrangement dissociation. Comme on ne considère pas de canaux fermés dans l'arrangement dissociation, il comprend les éq. (3.68a), (3.68b) et (3.68d) (le système est explicitement donné dans ce cas par l'éq. (4.24) de Matzkin, 1999).

### 5.3.2 Matrices de réaction

Les matrices de réaction au sein d'un même arrangement s'obtiennent à partir des défauts quantiques électroniques:  $K^{II}$  est la matrice rovibronique obtenue par transformation de repère (cf. éq. (4.7) et (4.10)) alors que  $K^{DD}$  est diagonale, chaque élément se calculant à partir de la courbe de potentiel pour chaque voie de dissociation. Le principal problème consiste donc à calculer les éléments des matrices inter-arrangement  $K_{id}^{ID}$  et  $K_{di}^{DI}$ . Un calcul direct, ab-initio, du type proposé à la Sect. 3.3.1 étant lourd et non-disponible, nous avons suivi la procédure proposée par Jungen et Ross (1997) dans leur calcul des spectres de dissociation des états excités singulet gerade de H<sub>2</sub>. Cette procédure, que nous précisons par la suite, consiste essentiellement à calculer les déphasages asymptotiques dans chaque arrangement en prenant une matrice  $K^{ID}$  arbitraire, les coefficients des fonctions d'onde asymptotiques dans chaque arrangement étant déterminées en connectant ces fonctions à la sortie de la zone de réaction pour l'arrangement  $D$ ; on combine ensuite plusieurs calculs avec des matrices  $K^{ID}$  différentes pour former, en résolvant un système linéaire, des solutions ayant des déphasages asymptotiques identiques dans chaque canal, pour chaque arrangement.

Prenons l'arrangement dissociation; lorsque  $R \rightarrow \infty$  l'éq. (5.4) s'écrit

$$\psi^\rho(R) = \sum_d \mathcal{U}_{d\rho}^\dagger |d\rangle [F_d(R) - \tan \pi\tau_\rho G_d(R)]. \quad (5.5)$$

Par rapport au cas de la dissociation seule, la prise en compte de l'ionisation apporte un déphasage supplémentaire par le biais de la matrice inter-arrangement  $K^{DI}$ . Autrement dit, la fonction d'onde vibrationnelle sort de la zone de réaction ( $R = R_0$ ) avec une certaine dérivée logarithmique<sup>59</sup>  $-b$ , inconnue car différente de ce qu'elle était dans le cas de la dissociation seule. Cependant  $-c$  est la base de la procédure proposée par Jungen et Ross (1997) – toute fonction pour  $R > R_0$  peut s'écrire, pour chaque canal de dissociation, comme superposition de 2 fonctions avec chacune une dérivée logarithmique différente. On va ainsi chercher à obtenir les déphasages propres  $\pi\tau_\rho$  en combinant des calculs effectués avec des dérivées logarithmiques différentes,  $-b^1$  et  $-b^2$ . Fixer la dérivée logarithmique revient, dans chaque voie de dissociation, à fixer le déphasage  $\pi\tau_d$ . Pour une valeur fixée de  $-b$ , on obtient:

$$\psi^{\rho(x)}(R) = \sum_d Z_d^{\rho(x)} |d\rangle [F_d(R) - \tan \pi\tau_d^{(x)} G_d(R)] \quad (5.6)$$

avec  $x = 1, 2$  donnant les fonctions obtenues avec les deux valeurs de la dérivée logarithmique  $-b^x$ .

Les coefficients  $Z_d^{\rho(x)}$  vont être déterminés en *connectant* la fonction (5.6) à la fonction appropriée de l'arrangement  $I$ . Cette fonction appropriée s'obtient en supposant que toutes les fonctions vibrationnelles provenant de l'arrangement dissociation ont en  $R = R_0$  une valeur  $-b^x$  fixée, et ceci impose donc un calcul particulier dans l'arrangement ionisation dans lequel toutes les fonctions vibrationnelles non-nulles en  $R = R_0$  ont une dérivée logarithmique égale à  $-b^x$ . Dans la transfor-

---

<sup>59</sup>La dérivée logarithmique d'une fonction  $f(x)$  en  $x = x_0$  est définie par

$$-b = \left. \frac{f'(x)}{f(x)} \right|_{x=x_0}$$

mation rovibronique (4.10) l'intégrale sur  $R$  ne contient des fonctions vibrationnelles de l'ion que d'un côté (disons  $v_i^+$ ), alors que de l'autre côté, les  $v_j^{+(x)}$  sont des fonctions vibrationnelles ayant une dérivée logarithmique  $-b^x$ . La transformation rovibronique menée avec ces fonctions vibrationnelles donne une matrice de réaction rovibronique  $K^{(x)}$ .<sup>60</sup> En utilisant cette matrice de réaction, la condition asymptotique lorsque  $r \rightarrow \infty$  (il ne reste dans l'éq. (5.3) que la somme sur les canaux ouverts  $I_O$ ) s'écrit

$$\psi^{\rho(x)}(r) \rightarrow \sum_{i \in \{I_O\}} Z_i^{\rho(x)} |i\rangle [f_i(r) - \tan \pi \tau_\rho^{(x)} g_i(r)], \quad (5.7)$$

et pour les canaux fermés en ionisation,

$$\sum_{i' \in \{I_O + I_F\}} Z_{i'}^{\rho(x)} K_{i'i}^{(x)} + Z_i^{\rho(x)} \tan \pi \nu_i = 0 \quad i \in I_F \quad (5.8)$$

ce qui permet d'obtenir  $N_{I_O}$  phases propres  $\tau_\rho^{(x)}$ , puis pour chaque phase propres les  $N_{I_O} + N_{I_F}$  coefficients  $Z_i^{\rho(x)}$ . On connaît ainsi les fonctions (5.3) pour un système dont les fonctions vibrationnelles ont une dérivée logarithmique  $-b^x$  en  $R_0$ . Il reste alors à déterminer les coefficients  $Z_d^{\rho(x)}$  de l'éq. (5.6), ce qui se fait en connectant ces fonctions avec  $\psi^{\rho(x)}(r)$  en  $R = R_0$ , c'est à dire en écrivant

$$\psi^{\rho(x)}(r, R = R_0) = \sum_d Z_d^{\rho(x)} |d\rangle \left[ F_d(R_0) - \tan \pi \tau_d^{(x)} G_d(R_0) \right]. \quad (5.9)$$

Ceci équivaut à projeter la fonction d'onde de l'arrangement ionisation (à gauche dans l'équation

---

<sup>60</sup>Formellement, les dérivées logarithmiques des fonctions vibrationnelles de l'arrangement ionisation ont une dérivée logarithmique infinie (car elles sont nulles pour  $R$  assez grand). Nonobstant, les déphasages propres asymptotiques ( $r \rightarrow \infty$ ) sont différents, par rapport au cas de l'ionisation seule, à cause des ondes de l'arrangement  $D$  se déversant dans l'arrangement  $I$ , par le biais de la matrice  $K^{ID}$ . En imposant une dérivée logarithmique  $-b^x$  aux fonctions vibrationnelles de l'arrangement  $I$ , on obtient des déphasages asymptotiques arbitraires (équivalant à une matrice  $K^{ID}$  arbitraire), mais en connectant explicitement en  $R = R_0$  les fonctions de l'arrangement  $I$  et celles de l'arrangement  $D$ , on relie les fonctions (déphasages asymptotiques et coefficients) de chaque arrangement pour ce choix arbitraire de  $-b^x$ . Remarquons que cette connexion est rendue possible grâce à l'approximation BO – ainsi, on connaît les fonctions vibrationnelles dans la zone de réaction pour l'arrangement  $D$  car le calcul des fonctions vibrationnelles dans l'arrangement  $I$  se fait sans problèmes, la zone de réaction dans cet arrangement ne concernant que la variable  $r$  de l'électron et les défauts quantiques électroniques qui sont connus par ailleurs. Notons de plus que les fonctions vibrationnelles des canaux ouverts en ionisation sont nulles en  $R_0$ .

ci-dessus) sur les canaux ouverts de l'arrangement dissociation.<sup>61</sup> On obtient ainsi<sup>62</sup> les coefficients  $Z_d^{\rho(x)}$  qui sont la seule marque, sur la fonction dissociative, des  $N_{I_0}$  fonctions propres stationnaires  $\psi^{\rho(x)}(r)$ .<sup>63</sup>

A ce stade, on a résolu un problème dans lequel on a imposé une dérivée logarithmique sur les fonctions vibrationnelles<sup>64</sup>, ce qui induit un déphasage  $\pi\tau_\rho^{(x)}$  dans les canaux ouverts de l'arrangement ionisation et un déphasage  $\pi\tau_d^{(x)}$  dans chacune des voies de l'arrangement dissociation. Nous savons cependant que lorsqu'on identifie les fonctions de la MQDT à la décomposition en ondes stationnaires de la fonction d'onde représentant un processus physique, on doit avoir un déphasage commun dans chacune des voies asymptotiques pour chaque arrangement. Ces déphasages communs sont construits en combinant les fonctions ayant des déphasages obtenus avec les dérivées logarithmiques imposées. Pour obtenir la fonction dissociative (5.5), il faut a-priori combiner les fonctions (5.6) avec, pour chaque voie de dissociation, des coefficients  $c_d^{(x=1)}$  et  $c_d^{(x=2)}$  correspondant à deux calculs avec des dérivées logarithmiques  $-b^{x=1}$  et  $-b^{x=2}$ , ce qui donne 2 coefficients par voie de dissociation. En combinant les fonctions propres dissociatives  $\psi^{\rho(x)}(R)$ , on recombine de fait les fonctions asymptotiques en arrangement ionisation, avec des coefficients notés  $c^{\rho,x=1}$  et  $c^{\rho,x=2}$ , puisque ces fonctions se connectent en  $R = R_0$  (les coefficients  $c_d^{(x=1,2)}$  et  $c^{\rho,(x=1,2)}$  ne sont

<sup>61</sup>Les canaux de l'arrangement  $D$  ne contiennent dans  $|d\rangle$  qu'une configuration électronique simple (état de l'ion et nombres orbitaux  $l_d \lambda_d$  de l'électron "externe"). La projection se fait alors aisément en utilisant les propriétés d'orthogonalité. Pour ce faire, il faut auparavant transformer  $\psi^{\rho(x)}(r)$  sur une base BO, puisque les fonctions de l'arrangement  $D$  sont elles-mêmes exprimées dans une base BO.

<sup>62</sup>Le résultat est donné, à un coefficient près, par l'éq. (7) de Jungen et Ross (1997):

$$Z_d^{\rho(x)} = \left[ \sum_{v_i^+ N_i^+} \langle R_0 | v_i^+(x) \rangle \langle \Lambda | N_i^+ \rangle \right] / \left[ F_d(R_0) - \tan \pi\tau_d^{(x)} G_d(R_0) \right]$$

où l'indice  $i$  dans la somme sur les fonctions rotationnelles et vibrationnelles correspond au canal électronique de dissociation, c'est à dire  $|i^+, l_i\rangle = |d^+, l_d\rangle$ .

<sup>63</sup>Ceci se comprend bien: imposer une dérivée logarithmique revient à imposer le déphasage  $\pi\tau_d$  dans chaque voie de dissociation, alors que la connexion en  $R_0$  avec les fonctions de l'arrangement  $I$  en détermine l'amplitude.

<sup>64</sup>On inclut également, en vue de la solution du problème total, les fonctions vibrationnelles qui n'atteignent pas  $R_0$ , c'est à dire les voies rovibroniques  $i$  qui ne sont pas affectées par l'arrangement dissociation, et pour lesquelles seul les éléments  $K_{ii}^{II}$  sont non-nuls.

donc pas indépendants). Comme les défauts quantiques électroniques sont connus – et fixés –, les déphasages asymptotiques propres des fonctions de l'arrangement  $I$  ne dépendent que des dérivées logarithmiques en  $R_0$ , qui ne sont plus  $-b^1$  ou  $-b^2$  mais ont été construites avec ces dernières.

On va chercher à construire des fonctions propres ayant le même déphasage en arrangement  $I$  et en arrangement  $D$  en combinant les  $\psi^{\rho(x)}$  entre elles (c'est à dire que pour obtenir une fonction propre  $\psi^\rho$ , on mélange plusieurs ondes différentes  $\psi^{\rho(x)}$  calculées avec  $x = 1$  et plusieurs ondes  $\psi^{\rho(x)}$  calculées avec  $x = 2$ ). Comme au total on a  $N_{I_0} + N_D$  voies ouvertes, donc autant de phases propres, on doit avoir  $N_{I_0} + N_D$  coefficients indépendants, que nous noterons  $c^{\rho(x)}$ ; ceci revient à choisir  $N_{I_0} + N_D$  parmi les fonctions à combiner, dont au moins  $N_D$  fonctions piochées dans l'ensemble ayant une deuxième dérivée logarithmique, afin de construire une base suffisante dans chacune des voies de dissociation (on peut également construire une base suffisante en prenant, pour chaque voie de dissociation ouverte, une fonction avec une dérivée logarithmique différente<sup>65</sup>).

On cherche donc à obtenir  $N_{I_0} + N_D$  coefficients  $c^{\rho(x)}$  tels que

$$\sum_{\rho(x)} c^{\rho(x)} \psi^{\rho(x)}(r) = \sum_{i \in I_0} |i\rangle Z_i^\rho [f_i(r) - \tan \pi \tau_\rho g_i(r)] \quad (5.10a)$$

$$\sum_{\rho(x)} c^{\rho(x)} \psi^{\rho(x)}(R) = \sum_d |d\rangle Z_d^\rho [F_d(R) - \tan \pi \tau_\rho G_d(R)] \quad (5.10b)$$

où la somme sur  $\rho(x)$  indique le choix des fonctions que l'on combine. En remplaçant  $\psi^{\rho(x)}(R)$  et  $\psi^{\rho(x)}(r)$  par les expressions (5.6) et (5.7), on obtient un système linéaire que l'on peut résoudre, en cherchant d'abord les  $N_{I_0} + N_D$  phases propres  $\tau_\rho$  assurant la compatibilité du système. Ensuite, pour chaque valeur de  $\tau_\rho$ , on en déduit les  $N_{I_0} + N_D$  coefficients  $c^{\rho(x)}$  correspondants et on en tire les coefficients  $Z_i^\rho$  et  $Z_d^\rho$  des voies ouvertes, qui sont en fait les éléments  $\mathcal{U}_{i\rho}^\dagger$  et  $\mathcal{U}_{d\rho}^\dagger$  d'une matrice unitaire (cf. éq. (3.68b) et (3.68d)).

---

<sup>65</sup>Du point de vue numérique, il semble en effet plus facile d'obtenir des fonctions vibrationnelles qui seront différentes dans chaque voie de dissociation à partir de fonctions ayant des dérivées logarithmiques distinctes.

On a ainsi obtenu les valeurs propres de la matrice totale de réaction  $\mathcal{K}$  (correspondant à l'opérateur noté  $\mathbb{K}$  dans le Ch. 3 et agissant sur  $\hat{\mathcal{N}}$ , voir éq. (3.59)) permettant de calculer, à une énergie donnée, les fonctions d'onde sortantes en arrangement ionisation et en arrangement dissociation. Le fait de n'avoir inclus que les canaux ouverts de l'arrangement  $I$  rend cette matrice  $\mathcal{K}$  très dépendante en énergie. Afin de ne pas avoir à recalculer la matrice de réaction à chaque énergie, on inclut dans le calcul de  $\mathcal{K}$  les canaux faiblement fermés, c'est à dire que l'on ouvre artificiellement les premières voies fermés (ce qui ne pose pas de problèmes du moment que les fonctions vibrationnelles de ces canaux n'atteignent pas  $R_0$ ); la somme sur  $i$  dans les éq. (5.7) et (5.10a) ne se fait plus sur  $\{I_O\}$  mais sur  $\{I_O + I_{fF}\}$  avec  $fF$  pour "faiblement fermés" et il n'y a pas  $N_{I_O} + N_D$  coefficients et phases propres mais  $N_{I_O} + N_{I_{fF}} + N_D$ . Les canaux artificiellement ouverts pour le calcul de  $\mathcal{K}$  sont évidemment refermés lorsqu'on résout le système MQDT pour trouver les coefficients, mais on a obtenu une matrice de réaction qui est stable en énergie sur une plage de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Remarquons que les canaux très fermés (ceux que l'on n'a pas artificiellement ouverts) contribuent à  $\mathcal{K}$  implicitement à l'énergie  $E$  où  $\mathcal{K}$  a été calculée. Autrement dit, si on calcule  $\mathcal{K}(E)$  et on utilise cette matrice pour calculer les fonctions d'onde sur une plage d'énergie  $\Delta$ , les résonances que l'on verra sur cette plage ne pourront être dues qu'à la variation des coefficients des canaux faiblement fermés. Et quand bien même on s'attend à ce que les canaux "très fermés" ne contribuent que peu à une résonance, il se pourrait que les premiers canaux "très fermés" se trouvant au-delà du seuil d'ouverture artificielle<sup>66</sup> contribuent tout de même d'une façon non-négligeable. Ceci peut se traduire par un déplacement (relativement faible<sup>67</sup>) de la position de la résonance, ainsi que par une variation de son intensité (si le moment de transition sur les voies fermées dont la résonance

<sup>66</sup>Ce sont donc des niveaux vibrationnels de l'ion d'énergie plus élevée que l'énergie de seuil, ou si l'on préfère des niveaux vibrationnels pour lesquels l'énergie de l'électron de Rydberg est plus basse.

<sup>67</sup>Quelques  $\text{cm}^{-1}$  tout au plus, sauf dans les cas exceptionnels où ces canaux interagiraient très fortement.

est "oubliée" est important). Il est donc souhaitable (i) d'inclure le maximum de canaux artificiellement ouverts possibles et (ii) de faire (ou refaire) le calcul de  $\mathcal{K}(E)$  à une énergie proche de la résonance. Notons également que cette situation influe sur l'analyse de la fonction d'onde: on n'a directement accès qu'à la variation des coefficients des canaux "faiblement fermés", et donc uniquement aux résonances dues à ces canaux.

### 5.3.3 Détails des calculs

#### Canaux ouverts

Nous présentons plus loin les résultats obtenus dans l'étude des états triplets gerade excités de H<sub>2</sub>, états obtenus par transformation rovibronique à partir des défauts quantiques électroniques de symétrie  $^3\Sigma$ ,  $^3\Pi$  et  $^3\Delta$  calculés par Ross (cf. Sect. 4.2). Il s'agira de déterminer la fonction d'onde de la molécule pour ces états dans une fenêtre d'énergie allant grossièrement de 125 000 à 135 000 cm<sup>-1</sup>, correspondant à l'énergie des spectres observées. Dans cette gamme d'énergie il y a un certain nombre de seuils d'ionisation ouverts: au minimum 2 vers 125 000 cm<sup>-1</sup>, de plus en plus de seuils s'ouvrant avec une énergie croissante. Les seuils d'ionisation sont indiqués au Tableau 5.3. Le nombre de voies ouvertes, évidemment relié aux seuils accessibles à l'énergie considérée<sup>68</sup>, peut atteindre une quinzaine.

Le seuil de dissociation  $n = 2$ , situé à 118 375.6 cm<sup>-1</sup> est aussi accessible à ces énergies. En principe, deux canaux de dissociation doivent être considérés: la voie  $2s$  (la dissociation se fait alors suivant la courbe de potentiel BO de l'état  $a\ ^3\Sigma_g$ ) et la voie  $2p$  (la dissociation se fait suivant la courbe de l'état  $i\ ^3\Pi_g$ ). Cependant, dans les calculs présentés ci-dessous, seul le canal  $2p$  a été pris en compte; on s'attend en effet à ce que la dynamique dans cette zone soit dominée par l'interaction électronique  $(1\sigma_g)\ \epsilon d - (1\sigma_u)\ \epsilon p$ , concernant les canaux avec un électron  $d$  provenant par couplage

---

<sup>68</sup> Ainsi, pour les états gerade de parité  $-$ , la symétrie  $\Sigma$  n'intervient pas, et seul l'électron  $d$  peut être ionisé, alors que pour les états de parité  $+$ , il faut ajouter les voies ouvertes de l'électron  $s$ .



	$v^+ = 0$	$v^+ = 1$	$v^+ = 2$	$v^+ = 3$	$v^+ = 4$	$v^+ = 5$
$N^+ = 0$	124417.51200	126608.63800	128672.55200	130613.47600	132434.97500	134139.97200
$N^+ = 1$	124475.74600	126663.80700	128724.76000	130662.81300	132481.51600	134183.77600
$N^+ = 2$	124591.75000	126773.70000	128828.75000	130761.07900	132574.20400	134271.00500
$N^+ = 3$	124764.60700	126937.43800	128983.68000	130907.46400	132712.26400	134400.91300
$N^+ = 4$	124992.97200	127153.73300	129188.31300	131100.78300	132894.55600	134572.40400
$N^+ = 5$	125275.10300	127420.91700	129441.05200	131339.50300	133119.60700	134784.06200
$N^+ = 6$	125609.00304	127737.24960	129740.39655	131622.34569	133386.34085	135034.99420

**Tableau 5.3.** Seuils d'ionisation pertinents, pour différents états de vibration  $v^+$  et de rotation  $N^+$  de l'ion dans l'état électronique fondamental  $1\sigma_g$ .

rotationnel des trois symétries considérées ( $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ), ainsi que l'électron  $p$  de la symétrie  $\Pi_g$ . Les résultats présentés ci-dessous justifient a posteriori ce choix; néanmoins, il est envisagé d'inclure également la voie dissociative  $2s$ , ce qui ne change rien à la méthode de calcul (mais rend ces calculs plus laborieux).

Rappelons que nous nous plaçons dans le sous-espace de spin  $S = 1$ , en envisageant les états triplets de  $H_2$  comme une molécule "triplet- $H_2$ " à part entière dans laquelle les électrons sont sans spin; le nombre  $N$  et sa projection sur un axe du laboratoire  $M$  classent les états propres du moment cinétique total de la molécule sans spin, obtenu en composant les moments cinétiques du coeur ioniques  $N^+$  et de l'électron externe  $l$ .

### Matrice de réaction

La principale difficulté du calcul consiste dans la détermination de la matrice  $\mathcal{K}$ . Auparavant, on effectue un calcul entre niveaux discrets (c'est à dire en annulant le continuum d'ionisation, et sans prendre en compte la dissociation) essentiellement pour obtenir les positions des raies, et tester ainsi les défauts quantiques.

Après avoir choisi  $R_0$  suffisamment loin pour négliger les interactions électroniques lorsque  $R > R_0$  (nous avons pris  $R_0 = 7$  au), on fait un calcul à énergie fixée, pour des états de parité fixée et pour une valeur du moment cinétique  $N$  donnée. En réalité on procède à deux calculs

*Calcul théorique de spectres de photo-ionisation et photo-dissociation : états triplets excités de  $H_2$*

indépendants, un pour chaque valeur de la dérivée logarithmique choisie (on prend 2 valeurs de  $-b$  car il n'y a qu'un seul canal de dissociation), et avec une énergie d'ouverture fictive des voies faiblement fermées également fixée (typiquement, on diminue le seuil d'ionisation de 10 000 à 20 000  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à sa valeur réelle). On ouvre ainsi artificiellement une vingtaine de canaux, et au total la dimension de  $\mathcal{K}$  est comprise entre 20 et 40.

Dans une deuxième étape, on choisit autant de solutions qu'il y a de voies ouvertes (y compris les voies artificiellement ouvertes) afin de résoudre le système (5.12). Le système peut être mal conditionné, si la base est numériquement trop riche (ce qui crée des dépendances linéaires et donne des résultats fantaisistes) ou au contraire trop pauvre (il n'y a alors généralement pas de phases propres pouvant annuler le déterminant du système de Cramer). Il faut dans ces cas recommencer les calculs en choisissant d'autres fonctions parmi les  $N_{I_O} + N_{I_{IF}} + N_D$  fonctions à combiner ou en prenant d'autres valeurs pour la dérivée logarithmique. Des instabilités numériques peuvent également se produire à cause des recouvrements entre fonctions vibrationnelles ou lors de la connexion des fonctions en  $R = R_0$ ; on arrive généralement à éliminer ces instabilités en modifiant le seuil d'ouverture artificielle des voies et/ou en prenant d'autres valeurs pour la dérivée  $-b$ . La qualité des calculs est testée a posteriori en vérifiant l'unitarité de la matrice  $\mathcal{U}$ ; sauf mention contraire, nous n'avons toléré dans nos calculs que des résultats pour lesquels l'écart moyen des éléments de  $\mathcal{U}$  par rapport à une matrice unitaire est inférieur à 0.002 et un écart maximal inférieur à 0.05 (et généralement inférieur à 0.01). Dans une dernière étape, la matrice de réaction obtenue est utilisée pour calculer les fonctions d'onde stationnaires (c'est à dire trouver les coefficients  $B_i^\rho$  et  $B_d^\rho$ , pour chaque  $\rho$ , en résolvant le système MQDT) sur une grille d'énergie de pas 0.5 ou 1  $\text{cm}^{-1}$ . Cette matrice de réaction peut être utilisée pour calculer la fonction d'onde sur une plage d'énergie d'environ 100  $\text{cm}^{-1}$  (au plus) de part et d'autre de l'énergie de calcul de  $\mathcal{K}$ ; au delà la qualité des calculs de

la fonction d'onde s'appauvrit en raison de la dépendance énergétique de la matrice de réaction. Il faut alors recommencer un nouveau calcul de  $\mathcal{K}$  à l'énergie désirée. Un calcul indépendant de la matrice de réaction est évidemment nécessaire pour chaque valeur de  $N$  et pour chaque parité. Finalement, les fonctions sortantes donnant un électron ionisé (donné par l'éq. (3.56), avec  $\alpha = I$ ) ou la molécule dissociée (du type donné par l'éq. (3.57), avec  $\beta = D$ ) s'obtiennent en combinant les ondes stationnaires; comme le montage expérimental effectue un comptage d'ion  $H_2^+$  formés, indépendamment du moment orbital de l'électron sortant (ce qui équivaut à dire que le détecteur détecte des ondes planes d'énergie  $E = k^2$  bien déterminée, cf note p. 33), les équations sortantes 3.56 doivent être sommées sur les différentes ondes partielles accessibles à l'électron éjecté.

### Amplitudes de transition

Les états excités gerade sont atteints expérimentalement par excitation laser à partir de plusieurs niveaux rovibrationnels de l'état électronique  $c^3\Pi_u^-$ . Afin de comparer nos résultats théoriques aux spectres expérimentaux, nous calculons également ces niveaux rovibrationnels à partir des défauts quantiques électroniques pour la symétrie  $^3\Pi_u$  (s'agissant d'états de parité électronique  $-$ , on n'a pas à prendre en compte de mélange avec la symétrie  $^3\Sigma_u$ ). Dans la limite des interactions champ électromagnétique-électron faibles, les amplitudes de transition entre les niveaux rovibrationnels de l'état  $c^3\Pi_u^-$  et les états gerade excités sont obtenus à partir des moments de transition dipolaire électroniques et de leurs dépendances en énergie; il s'agit des moments électroniques paramétrisés, introduits en 4.3.3, construits pour être utilisés dans les transformations rovibroniques, et en supprimant les transitions fictives entre électrons  $p$  dans les transitions  $c - ^3\Pi_g$  à grande distance inter-nucléaire (points (i) et (ii) donnés en conclusion de la Sect. 4.5.2); les moments paramétrisés pour les transitions électroniques  $c - ^3\Pi_g$  et  $c - ^3\Delta_g$  ont été représentés, en fonction de  $R$  et de l'énergie, dans les Fig. 4.7 – 4.9. On calcule ainsi, pour chaque énergie de calcul des

fonctions finales (sortantes, en arrangement ionisation et en arrangement dissociation) gerade excitées, un moment dipolaire, obtenu par la recombinaison, à partir de l'éq. (3.63), des  $D_0^\rho(E)$  de l'éq. (4.16), que l'on met sous la forme

$$D_0^\rho(E) = \sum_{jv_j^+ N_j^+} B_{jv_j^+ N_j^+}^\rho(E) D_0^{jv_j^+ N_j^+}(E) \quad (5.11)$$

afin de ne faire apparaître que les quantités rovibroniques. Pour chaque canal sortant on a l'amplitude de transition

$$D_0^{(iv_i^+ N_i^+)^-} = \sum_{\rho} B_{iv_i^+ N_i^+}^\rho(E) e^{-i\pi\tau_\rho} \cos \pi\tau_\rho \sum_{jv_j^+ N_j^+, d''} B_{jv_j^+ N_j^+, d''}^\rho(E) D_0^{jv_j^+ N_j^+, d''}(E), \quad (5.12a)$$

d'où on en déduit les forces d'oscillateur et les intensités des spectres théoriques d'ionisation et de dissociation.<sup>69</sup> On constate, à partir de cette formule, que les caractéristiques des spectres calculés vont dépendre de la manière dont vont se combiner les coefficients résonnants  $B^\rho$  avec les amplitudes de transition rovibroniques  $D_0^{jv_j^+ N_j^+}$  et vers le canal dissociatif  $D_0^d$ . En effet, l'hydrogène excité a un spectre très riche; même sur une petite plage d'énergie ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) il apparaît de nombreuses résonances mais seules quelques unes ont une forte intensité (l'intensité des autres est des ordres de grandeur plus faible).

## 5.4 Résultats

### 5.4.1 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous présentons ici les résultats obtenus, qui seront comparés aux observations. Cependant, dans les expériences rapportées les niveaux rovibrationnels de l'état initial  $c^3\Pi_u$ , formé par collision, ne peuvent être sélectionné avant l'excitation – alors que pour obtenir des spectres théoriques,

---

<sup>69</sup>Pour les ondes sortantes en dissociation, on remplace les nombres  $iv_i^+ N_i^+$  relatifs au canal d'ionisation par celui du canal de dissociation  $d$ . Ceci revient à supposer que l'excitation se fait essentiellement dans l'arrangement  $I$ , les ondes étant ensuite recombinées et sortant en ionisation ou dissociation (les fonctions stationnaires dans l'arrangement  $I$  et  $D$  étant presque égales, voir remarque sous l'éq. (3.66)).

	$N'' = 1$	$N'' = 2$	$N'' = 3$	$N'' = 4$	$N'' = 5$
$v'' = 7$	108841.2	108924.3	109048.1	109211.6	109413.2
$v'' = 8$	110370.2	110448.1	110563.9	110716.8	110905.4
$v'' = 9$	111783.0	111855.4	111963.3	112105.5	112280.9
$v'' = 10$	113078.3	113145.2	113244.7	113375.9	113537.4
$v'' = 11$	114250.4	114311.5	114402.4	114521.9	114668.9
$v'' = 12$	115294.0	115348.8	115430.3	115537.4	115668.8

**Tableau 5.4.** Energies des niveaux rovibrationnels de l'état  $c^3\Pi_u$ . Ces énergies calculées sont données en  $\text{cm}^{-1}$ , l'origine correspondant au niveau rovibrationnel  $v = 0, N = 0$  de la molécule dans l'état fondamental.

on calcule tout abord la fonction d'onde et l'énergie d'un niveau rovibrationnel bien déterminé de l'état initial (voir Tableau 5.4), puis les états excités gerade, correspondant à une parité et un niveau de rotation  $N$  choisis, l'énergie de ces états excités étant balayée dans l'intervalle souhaité, l'intensité spectrale étant obtenue à partir des moments de transition paramétrisés. Il est donc important, en tout cas pour des premiers calculs, de pouvoir comparer les résultats obtenus à des observations dont le niveau rovibrationnel de départ est connu.

Dans les expériences de Bjerre, Helm et collaborateurs, le niveau initial peut être déterminé grâce au schème de double-résonance, qui a été systématiquement utilisé lors de la mise en évidence des résonances dissociatives. C'est pourquoi nous allons comparer nos résultats, qui sont en quelque sorte des calculs-tests pour les défauts quantiques des triplets, à ces résonances observées en dissociation, et pour lesquelles le niveau initial et l'énergie d'excitation sont connues (alors que ce n'est pas le cas pour l'ensemble des raies observées dans les spectres d'ionisation). Le niveau rovibrationnel initial, l'énergie de transition, ainsi que la largeur des résonances mises en évidence sur les spectres de déplétion figurent dans la Table I de Lembo, Huestis, Keiding, Bjerre et Helm (1988), où est rapportée l'observation des résonances larges, et dans la Table III de Lembo, Bjerre, Huestis et Helm (1990) qui ont étudié les résonances fines. L'intégralité de ces observations est reportée au Tableau 5.6, dans lequel les positions et largeurs des résonances sont comparées à nos

Calcul théorique de spectres de photo-ionisation et photo-dissociation : états triplets excités de  $H_2$

Niveau initial		Résonance observée		Résonance calculée		$N^{/p}$
$v''$	$N''$	Transition	Largeur	Transition	Largeur	
7	1	16 539	29	16 538	16.8	$2^{-a}$
		(18 172.7)	N/D	18 173	1.8	$2^{-a}$
8	1	16 392	24	16 392	15.9	$2^{-a}$
		(16 643.2)	N/D	16 644	1.2	$2^{-a}$
9	1	16 249	20	16 248	15.0	$2^{-}$
		16 539.5	2	16 534	1.3	$1^{+a}$
		16 546.9	2	16 546	1.3	$2^{-a}$
		17 403	15	17 404	13.1	$2^{-}$
10	1	16 109	16	16 109	13.2	$2^{-}$
		16 120	2	16 120	1.9	$1^{+}$
		16 200	2	16 208	1.3	$2^{-}$
		17 005.9	4	<sup>b</sup>		$1^{+}$
		17 054.3	3	17 068 <sup>c</sup>	1.8	$2^{-}$
10	5	17 149	15	17 148	12.5	$2^{-}$
		16 740.3	3	16 742	1.1	$4^{-}$
		16 783.5	2	16 790	1.1	$4^{-}$
11	1	15 833.5	4	<sup>d</sup>		$1^{+}$
		15 881.7	3	15 888	2.0	$2^{-}$
		15 976	15	15 976	11.6	$2^{-}$
		16 612.2	2	16 614	1.2	$1^{+}$
		16 666.9	2	16 657	3.3	$1^{+a}$
		(16 674.4)	N/D	16 681	3.7	$2^{-}$
		(16 701.4)	N/D	16 707	3.8	$2^{-}$
16 894	15	16 895	10.5	$2^{-}$		
11	3	15 730.1	2	15 738	1.5	$2^{-}$
		15 875.0	2	15 877 <sup>e</sup>	1.0	$4^{-}$
		15 918.0	2	15 925	1.2	$4^{-}$
		16 724.6	3	16 737	1.6	$4^{-}$
		16 813 $\pm$ 3	20 $\pm$ 4	<sup>f</sup>		$3^{+}$
		16 910 $\pm$ 3	45 $\pm$ 5	16 915	49.1	$4^{-}$

Niveau initial $v''$	$N''$	Résonance observée		Résonance calculée		$N^p$
		Transition	Largeur	Transition	Largeur	
11	5	16 459.3	N/D	16 471	1.4	$4^-$
12	1	15 569.9	2	15 570	1.2	$1^+$
		15 624.2	2	15 625	4.9	$2^-$
		15 852	14	15 851	10	$2^-$
		16 311.6	3	<sup>g</sup>		$1^+$
		16 369.3	2	16 387 <sup>h</sup>	4.1	$2^-$
		16 642	11	16 656 <sup>h</sup>	9.5	$2^-$
		16 962.6	4	<sup>f,h</sup>		$1^+$
		17 014.7	2	17 034 <sup>h</sup>	1.2	$2^-$
		17 295	10	<sup>g,h</sup>		$2^-$

<sup>a</sup>Non déterminé expérimentalement. Correspond aux valeurs du calcul.  
<sup>b</sup>Résonance en ionisation calculée à  $17\,016\text{ cm}^{-1}$  d'intensité négligeable en dissociation.  
<sup>c</sup>D'après le calcul, il y a 2 résonances en ionisation: la première, très intense à  $17\,060\text{ cm}^{-1}$  n'est pas vue en dissociation, alors que la deuxième à  $17\,068\text{ cm}^{-1}$  d'intensité plus faible est visible en dissociation.  
<sup>d</sup>La résonance est calculée à  $15\,844\text{ cm}^{-1}$  mais se trouve dans le fond continu; elle n'est visible qu'en ionisation.  
<sup>e</sup>Ce niveau apparaît comme fenêtre dans une résonance plus large et plus intense, centrée à  $16\,014\text{ cm}^{-1}$  et de largeur  $57\text{ cm}^{-1}$ , dont l'observation n'a pas été reportée.  
<sup>f</sup>Instabilités numériques – système linéaire non-soluble avec les paramètres utilisés.  
<sup>g</sup>Les calculs ne mettent pas en évidence de résonance pour  $N^p = 1^+$  ni  $2^-$ .  
<sup>h</sup>Ecarts imputables aux instabilités numériques, voir Sect. 5.5.

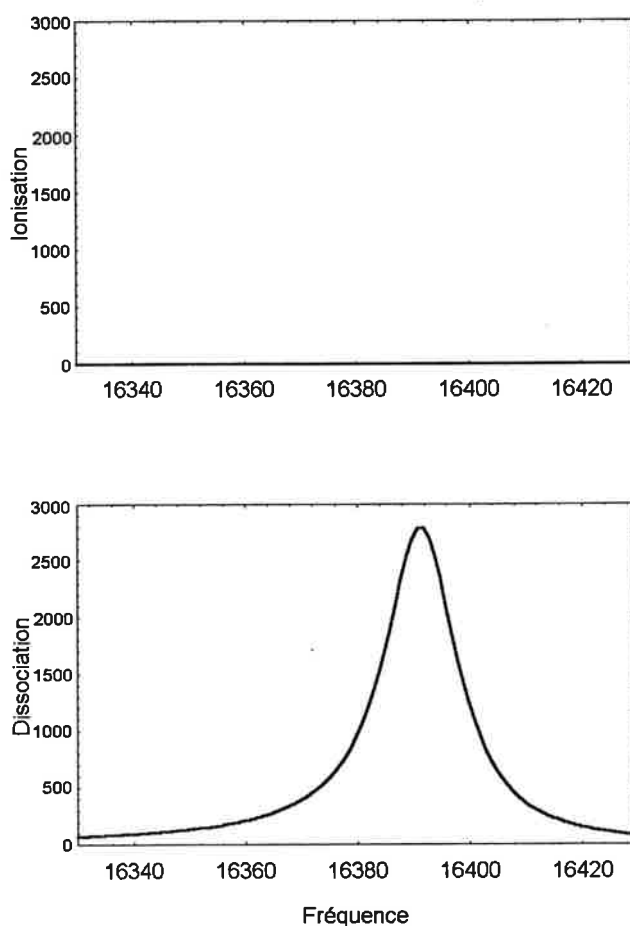
**Tableau 5.6.** Fréquence de transition et largeur à mi-hauteur, en  $\text{cm}^{-1}$ , des résonances dissociatives observées et calculées, à partir du niveau initial de l'état  $c^3\Pi_u^-$  indiqué sur les colonnes de gauche. Sauf indication contraire, les incertitudes expérimentales sont de  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs entre parenthèses correspondent à des résonances dont seule l'ionisation a été détectée expérimentalement; elles ont néanmoins été incluses ici en vue de la discussion donnée plus bas (voir Fig. 5.6). N/D: non-disponible. Valeurs expérimentales d'après Lembo et al (1988, 1990).

calculs. Comme seules les fréquences de transition sont déterminées expérimentalement, nous donnons pour les valeurs calculées la différence d'énergie entre le niveau résonnant et le niveau initial; l'énergie de la résonance peut être mise sur une échelle absolue en ajoutant à la fréquence de transition l'énergie du niveau initial correspondant figurant au Tableau 5.4.

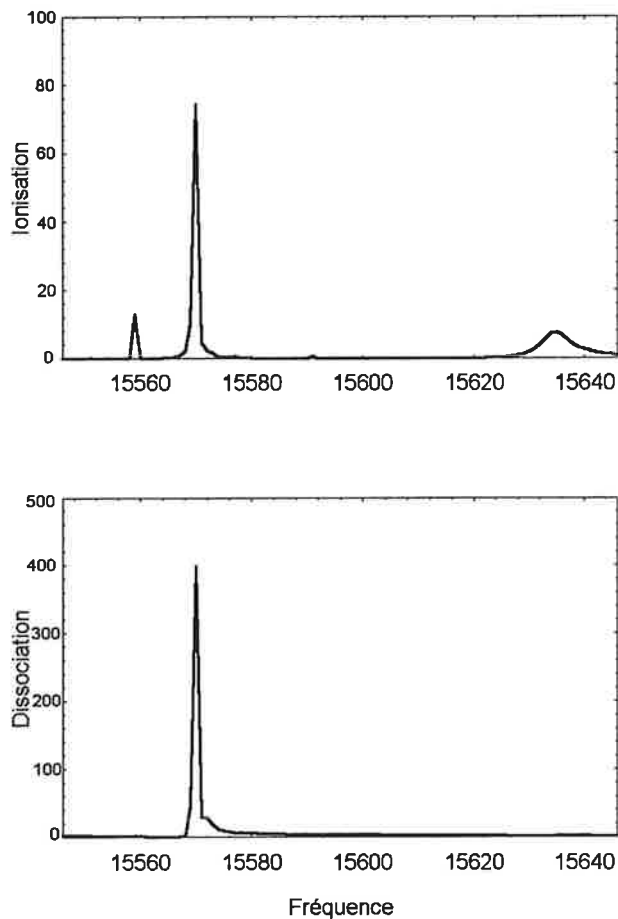
En règle générale, l'accord entre les valeurs expérimentales et nos calculs théoriques est très bon: dans la plupart des cas, l'écart est bien inférieur à  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Soulignons à nouveau que nos résultats sont entièrement obtenus ab-initio, sans ajustement aucun ni dans les positions des niveaux de l'état  $c^3\Pi_u^-$  ou des résonances des états excités ni dans les intensités. Remarquons également que les attributions expérimentales par Lembo et al (1988, 1990) des nombres de rotation et de parité  $N^p$  des états excités – a priori hasardeuses et pourtant proposées pour la plupart des résonances – sont bien vérifiées par nos calculs. D'autre part, on constate immédiatement sur le Tableau 5.6 l'alternance de résonances larges ( $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ) et de résonances plus étroites ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ), représentant des niveaux à plus longue durée de vie. Une étude plus détaillée de ces deux groupes de résonances sera menée ci-dessous pour les états de nombres quantiques  $N^p = 2^-$ . Pour l'instant, nous noterons qu'en général, ces résonances dissociatives larges n'ont pas ou peu de contre-partie en ionisation, alors que les résonances plus étroites se fragmentent aussi bien en ionisation qu'en dissociation. Un exemple de spectres d'ionisation et de dissociation calculés centrés sur une résonance "large" est donné à la Fig. 5.3; un cas de résonance "étroite" est illustré sur la Fig. 5.4.

Nous faisons enfin une comparaison illustrée des spectres expérimentaux et théoriques aux Fig. 5.5 et 5.6 (en effet, 3 portions de spectres à double-résonance couvrant chacune une plage d'énergie distincte ont été publiées). La Fig. 5.5 compare un spectre expérimental d'ionisation et le spectre de déplétion correspondant, publiés par Lembo et al (1988), à des spectres d'ionisation et de dissociation calculés et laissés "bruts" (sans convolution ni ajustement, étant entendu la mise





**Figure 5.3.** Les états gerade  $N^p = 2^-$  sont balayés en énergie sur cette plage de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , la matrice  $\mathcal{K}$  ayant été calculée une seule fois sur cette plage (origine des énergies: énergie du niveau initial  $c^3\Pi_u, v'' = 8, N'' = 1$ ). La fonction d'onde est calculée tous les  $1 \text{ cm}^{-1}$ , faisant apparaître cette résonance prédissociative large, qui se trouve à une énergie de  $16\,391.8 \text{ cm}^{-1}$  au dessus du niveau  $v'' = 8, N'' = 1$ , soit  $126\,762 \text{ cm}^{-1}$  en énergie absolue, la fréquence de transition expérimentale correspondante étant de  $16\,392 \text{ cm}^{-1}$ . On constate l'absence de signal sur le spectre d'ionisation, invisible à cette échelle. Forces d'oscillateur en  $\text{eV}^{-1}$ .



**Figure 5.4.** Spectres d'ionisation et de dissociation calculés pour le niveau initial  $c^3\Pi_u, v'' = 12 N'' = 1$  (d'énergie  $115\,294\text{ cm}^{-1}$ ) et des états finals gerade  $1^+$  balayés sur une plage correspondant à des transitions comprises entre  $15\,550$  et  $15\,650\text{ cm}^{-1}$ . La matrice  $\mathcal{K}$  a été calculée une seule fois (pour  $E = 130\,850\text{ cm}^{-1}$ ). La résonance, calculée à une fréquence de transition de  $15\,570\text{ cm}^{-1}$  (et observée expérimentalement à  $15\,569.9\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à un niveau prédissociatif et auto-ionisant. La résonance d'ionisation calculée à droite n'a pas été observée: elle est cachée par une résonance 11R1, correspondant à un état  $N^P = 2^-$ , observée à  $15\,632.3\text{ cm}^{-1}$ , et qui d'après nos calculs est environ 5 fois plus intense. Forces d'oscillateur en  $\text{eV}^{-1}$ .

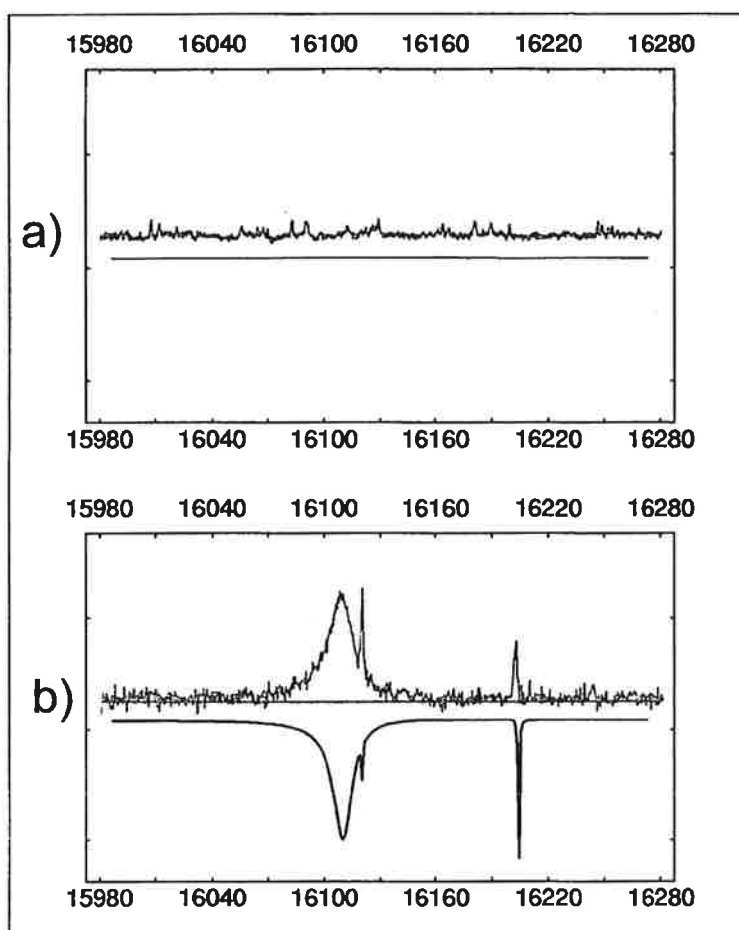
sur une échelle similaire par un facteur global du signal arbitraire d'ions détectés et des forces d'oscillateurs calculées). Il s'agit de l'excitation, à la fréquence indiquée, du niveau  $c^3\Pi_u^-, v'' = 10 \ N'' = 1$  vers des états gerade de nombres quantiques imposés par les règles de sélection  $N^p = 1^+$  et  $2^-$ . Aucune caractéristique significative n'apparaît dans le spectre d'ionisation. Le spectre de déplétion est obtenu en faisant la différence entre le spectre d'ionisation et un spectre où le laser II (cf Sect. 5.2) est fixée à  $16\ 497.4 \text{ cm}^{-1}$  (c'est dire une transition  $v'' = 10 \ N'' = 1 \rightarrow N^p = 1^+$  identifiée sur un spectre d'ionisation) et permet ainsi de mettre en évidence des états prédissociés. Trois résonances, dont les positions et largeurs sont données au Tableau 5.6, apparaissent clairement. La Fig. 5.6 montre un spectre d'ionisation<sup>70</sup> et un spectre de déplétion expérimentaux, obtenus en excitant le niveau  $c^3\Pi_u^-, v'' = 11 \ N'' = 1$ . Les deux pics plus intenses dans le spectre de déplétion correspondent à des niveaux qui, en plus de s'ioniser, se dissocient; les deux autres résonances sembleraient ne pas subir de dissociation. En fait, ceci est probablement dû au manque de sensibilité de la technique employée: nous constatons sur les spectres calculés que si bien l'intensité des deux premiers pics ( $16\ 612.2$  et  $16\ 666.9 \text{ cm}^{-1}$ ) en dissociation est relativement plus importante, celle des deux autres ( $16\ 674.4$  et  $16\ 701.4 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas pour autant négligeable. Cette situation n'est pas exceptionnelle – de nombreuses résonances qui n'ont été observées qu'en ionisation (Table I de Lembo et al, 1990) semblent également, d'après nos calculs, se dissocier (en général, le ratio dissociation/ionisation est pour ces niveaux inférieur à 1).

#### 5.4.2 Analyse des fonctions d'onde: mécanismes de fragmentation

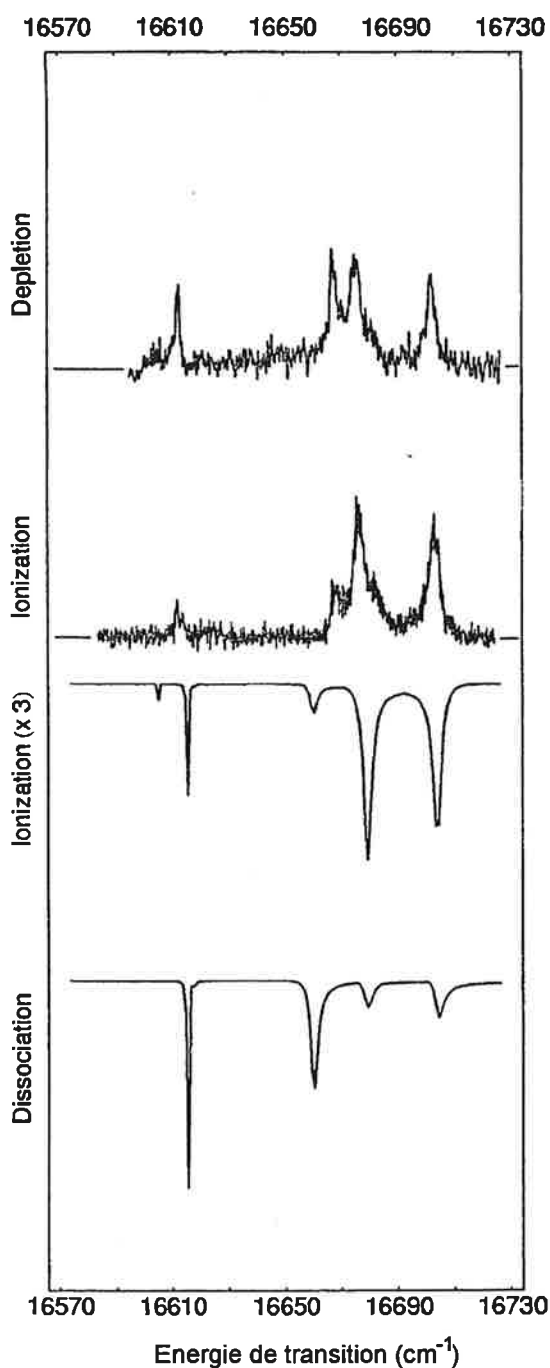
Le calcul montre un très bon accord avec les caractéristiques observées. Nous proposons ici de montrer le type d'analyse que l'on peut mener sur les fonctions d'onde, en étudiant les états excités

---

<sup>70</sup>Le spectre d'ionisation isolant les caractéristiques obtenues à partir d'un niveau initial bien déterminé est aussi, comme nous l'avons signalé à la Sect. 5.2, un spectre de déplétion, le laser II étant fixé à une fréquence correspondant à une transition à partir de ce niveau initial vers un état qui se prédissocie entièrement.



**Figure 5.5.** Spectres observés et calculés à partir du niveau initial  $c^3\Pi_u^-, v'' = 10, N'' = 1$ , la fréquence de transition étant donnée en  $\text{cm}^{-1}$ . *a)* Spectre d'ionisation observé (en haut) et calculé (renversé). *b)* Spectre de déplétion observé, montrant les résonances dissociatives, et spectre de dissociation calculé (renversé). Les sections efficaces sur les spectres calculés d'ionisation et de dissociation sont à la même échelle, ce qui ne permet de distinguer aucune caractéristique sur le spectre d'ionisation.



**Figure 5.6.** Spectres obtenus en excitant des molécules dans l'état  $c^3\Pi_u^-, v'' = 11, N'' = 1$ . Au milieu: spectres d'ionisation observé et calculé (renversé). En haut: spectre de déplétion dans lequel les pics dont l'intensité est affectée par rapport au spectre d'ionisation correspondent à des niveaux qui se dissocient également. En bas: spectre de dissociation calculé. L'intensité des spectres calculés d'ionisation et de dissociation n'est pas à la même échelle.

avec  $N^p = 2^-$ . L'analyse des fonctions d'onde permet de d'identifier les canaux résonnants, et par ce fait d'interpréter les résonances. Le cas échéant, des mécanismes de fragmentation peuvent être proposés.

### **Résonances $N^p = 2^-$ larges**

Nous avons extrait du Tableau 5.6 les résonances larges avec les nombres quantiques  $N^p = 2^-$ . Ces états figurent au Tableau 5.7 par énergie croissante sur une échelle absolue, le zéro correspondant à l'état fondamental  $X^1\Sigma_g, v = 0, N = 0$  (les résultats expérimentaux sont mis à cet échelle en ajoutant aux fréquences de transition observées nos valeurs calculées pour les niveaux initiaux figurant au Tableau 5.4). Les positions ab-initio dans l'approximation BO correspondent aux espacements vibrationnels de l'état électronique  $j^3\Delta_g$  calculés par Rychlewski (1984); ils sont mis sur l'échelle absolue en énergie en prenant l'écart ab-initio-observé donné par Lembo et al (1988).<sup>71</sup> Lembo et al (1988) ont fait de plus un calcul des largeurs pour ces résonances : en considérant ces niveaux prédissociés comme résultant du couplage de l'état électronique  $j^3\Delta_g$  (dans lequel les fonctions vibrationnelles sont dans un puits) avec l'état électronique  $i^3\Pi_g$  (dont les fonctions vibrationnelles sont dans le continuum) les éléments de matrice de l'opérateur de couplage rotationnel ont été déterminés, les fonctions vibrationnelles étant générées à partir des potentiel ab-initio de Kolos et Rychlewski (1977) et Rychlewski (1984).

En premier lieu, signalons qu'à part la dernière valeur marquée d'une étoile ★, ces résonances ne produisent de l'intensité que sur les spectres de dissociation. Il s'agit donc de niveaux de la molécule excitée qui sont rapidement prédissociés. L'analyse de la résonance met en évidence une série composée d'une progression vibrationnelle des niveaux de l'ion. L'électron  $d$  ( $l = 2$ ) a une éner-

---

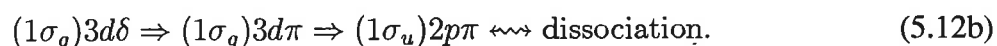
<sup>71</sup>Pour calculer ces écarts, Lembo et al (1988) ont supposé que le calcul ab-initio et l'expérience coïncident pour le niveau  $v'' = 9, N'' = 1$ , qui a été pris comme l'origine en énergie pour les expériences. De plus, ces résultats ab-initio ne prennent pas en compte la correction due à l'effet de masse réduite, qui d'après Lembo et al (1988) ferait baisser les niveaux calculés de  $8 \text{ cm}^{-1}$ , provoquant un plus grand désaccord avec l'expérience.

Calcul BO		Observé		Calcul MQDT		
Position	Larg.	Position	Larg.	Position	Larg.	Canaux dominants
125 359	18	125 380	29	125 379	16.8	$l = 2 (3.04) v^+ = 7 N^+ = 1$ $l = 2 (3.016) v^+ = 7 N^+ = 3$
126 744	16	126 762	24	126 762	15.9	$l = 2 (3.043) v^+ = 8 N^+ = 1$ $l = 2 (3.02) v^+ = 8 N^+ = 3$
128 017	14	128 032	20	128 031	15.2	$l = 2 (3.045) v^+ = 9 N^+ = 1$ $l = 2 (3.02) v^+ = 9 N^+ = 3$
129 177	13	129 187	15	129 187	13.2	$l = 2 (3.047) v^+ = 10 N^+ = 1$ $l = 2 (3.028) v^+ = 10 N^+ = 3$
130 118	11	130 226	15	130 226	13.0	$l = 2 (3.05) v^+ = 11 N^+ = 1$ $l = 2 (3.03) v^+ = 11 N^+ = 3$
131 140	10	131 145	15	131 145	10.5	$l = 2 (3.05) v^+ = 12 N^+ = 1$ $l = 2 (3.03) v^+ = 12 N^+ = 3$
131 934	8	131 936	11	131 948*	9.5*	$l = 2 (3.05) v^+ = 13 N^+ = 1$ $l = 2 (3.03) v^+ = 13 N^+ = 3$ $l = 2 (11.98) v^+ = 4 N^+ = 3$ $l = 2 (7.00) v^+ = 5 N^+ = 1$

\*En tant que niveau discret, le calcul donne  $131\,935\text{ cm}^{-1}$ ; les instabilités numériques produites par le couplage au continuum dissociatif produisent un déplacement artificiel (cf. Sect. 5.5).

**Tableau 5.7.** Résonances "larges" pour les états gerade avec  $N^p = 2^-$ . Positions et largeurs observées (placées sur une échelle absolue, voir texte) et calculées, en  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'origine des positions et largeurs calculées ab-initio (dans l'approximation BO), voir texte. La colonne de droite donne les canaux dominants des fonctions d'onde pour chaque résonance: onde partielle  $l$  avec le nombre quantique effectif  $\nu$  entre parenthèses, état vibrationnel ( $v^+$ ) et rotationnel ( $N^+$ ) de l'ion.

gie variant très peu tout au long de cette série, ce qu'indique la valeur quasi-constante du nombre quantique effectif: ceci marque l'indépendance du mouvement des noyaux et de celui de l'électron. D'ailleurs, la valeur du nombre quantique effectif  $\nu$  est proche de celle des états électroniques  $^3\Delta_g$  aux distances inter-nucléaires d'équilibre (pour  $R \simeq 3$  au, on a  $\nu \simeq 3.03$ ). Ceci suggère alors le mécanisme suivant:



Le niveau résonant est de nature substantiellement  $^3\Delta_g$ , avec un électron relativement peu excité mais des quanta de vibration élevés; un couplage rotationnel fort avec le canal  $3d\pi$  permis par des

recouvrements vibrationnels importants, suivi de l'interaction électronique  $(1\sigma_g)\epsilon d\pi \leftrightarrow (1\sigma_u)\epsilon p\pi$  induisant un changement de l'état électronique du coeur amène à une prédissociation rapide. L'ionisation n'est pas une voie de fragmentation accessible car le coeur devrait céder plusieurs quanta de vibrations: la différence entre les quanta de vibration des résonances du Tableau 5.7 et des quanta des canaux d'ionisation ouverts est  $\Delta v^+ \gtrsim 6$  (cf Tableau 5.3 donnant les seuils d'ionisation). Il n'est donc pas étonnant que la seule résonance qui apparaisse également en ionisation, marquée d'une étoile au Tableau 5.7, soit celle pour laquelle des canaux supplémentaires où la partition de l'énergie se fait au profit de l'électron de Rydberg sont présents.

### **Résonances $N^p = 2^-$ fines**

Les résonances fines dissociatives avec les nombres quantiques  $N^p = 2^-$  du Tableau 5.6 figurent au Tableau 5.8 par ordre d'énergie (absolue) croissante, les positions observées expérimentalement étant mises sur cette échelle en utilisant nos valeurs calculées pour les états initiaux. Nous avons également inclus dans ce tableau des niveaux qui n'ont été vu expérimentalement que sur les spectres de photo-ionisation, alors que nos calculs montrent également des intensités en dissociation relativement moins importantes, mais non-négligeables; nous avons déjà signalé que la méthode indirecte, par soustraction du signal d'ions détectés, de mise en évidence des caractéristiques dissociatives n'est pas très sensibles (en se basant sur nos calculs, la dissociation n'est pas détectée lorsque le rapport en intensités dissociation/ionisation est de l'ordre de 1 alors que pour les résonances dissociatives observées, ce rapport est typiquement supérieur à 5). A l'inverse, toutes ces résonances fines n'ont pas été vues expérimentalement sur les spectres d'ionisation: par exemple le niveau observé à  $129\,278\text{ cm}^{-1}$ , atteint à partir du niveau initial  $v'' = 10$  (il s'agit du pic de droite dans la Fig. 5.5) n'a pas de contre-partie visible en ionisation, nos calculs donnant un pic d'ionisation d'intensité très faible (le rapport des intensités ionisation/dissociation pour ce niveau



étant de 1/650, ce qui le rend invisible sur l'échelle de la Fig. 5.5).

En terme de l'analyse de la fonction d'onde, les canaux dominants, reportés dans la dernière colonne du tableau, avec un nombre quantique effectif plus élevé et une énergie de vibration plus faible sont préférentiellement couplés au continuum d'ionisation, alors que les canaux ayant des nombres quantiques plus faibles et une plus grande énergie de vibration sont préférentiellement couplés à la voie dissociative. Si toutes ces résonances sont produites par un électron externe d'onde partielle  $l = 2$ , on constate que les différents canaux peuvent être groupés en fonction des nombres quantiques effectifs ayant une partie non-entière similaires<sup>72</sup>: c'est le sens des symboles attachés aux canaux au Tableau 5.8. En suivant ces symboles d'une résonance à l'autre, on met en évidence des séries vibrationnelles (d'apparence incomplètes car dans le Tableau, seuls les canaux *dominants* sont donnés). Au sein même d'une série, on constate une légère variation du nombre quantique effectif avec l'énergie, et la présence d'électrons de séries différentes "orbitant" autour d'un coeur ayant les mêmes quanta de vibration lorsqu'on passe d'une résonance à la suivante témoigne des fortes interactions rovibroniques.

Enfin, on peut également, à partir de ces séries, décomposer approximativement la fonction d'onde sur les symétries électroniques, c'est à dire suivre la transformation rovibronique "à l'envers" (cf. éq. (4.10) et Fig. 5.1). Pour ce faire, il faut disposer, pour les symétries considérées (ici  $\Pi_g$  et  $\Delta_g$ ), des nombres quantiques effectifs correspondant aux états électroniques aux différentes distances inter-nucléaires<sup>73</sup>. Grosso modo, on obtient alors les résultats suivants:  $\bullet$  correspond à un électron  $d\delta$ , les niveaux  $\Delta_g$  passant de  $\nu \simeq 3.02$  ou  $4.02$  vers  $R = 2$  au à  $\nu \simeq 3.06$  ou  $4.06$  vers  $R = 6$  au.  $\diamond$  correspond à un électron  $d\pi$  pour des distances inter-nucléaires autour de  $R \simeq 3$  à  $4$  au

<sup>72</sup>C'est à dire pour un électron externe subissant le même type d'interactions, indépendamment du niveau dans lequel il se trouve.

<sup>73</sup>Pour les états  $\Delta_g$  à un seul canal électronique, ceci se déduit directement du défaut quantique électronique, alors que pour les états  $\Pi_g$ , le système MQDT électronique doit être résolu.

Observé		Calcul MQDT			
Position	Largeur	Position	Largeur	Canaux dominants	
127 014 <sup>a</sup>	N/D	127 014	1.8	$\diamond l = 2$ (3.91) $v^+ = 5$ $N^+ = 1$	
				$\diamond l = 2$ (3.85) $v^+ = 5$ $N^+ = 3$	
				$\diamond l = 2$ (2.90) $v^+ = 9$ $N^+ = 3$	
128 329	2	128 329	1.3	$\diamond l = 2$ (3.84) $v^+ = 6$ $N^+ = 1$	
				$\diamond l = 2$ (3.79) $v^+ = 6$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (3.24) $v^+ = 8$ $N^+ = 3$	
				$\bullet l = 2$ (3.06) $v^+ = 9$ $N^+ = 3$	
129 278	1.7	129 286	1.3	$\bullet l = 2$ (4.05) $v^+ = 6$ $N^+ = 3$	
				$\diamond l = 2$ (3.67) $v^+ = 7$ $N^+ = 3$	
				$+l = 2$ (3.40) $v^+ = 8$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (3.22) $v^+ = 9$ $N^+ = 1$	
				$\nabla l = 2$ (3.20) $v^+ = 9$ $N^+ = 3$	
				$\bullet l = 2$ (3.04) $v^+ = 10$ $N^+ = 3$	
130 132	2	130 142	1.5	$\diamond l = 2$ (3.93) $v^+ = 7$ $N^+ = 1$	
				$\diamond l = 2$ (3.88) $v^+ = 7$ $N^+ = 3$	
				$+l = 2$ (3.33) $v^+ = 9$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (3.18) $v^+ = 10$ $N^+ = 1$	
				$\nabla l = 2$ (3.16) $v^+ = 10$ $N^+ = 3$	
				$\bullet l = 2$ (3.04) $v^+ = 11$ $N^+ = 3$	
				$\bullet l = 2$ (3.02) $v^+ = 11$ $N^+ = 3$	
130 926 <sup>a</sup>	N/D	130 931	3.7	$\diamond l = 2$ (7.85) $v^+ = 4$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (4.11) $v^+ = 7$ $N^+ = 3$	
				$+l = 2$ (3.28) $v^+ = 10$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (3.14) $v^+ = 11$ $N^+ = 1$	
				$\nabla l = 2$ (3.12) $v^+ = 11$ $N^+ = 3$	
				$\bullet l = 2$ (3.01) $v^+ = 12$ $N^+ = 3$	
130 952 <sup>a</sup>	N/D	130 957	3.8	$\diamond l = 2$ (7.91) $v^+ = 4$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (4.11) $v^+ = 7$ $N^+ = 3$	
				$\diamond l = 2$ (3.74) $v^+ = 8$ $N^+ = 3$	
				$+l = 2$ (3.28) $v^+ = 10$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (3.14) $v^+ = 11$ $N^+ = 1$	
				$\nabla l = 2$ (3.12) $v^+ = 11$ $N^+ = 3$	
				$\bullet l = 2$ (3.01) $v^+ = 12$ $N^+ = 3$	
131 045	N/D	131 045	1.5	$\diamond l = 2$ (5.72) $v^+ = 5$ $N^+ = 3$	
				$\diamond l = 2$ (4.82) $v^+ = 6$ $N^+ = 1$	
				$\nabla l = 2$ (4.72) $v^+ = 6$ $N^+ = 1$	
				$\diamond l = 2$ (3.76) $v^+ = 8$ $N^+ = 3$	
				$\nabla l = 2$ (3.14) $v^+ = 11$ $N^+ = 3$	

<sup>a</sup> Observé expérimentalement uniquement en ionisation (voir texte).

**Tableau 5.8.** Résonances dissociatives "fines" pour les états gerade  $2^-$ . Positions et largeurs observées (placées sur une échelle absolue, voir texte) et calculées, en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne de droite donne les canaux dominants des fonctions d'onde pour chaque résonance: onde partielle  $l$  avec le nombre quantique effectif  $\nu$  entre parenthèses, état vibrationnel ( $v^+$ ) et rotationnel ( $N^+$ ) de l'ion. Les symboles identifient les canaux de nature similaire (voir texte).

(pour  $R = 3.5$  au on a les niveaux successifs  $\nu = 2.90, 3.82, 4.81$ ), alors que + s'accorde avec les nombres quantiques effectifs pour un électron  $d\pi$  pour  $R \simeq 4$  à 5 au et  $\nabla$  pour  $R \simeq 5$  à 6 au (pour  $R = 5$  au on a les niveaux  $\nu = 3.19, 4.68$ ). On constate ainsi que la fonction d'onde de chacun de ces niveaux est plutôt concentrée aux distances inter-nucléaires supérieures à 3.5 au, et tend à s'étaler lorsque l'énergie croît (ce qui est manifeste pour l'électron  $d\delta$  vers les petites valeurs de  $R$  et pour les  $d\pi$  vers les grandes ( $\nabla$ ) et les petites ( $\diamond$ ) distances inter-nucléaires). Ceci suggère alors l'image suivante: la fonction d'onde est vibrationnellement contenu dans le puits qui serait formé à droite par la courbe diabatique  $3d$  ( $\pi$  ou  $\delta$ ) et à gauche par la courbe répulsive  $2p$ , dans une configuration totalement non-adiabatique (au sens de la séparation Born-Oppenheimer, puisqu'alors les croisements évités – voir Fig. 5.2 – forment un état  $\Pi_g$  dans le continuum dissociatif – l'état  $i$  –, et un état suivant qui à ces énergies ne peut se dissocier et dont les fonctions vibrationnelles s'étendent à gauche jusqu'à  $R \simeq 1.5$  au, l'état  $r$ ). L'électron est ainsi piégé, ce qui donne des résonances fines à longue durées de vie; mais les canaux à nombre quantiques effectifs élevés (plutôt  $d\pi$ ) interagissent avec le continuum d'ionisation, alors que les canaux avec des nombres vibrationnels élevés subissent une interaction électronique (éventuellement par couplage rotationnel) qui amène la molécule à se dissocier:

$$\text{ionisation} \leftrightarrow \epsilon d\pi \leftarrow 3d\delta \Rightarrow \text{''3''} d\pi \Rightarrow 2p\pi \leftrightarrow \text{dissociation.} \quad (5.12c)$$

## 5.5 Discussion

Nous avons vu pu utiliser cette méthode, non-itérative et non-perturbative et totalement ab-initio, pour calculer des résonances provoquées par la fragmentation de la molécule d'hydrogène, que cette fragmentation se fasse par dissociation en deux atomes ou par ionisation d'un électron. Ces résonances peuvent être a priori de largeur arbitraire, comme nous l'avons vu au Tableau 5.6,

ou encore être formées par des mécanismes différents, comme discuté sur l'exemple des niveaux 2<sup>-</sup> ci-dessus: le calcul est le même, l'ingrédient de base garantissant le succès de la démarche consistant à disposer des défauts quantiques électroniques adéquats.

Des défauts quantiques imparfaits peuvent en premier lieu expliquer les désaccords avec l'expérience. Avant même de prendre en compte des ondes partielles d'ordre plus élevé, qui pourraient intervenir dans la région étudiée, nous avons déjà signalé que la détermination des défauts quantiques électroniques est un processus délicat lorsqu'il faut prendre en compte des interactions. Il n'est donc pas étonnant que le calcul des résonances larges, pour lesquelles joue essentiellement le défaut quantique électronique  $\Delta_g$  donne un meilleur accord que des calculs où interviennent également les défauts quantiques des symétries  $\Sigma_g$  et surtout  $\Pi_g$  qui comprennent des interactions électroniques<sup>74</sup>. La dépendance en énergie de ces interactions électroniques est d'ailleurs difficile à estimer, ce qui pourrait contribuer au mauvais accord constaté pour les énergies les plus élevées (jusqu'à 20 cm<sup>-1</sup>). Par contre il n'y pas d'explication évidente pour rendre compte du désaccord entre largeurs calculées et observées au Tableau 5.7. On note la bonne concordance de nos calculs QDT et des calculs BO, et sans exclure l'hypothèse d'un problème au niveau des courbes de potentiel (qui servent de base aux deux méthodes de calcul), on peut supposer que ces désaccords particulièrement marqués pour les résonances de nombres vibrationnels plus faibles proviennent des difficultés expérimentales à déterminer les largeurs, difficultés accrues par la détermination indirecte des spectres de dissociation.<sup>75</sup>

D'autre part, nous avons négligé la voie de dissociation 2s, ce qui peut sembler justifié a pos-

---

<sup>74</sup>Les défauts quantiques électroniques pour la symétrie  $\Sigma_g$  sont à l'heure actuelle moins précis que leurs homologues des symétries  $\Pi_g$  et  $\Delta_g$ .

<sup>75</sup>Si la tendance générale du comportement des largeurs de ces niveaux prédissociés (décroissance de la largeur lorsque l'énergie augmente) s'explique bien par l'efficacité décroissante du couplage rotationnel (ou Coriolis) lorsque la distance inter-nucléaire moyenne augmente, il paraît difficile d'expliquer le doublement de la largeur observé expérimentalement entre les niveaux prédissociés ayant  $v^+ = 10$  et  $v^+ = 7$  quanta de vibrations.

teriori, non seulement par la qualité des calculs, mais aussi par l'analyse des fonctions d'onde pour les états de parité  $^+$  (où la symétrie  $\Sigma_g$  intervient). Dans ce cas, toutes les résonances observées sont produites par un canal dans lequel l'électron à une onde partielle  $l = 2$ , l'électron  $l = 0$  participe au continuum d'ionisation mais interagit faiblement avec les autres canaux (ce qui se comprend par le fait qu'au sein des états  $\Sigma_g$  l'interaction électronique  $s - d$  est elle-même faible). Donc l'omission de cette voie de dissociation pour les états de parité  $^+$  peut avoir comme conséquences une modification des intensités des résonances dissociatives (en général légère, car les transitions  $l = 1 \rightarrow l = 2$  sont plus fortes que les transitions  $l = 1 \rightarrow l = 0$ ) ou un déplacement de la position des résonances (très faible, car cette voie supplémentaire de la matrice  $\mathcal{K}$  interagirait faiblement); en réalité, ce n'est que dans l'hypothèse éventuelle d'une résonance dissociative  $s$  "pure" que les effets de cette omission seraient importants, le calcul ne mettant pas en évidence la résonance. Dans le Tableau 5.6, seule la transition observée à  $16\,311.6\text{ cm}^{-1}$  depuis le niveau  $v'' = 12, N'' = 1$  pourrait relever de cet effet<sup>76</sup>.

Enfin, une dernière source de désaccords doit être imputée aux limitations de la méthode de calcul utilisée. Dans la description de la détermination de la matrice de réaction (cf. Sect. 5.3.2), nous avons signalé qu'en pratique, il était nécessaire d'ouvrir artificiellement le plus grand nombre possible de canaux artificiellement fermés, car ce sont ces canaux qui deviennent résonnants. Mais ce nombre est limité, car les fonctions vibrationnelles de ces canaux doivent avoir une amplitude négligeable en  $R_0$ ; dans notre problème, on peut difficilement inclure les fonctions vibrationnelles au-delà de  $v^+ = 12$  (dans la courbe  $1\sigma_g$  de l'ion). Nous avons également fait part à la Sect. 5.3.3 des difficultés à obtenir un système numérique stable pour calculer la matrice  $\mathcal{K}$ , puisqu'en pratique pour un choix de dérivées logarithmiques arbitraires, le système peut être mal conditionné.

---

<sup>76</sup>Mais on s'attendrait alors à ce que dans le calcul l'intensité soit observée dans le spectre d'ionisation, ce qui n'est pas le cas.

Cette difficulté s'accroît avec le nombre de canaux artificiellement ouverts, car la dimension de  $\mathcal{K}$  devient plus grande, ainsi que le nombre de fonctions à "raccorder" en  $R_0$ . On est alors amené à réduire le nombre de voies artificiellement ouvertes. Les conséquences pour les calculs de cet état de fait est assez simple à comprendre qualitativement, mais difficile à estimer quantitativement. En effet, réduire le nombre de canaux dans la matrice de réaction revient à limiter la taille de la base; on s'attend alors aux effets suivants: (i) déplacement de la position des résonances, dont la grandeur dépend de l'importance relative des canaux qui ne sont pas correctement pris en compte à l'énergie de la résonance, (ii) modification de l'intensité des résonances, qui peut être plus ou moins considérable en fonction de l'importance relative des moments de transition des canaux "oubliés"<sup>77</sup>, (iii) dépendance en énergie de la matrice de réaction, (iv) analyse de la fonction d'onde incomplète, car si la résonance est produite par ces canaux "oubliés", elle n'apparaîtra pas explicitement dans la matrice  $\mathcal{K}$  (soit ses effets ont été inclus via les canaux fermés à la seule énergie de calcul de  $\mathcal{K}$ , soit elle est distribuée en partie sur la base limitée de la matrice de réaction). En ce qui concerne les calculs présentés au Tableau 5.6, on peut supposer que ces effets interviennent dans le moins bon accord constaté pour les états de parité  $^+$ , dont le calcul est plus difficile et a nécessité une réduction du seuil des canaux artificiellement ouverts, ainsi que pour les états dont la résonance fait intervenir les tout derniers niveaux vibrationnels de l'ion. Par exemple, les résonances observées à partir du niveau  $v'' = 12$ ,  $N'' = 1$  aux fréquences de transition 16 642 et 17 295  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la prédissociation de niveaux dont le coeur est respectivement dans l'état  $v^+ = 13$  et  $v^+ = 14$ : la première résonance est calculée avec un écart de 14  $\text{cm}^{-1}$ , bien supérieur à tous les autres niveaux de même nature regroupés dans le tableau 5.7, alors que la deuxième n'apparaît pas dans le

---

<sup>77</sup>Oubliés dans la mesure ou leur effet étant pris en compte uniquement à l'énergie de calcul de  $\mathcal{K}$ , ils ne peuvent pas résonner lorsque  $\mathcal{K}$  est balayé en énergie. Ceci concerne essentiellement les tout premiers canaux fermés qui n'auraient pas été artificiellement ouverts, dont l'amplitude de transition est du même ordre que pour les canaux figurant dans  $\mathcal{K}$ , et qui auraient un coefficient non-négligeable dans la fonction d'onde.

Observé	Calculé		$N^p$
	Discret	Avec continuums	
16 311.6	non trouvé	non trouvé	$1^+$
16 369.3	16 372	16 387	$2^-$
16 642	16 645	16 656	$2^-$
16 962.6	16 956	instable	$1^+$
17 014.7	17 014	17 034	$2^-$
17 295	17 272	non trouvé	$2^-$

**Tableau 5.9.** Ces résonances, dont la position est donnée par la fréquence (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de transition à partir du niveau  $v'' = 12$ ,  $N'' = 1$  ont été données au Tableau 5.6 avec les calculs effectués en tenant compte des couplages avec les continuums d'ionisation et de dissociation. La deuxième colonne donne les résultats pour un calcul entre niveaux discrets, sans couplages aux continuums.

calcul. On peut d'autant plus inculper ces canaux artificiellement ouverts que lorsqu'un calcul préliminaire entre niveaux discrets (sans couplage à un quelconque continuum) avait été fait, des raies à des valeurs proches des résonances observées expérimentalement avaient été mises en évidence. C'est donc bien parce que nous avons du mal à inclure ces canaux vibrationnels très élevés en tant que canaux résonnants couplés à des fonctions dissociatives que ces anomalies apparaissent. Nous donnons au Tableau 5.9 le résultat de ces calculs pour les niveaux dont le couplage au continuum de dissociation pose problème dans notre approche.

Nonobstant, ces limitations ne concernent que quelques situations particulières, et peuvent quelquefois être contournées. Et si les calculs basés sur les courbes de potentiel ab-initio fournissent des résultats acceptables lorsque les résonances étudiées concernent des niveaux dans des états électroniquement purs<sup>78</sup> – nous avons vu un tel exemple lors de l'analyse des résonances larges –, il n'en va pas de même lorsque les résonances mélangent différentes symétries  $\Lambda$ : Lembo et al (1990) avaient tentés un tel calcul pour les résonances fines (dont celles figurant au Tableau 5.8), en se basant sur les courbes ab-initio de Kolos et Rychlewski (1977) et de Guberman (1983), mais leurs résultats étaient entre 100 et 200  $\text{cm}^{-1}$  au dessus des résonances observées expérimentalement. La

<sup>78</sup>Et encore, la procédure variationnelle utilisée pour obtenir les courbes de potentiel adiabatiques ne peut concerner que les états de plus basse énergie au sein de la symétrie  $\Lambda$  considérée.

*Calcul théorique de spectres de photo-ionisation et photo-dissociation : états triplets excités de  $H_2$*

pertinence de nos résultats par contre n'est pas liée à une typologie particulière de mécanismes de fragmentation mais dépend étroitement de la dynamique de l'électron de Rydberg, c'est à dire de la pertinence des défauts quantiques électroniques. On voit ainsi tout l'avantage qu'il y aurait à tirer de calculs ab-initio de ces paramètres; en particulier, de tels calculs dans le coeur permettraient également une détermination directe des éléments de la matrice inter-arrangement  $K^{ID}$ , permettant d'inclure explicitement les canaux fermés, ce qui léverait la principale limitation rencontrée.



# Conclusion

Dans ce travail, nous avons abordé différents aspects concernant la théorie du défaut quantique multi-canaux (MQDT) et son application au calcul de spectres et à l'interprétation de la dynamique des états de Rydberg moléculaires. L'étude du formalisme de la théorie du défaut quantique habituelle et la connexion avec le traitement Lippmann-Schwinger des processus de collisions en mécanique quantique a permis de présenter un cadre pour une théorie du défaut quantique incluant différents arrangements de particules. Cette étude a également clarifié la nature des divergences inhérentes aux canaux fermés de la MQDT et posant des problèmes pour calculer par exemple les amplitudes de transition dipolaires; nous avons ainsi proposé une méthode de paramétrisation des divergences permettant de calculer les moments de transition dans l'approximation de Coulomb, méthode particulièrement utile en MQDT moléculaire lorsqu'elle est combinée à la transformation de repère rovibronique. Cette méthode a été testée sur  $H_2$ , molécule pour laquelle les défauts quantiques sont les mieux connus, afin de calculer les transitions dipolaires électroniques entre les premiers états excités de différentes symétries. A partir des défauts quantiques électroniques pour les états triplet de  $H_2$ , récemment calculés, nous avons déterminé des spectres théoriques pour des états excités gerade, dans une zone d'énergie où la molécule peut se fragmenter par ionisation ou dissociation, c'est à dire suivant deux arrangements distincts de particules. Les spectres de photo-ionisation et de photo-dissociation ainsi obtenus ont ensuite été comparés à des résultats d'expériences à haute-résolution. L'analyse de la fonction d'onde des résonances a permis de proposer des mécanismes de fragmentation de la molécule. Chacun des différents thèmes abordés appelle des développements. En premier lieu, nous avons déjà remarqué que quel que soit l'intérêt du formalisme de la MAMQDT, l'approche restera incom-

## Conclusion

plète tant qu'une méthode de calcul des matrices de réaction ne sera pas disponible. Cette méthode étant assez lourde à mettre en oeuvre, c'est sans doute en collaboration avec des groupes disposant déjà du savoir-faire numérique qu'un tel travail pourrait être mené. Encore faudrait-il pouvoir jauger de l'intérêt d'un outil de ce type, notamment en rapport ou en complément des programmes de R-matrice moléculaire, qui sont actuellement en chantier dans différents laboratoires. Néanmoins, comme la quasi-totalité des problèmes de collisions non-relativistes peuvent s'écrire sous la forme d'équations de Lippmann-Schwinger, un tel outil pourrait se révéler fructueux. En particulier, ces équations décrivent également des processus à trois corps, les particules pouvant alors s'arranger en plus de deux fragments. Dans cette optique, le développement d'un formalisme incluant des canaux fermés, pour décrire par exemple la photo-ionisation dissociative, paraît pouvoir être réalisé assez directement.<sup>79</sup> Même sans disposer d'un programme de calcul ab-initio des matrices de réaction, un formalisme adéquat combiné à une méthode de calcul astucieuse (comme celle utilisée au Chapitre 5 pour déterminer indirectement les éléments de la matrice inter-arrangement) devrait permettre de calculer la photo-ionisation dissociative d'une molécule à partir de la connaissance des défauts quantiques électroniques. La méthode de paramétrisation des divergences radiales est quant à elle d'une utilisation générale pour calculer les amplitudes de transitions de systèmes à un électron externe effectif lorsque la fonction d'onde dans le coeur n'est pas connue et que des canaux électroniques en interaction sont considérés. En pratique, ceci concerne la totalité des molécules dans des états de Rydberg traitées par la MQDT, la fonction d'onde de l'électron externe dans le coeur n'étant pas encore calculable en l'absence de programmes de R-matrice moléculaire, ainsi que les atomes pour lesquels la fonction d'onde dans le coeur n'aurait pas été calculée.<sup>80</sup>

Enfin, le regain d'intérêt des expérimentateurs pour la molécule d'hydrogène laisse présager la nécessité d'entreprendre de nouveaux calculs sur  $H_2$ ; des collaborations avec les équipes d'Ubachs

---

<sup>79</sup>Le formalisme donnant les matrices de réaction dans les cas de collisions à trois corps est connu dans les grandes lignes (Kouri et al, 1976) et l'inclusion de canaux fermés ne semble pas poser de problèmes particuliers.

<sup>80</sup>Un calcul des moments dipolaires électroniques paramétrisés pour CO est d'ailleurs en cours.

à Amsterdam et de Merkt à Zurich, qui étudient actuellement des états excités de  $H_2$  avec des lasers VUV à très haute résolution, sont ainsi en cours. Les caractéristiques radiatives des états excités de  $H_2$  intéressent également la physique des plasmas: la connaissance de la densité de population des molécules dans différents états rovibroniques est couramment utilisée pour déterminer la température et établir des diagnostics du plasma. Ceci concerne aussi bien la validation de modèles théoriques en recherche fondamentale que le contrôle de plasmas contenant de l'hydrogène utilisés dans un contexte technologique (Astashkevich et al, 1996), et dans cette optique c'est à partir de la connaissance des intensités pour des transitions pertinement choisies que les densités de population sont déduites.

La détermination des spectres des états excités de  $H_2$  présente également un grand intérêt en astrophysique – on sait qu'il s'agit, de loin, de la molécule la plus abondante dans l'Univers, et le rayonnement émis ou absorbé peut révéler des indices sur différents phénomènes astrophysiques, se produisant par exemple aussi bien dans les atmosphères planétaires (il s'agit alors généralement de plasmas) que dans le milieu inter-stellaire. Nous citerons en particulier le débat, toujours en vigueur, sur l'origine des bandes diffuses inter-stellaires (DIB), dont une partie avait déjà été observée dans les années 1930, ou encore les résonances satellites qui apparaissent à des fréquences proches de l'émission Lyman  $\alpha$ , et dont l'investigation théorique dépend de manière cruciale des amplitudes de transition dipolaire<sup>81</sup>. En ce qui concerne les DIB, l'intérêt pour  $H_2$  a été accru récemment lorsque Sorokin et Glowina (1996) proposèrent un mécanisme d'excitation à 2 photons<sup>82</sup>,

---

<sup>81</sup>Ces résonances dites "satellites" sont produites par collision  $H - H$  ou  $H - p$  (Kielkopf et Allard, 1998). Pour les singulets, la désexcitation se fait vers l'état fondamental (qui n'est pas un état de Rydberg, mais dont la dépendance en énergie des amplitudes de transition vers les états  $^1\Sigma_u$  peut être échelonnée à partir d'une valeur de base); pour les triplets la désexcitation se fait vers le premier état stable  $b^3\Sigma_u$ .

<sup>82</sup>L'hydrogène dans l'état fondamental  $X^1\Sigma_g$  est excité dans un premier temps vers des niveaux rovibroniques  $^1\Sigma_u$  et  $^1\Pi_u$ , puis dans un deuxième temps la molécule subit une transition vers les états gerade autour du premier seuil d'ionisation. Cette deuxième transition absorbe le rayonnement stellaire, ce qui se traduirait par ces bandes diffuses lorsqu'on observe en direction de l'étoile en question.

## *Conclusion*

mécanisme produit en laboratoire par Ubachs et al (1997) qui ont obtenu plusieurs résonances en coïncidence (position et largeur) avec certaines résonances observées sur les DIB; mais de nombreuses résonances expérimentales n'apparaissent pas sur les DIB (et bien sûr les DIB semblent bien trop riches pour être produits par la seule molécule d'hydrogène), et les astrophysiciens ont critiqué l'absence de base physique pouvant produire le mécanisme d'excitation proposé dans l'Espace. Toutefois, sans nécessairement avoir à envisager des mécanismes d'excitation tel qu'ils pourraient se produire dans le milieu inter-stellaire, il peut paraître tentant d'étudier d'autres schémas d'excitation de  $H_2$ , et le calcul est certainement une voie plus rapide et plus économique que la mise en place de montages expérimentaux adaptés. En attendant, le mystère demeure entier..

# Références bibliographiques

- Arif M, Jungen C et Roche A L, 1997, *J. Chem. Phys.* 106, 4102.
- Astashkevich S A, Käning M, Käning E, Kokina N V, Lavrov B P, Ohl A et Röpcke J, 1996, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 56, 725.
- Aymar M, Greene C H et Luc-Koenig E, 1996, *Rev. Mod. Phys.* 68, 1015.
- Bates D R et Damgaard A, 1949, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 242, 101.
- Bjerre N, Keiding S R, Lembo L J et Helm H, 1988, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2465.
- Bunker P R et Jensen P, 1998, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (NRC Press, Ottawa).
- Burke P G, 1993, dans Andersen T et al (Ed.), *Proceedings of the International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions* (AIP, New York), p. 26.
- Burke J P, Greene C H et Bohn J L, 1998, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3355.
- Carata L, Orel A E et Suzor-Weiner A, 1999, *Phys. Rev. A* 59, 2804.
- Child M S et Jungen C, 1990, *J. Chem. Phys.* 93, 7756.
- Cohen-Tannoudji C, Diu B et Laloë F, 1977, *Mécanique quantique* (Hermann, Paris).
- Collins L A et Schneider B I, 1995, dans Huo et Gianturco (1995), p. 45.
- Dehmer J L, Dehmer P M, Pratt S T, Tomkins F S and O'Halloran M A, 1989, *J. Chem. Phys.* 90, 6243.
- Dieudonné J, 1982, dans Diner S et al (Ed.), *La pensée physique contemporaine* (Fresnel-Vuibert, Paris).
- Dulieu O, Giusti-Suzor A et Masnou-Seeuws F, 1991, *J. Phys. B* 24, 4391.
- Ekstein H, 1955, *Phys. Rev.* 101, 880.
- Eyler E E, 1995, *Ion Chemistry and Physics*, Vol. IV (Wiley, New-York).
- Eyler E E et Pipkin F M, 1983, *Phys. Rev. A* 27, 2462.
- Faddeev L D et Merkuriev S, 1993, *Quantum scattering theory for several particle systems* (Kluwer, Dordrecht, Pays-Bas).
- Fano U, 1970, *Phys. Rev. A* 2, 353.
- Fano U, 1978, *Phys. Rev. A* 17, 93.
- Fano U et Cooper T, 1968, *Rev. Mod. Phys.* 40, 441.
- Fano U et Rau A R P, 1986, *Atomic Collisions and Spectra* (Academic Press, Orlando, Etats-Unis).
- Fourré I et Raoult M, 1994, *J. Chem. Phys.* 101, 8709.
- Gibson A G, Waters A J, Berthold G H et Chandler C, 1991, *J. Math. Phys.* 32, 3117.
- Giusti-Suzor A et Jungen C, 1984, *J. Chem. Phys.* 80, 986.
- Giusti-Suzor A et Zoller P, 1987, *Phys. Rev. A* 36, 5178.
- Glab W L, Qin K et Bistransin M, 1995, *J. Chem. Phys.* 102, 2338.
- Goforth T L, Snitchler G L, Watson D K, 1987, *Phys. Rev. A* 35, 904.

## Références bibliographiques

- Goldberger M L and Watson K M, 1964, *Collision Theory* (Wiley, New-York).
- Greene C H, Fano U et Strinati G, 1979, Phys. Rev. A 19, 1485.
- Greene C H, Rau A R P et Fano U, 1982, Phys. Rev. A 26, 2441.
- Guberman S L, 1983, J. Chem. Phys. 78, 1404.
- Guberman S L et Dalgarno A, 1992, Phys. Rev. A 45, 2784.
- Guberman S L et Giusti-Suzor A, 1991, J. Chem. Phys. 95, 2602.
- Ham F S, 1955, Solid St. Phys. 1, 217.
- Helm H, de Bruijn D P et Los J, 1984, Phys. Rev. Lett. 53, 1642.
- Herzberg G, 1970, Phys. Rev. Lett. 23, 1081.
- Huang W, Zou Y, Tong X M et Li J M, 1995, Phys. Rev. A 52, 2770.
- Huo W M et Gianturco F A, 1995, Ed., *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions* (Plenum, New York).
- Itzykson C et Zuber J-B, 1985, *Quantum Field Theory* (McGraw-Hill, New-York).
- Joachain C, 1983, *Quantum Collision Theory* (North Holland, Amsterdam).
- Jungen C, 1987, dans Briggs J S, Kleinpopper H, Lutz H O, Ed., *Fundamental processes of Atomic Dynamics* (Plenum, New York), p. 79.
- Jungen C, 1996, Ed., *Molecular Applications of Quantum Defect Theory* (Institute of Physics, Londres).
- Jungen C et Atabek O, 1977, J. Chem. Phys. 66, 5584.
- Jungen C, Matzkin A et Ross S C, 1999, soumis à J. Chem. Phys.
- Jungen C, Pratt S T et Ross S C, 1995, J. Phys. Chem. 99, 1700.
- Jungen C et Raseev G, 1998, Phys. Rev. A 57, 2407.
- Jungen C et Ross S C, 1997, Phys. Rev. A 55, R2503.
- Kielkopf J F et Allard N F, 1998, Phys. Rev. A 58, 4416.
- Kolos, 1995, Communication privée à S C Ross.
- Kolos W et Rychlewski J, 1977, J. Mol. Spectrosc. 66, 428.
- Kolos W et Rychlewski J, 1996, J. Mol. Spectrosc. 177 (146).
- Kolos W et Wolniewicz L, 1966, J. Chem. Phys. 45, 509.
- Kouri D J et Levin F S, 1974a, Ann. Phys. 83, 316.
- Kouri D J et Levin F S, 1974b, Ann. Phys. 83, 326.
- Kouri D J, Levin F S et Sandhas W, 1976, Phys. Rev. C 13, 1825.
- Landau L et Lifshitz E, 1975, *Physique théorique, tome 3: Mécanique quantique* (Ed. Mir, Moscou).
- Laplanche G, Jaouen M et Rachman A, 1983, J. Phys. B 16, 415.
- Laughlin C, 1992, Phys. Scr. 45, 238.
- Lembo L J, Bjerre N, Huestis D L et Helm H, 1990, J. Chem. Phys. 92, 2219.
- Lembo L J, Huestis D L, Keiding S R, Bjerre N et Helm H, 1988, Phys. Rev. A 38, 3447.

- Li, J M (Lee, C M) et Lu K T, 1973, Phys. Rev. A 8, 1241.
- Lindgard A and Nielsen S E, 1977, At. Data Nucl. Data Tables 19, 533.
- Lippmann B A, 1956, Phys. Rev. 102, 264.
- Lippmann B A et Schwinger J, 1950, Phys. Rev. 79, 469.
- Lovelace C, 1964, dans Moorhouse R G (Ed.), *Strong Interactions and High Energy Physics* (Oliver and Boyd, Londres).
- Matzkin A, 1999, Phys. Rev. A 59, 2043.
- Matzkin A, Jungen C et Ross S C, 1998, Phys. Rev. A 58, 4462.
- Mayer E E, Hedderich H G et Grant E R, 1998, J. Chem. Phys. 108, 1886.
- Mellinger A, Vidal C R et Jungen C, 1996, J. Chem. Phys. 104, 8913.
- Merkt F, 1999, Communication privée.
- Mies, 1984, J. Chem. Phys. 80, 2514.
- Mulliken R, 1964, J. Am. Chem. Soc. 86, 3183.
- Mulliken R, 1966, J. Am. Chem. Soc. 88, 1849.
- Newton R G, 1982, *Scattering Theory of Waves and Particles* (Springer-Verlag, New-York).
- O'Halloran M A, Dehmer P M, Pratt S T, Dehmer J L and Tomkins F S, 1989, J. Chem. Phys. 90, 930.
- Pratt S T, 1995, Rep. Prog. Phys. 58, 821.
- Rahman-Attia A, Jaouen M, Laplanche G et Rachman A, 1986, J. Phys. B 19, 897.
- Ramaker D E et Peek J M, 1973, At. Data Nucl. Data Tables 19, 533.
- Raoult M, 1987, J. Chem. Phys. 87, 4736.
- Raoult M et Balint-Kurti G, 1988, Phys. Rev. Lett. 61, 2538 (1988).
- Rau A R P et Inokuti M, 1997, Am. J. Phys. 65, 221.
- Ray M et Lafyatis G P, 1996, Phys. Rev. Lett. 76, 2662.
- Reinhold E, Hogervorst W et Ubachs W, 1997, Phys. Rev. Lett. 78, 2543.
- Reinhold E, de Lange A, Hogervorst W et Ubachs W, 1998, J. Chem. Phys. 109, 9772.
- Rodberg L S et Thaler R M, 1967, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering* (Academic, New-York).
- Ross S C, Jungen C et Matzkin A, 1999, soumis à J. Chem. Phys.
- Ross S C et Jungen C, 1994a, Phys. Rev. A 49, 4353 et 4364.
- Ross S C et Jungen C, 1994b, Phys. Rev. A 50, 4618.
- Rydberg, 1890, K. Svenska Vetenskaps Akad. Handlinger 23, 1.
- Rychlewski J, 1984, J. Mol. Spectrosc. 104, 253.
- Schins J M, Siebbeles L D A, Los J, Van der Zande W J, Rychlewski J et Koch H, 1991, Phys. Rev. A 44, 4171.
- Schrödinger E, 1921, Z. Phys. 4, 347.
- Seaton, 1958, Mont. Not. R. Astron. Soc. 118, 504.

*LastPrimaryMark*

Seaton, 1983, Rep. Prog. Phys. 46, 167.

Sorokin P P et Glowina J H, 1996, ApJ 473, 900.

Stephens J A et Greene C H, 1995, J. Chem. Phys. 102, 1579.

Stephens J A et McKoy J, 1992, J. Chem. Phys. 97, 8060.

Stolyarov A et Child M, 1999, J. Phys. B 32, 527.

Texier F, 1997, *Théorie du défaut quantique généralisée aux basses énergies – Evolution temporelle des états de Rydberg préionisés et prédissociés*, Thèse de doctorat (Université de Paris-Sud, Orsay).

Tobocman W et Nagarajan M A, 1967, Phys. Rev. 163, 1011.

Ubachs W, Hinnen P C et Reinhold E, 1997, ApJ 476, L93.

Weinberg S, 1964, Phys. Rev. 133, B232.

Whittaker E T et Watson G N, 1927, *A Course of Modern Analysis* (Cambridge Univ. Press, Cambridge).

Wigner E, 1946, Phys. Rev. 70, 15 et 606.

Wolniewicz L, 1995, J. Mol. Spectrosc. 174, 132.

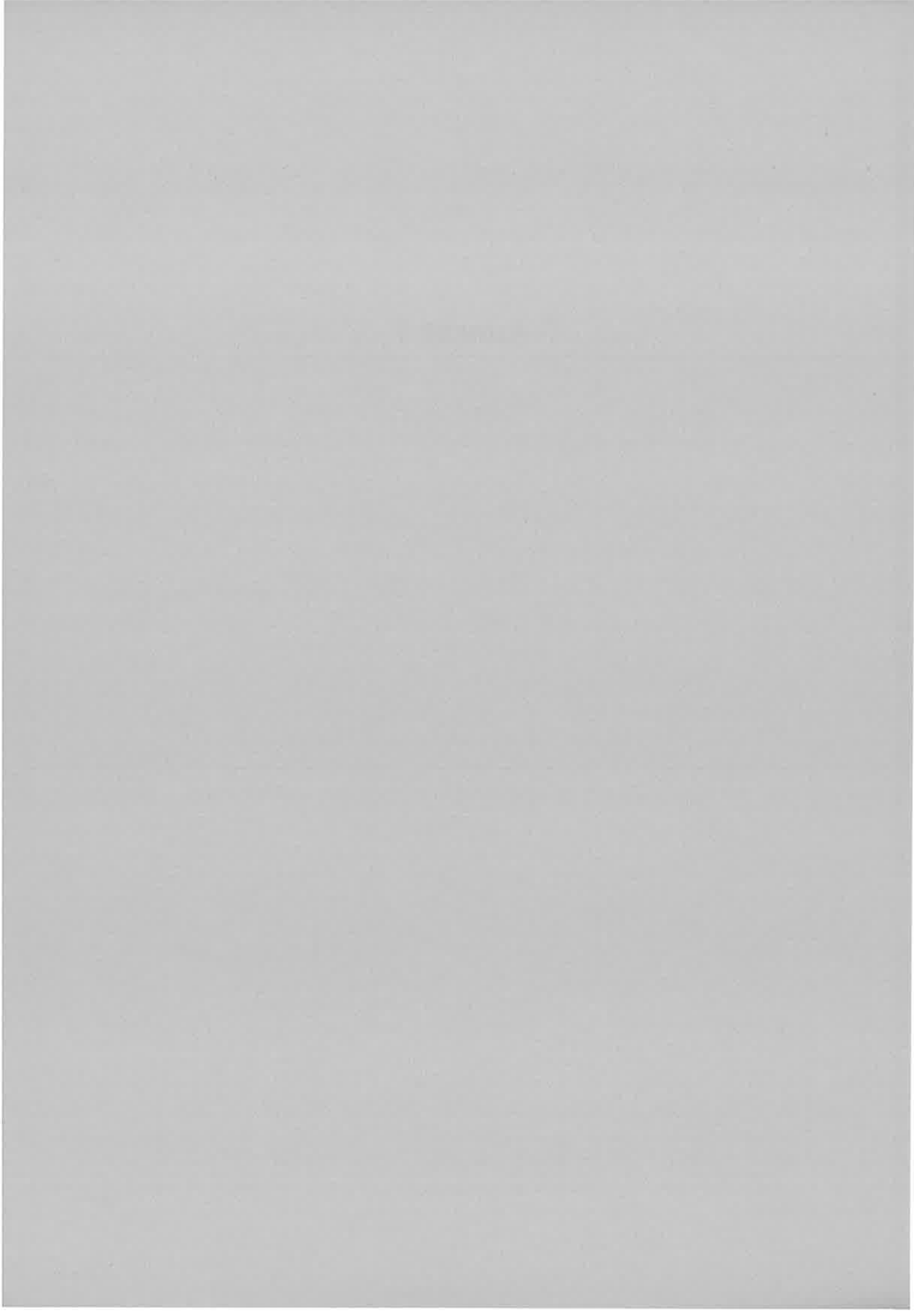
Wolniewicz L, 1996, J. Mol. Spectrosc. 180, 398.

Wolniewicz L, 1998, J. Chem. Phys. 108, 1499.

Wolniewicz L et Dressler K, 1982, J. Mol. Spectrosc. 96, 195.



## **Annexe 1**



## Extended Coulomb approximation for multichannel-quantum-defect-theory computations of dipole moments: Method of calculation and application to H<sub>2</sub>

A. Matzkin and Ch. Jungen

Laboratoire Aimé-Cotton, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

S. C. Ross

Department of Physics, University of New Brunswick, Fredericton, New Brunswick, Canada E3B 5A3

(Received 6 July 1998)

A method for calculating dipole transition moments in effective one-electron systems when some channels are closed is investigated within the framework of multichannel quantum-defect theory (MQDT). A treatment of the energy dependence is also given. This method is useful when electronic channel interactions occur and MQDT is combined with frame transformations. Our calculations are made in the Coulomb approximation and include provisions for core transitions. They are tested by comparing transitions between bound states of molecular hydrogen with *ab initio* computations. [S1050-2947(98)03912-2]

PACS number(s): 32.70.Cs, 31.50.+w, 32.80.Fb, 34.60.+z

### I. INTRODUCTION

Dipole transition moments are among the main physical quantities associated with the theoretical calculations of photoionization spectra. As is known, in a diatomic molecule the transition from a low-energy state for which the wave function is near the core to a higher Rydberg or continuum wave function can be understood in terms of a frame transformation: Before excitation the electron is adequately described in a short-range formulation [Hund's case (a) or (c)], while once excited, it should be described in the laboratory frame [Hund's case (d) or (e)]. The frame transformation elements were extensively studied in a recent article by Jungen and Raseev (JR) [1], wherein readily usable expressions are given for the angular factors involved in the dipole transition moments. In the present paper we complete the work of JR by describing a method for calculating the radial part of dipole moments and their energy dependence.

The difficulty here is that unless the wave function of the outer electron in effective one-electron systems is known from quantum chemical or *R*-matrix calculations, close-range dipole moments smooth in energy cannot be defined in a straightforward manner: Within the framework of collision theories containing closed channels, such as multichannel quantum-defect theory (MQDT), divergent expressions appear in the transition integrals between closed (bound electron) channels. These exponentially divergent expressions are of mathematical nature, unlike the case of free-free transitions where the numerical divergences are eliminated by using the accelerator form of the dipole operator [2]. Our method is particularly appropriate in cases where the outer electron takes part in an electronic channel interaction and has a comparable energy before and after the transition. The MQDT analysis of H<sub>2</sub> carried on by Ross and Jungen [3,4] is an example of such a situation. Our approach can be viewed as an extension of the Coulomb approximation to the electronic multichannel case where transitions can affect the core state as well as the Rydberg electron. The dipole moment between two states is calculated by considering the transition elements between initial and final channels [5], thus avoiding

recourse to state-to-state calculations.

In Sec. II we give a formulation for the radial part of dipole transitions in a diatomic molecule within the MQDT framework. Various ways of dealing with the energy dependence will be examined. In Sec. III we apply our formulation to the computation of dipole moments in molecular hydrogen in the Coulomb approximation. In Sec. IV electronic dipole transition moments are obtained and compared with state-to-state *ab initio* calculations [6,7]. We also give examples of the energy dependence of the dipole moments for transitions to high Rydberg or continuum states. Finally, in Sec. V the validity of the Coulomb approximation is discussed and a specific treatment for large internuclear distances is considered.

### II. DIPOLE MOMENT FORMULATIONS

#### A. Molecular wave functions

A highly excited molecule can autoionize and eject an electron. It is represented by a standing wave [see Eq. (17) of JR]

$$\psi_p = \sum_{I=1}^N \sum_{I'=1}^N \Phi_I [f_I(r)C_{II'} - g_I(r)S_{II'}] B_{I'}^p, \quad (1)$$

whose combinations account for the outgoing electron.  $\Phi_I$  denotes the wave function of the core in the rovibronic state  $I^+$ , as well as the electron's angular momentum  $l_i$  and spin:  $I = \{I^+, l_i, j_i\}$ ;  $f_I(r)$  and  $g_I(r)$  are the regular and irregular radial functions of the outer electron (here Coulomb functions, as we will suppose a pure Coulomb field outside the core). MQDT does not give the wave function inside the core and so Eq. (1) is valid only for  $r$  larger than the core radius  $r_0$ .  $\mathbf{K} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{-1}$  is the reaction matrix explicitly containing the closed channels (thus of dimension  $N \times N$ , with  $N = N_o + N_c$  being the sum of open and closed channels). The physical reaction matrix  $\mathbf{K}(E)$  of dimensions  $N_o \times N_o$  is related to the scattering matrix  $\mathbf{S}(E)$  by  $\mathbf{K}(E) = -i[\mathbf{S}(E) - I][\mathbf{S}(E) + I]^{-1}$ . The eigenvalues of  $\mathbf{K}(E)$  and the channel coeffi-

coefficients  $B_{I'}^\rho$  are determined in the typical MQDT diagonalization procedure [8]. The label  $\rho$  denotes the eigenstates of the open-channel interaction.

For  $r$  values near the core, the wave function is formulated in a manner appropriate at short range [Hund's case (a), the molecular frame],

$$\psi_\rho \approx \sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N X_i [f_{l_i}(r) C_{ii'} - g_{l_i}(r) S_{ii'}] A_{i'}^\rho, \quad (2)$$

equivalent to Eq. (23) of JR. Here  $i = \{S_i, \Lambda_i, \Omega_i, i^+, l_i, \lambda_i\}$ , which is similar to the label  $\beta$  used by JR, although in the present work the set of indices  $i$  and  $I$  will essentially be used to distinguish electronic ( $i$ ) from rovibronic ( $I$ ) quantities. The dependence on rotation and vibration is now included in the factors  $X_i$ , as will be specified in Sec. III below. The  $X_i$  are related to the  $\Phi_I$  by transforming Eq. (1) to the molecular frame.  $C_{II'}$  and  $S_{II'}$  are deduced from  $C_{ii'}$  and  $S_{ii'}$  via a rovibronic frame transformation matrix  $\mathbf{U}$ ,

$$C_{II'} = \sum_{i,i'} U_{ii'} C_{ii'} U_{i'I'}^{\text{tr}}, \quad (3)$$

The same is true for the coefficients

$$B_{I'}^\rho = \sum_{i'} U_{I'i'} A_{i'}^\rho. \quad (4)$$

$C_{ii'}$  and  $S_{ii'}$  are assumed to be diagonal in  $S$ ,  $\Lambda$ , and  $\Omega$ , which are good quantum numbers in Hund's case (a).

### B. Radial behavior and transition moments

The dipole transition moment between  $\psi_\rho$  and a low-energy state  $\psi_0$  is given by

$$D_0^\rho = \langle \psi_0 | \mathbf{D} | \psi_\rho \rangle. \quad (5)$$

For the sake of simplicity, we will take the low-energy molecular wave function, accordingly stated in Hund's case (a), as a product of a single core function and an electron channel

$$\psi_0 = X_{i''} [f_{i''}(r) \cos(\pi \mu_{i''}) - g_{i''}(r) \sin(\pi \mu_{i''})]. \quad (6)$$

Here the  $\mathbf{C}$  and  $\mathbf{S}$  matrices are expressed in terms of the single-channel quantum defect  $\mu_{i''}$  and we have  $D_0^\rho = D_{i''}^\rho$ . Of course  $\psi_0$  could as well include a sum of several channels and core states; this generalization is straightforward.

Since the double sum in Eq. (2) includes closed channels, the expressions have to be used with particular attention. As is known, for negative (Rydberg electron) energies the functions  $f$  and  $g$  both diverge at  $r \rightarrow \infty$ . This strong, usually exponential, divergence appears for  $r$  values beyond the classical turning point  $r_t$ , while  $f$  and  $g$  are well behaved for  $r \leq r_t$ . Obviously, the turning point depends on the outer electron's energy  $\epsilon_i$ , given by

$$\epsilon_i = E - E_i^+, \quad (7)$$

with  $E_i^+$  being the energy of the ion in the  $i$  state and  $E$  the total energy of the molecule.

Thus, for each closed ( $Q$ ) channel  $i$ , we must have in the limit  $r \rightarrow \infty$

$$\sum_{i'} [f_{l_i}(r) C_{ii'} - g_{l_i}(r) S_{ii'}] A_{i'}^\rho \rightarrow 0, \quad i \in Q. \quad (8)$$

Although this expression is well behaved, each term in square brackets taken individually will diverge. As a consequence, if Eq. (2) is expressed as

$$\psi_\rho = \sum_{i'=1}^N A_{i'}^\rho \psi_{i'}, \quad (9)$$

with  $\psi_{i'}$  given by

$$\psi_{i'} = \sum_{i=1}^N X_i [f_{l_i}(r) C_{ii'} - g_{l_i}(r) S_{ii'}], \quad (10)$$

then each term diverges at large  $r$ , as soon as  $r \geq r_t(\epsilon_i)$ .

This affects the corresponding expressions of the dipolar moments. If we partition the dipole transition moment as

$$D_{i''}^\rho = \sum_{i'} D_{i''i'}^{i'} A_{i'}^\rho, \quad (11)$$

with

$$D_{i''i'}^{i'} = \langle \psi_0 | \mathbf{D} | \psi_{i'} \rangle, \quad (12)$$

this last expression formally diverges. However,  $D_{i''i'}^{i'}$  can nevertheless be defined if (a) the lower state radial function  $f_{i''}(r) \cos(\pi \mu_{i''}) - g_{i''}(r) \sin(\pi \mu_{i''})$  goes to 0 for  $r$  greater than the classical turning point  $r_t(\epsilon_{i'})$  of  $\psi_{i'}$ , thereby annihilating the divergence of  $\psi_{i'}$ , or (b)  $C_{ii'}$  and  $S_{ii'}$  are diagonal and thus Eq. (8) reduces to a single convergent term.

Fortunately in previous calculations [9–11], these conditions were fulfilled. In all other situations, Eqs. (11) and (12) and the expression (21b) of JR are, strictly speaking, divergent. However, we will see below how these formally infinite quantities can be parametrized.

In general, Eq. (5) has to be expressed by making the physical quantization condition that has to be made for each electron in state  $i$  appear explicitly regardless of what the nonperturbed channel before the collision was. Equation (2) can be rearranged as

$$\begin{aligned} \psi_\rho &\approx \sum_{i=1}^N X_i \left[ f_{l_i}(r) \sum_{i'=1}^N A_{i'}^\rho C_{ii'} - g_{l_i}(r) \sum_{i'=1}^N \bar{A}_{i'}^\rho S_{ii'} \right] \\ &\equiv \sum_{i=1}^N X_i [f_{l_i}(r) \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho - g_{l_i}(r) \sin \pi \bar{\mu}_i^\rho] \bar{A}_i^\rho, \quad (13) \end{aligned}$$

with  $\bar{A}_i^\rho$  and  $\bar{\mu}_i^\rho$  given by

$$\sum_{i'=1}^N A_{i'}^\rho C_{ii'} \equiv \bar{A}_i^\rho \cos \pi \bar{\mu}_i^\rho,$$

$$\sum_{i'=1}^N A_{i'}^p S_{ii'} \equiv \bar{A}_i^p \sin \pi \bar{\mu}_i^p. \quad (14)$$

The  $\bar{\mu}_i^p$  are known as *effective* quantum defects and the  $\bar{A}_i^p$  are the effective channel coefficients. By matching boundary conditions for closed ( $Q$ ) and open ( $P$ ) channels, it can be established that

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i^p &= n - \nu_i, \quad i \in Q \\ \bar{\mu}_i^p &= \tau_p, \quad i \in P, \end{aligned} \quad (15)$$

where  $n$  is an integer,  $\nu_i = (-\epsilon_i)^{-1/2}$  (Rydberg units will be used throughout), and  $\tan \pi \tau_p$  are the eigenvalues of the physical reaction matrix  $\mathbf{K}(E)$ . Accordingly, the dipole transition moment  $D_{i''}^p$  may be expanded as

$$D_{i''}^p = \sum_{i'} \bar{D}_{i''}^{i'} \bar{A}_{i'}^p, \quad (16)$$

with

$$\bar{D}_{i''}^{i'} = \langle \psi_0 | \mathbf{D} [f_{i'}(r) \cos \pi \bar{\mu}_{i'}^p - g_{i'}(r) \sin \pi \bar{\mu}_{i'}^p] | X_{i'} \rangle. \quad (17)$$

This expression is well defined in all circumstances. Note, however, that it is expected to vary substantially with the energy since the boundedness of the closed channels has been included in the  $\bar{D}_{i''}^{i'}$ . On the other hand, when defined, the  $D_{i''}^{i'}$  involve only short-range interactions (i.e., without taking account of the large- $r$  behavior) and are expected to be smoother in energy.

### C. Energy dependence

The main problem arising in practical computations of transitions to high-energy Rydberg states comes from the strong energy dependence of the  $\bar{D}_{i''}^{i'}$  of Eq. (17). Since the dipole operator in our effective one-electron system is a sum of the outer-electron dipole and the core transition dipole operators (see Sec. III B below), the energy dependence, as well as the divergences, is confined to the radial integrals between the initial state and the manifold of final states. The strong energy dependence of the radial integrals can be circumvented in either of two ways: (i) directly, by factoring the energy dependence of the radial integral in  $\bar{D}_{i''}^{i'}$  into a smooth part related to short-range effects and a strongly varying part coming from imposing boundary conditions at large  $r$ , or (ii) by parametrizing the formally divergent radial parts of  $D_{i''}^{i'}$  of Eq. (12) in such a way that the total standing-wave transition moment (5) is recovered when calculated with the formally divergent equation (11). Each of these approaches is discussed in turn below.

#### 1. Factoring the energy dependence of the $\bar{D}_{i''}^{i'}$

For  $\epsilon_i < 0$  we write the effective channel radial function, in large square brackets in Eq. (13), as

$$\phi_i(\epsilon_i, r) = f_i(r) \cos \pi \bar{\mu}_i^p - g_i(r) \sin \pi \bar{\mu}_i^p \quad (18)$$

and let  $\phi_0(\epsilon_i, r)$  be the lower state radial function. Simple trigonometry and Eq. (15) yield

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | r^q | \phi_i(\epsilon_i) \rangle &= \cos \pi n \{ \cos \pi(\nu_i - \kappa) d_1(\epsilon_i) \\ &\quad - \sin \pi(\nu_i - \kappa) d_2(\epsilon_i) \}. \end{aligned} \quad (19)$$

This is the type of radial integral that appears in the expression of  $\bar{D}_{i''}^{i'}$  [Eq. (17)], with  $q=0$  or 1.  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  are defined by

$$d_1(\epsilon_i) = \langle \phi_0 | r^q | f_i(\epsilon_i) \cos \pi \kappa + g_i(\epsilon_i) \sin \pi \kappa \rangle \quad (20)$$

and

$$d_2(\epsilon_i) = \langle \phi_0 | r^q | f_i(\epsilon_i) \cos \pi(\kappa - \frac{1}{2}) + g_i(\epsilon_i) \sin \pi(\kappa - \frac{1}{2}) \rangle. \quad (21)$$

Here  $n$  is an integer according to Eq. (15) and  $\kappa$  is an arbitrary parameter allowing for this radial basis change. For a given value of  $\kappa$ ,  $d_1(\epsilon_i)$  is strictly defined only for  $\nu_i = \kappa + n'$ , while  $d_2(\epsilon_i)$  is defined if  $\nu_i = \kappa + n' + \frac{1}{2}$ , where  $n'$  is an integer. For those values,  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  are smoothly dependent on energy.

Since the left-hand side of Eq. (19) is defined for all  $\epsilon_i$ , so is the right-hand side. For a fixed value of  $\kappa$  we evaluate  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  at the appropriate values of  $\nu_i$  and then interpolate between them. Henceforth  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  are defined at every energy. We have thus parametrized the energy dependence of the radial integral and thus of the  $\bar{D}_{i''}^{i'}$  into smooth parts and strong oscillating parts (cosine and sine factors) that take into account the boundary conditions. This will be illustrated in Sec. IV C.

For  $\epsilon_i > 0$  the same technique can be used by replacing  $\bar{\mu}_i^p$  by  $\tau_p$  according to Eq. (15) and setting the proper signs. We remark that we have implicitly used phase-shifted radial pairs; this has been repeatedly employed in MQDT in relation to closed-channel connected effects, such as resonant structures (see, e.g., [12,13]).

#### 2. Parametrization of the $D_{i''}^{i'}$

By combining Eqs. (12) and (9) [or, equivalently, by examining the expressions in curly brackets in Eq. (32) below] we see that each term of the sum making up  $D_{i''}^{i'}$  has a radial (divergent) part given by

$$d_{i''}^{i'}(\epsilon_i) = \langle \phi_0 | r^q | f_i C_{ii'} - g_i S_{ii'} \rangle. \quad (22)$$

From Eqs. (20) and (21) we extract

$$d_{f_i}(\epsilon_i) \equiv \langle \phi_0 | r^q | f_i(\epsilon_i) \rangle = \cos(\pi \kappa) d_1(\epsilon_i) + \sin(\pi \kappa) d_2(\epsilon_i), \quad (23)$$

$$d_{g_i}(\epsilon_i) \equiv \langle \phi_0 | r^q | g_i(\epsilon_i) \rangle = \sin(\pi \kappa) d_1(\epsilon_i) - \cos(\pi \kappa) d_2(\epsilon_i), \quad (24)$$

where  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  represent the smooth interpolated functions. Despite the fact that  $\langle \phi_0 | r^q | f_i(\epsilon_i) \rangle$  converges only for given values of negative  $\epsilon_i$  [namely, when the effective quantum number  $\nu_i = (-\epsilon_i)^{-1/2}$  is a whole number],

Eq. (23) now gives a parametrization of this expression. The meaning of this parametrization is clear: By leaving aside the actual long-range boundary condition, we get smoothly varying  $d_{f_i}$  and  $d_{g_i}$  and thus transition integrals

$$d_{i''}^i(\epsilon_i) = d_{f_i}(\epsilon_i)C_{ii'} - d_{g_i}(\epsilon_i)S_{ii'}, \quad (25)$$

which vary smoothly with the energy. These quantities are the parametrized radial factors of the  $D_{i''}^i$  defined by Eq. (12) and have been constructed so that for the physical energies the correct transition integral, defined by the left-hand side of Eq. (19), is recovered. In other words, with this parametrization of the radial factors Eq. (11) gives the same result as the formally correct formulation (17). Its main advantage lies in that smooth  $D_{i''}^i$  reflecting short-range interaction phenomena are obtained. These  $D_{i''}^i$  are then of easier use in practical computations, for example, in the context of frame transformations with electronic interactions (see Sec. IV C).

### III. ROVIBRONIC WAVE FUNCTIONS AND DIPOLE MOMENTS IN $H_2$

#### A. Frame transformation

$H_2$  has been the prototype for applications of MQDT to molecular problems. Since 1994, electronic quantum defects have been available for different gerade and ungerade symmetries of the molecule [3].

At large  $r$  the electron is uncoupled [i.e., Hund's case (d), given that spin-orbit coupling is negligible]. By setting  $I = i^+v_i^+N_i^+$  and  $\Phi_I = |i^+v_i^+N_i^+\rangle$ , Eq. (1) can be written as in Ref. [3]:

$$\begin{aligned} \psi_\rho = & \sum_{i,v_i^+,N_i^+} \sum_{j,v_j^+,N_j^+} |iv_i^+N_i^+\rangle B_{jv_j^+,N_j^+}^\rho \\ & \times [f_{I,v_i^+,N_i^+}(r)C_{iv_i^+,N_i^+;jv_j^+,N_j^+} \\ & - g_{I,v_i^+,N_i^+}(r)S_{iv_i^+,N_i^+;jv_j^+,N_j^+}], \end{aligned} \quad (26)$$

where  $i$  refers to the electronic core state and the orbital angular momentum of the outer electron quantized in the laboratory frame [in Eq. (26)] or in the molecular frame [in Eq. (27)] and  $v_i^+N_i^+$  are the vibrational and rotational numbers of the  $H_2^+$  core.  $f$  and  $g$  are Coulomb functions taken at the energy  $\epsilon_{iv_i^+,N_i^+} = E_r - E_{iv_i^+,N_i^+}^+$  of the Rydberg electron,  $E$  being the energy of the molecule and  $E^+$  the core energy.

However, near the core the wave function is written as a Born-Oppenheimer (BO) product [3]

$$\psi_\rho \approx \sum_{i,j,v,\Lambda} A_{jv\Lambda}^\rho |i(R)\rangle [f_i(r)C_{ij}^\Lambda(R) - g_i(r)S_{ij}^\Lambda(R)] |v\Lambda\rangle, \quad (27)$$

with

$$A_{jv\Lambda}^\rho = \sum_{j,v_j^+,N_j^+} B_{jv_j^+,N_j^+}^\rho \langle \Lambda | N_j^+ \rangle \langle v | v_j^+ \rangle \quad (28)$$

and

$$\begin{aligned} C_{iv_i^+,N_i^+;jv_j^+,N_j^+} &= \sum_{\Lambda} \sum_{v,v'} \langle iv_i^+N_i^+ | i\Lambda v \rangle \\ & \times \langle i\Lambda v | C_{ij}^\Lambda | j\Lambda v' \rangle \langle j\Lambda v' | jv_j^+N_j^+ \rangle \\ &= \sum_{\Lambda} \int dR \langle iv_i^+N_i^+ | iR\Lambda \rangle C_{ij}^\Lambda(R) \\ & \times \langle jR\Lambda | jv_j^+N_j^+ \rangle, \end{aligned} \quad (29)$$

and similarly for  $S_{iv_i^+,N_i^+;jv_j^+,N_j^+}$ . Equation (28) is analogous to Eq. (4) (actually to its inverse), while Eq. (29) is just Eq. (3); we get the second line of Eq. (29) by using the closure relation for the molecular vibrational functions. Notice that the frame transformation represented by Eq. (29) involves, in addition to the rotational part, the internuclear coordinate  $R$ . The total reaction matrix in Hund's case (d),  $\mathbf{K} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{-1}$ , is thus related to the electronic  $R$ -dependent reaction matrices for each BO symmetry,  $\mathbf{K}^\Lambda(R) = \mathbf{S}^\Lambda(R)[\mathbf{C}^\Lambda(R)]^{-1}$ , that is, to the electronic quantum defects  $\mu_{ij}^\Lambda(R) \equiv \pi^{-1} \arctan K_{ij}^\Lambda(R)$  (for more details, refer to [4]).

Once the frame transformation matrices are known, the problem of calculating the dipole transition moment between  $\psi_\rho$  and a lower state is reduced to the calculation of the purely electronic  $R$ -dependent dipole moments

$$\begin{aligned} D_{i''}^\Lambda(R) = & \sum_{i,j} A_{jv\Lambda}^\rho \langle i'' | \langle f_{i''} \cos \pi \mu_{i''}^{\Lambda_0}(R) \\ & - g_{i''} \sin \pi \mu_{i''}^{\Lambda_0}(R) | \mathbf{D} | f_i C_{ij}^\Lambda(R) - g_i S_{ij}^\Lambda(R) \rangle | i \rangle \end{aligned} \quad (30)$$

where we have taken the lower-state wave function of Eq. (6) as a simple BO product

$$\begin{aligned} \psi_0 = & |i''\rangle [f_{i''}(r) \cos \pi \mu_{i''}^{\Lambda_0}(R) \\ & - g_{i''}(r) \sin \pi \mu_{i''}^{\Lambda_0}(R)] | \Lambda_0 \rangle | v_0 \rangle. \end{aligned} \quad (31)$$

We have already pointed out that within MQDT, the wave function inside the core is not known [mathematically the irregular function  $g(r)$  diverges when  $r \rightarrow 0$ ]. Therefore, in the calculations of the dipole moments, we set a cutoff radius in the radial integrals as  $r \rightarrow 0$ . The validity of this procedure, known as the Coulomb approximation, will be discussed in Sec. V A.

#### B. Core- and outer-electron transitions

The dipole operator can be taken as  $\mathbf{D} = \mathbf{r} + \mathbf{r}_c$ , where  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}_c$  are the outer and core electron position operators expressed in the molecular frame. Writing  $|i\rangle$  explicitly in terms of the core state and the outer electron's angular momentum numbers  $|i\rangle = |i^+\rangle |l_i\lambda_i\rangle$ . Eq. (30) is accordingly set as an independent sum of the outer and inner electrons' transitions

$$\begin{aligned}
D_{i\nu}^{\Lambda}(m) = & \sum_{i,j} A_{j\nu\Lambda}^{\rho} \{ \langle f_{i\nu} \cos \pi \mu_{i\nu}^{\Lambda_0}(R) \\
& - g_{i\nu} \sin \pi \mu_{i\nu}^{\Lambda_0}(R) | r | f_i C_{ij}^{\Lambda}(R) - g_i S_{ij}^{\Lambda}(R) \rangle \\
& \times \langle l_{i\nu} \lambda_{i\nu} | Y_{1m} | l_i \lambda_i \rangle \langle i^{n+} | i^+ \rangle \} \\
& + \sum_{i,j} A_{j\nu\Lambda}^{\rho} \{ \langle f_{i\nu} \cos \pi \mu_{i\nu}^{\Lambda_0}(R) \\
& - g_{i\nu} \sin \pi \mu_{i\nu}^{\Lambda_0}(R) | f_i C_{ij}^{\Lambda}(R) - g_i S_{ij}^{\Lambda}(R) \rangle \\
& \times \langle l_{i\nu} \lambda_{i\nu} | l_i \lambda_i \rangle \langle i^{n+} | r_c Y_{1m} | i^+ \rangle \}. \quad (32)
\end{aligned}$$

The term in the first set of curly brackets is equivalent to Eq. (29a) of JR, while that in the second is their Eq. (29b). However, we have observed that unless condition (a) or (b) of Sec. II B is fulfilled, the expressions in curly brackets in Eq. (32) are not well defined because the radial part diverges for bound states. Since the electronic states in  $H_2$  are generally represented by several interacting electronic channels with ground and excited core states, the transition computations require the use of the effective channel formulation of Eq. (16).

## IV. RESULTS

### A. Details of calculations

The dipole moments of Eq. (32) are formulated following Eq. (16), with energy-normalized radial functions; the quantum defects were taken from Ref. [3]. The whole wave function may be renormalized to unity for comparisons with *ab initio* calculations.

Since the wave function inside the core is not known, our calculations rely on the Coulomb approximation, introduced a long time ago by Bates and Damgaard [14]. They had observed that the dipole moments in systems with one effective outer electron subjected to a long-range Coulomb field were insensitive to the wave function inside the core. It is thus possible to neglect the interval between 0 and a cutoff radius  $r_c$  in the transition integrals. It seems reasonable to choose  $r_c \approx r_0$ ,  $r_0$  being the core radius, even though in previous works the cutoff radius was often set inside the core so as to minimize the variation of the length form of the dipole matrix element. Since core transitions are also taken into account by the second sum in Eq. (32), the same cutoff radius was used in the overlap integrals. We have generally chosen  $r_c \approx 2$  a.u. and checked the stability of the transition integrals. The validity of the Coulomb approximation will be discussed below. The electronic transition moments of the  $H_2^+$  ion were taken from Ref. [15].

The parameter  $\kappa$  introduced in Eq. (19) is arbitrary to the extent that the numerical (e.g., quadratic) functions  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  are interpolated from sufficient values (i.e., the energy interval in terms of the effective quantum number is large enough). When this is not the case (typically when the Rydberg electron's energy is very low over the energy interval considered) the value of  $\kappa$  has to be chosen judiciously, so that  $d_1(\epsilon_i)$  and  $d_2(\epsilon_i)$  in Eq. (19) can easily be interpolated over the energy range with the (fixed) chosen  $\kappa$ .

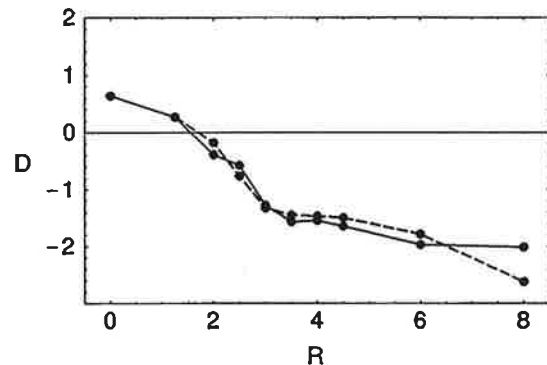


FIG. 1.  $B-H\bar{H}$  electronic dipole transition moment  $D$  (in units of  $a_0$ ) as a function of the internuclear distance  $R$ : our results (solid line) and *ab initio* computations of Ref. [6] (dashed line).

### B. Examples of bound-bound singlet electronic transitions

#### 1. $B \ ^1\Sigma_u^+ - H\bar{H} \ ^1\Sigma_g^+$ transitions

The  $B$  state is represented by a single channel, with a  $(1s\sigma_g)$  ground core state and an  $\epsilon p\sigma_u$  outer electron, while  $\Sigma_g^+$  states are represented by three interacting channels: The  $s$  channel  $(1s\sigma_g)(\epsilon s\sigma_g)$ , the  $d$  channel  $(1s\sigma_g)(\epsilon d\sigma_g)$ , and the excited core  $p$  channel  $(2p\sigma_u)(\epsilon p\sigma_u)$ . For the  $B-H\bar{H}$  transition, as well as for transitions from  $B$  to higher  $\Sigma_g$  states, condition (a) of Sec. II is satisfied only for the  $s$  and  $d$  channels because at intermediate  $R$  values the excited core keeps the outer  $p$  electron's energy very low.

In Fig. 1 we compare our results (solid line) to those obtained in the *ab initio* computations of Ref. [6] (dashed line). For small  $R$  values the  $H\bar{H}$  state is mainly represented by the  $s$  channel, so the dipole moment mainly involves an outer electron  $p \rightarrow s$  transition. For  $2.5 < R < 4.5$  nondiagonal quantum defects represent the interaction zone and the mixed nature of the  $H\bar{H}$  state gives rise to  $p \rightarrow s$  and  $p \rightarrow d$  outer-electron transitions as well as  $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$  core transitions. The agreement with the *ab initio* calculations is good, except for large internuclear distances ( $R > 6$ ), where it is well known that the MQDT electronic wave function suffers from severe limitations (see Sec. V B).

#### 2. $C \ ^1\Pi_u - I \ ^1\Pi_g$ and $C \ ^1\Pi_u - R \ ^1\Pi_g$ transitions

The singlet  $C$  state is represented by the channel  $(1s\sigma_g)(\epsilon p\pi_u)$ , while  $\Pi_g$  states are combinations of  $(1s\sigma_g)(\epsilon d\pi_g)$  and  $(2p\sigma_u)(\epsilon p\pi_u)$  channels [16]. In Fig. 2 we compare our values to the *ab initio* calculations of Wolniewicz [7]. The  $I$  and  $R$  states are both represented by the sole  $d$  channel at small  $R$ , while strong interactions prevail for  $3.5 < R < 4.5$ , thus giving rise to both  $p \rightarrow d$  outer-electron and  $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$  core transitions. For  $R > 6$  the  $d$  channel accounts for the  $R$  state (and the dipole moment is given by a  $p \rightarrow d$  transition), while the  $I$  state is represented by the  $p$  channel; this gives rise to an unphysical core transition, which must be corrected by following the prescriptions of Sec. V B. The result of doing so is represented by the short-dashed line in Fig. 2.

### C. Illustration of the energy dependence

As stated, we are interested in transitions towards high Rydberg or autoionizing states of  $H_2$ , where the energy de-

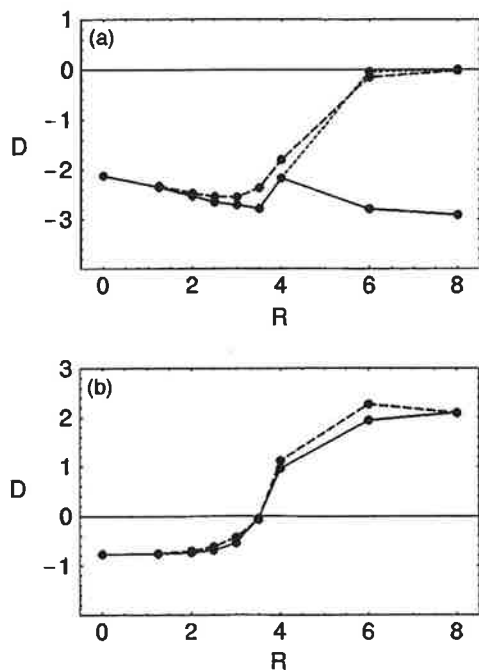


FIG. 2. Electronic dipole moment  $D$  (in units of  $a_0$ ) as a function of the internuclear distance  $R$  for (a)  $C-I$  and (b)  $C-R$  transitions: our results (solid line) and *ab initio* computations of Ref. [7] (dashed line). The short-dashed line in (a) follows from the large internuclear distance treatment of Sec. V.

pendence of the channel transition moments is needed. Following the treatment of the energy dependence of the transition moments discussed in Sec. II, we consider below specific examples of transitions between a lower state and higher-energy channels in molecular hydrogen.

### 1. Effective electronic transition moment

Let us consider the specific example of the effective electronic transition moment from the  $C$  state to the  $d$  channel of the  $\Sigma_g^+$  symmetry for  $R=3$ , denoted  $\bar{D}_C^d(R=3)$ .  $\bar{D}_C^d(R=3)$  calculated using energy-normalized wave functions is plotted in Fig. 3 as a function of the effective quantum number  $\nu$ , where  $\nu = (-\epsilon)^{-1/2}$  and  $\epsilon$  is related to the molecular energy by

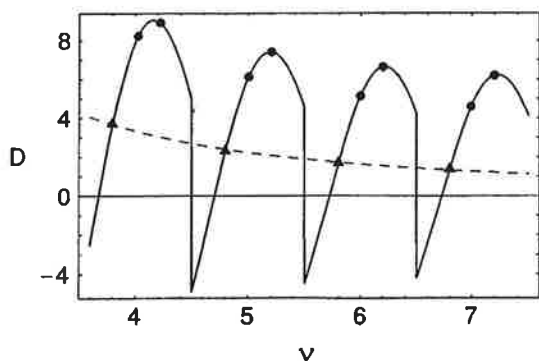


FIG. 3.  $\bar{D}_C^d(R=3)$  (solid line) (in units of  $a_0 \mathcal{R}^{-1}$ , where  $\mathcal{R}$  is the Rydberg constant), plotted as a function of the effective quantum number  $\nu$ . Dots relate to energies of physical bound states. Triangles, connected by the dashed curve, correspond to  $\kappa = -0.2$ . The discontinuities at each half-integer value of  $\nu$  result from our sign convention.

$$E(R) = \epsilon + E_{1\sigma_g}^+(R). \quad (33)$$

$\epsilon$  is then the energy of a Rydberg electron orbiting around an ion core in its ground state [from Eq. (7) we see that  $\epsilon = \epsilon_d$ ]. The pairs of solid circles correspond to the physical bound states of the clamped-nuclei  $\Sigma_g^+$  molecule. Although there are three channels involved in the  $\Sigma_g^+$  states, there are no physical bound states for the excited core  $p$  channel for  $R=3$  in the energy range considered. Despite the fact that in this case the two closed circles within each pair are quite close to each other, their  $C \rightarrow d$  channel transition moments are different. In fact, as can be seen by following the solid line, as  $\nu$  increases the  $C \rightarrow d$  channel transition moment undergoes a strong oscillation. On the other hand, a smooth energy variation is obtained for any constant value of  $\kappa$  (and related  $\nu$  values given by  $\nu = \kappa + n'$ ). In Fig. 3 the triangles correspond to  $\kappa = -0.2$  and the dashed line interpolating between these points illustrates the smooth energy dependence and thus that of  $d_1(\epsilon_i)$  of Eq. (20). Note that the discontinuity at each half-integer value of  $\nu$  results from a global sign change. By calculating also  $\bar{D}_C^s(R=3)$  and  $\bar{D}_C^p(R=3)$ , Eq. (16) then gives the global electronic dipole moment at the selected energy.

### 2. Parametrized transition moment

From Eq. (25) we can compute parametrized transition moments that have the main advantage of having a pure smooth energy dependence. For example, the calculation of electronic transition moments  $D_B^{\Sigma_g^+}(R)$  from the  $B$  state to high Rydberg or autoionizing  $1\Sigma_g^+$  states requires the determination of  $D_B^s(R)$ ,  $D_B^d(R)$ , and  $D_B^p(R)$  [see Eq. (11) or (32)]. These three components are displayed in Fig. 4 for molecular energies that cross the first ionization threshold, the energy scale  $\epsilon$  being given by Eq. (33).

Notice that for each value of the internuclear distance these energy-normalized components have a smooth energy variation. They are also smooth with changing  $R$ , with the bump that lies between 2.5 and 4.5 a.u. being primarily due to transitions induced by electronic interactions. The bump is less obvious in  $D_B^d(R)$  because  $p \rightarrow d$  is the dominant transition. This overall smooth character makes parametrized transition moments well suited for use with the frame transformations described in Eqs. (26)–(29) above.

## V. DISCUSSION

### A. Validity of the Coulomb approximation

Since Bates and Damgaard's original paper, the Coulomb approximation for transitions between excited states of effective one-electron atoms has been compared to model potentials and self-consistent methods rather successfully, high accuracy being achieved when the outer electron's wave function was simply set to zero in the transition integrals [17–19]. Some problems could be expected with low Rydberg energy wave functions (for  $\nu_i \leq l+1$ ) because they are rather compact: When they approach the core from outside, these low-energy functions diverge before reaching an extremum (i.e., a substantial part of the outer electron's wave function lies inside the core); the stability of the integral is



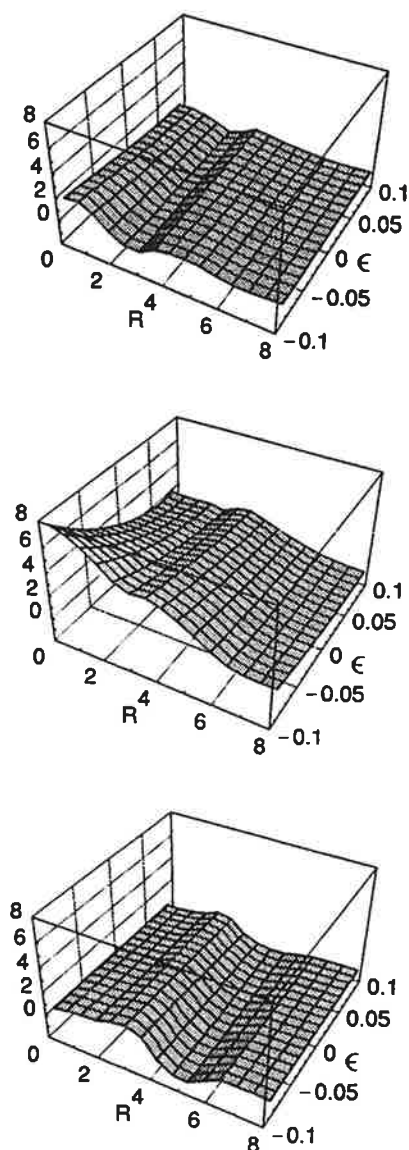


FIG. 4. From top to bottom, parametrized transition moments  $D_B^s$ ,  $D_B^d$ , and  $D_B^p$  (in units of  $a_0\mathcal{R}^{-1}$ ) plotted on an internuclear distance grid  $R$  (in units of  $a_0$ ) as functions of the electron energy relative to the  $1\sigma_g$  core  $\epsilon$  (in units of  $\mathcal{R}$ ).

then by no means evident. While some authors argued that the Coulomb approximation was not valid at low energies (see, e.g., [20]) others just noticed a loss of accuracy [19]. In our  $H_2$  example, low-energy ‘‘Rydberg’’ electron states are commonly encountered even for high molecular energies because of the channels built on the excited core ( $p$  electron). Our good agreement with *ab initio* calculations gives us confidence in the use of the Coulomb approximation even when  $\nu_i \leq l+1$ . The situation can only get better when transitions towards more excited states are calculated.

We know that the outer electron does not have any appreciable screening effect on core transitions [21], but the transition probability is lowered because the outer electron needs to readjust to the situation (which might include an energy loss if the photon energy is smaller than the energy difference between initial and final core states). This readjustment, and consequently the core transition, is possible only if there is some appreciable overlap between the initial and final outer-electron wave functions [see the term in the second set

of curly brackets in Eq. (32)]. The reservations made for  $\nu_i \leq l+1$  still hold in principle. However, we have seen in Figs. 1 and 2 the good agreement between the current results, where the dipole moments contain large contributions from core transitions, and the *ab initio* computations.

### B. Large internuclear distance behavior

It is known that the molecular-orbital method breaks down at large  $R$  because of major configuration mixing, as Mulliken has pointed out [22]. Instead, the wave functions are more simply described as linear combinations of atomic substates in the separated atomic-orbital approximation. This is related to the fact that the core electron tends to go with one of the nuclei and the outer electron adjusts accordingly to one or the other, resulting in covalent or ionic configurations.

Notwithstanding, it is shown elsewhere [23] that the effective quantum number  $\nu_i$  in each channel  $i$  still has a simple significance in most of the molecular energy– $R$  coordinate plane: For  $R > 8$  a.u. the core electron is adequately represented as a  $1s$  electron orbiting around one or the other nucleus. When the other electron adjusts, we usually get a symmetrized  $H(1s) + H(\nu_i l)$  covalent configuration;  $\nu_i$  is then very close to a whole number and represents a H-electron principal quantum number, the departure from a whole number giving an idea of electron-interatomic interactions. When the ionic configuration predominates,  $\nu_i$  represents the binding energy of  $H^-$  corrected by interatomic interactions.

Thus at large  $R$ , the MQDT wave functions that describe a core and an outer electron suffer from three main problems.

(i) The outer electron function remains formally centered on the internuclear midpoint.

(ii) The core electron becomes an even or odd linear combination of a  $1s$  electron centered on each of the now separated nuclei, regardless of the outer electron’s behavior, while in fact the outer electron should adjust as already mentioned.

(iii) Electronic channels that could be neglected at smaller  $R$  (except maybe for very high energies) come into play; furthermore, we know that for large internuclear distances our quantum-defect matrix gives an incomplete physical picture since the nondiagonal quantum defects have been artificially turned off [4].

In calculating dipole transitions, the three problems just mentioned can be dealt with respectively in each of the following ways [23].

(i) The dipole transition moment for the *outer* electron calculated with the MQDT functions is equivalent to a pure covalent transition between separated atoms. Since the  $C$  and  $R$  states of Sec. IV B have pure covalent configurations [7], we expect our calculations for this example to be correct even at large distance, as was indeed seen to be the case in Fig. 2(b). If, on the other hand, one or both states have a ionic configuration, an extra term representing a transition between electrons on different nuclei must be added to the MQDT expression.

(ii) The dipole transition moment for the *core* electron calculated with the MQDT functions is equivalent to a transition between pure ionic configurations. Consequently, if

none of the states has ionic components, our MQDT core transition must be set to zero. This is illustrated by our calculations for the transition from  $C$  to  $I$  [Fig. 2(a)]. It is known that none of these states has ionic components and we thus set the core dipole moment (that is the  $(1s\sigma_g) \times (\epsilon_{CP}\pi_u) \rightarrow (2p\sigma_u)(\epsilon_{IP}\pi_u)$  transition) to zero gradually at large  $R$ . On the other hand, if only one of the functions has an ionic configuration, an extra term representing an overlap between electrons on different nuclei has to be added to the MQDT expression.

(iii) The  $B-H\bar{H}$  transition provides an example of the incomplete channel representation of our MQDT functions. Since our main concern is the transition between  $B$  and higher  $\Sigma_g$  states, we are not really interested in the exact channel composition of the  $H\bar{H}$  state, which we know in any case not to be adequately represented by our MQDT functions at large  $R$ . However, an accurate representation of the lower (here  $B$ ) state, say by *ab initio* computations, is important if we wish to compute  $B \rightarrow s$ ,  $d$ , or  $p$  channel transitions. In this case a quantitative analysis of the  $B$  state is available [24]. The effects of the missing channel are then accounted for by following the prescriptions of Ref. [23] outlined in the two points above.

## VI. CONCLUSION

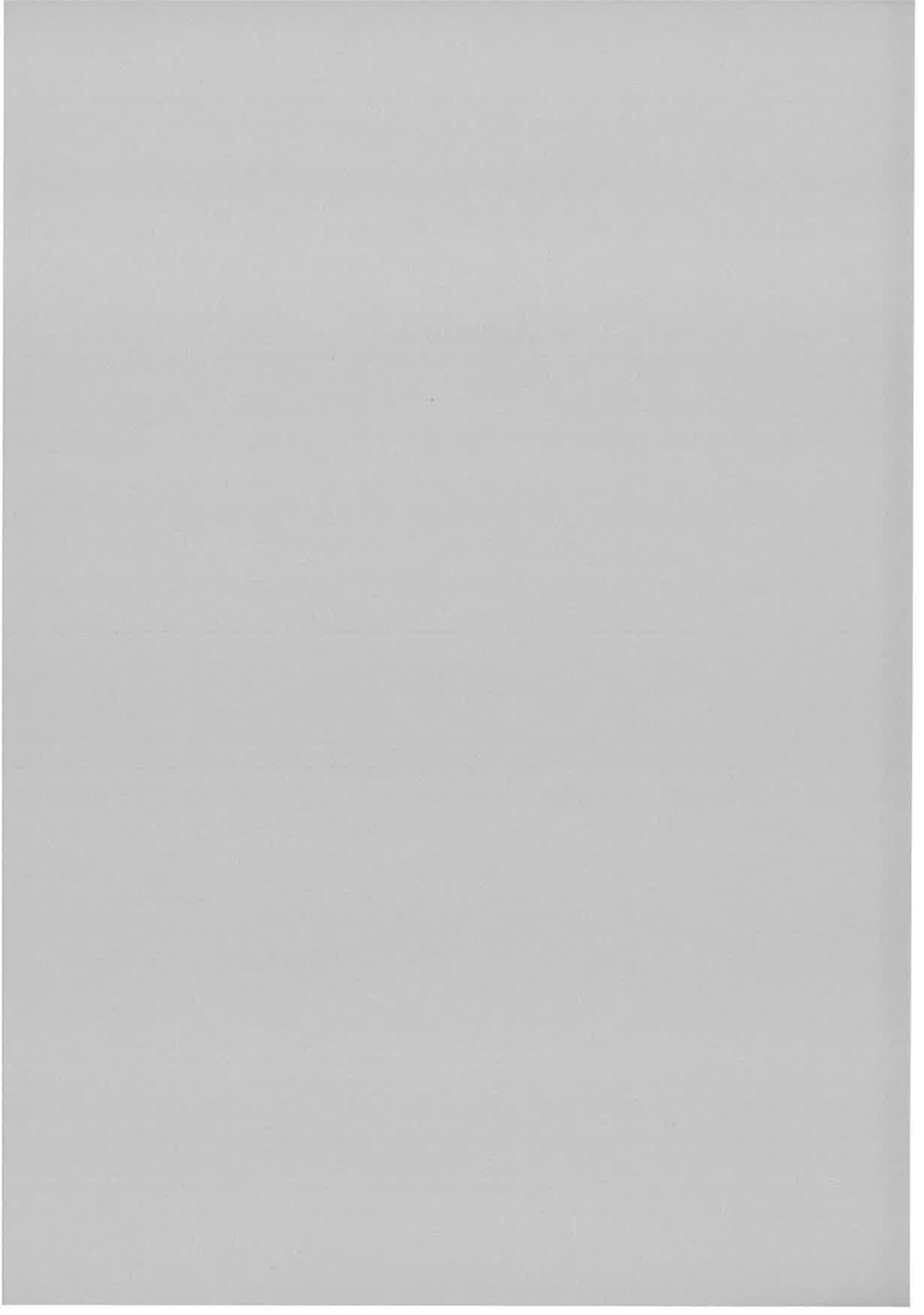
In this work we have developed a formulation for calculating dipole moments within a collision theory framework, with the inclusion of core transitions. The validity of the Coulomb approximation in practical calculations was tested by comparison with *ab initio* results for selected transitions of  $H_2$ . The treatment of the energy dependence of the radial integrals may straightforwardly be extended in the case of generalized fields (i.e., not purely Coulomb outer field). The next phase of the work, namely, the computation of several ionization and dissociation spectra of  $H_2$  using these transition moments, is in progress. Recent experiments [25] have shown that dipole moments at large internuclear distance cannot be neglected, particularly when states with outer minima are studied; this is why we have included in our study *ad hoc* modifications at large internuclear distance.

## ACKNOWLEDGMENT

S.C.R. acknowledges the support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

- 
- [1] Ch. Jungen and G. Raseev, Phys. Rev. A **57**, 2407 (1998).
  - [2] M. J. Seaton, J. Phys. B **14**, 3827 (1981).
  - [3] S. C. Ross and Ch. Jungen, Phys. Rev. A **49**, 4353 (1994).
  - [4] S. C. Ross and Ch. Jungen, Phys. Rev. A **49**, 4364 (1994).
  - [5] C. Zhu, J. G. Wang, Y. Z. Qu, and J. M. Li, Phys. Rev. A **57**, 1747 (1998).
  - [6] L. Wolniewicz and K. Dressler, J. Mol. Spectrosc. **96**, 195 (1982).
  - [7] L. Wolniewicz, J. Mol. Spectrosc. **180**, 398 (1996).
  - [8] M. J. Seaton, Rep. Prog. Phys. **46**, 167 (1983).
  - [9] C. Cornaggia, A. Giusti-Suzor, and Ch. Jungen, J. Chem. Phys. **87**, 3934 (1987).
  - [10] Ch. Jungen, S. T. Pratt, and S. C. Ross, J. Phys. Chem. **99**, 1700 (1995).
  - [11] G. Laplanche, M. Jaouen, and A. Rachman, J. Phys. B **16**, 415 (1983).
  - [12] A. Giusti-Suzor and U. Fano, J. Phys. B **17**, 215 (1984).
  - [13] J. M. Lecomte, J. Phys. B **20**, 3645 (1987).
  - [14] D. R. Bates and A. Damgaard, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **242**, 101 (1949).
  - [15] D. E. Ramaker and J. M. Peek, At. Data **5**, 167 (1973).
  - [16] S. C. Ross and Ch. Jungen, Phys. Rev. A **50**, 4618 (1994).
  - [17] C. Laughlin, Phys. Scr. **45**, 238 (1992).
  - [18] A. Lindgard and S. E. Nielsen, J. Phys. B **8**, 1183 (1975).
  - [19] A. Lindgard and S. E. Nielsen, At. Data Nucl. Data Tables **19**, 533 (1977).
  - [20] M. Rahman-Attia, M. Jaouen, G. Laplanche, and A. Rachman, J. Phys. B **19**, 897 (1986).
  - [21] U. Fano and T. Cooper, Rev. Mod. Phys. **40**, 441 (1968).
  - [22] R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1849 (1966).
  - [23] A. Matzkin and Ch. Jungen (unpublished).
  - [24] W. Kołos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **45**, 509 (1966).
  - [25] E. Reinhold, W. Hogervorst, and W. Ubachs, Phys. Rev. Lett. **78**, 2543 (1997).

## **Annexe 2**



## Standing-wave rearrangement scattering formalism for multiarrangement quantum-defect theory

A. Matzkin

Laboratoire Aimé-Cotton du CNRS, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Received 17 August 1998)

Nonrelativistic time-independent quantum scattering theory for collisions with rearrangements is investigated for standing-wave solutions, principal-value Green's operators, and related reaction operators. The solutions corresponding to different arrangement configurations are obtained directly from the properties of the noninvertible Green's operators, without having recourse to arguments based on unitarity. By casting multi-channel quantum defect theory (MQDT) as a particular case of standing-wave scattering, a formalism for multiarrangement MQDT is presented and methods for calculating the wave functions and reaction matrices are proposed. The formalism is illustrated in connection with current work on ionization and dissociation in  $H_2$ . [S1050-2947(99)07003-1]

PACS number(s): 03.65.Nk, 34.10.+x, 31.50.+w, 34.50.-s

### I. INTRODUCTION

Standard multichannel quantum-defect theory (MQDT) is concerned with the dynamics of an outer electron moving in the Coulomb field of an ionic (usually atomic or molecular) core. The short-range interactions within the ion core induce phase shifts, known as quantum defects, that modify the wave function of the electron in the long-range (Coulomb) field. MQDT is particularly well suited to the description and interpretation of Rydberg spectra and autoionizing series.

Its original formulation [1] starts from a close-coupling approach of electron ion scattering and extrapolates it for negative energies of the electron to the discrete spectrum. This formulation rests on an extensive analysis of the properties of Coulomb functions. Later, in a series of papers, Fano and co-workers connected MQDT with the more general approach to nonrelativistic quantum collisions based on the Lippmann-Schwinger equation for standing waves [2-4]. MQDT was still considered as an effective one-electron theory but was generalized to include many other types of long-range potentials (i.e., other than Coulomb). Still later, it was shown that standard quantum defect theory could be seen as a straightforward application of Wigner's  $R$ -matrix theory of resonance reactions to the case of an attractive Coulomb potential [5]. More recently, Rosenberg used an effective-potential formalism for electron-ion scattering to establish an extension of Levinson's theorem connecting the quantum defect and the phase shift relative to the Coulomb phase [6].

There has also been repeated interest in reactive collision types of processes, but these processes were not fully treated within MQDT: electron-ion interaction called for an MQDT treatment while other interactions were taken into account by combining the MQDT treatment with first- or second-order perturbation theory (e.g., works on dissociative recombinations [7] or on Rydberg-valence interactions [8]) or with  $R$ -matrix calculations [9]. On the other hand, an analysis of predissociation in diatomic molecules and inelastic atom scattering was formulated within a framework adapted from MQDT, where the outer electron is replaced by the relative particle picturing the separating atoms and close coupling refers to interatomic potentials [10,11]; but then the dynam-

ics of the electrons was of no concern. Only recently were works published in which ionization and dissociation are treated within a unified MQDT formulation [12,13].

Apart from this, the theory of nonrelativistic rearrangement collisions has been known for quite a long time since the early papers of Lippmann [14] and Ekstein [15] and subsequent work on the three-body problem by Faddeev and Lovelace [16]. All this work relied on a formalism that uses ingoing or outgoing asymptotic travelling waves, the corresponding invertible Green's operators  $G^\pm$ , and related transition  $T$  operators. A rearrangement collision formalism for standing waves in which standing-wave solutions are given as functions of the nonperturbed wave functions, principal value Green's operators  $G^P$ , and reaction operators  $K$  was not, to our knowledge, fully developed (but see [17], where the particular case of identical particle scattering for standing waves was considered). This was the case in part because standing waves do not have a direct physical interpretation and also because the real operators  $G^P$  are not invertible, a fact that complicates the task of directly defining reaction operators. Nevertheless,  $K$  operators have been repeatedly studied because of their usefulness as a source of unitary approximations of the  $S$  matrix [18-20]. In this context there are many equivalent manners of defining real  $K$  operators, since a unitary scattering matrix is obtained via a Cayley transform.

In multichannel quantum defect theory, closed (i.e., negative energy) channels are explicitly included in the collision matrices, making the use of standing waves necessary. In their cited works on ionization and dissociation of  $H_2$  Jungen and collaborators do not employ some rearrangement MQDT formalism. Instead, they assume certain relations between the asymptotic wave functions in each arrangement and carry out their calculations by connecting wave functions at some boundary. In this work, we present a standing-wave formalism for nonrelativistic collisions with rearrangements. Multiarrangement MQDT will appear as a particularization that can be derived from the more general formalism. To this end, we will study in Sec. II the connection between standard MQDT and the standing-wave Lippmann-Schwinger equation for single-arrangement collisions, recasting the results of Fano and co-workers in a form more suitable for multiar-

rearrangement generalizations. In Sec. III, we shall introduce our rearrangement reaction operators by explicitly considering the form of the wave functions: the solutions are thus obtained without the need for a paradigm based on unitarity, as had been previously proposed by Kouri and Levin [17]. The  $K$  operators will be given as functions of real Green's operators and interaction potentials. In Sec. IV, by including closed channels in the standing-wave rearrangement scattering formalism of Sec. III, we shall introduce a multiarrangement multichannel quantum-defect theory; it will be illustrated by considering ionization and dissociation in  $H_2$  and showing the connection between this work and the assumed relations of Refs. [12] and [13]. Methods of direct calculations of the wave functions and related parameters will be suggested.

## II. FROM STANDING-WAVE COLLISIONS TO MQDT

### A. Lippmann-Schwinger equations

We shall consider in this section the Lippmann-Schwinger equation for the single-arrangement case (i.e., effective direct collisions). Let  $H$  be the total Hamiltonian of the system given by  $H = H_0 + V$ . The time-independent solutions of  $H_0$ ,

$$(E - H_0)|\phi_i(E)\rangle = 0, \quad (2.1)$$

are supposed to be known while the solutions of  $H$  at the same energy, labeled  $|\psi_i(E)\rangle$  are looked for. The outgoing and ingoing solutions  $|\psi_i^+(E)\rangle$  and  $|\psi_i^-(E)\rangle$  are given by the Lippmann-Schwinger (LS) equations [21,22]

$$\begin{aligned} |\psi_i^\pm(E)\rangle &= |\phi_i(E)\rangle + G_0^\pm(E)V|\psi_i^\pm(E)\rangle \\ &= |\phi_i(E)\rangle + G^\pm(E)V|\phi_i(E)\rangle, \end{aligned} \quad (2.2)$$

where the Green's operator associated with the nonperturbed Hamiltonian is given by

$$G_0^\pm(E) = (E - H_0 \pm i\lambda)^{-1} \quad (2.3)$$

and the propagator of the full interaction by

$$G^\pm(E) = (E - H \pm i\lambda)^{-1}, \quad (2.4)$$

The limit  $\lambda \rightarrow 0$  will be implicitly understood throughout. These invertible operators fulfill the resolvent equations

$$G^\pm = G_0^\pm + G_0^\pm V G^\pm = G_0^\pm + G^\pm V G_0^\pm. \quad (2.5)$$

It is then common to introduce a transition operator  $T$  given by

$$T(E) = V + V G_0^+(E) T(E) = V + V G^+(E) V \quad (2.6)$$

and insert it in the LS equations. For example, for the outgoing wave this yields

$$|\psi_i^+(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + G_0^+(E) T(E) |\phi_i(E)\rangle. \quad (2.7)$$

We have not yet stated the nature of the "free" state  $|\phi_i(E)\rangle$  that is linked to the boundary conditions incorporated in the Green's operator. Henceforth we shall require  $|\phi_i(E)\rangle$  to be a standing wave, unless otherwise stated. If we

further demand the solution to be also a standing wave, we have the Lippmann-Schwinger equation for standing waves:

$$|\psi_i^P(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + G_0^P(E) V |\psi_i^P(E)\rangle, \quad (2.8)$$

where  $P$  stands for principal value integration, and the principal-value Green's operator  $G_0^P$  is related to  $G_0^\pm$  by

$$G_0^P(E) \doteq G_0^\pm(E) \pm i\pi \delta(E - H_0) \equiv P(E - H_0)^{-1}. \quad (2.9)$$

As is known,  $G_0^P$  does not have an inverse and does not obey the resolvent equation. Thus the analog of the right-hand equalities in Eqs. (2.2) and (2.6) cannot be written for standing waves. Nevertheless, by defining

$$K = V + V G_0^P V + V G_0^P V G_0^P V + \dots = (I - V G_0^P)^{-1} V, \quad (2.10)$$

which can be simply put as

$$K = V + V G_0^P K, \quad (2.11)$$

direct iteration of the LS equation Eq. (2.8) yields

$$|\psi_i^P(E)\rangle = |\phi_i(E)\rangle + G_0^P(E) K(E) |\phi_i(E)\rangle. \quad (2.12)$$

The  $i$  index specifies the channel: an initial nonperturbed wave in channel  $i$ ,  $|\phi_i(E)\rangle$ , gives rise to "postcollision" waves  $G_0^P(E) K(E) |\phi_i(E)\rangle$ , the total solution being then denoted  $|\psi_i^P(E)\rangle$ . The  $P$  superscript for principal value and the energy specification will be dropped from now on from state vectors and operators and will implicitly be understood throughout unless otherwise stated.

### B. Derivation of MQDT

Multichannel quantum defect theory can be characterized by three main points.

(1) *System partitioning.* The system (atom or molecule) in state  $i$  is partitioned in two parts: the core, whose state is denoted  $|i^+(E_i^+)\rangle$ , and the effective outer electron. In the absence of the perturbing potential  $V$ , the radial states of the outer electron are given by  $|f_i(\epsilon_i)\rangle$  and the orbital and spin part by  $|\omega_i\rangle$ , that we include with the core state in the compound notation  $|i\rangle$  to account for orbital and spin couplings. Thus the solutions of  $H_0$  are given by

$$|\phi_i(E)\rangle = |f_i(\epsilon_i)\rangle |\omega_i\rangle |i^+(E_i^+)\rangle \equiv |f_i\rangle |i\rangle, \quad (2.13)$$

where the radial degree of freedom of the outer electron ( $r$  coordinate), has been separated, and the total energy has been partitioned into the core energy  $E_i^+$  (which is assumed to lie within the bound spectrum) and the outer electron energy  $\epsilon_i$ :

$$E = E_i^+ + \epsilon_i. \quad (2.14)$$

The core state is supposed to be an antisymmetrized product vanishing outside a core radius  $r_0$ . We will require  $|\phi_i\rangle$  to be zero at  $r=0$ , so  $|\phi_i\rangle$  is then given by a standing wave regular at the origin.

(2) *Radial functions and Green's operators.*  $\epsilon_i$  can be positive (continuum electron corresponding to an open ( $O$ ) channel,  $\epsilon_i = \frac{1}{2}k_i^2$ ) or negative ("bound" electron, for a

closed ( $C$ ) channel,  $\epsilon_i = -\frac{1}{2}\kappa_i^2$ ); atomic units are being used. In the MQDT framework, closed channels explicitly appear in the reaction matrices (whereas in standard scattering theory the collision matrices include only the physically open channels, the discrete levels appearing as poles): open and closed channels are treated on the same footing. This is realized by defining smooth radial Green's functions, that do not present any singularities for bound states but diverge for  $\epsilon_i < 0$  when  $r \rightarrow \infty$ . The boundary conditions at infinity are thus not included in these radial Green's functions. Greene, Fano, and Strinati have shown [3] that such radial Green's functions are defined by

$$\mathcal{G}_{\epsilon_i}(r, r') = \frac{2}{W_{\epsilon_i}[f, g]} g_i(r_>) f_i(r_<), \quad (2.15)$$

where  $r_>$  ( $r_<$ ) indicates the larger (smaller) of ( $r, r'$ ). When the long-range field is simply Coulomb,  $f_i(\epsilon_i, r)$  is a Coulomb function regular at  $r=0$  and  $g_i(\epsilon_i, r)$  is irregular and forms a radial basis with  $f$ . Both  $f$  and  $g$  are normalized to the energy. A standard choice is to set  $f$  and  $g$  as oscillating at large  $r$  with equal amplitude and 90 degrees out of phase (for  $\epsilon > 0$ ) and with their Wronskian  $W_{\epsilon_i}[f, g] = 2/\pi$ . A straightforward consequence is that the Green's operators used in MQDT, which will be noted  $G_0$  are different from the Green's operators  $G_0$  of Eqs. (2.8) to (2.12). It can be shown that

$$G_0(E) = G_0(E) - \pi \sum_i \Theta(-\epsilon_i) |\phi_i(E)\rangle \langle \phi_i(E)| (\tan \beta_i)^{-1}, \quad (2.16)$$

where  $\beta_i$  is the accumulated phase function measuring the number of half-wavelengths between  $r=0$  and  $r=\infty$  [for a Coulomb field of charge  $Z$ , we have  $\beta_i = \pi(\nu_i - l_i)$  and  $\tan \beta_i = \tan \pi \nu_i$ , where  $\nu_i = -Z/\kappa_i$  is the effective quantum number of the outer electron). The phase function can be expressed simply in terms of the Jost functions of the long-range potential extrapolated to negative energies (see Ref. [23]).  $\Theta$  is the step function: the last term thus appears only for closed channels and cancels the possible singularities of  $G_0$ .

(3) *Short-range interactions.* The interaction  $V$  is short range, limited to the region inside the ion core radius  $r_0$ :

$$V|r\rangle = \Theta(r - r_0)V|r\rangle. \quad (2.17)$$

This gives rise to the following physical picture: outside the core, the outer electron only sees a long-range, centrally symmetric local field, included within  $H_0$ . Inside the core the electron has a complicated motion due to the noncentral and nonlocal interactions, but the translation of these short-range effects outside the core amounts to inducing radial phase shifts, the  $K$  operator elements, that are expected to have smooth variations with the energy of the outer electron, which is subjected far outside the core to a comparatively weak long-range force.

On the mathematical standpoint, we take the LS equation for standing waves, Eq. (2.12), choose a set of nonperturbed channels (in practice a truncated set) given by the expression (2.13) with the Green's operator  $G_0$  given by Eq. (2.16).

Because each core state has a definite energy,  $G_0$  can be reduced, by using Eq. (2.14) and the closed-form expression of the radial Green's function (2.15) to

$$\langle r|G_0|r'\rangle = \sum_{j \in \{O+C\}} |j(E_j^+)\rangle \langle j(E_j^+)| \mathcal{G}_{\epsilon_j}(r, r'), \quad (2.18)$$

where the sum runs on open and closed channels. With the help of expressions (2.15) and (2.17) the LS equation outside the core ( $r > r_0$ ) takes the form

$$\langle r|\psi_i\rangle \equiv \psi_i(r) = f_i(r)|i\rangle - \sum_j g_j(r)|j\rangle K_{ji}(E). \quad (2.19)$$

The  $K_{ji}$  are the on-the-energy shell elements of the  $K$  operator:

$$K_{ji}(E) = \langle f_j(\epsilon_j)| \langle j(E_j^+)| K |i(E_i^+)\rangle |f_i(\epsilon_i)\rangle, \quad (2.20)$$

where  $K$  is defined by

$$K = -\pi V + V G_0 K. \quad (2.21)$$

By projecting this last equation over a finite basis, the  $K_{ij}$  elements can be found by solving the corresponding integral equations on a coarse energy mesh (e.g., [24]) or by adapting the Schwinger variational method to equations with smooth radial Green's functions [25,26]. In practice, the  $K$  matrix, or related quantum defects  $\mu_{ij} \equiv \pi^{-1} \arctan K_{ij}$  can also be determined from  $R$ -matrix calculations [27] or by fitting to experimental data or to *ab initio* computations [28].

Equation (2.19) is the generic building block of MQDT wave functions. The total standing-wave function, denoted  $\psi^\rho$ , is obtained by superposing the functions  $\psi_i(r)$ , each with its channel coefficient  $B_i^\rho$ :

$$\psi^\rho(r) = \sum_i |i\rangle \left[ B_i^\rho f_i(r) - \sum_j B_j^\rho K_{ij} g_j(r) \right]. \quad (2.22)$$

The  $\rho$  superscript labels the eigenstates of the open-channel interaction. The  $B_i^\rho$  coefficients are found by examining asymptotic boundary conditions. For example, ionization corresponds to incoming-wave boundary conditions ([29] for the atomic case, [30] for the molecular case). If we assume that the final state corresponds to a measurement of the electron's channel  $i$  (basically its angular momentum and its coupling with the ion's angular momentum) then the final state is simply given by the solution of the LS equation,

$$|\psi_i^-\rangle = |\phi_i\rangle + G_0^- T^\dagger |\phi_i\rangle, \quad (2.23)$$

which can be set by Eq. (2.9) as a superposition of standing waves  $|\psi_\rho\rangle$ ,

$$|\psi_i^-\rangle = \sum_\rho U_{\rho i} e^{-i\pi\tau_\rho} \cos \pi\tau_\rho |\psi_\rho\rangle, \quad (2.24)$$

Here  $U$  diagonalizes  $T$  and  $K$ ,  $e^{2i\pi\tau_\rho}$  being the eigen-phase-shifts of the (open-channel)  $S$  matrix, and the eigenchannel functions  $|\psi_\rho\rangle$  are given by

$$|\psi_\rho\rangle = \sum_{i \in O} U_{i\rho}^\dagger [|\phi_i\rangle + G_0 K |\phi_i\rangle]. \quad (2.25)$$

Then by imposing  $\psi^\rho(r) \rightarrow \langle r | \psi_\rho \rangle$  in the limit  $r \rightarrow \infty$ , we get by matching Eqs. (2.22) and (2.25) the following relations for closed and open channels:

$$i \in C, \quad B_i^\rho + \sum_{j \in \{O+C\}} B_j^\rho K_{ij} (\tan \beta_i)^- = 0, \\ i \in O, \quad \begin{cases} B_i^\rho = U_{i\rho}^\dagger, \\ \sum_{j \in \{O+C\}} B_j^\rho K_{ij} = -\pi \sum_{j \in O} U_{j\rho}^\dagger K_{ij} = U_{i\rho}^\dagger \tan \pi \tau_\rho, \end{cases} \quad (2.26)$$

which is the usual MQDT system that can be solved in a standard manner [1], so as to get the values of the phase function  $\beta_i$  corresponding to the physical bound-state energies, as well as the eigen-phase-shifts  $\tau_\rho$  and the  $B_i^\rho$  coefficients.

We have not yet included explicitly the antisymmetry requirement. Let us consider  $N$  identical particles, i.e., the outer electron of coordinate  $\mathbf{r}$  colliding on an ion containing  $N-1$  electrons. Then the formulas given above in this subsection hold when  $K$  is replaced by

$$K_{\text{eff}} = -\pi(I - (N-1)P_{N,N-1})V + VG_0 K_{\text{eff}}, \quad (2.27)$$

where  $P_{N,N-1}$  is a permutation operator exchanging the  $N$ th with the  $(N-1)$ th electron. The derivation of Eq. (2.27) follows closely from the standard approach employed in scattering theory:  $N$  different arrangements have to be considered, each one corresponding to a different outer electron. Since standing waves and related operators replace the more usual traveling waves, the demonstration follows from our results of Sec. III and is briefly outlined in Appendix A. We will not explicitly deal with antisymmetrization in the rest of the paper since the form of the equations are not modified. But obviously, antisymmetrization has to be taken into account when calculating the reaction matrix.

### III. REARRANGEMENT COLLISION FORMALISM FOR STANDING WAVES

When we consider rearrangement collisions, the total Hamiltonian of the system is partitioned in several ways, each of them corresponding to a given arrangement of the system:

$$H = H_\alpha + V^\alpha = H_\beta + V^\beta = \dots \quad (3.1)$$

$|\phi_{\alpha_i}(E)\rangle$  is an eigenstate of  $H_\alpha$ ;  $|\psi_{\alpha_i}(E)\rangle$  is the solution of  $H$  corresponding to an "initial" nonperturbed  $i$  state (channel) in arrangement  $\alpha$ . The ingoing and outgoing wave LS equations are well known,

$$|\psi_{\alpha_i}^\pm(E)\rangle = |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle + G_\alpha^\pm(E) V^\alpha |\psi_{\alpha_i}^\pm(E)\rangle, \quad (3.2)$$

where the Green's operators  $G_\alpha^\pm = (E - H_\alpha \pm i\lambda)^{-1}$  obey the resolvent equations (2.5) that can be set here as

$$G_\alpha^{\pm 1}(E) = G_\alpha^{\pm 1} - V^\alpha = G_\beta^{\pm 1} - V^\beta = \dots \quad (3.3)$$

By introducing a set of  $\mathbb{T}$  operators, the LS equations are formally solved. For example, with

$$\mathbb{T}^{\alpha\alpha} = V^\alpha + V^\alpha G_\alpha^+ \mathbb{T}^{\alpha\alpha} = V^\alpha + V^\alpha G^+ V^\alpha \quad (3.4)$$

the outgoing LS equation (3.2) takes the form

$$|\psi_{\alpha_i}^+\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + G_\alpha^+ \mathbb{T}^{\alpha\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.5)$$

It is straightforward to get cross-arrangement transition operators such that  $G_\beta^+ \mathbb{T}^{\beta\alpha} = G_\alpha^+ \mathbb{T}^{\alpha\alpha}$  by simply using Eq. (3.3). The well-known result is

$$\mathbb{T}^{\beta\alpha} = V^\alpha + V^\beta G^+ V^\alpha. \quad (3.6)$$

It is also recognized that  $\mathbb{T}^{\beta\alpha}$  and

$$\bar{\mathbb{T}}^{\beta\alpha} = V^\beta + V^\beta G^+ V^\alpha \quad (3.7)$$

have the same on-the-energy shell elements but do not obey the same LS equation, since

$$|\psi_{\alpha_i}^+\rangle = i\lambda G_\beta^+ |\phi_{\alpha_i}\rangle + G_\beta^+ \bar{\mathbb{T}}^{\beta\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.8)$$

The standing-wave analog of Eq. (3.2) is

$$|\psi_{\alpha_i}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + G_\alpha V^\alpha |\psi_{\alpha_i}\rangle. \quad (3.9)$$

Then direct iteration leads to

$$|\psi_{\alpha_i}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle + G_\alpha K^{\alpha\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle \quad (3.10)$$

with

$$K^{\alpha\alpha} = V^\alpha + V^\alpha G_\alpha K^{\alpha\alpha} = V^\alpha (I - G_\alpha V^\alpha)^{-1} = (I - V^\alpha G_\alpha)^{-1} V^\alpha \quad (3.11)$$

but there is no analog for standing-wave reaction operators to the last equality (the formal solution for the  $\mathbb{T}$  operators) of Eq. (3.4). Yet it can easily be established that the principal-value Green's operator of the full interaction,  $G$ , is related to the  $\alpha$  arrangement Green's operator  $G_\alpha$  by

$$G = (I - G_\alpha V^\alpha)^{-1} (G_\alpha + R_\alpha) = (G_\alpha + \bar{R}_\alpha) (I - V^\alpha G_\alpha)^{-1}, \quad (3.12)$$

where  $R_\alpha$  and  $\bar{R}_\alpha$  are "rest" terms, which are not present in Eq. (3.3), and are found to be given by

$$R_\alpha = -\pi^2 \delta(E - H_\alpha) V^\alpha \delta(E - H) \equiv -\pi^2 \delta_\alpha V^\alpha \delta, \quad (3.13)$$

$$\bar{R}_\alpha = -\pi^2 \delta(E - H) V^\alpha \delta(E - H_\alpha) \equiv -\pi^2 \delta V^\alpha \delta_\alpha. \quad (3.14)$$

We are now looking for a cross-arrangement reaction operator  $K^{\beta\alpha}$  such that

$$G_\alpha K^{\alpha\alpha} = G_\beta K^{\beta\alpha}. \quad (3.15)$$

This useful relation allows to write the LS equation (3.10) for an initial nonperturbed wave in arrangement  $\alpha$  in terms of the Green's operator in arrangement  $\beta$  and of the cross-arrangement reaction operator  $K^{\beta\alpha}$  whose expression we



now derive by taking the right-hand equality of Eq. (3.11) and the relations (3.12) successively, we get

$$G_\alpha K^{\alpha\alpha} = G_\beta (I - V^\beta G_\beta)^{-1} V^\alpha + \{[(I - G_\beta V^\beta)^{-1} R_\beta - \bar{R}_\alpha (I - V^\alpha G_\alpha)^{-1}] V^\alpha\}. \quad (3.16)$$

Now from Eqs. (3.3) and (3.12) we deduce

$$\delta_\alpha = (I + G V^\alpha)^{-1} \delta (I - V^\alpha G_\alpha) = (I - G_\alpha V^\alpha) \delta (I + V^\alpha G)^{-1} \quad (3.17)$$

and use this relation to show that the terms between brackets in Eq. (3.16) can be set as

$$-\pi^2 (I - G_\beta V^\beta)^{-1} \{ \delta_\beta (V^\beta - V^\alpha) \delta_\alpha \} K^{\alpha\alpha}, \quad (3.18)$$

which vanishes because  $V^\beta - V^\alpha = H_\alpha - H_\beta$  is projected onto states corresponding to different arrangements but having the same energy. We have then found an operator  $K^{\beta\alpha}$  that can be set, following Eq. (3.16) and iterating once as

$$K^{\beta\alpha} = (I - V^\beta G_\beta)^{-1} V^\alpha = V^\alpha + V^\beta G_\beta K^{\beta\alpha}. \quad (3.19)$$

Notice that  $T^{\beta\alpha}$  can also be written in a similar form, but  $K^{\beta\alpha}$  cannot be formulated like Eq. (3.6). In fact, from Eqs. (3.19) and (3.12) we see that

$$K^{\beta\alpha} = V^\alpha + V^\beta G V^\alpha - V^\beta (I - G_\beta V^\beta)^{-1} R_\beta V^\alpha. \quad (3.20)$$

We can also display an operator  $\bar{K}^{\beta\alpha}$  having the same on-shell elements as  $K^{\beta\alpha}$  and related to  $K^{\beta\alpha}$ , as in the case of the T operators by  $\bar{K}^{\beta\alpha} = K^{\beta\alpha} + V^\beta - V^\alpha$ . Then it may be shown that

$$\bar{K}^{\beta\alpha} = V^\beta (I - G_\alpha V^\beta)^{-1} = V^\beta + \bar{K}^{\beta\alpha} G_\alpha V^\alpha. \quad (3.21)$$

It is interesting to note that the LS equation with  $\bar{K}^{\beta\alpha}$ , given since  $G_\beta (V^\beta - V^\alpha) |\phi_{\alpha_i}\rangle = |\phi_{\alpha_i}\rangle$  by

$$|\psi_{\alpha_i}\rangle = G_\beta \bar{K}^{\beta\alpha} |\phi_{\alpha_i}\rangle \quad (3.22)$$

has only a homogeneous term. The infinitesimal term appearing in the LS equations for traveling waves [see Eq. (3.8)] that was in question ever since the early works on rearrangement collisions theory [31] does not appear for standing waves. There does not seem to be any inconsistency in this latter case, precisely because the principal-value Green's operators are not invertible.

Half-on-shell integral equations are readily derived from the expressions (3.19) or (3.21), thus avoiding recourse to the damping equation and related unitarity arguments, as had been done previously in the case of the scattering of two identical particles [17,32] (identical particle scattering is considered in Appendix A). As usual in rearrangement scattering, K is the matrix of the whole set of same-arrangement and cross-arrangement operators. It can be checked that  $K^{\alpha\alpha}$  is Hermitian, and that relations of the type  $K^{\alpha\beta\dagger} = \bar{K}^{\beta\alpha}$  lead to a symmetric on-shell K matrix for real potentials. Moreover, these results can be extended in a straightforward manner when more than two arrangements are considered.

## IV. MULTIARRANGEMENT MQDT

### A. General remarks

We have derived in the last section a formalism for collisions with rearrangement for the standing-wave type of wave functions. We have seen in Sec. II B how multichannel quantum defect theory follows from the general formulation of standing-wave scattering. We then expect multiarrangement MQDT to follow in a straightforward manner from the results of Sec. III. This is done so by setting the multi-arrangement MQDT Green's operator in arrangement  $\alpha$  as

$$G_\alpha = G_\alpha - P_\alpha, \quad (4.1)$$

where

$$P_\alpha(E) = \pi \sum_i \Theta(-\epsilon_i) (\tan \beta_{\alpha_i})^{-1} |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle \langle \phi_{\alpha_i}(E)| \quad (4.2)$$

“projects” on the closed channels in arrangement  $\alpha$  and acts in a similar way to the  $\delta(E - H_\alpha)$  type of operators. It is not to be confused with the principal value symbol, although addition of this term to  $G_\alpha$  cancels the closed-channel singularities and thus acts similarly to the principal value symbol in the open-channel Green's operator. Here  $\beta_{\alpha_i}$  is the accumulated phase function, introduced in Eq. (2.16) above, for the arrangement  $\alpha$ . Note that  $P_\alpha$  vanishes in the absence of closed channels.

The next step is to replace, in Eq. (3.11), the operators  $G_\alpha$ ,  $R_\alpha$ , and  $\bar{R}_\alpha$  by  $G_\alpha$ ,  $R_\alpha$ , and  $\bar{R}_\alpha$ , given, respectively, by Eq. (4.1) and

$$R_\alpha = P_\alpha (I + V^\alpha G) - \pi^2 \delta_\alpha V^\alpha \delta, \quad (4.3)$$

$$\bar{R}_\alpha = (I + G V^\alpha) P_\alpha - \pi^2 \delta V^\alpha \delta_\alpha. \quad (4.4)$$

Then by defining

$$K^{\alpha\alpha} = -\pi^{-1} V^\alpha + V^\alpha G_\alpha K^{\alpha\alpha} = -\pi (I - V^\alpha G_\alpha)^{-1} V^\alpha \quad (4.5)$$

we are led to the analog of Eq. (3.16):

$$G_\alpha K^{\alpha\alpha} = -\pi G_\beta (I - V^\beta G_\beta)^{-1} V^\alpha - \pi \{ [(I - G_\beta V^\beta)^{-1} R_\beta - \bar{R}_\alpha (I - V^\alpha G_\alpha)^{-1}] V^\alpha \}. \quad (4.6)$$

Now by using Eq. (3.17) and further demonstrating that

$$G_\beta (V^\beta - V^\alpha) P_\alpha = G_\beta (V^\beta - V^\alpha) P_\alpha = P_\alpha \quad (4.7)$$

the braces in Eq. (4.6) are seen to vanish, so that the results of Sec. III hold (with the conventional  $-\pi$  factor added in the definition of the reaction operators).

We then conclude that the reaction matrices are obtained by solving the operator equation

$$K^{\beta\alpha} = -\pi V^\alpha + V^\beta G_\beta K^{\beta\alpha} - V^\beta P_\beta K^{\beta\alpha}, \quad (4.8)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  label different or identical arrangements. The solution of the total Hamiltonian corresponding to a nonperturbed wave in arrangement  $\alpha$  and channel  $i$ ,  $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ , is given by one of the equivalent expressions

$$|\psi_{\alpha_i}(E)\rangle = |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle - \pi^{-1} G_{\alpha}(E) K^{\alpha\alpha}(E) |\phi_{\alpha_i}(E)\rangle, \quad (4.9)$$

$$|\psi_{\alpha_j}(E)\rangle = -\pi^{-1} G_{\beta}(E) \bar{K}^{\beta\alpha}(E) |\phi_{\alpha_j}(E)\rangle, \quad (4.10)$$

and the solution of  $H$  corresponding to a nonperturbed wave in arrangement  $\beta$  and channel  $j$  is given in terms of  $|\phi_{\beta_j}\rangle$  by

$$|\psi_{\beta_j}(E)\rangle = |\phi_{\beta_j}(E)\rangle - \pi^{-1} G_{\beta}(E) K^{\beta\beta}(E) |\phi_{\beta_j}(E)\rangle \quad (4.11)$$

or

$$|\psi_{\beta_j}(E)\rangle = -\pi^{-1} G_{\alpha}(E) \bar{K}^{\alpha\beta}(E) |\phi_{\beta_j}(E)\rangle. \quad (4.12)$$

For simplicity we consider here only two arrangements. The total wave function is then the superposition

$$|\psi^{\rho}\rangle = \sum_i B_i^{\rho} |\psi_{\alpha_i}\rangle + \sum_j B_j^{\rho} |\psi_{\beta_j}\rangle, \quad (4.13)$$

which can be seen as a consequence of the orthogonality of the Hilbert spaces spanned by the states that develop from different initial channels.

The reaction matrices can be calculated by coupled integral equations from their definitions in terms of the interaction potentials and the principal value Green's operators. The coefficients are determined by matching  $|\psi^{\rho}\rangle$  to asymptotic open-channel functions. As in Sec. II above, the  $\rho$  superscript has been introduced to anticipate the manifold of standing waves corresponding to a given physical process.

For definiteness, this will be illustrated below on a specific example. Since in most problems approximate Hamiltonians are used, we don't expect the equality between Eqs. (4.9) and (4.10) to hold exactly. Rather Eqs. (4.9) and (4.10) will alternatively be used in different domains where the approximations introduced in the Hamiltonians have a sense.

### B. Ionization and dissociation in $H_2$

$H_2$  has always been the prototype of the application of MQDT to molecular problems. Although dissociation related effects were studied by combining MQDT with a perturbative or  $R$ -matrix approach [8,9], only recently was a work published in which a unified quantum defect theory treatment is carried out [12]. This treatment was then used as a base for the study of wave packets [13]. Notwithstanding, Jungen and co-workers do not explicitly use some equivalent of multi-arrangement MQDT. They determine an effective total reaction matrix by assuming the form of the asymptotic wave functions [see their Eq. (1) in both articles] while considering two types of wave functions, inner (for small internuclear distance  $R$ ) and outer (large  $R$ ) dissociative functions, the parameters being found by matching these functions at some boundary. Our aim in the following is not to conduct practical calculations of a definite process involving both ionization and dissociation—the problem will be tackled elsewhere [33]—but rather to give an illustration of the standing-wave formalism, i.e., how a multiarrangement quantum defect theory may, in principle, be used to treat

processes involving different arrangements, that are here the two possible fragmentation ways of  $H_2$ .

As in Ref. [12], we will suppose that the molecular energy is below the threshold for dissociative ionization, and that dissociation is correctly described by the sole covalent configuration  $H(1s) + H(nl)$ . Then the particles may gather in two different arrangements:  $I$  for ionization, describing  $e^- - H_2^+$  asymptotic states ( $r$  radial coordinate) as well as scattering of negative energy electrons giving rise to the bound states of  $H_2$ ; and  $D$  for dissociation, that is,  $H(1s) - H(nl)$  scattering ( $R$  coordinate). The Hamiltonian is consequently partitioned as  $H = H_I + V^I = H_D + V^D$ .

The Hamiltonians and the coupled and uncoupled wave functions in the  $I$  arrangement have been repeatedly used [34,28,35] and will not be given here. Since  $|\phi_{I_i}\rangle \equiv |f_i\rangle |i\rangle$  only include bound states of the ion, we shall require the vibrational functions to be bounded (i.e.,  $\langle R | \phi_{I_i} \rangle = 0$  for large  $R$ ).

For the  $D$  arrangement, we will take the Born-Oppenheimer (BO) approximated Hamiltonian.  $H_D$  then contains the electronic and rotational Hamiltonians, as well as the kinetic term of the vibrational Hamiltonian, while  $V^D$  includes the internuclear interaction  $R^{-1}$ , the electronic energy and the constant term  $-V^D(R \rightarrow \infty) = \frac{1}{2}(1 + n^{-2})$ . The eigenstates of  $H_D$  are set as

$$\langle R | \phi_{D_d} \rangle = \mathcal{F}_d(R) | \phi_d^{el} \rangle | \phi_d^{rot} \rangle \equiv \mathcal{F}_d(R) | d \rangle, \quad (4.14)$$

where  $\mathcal{F}_d(R)$  is a (standing) free function regular at the origin (sine type) and  $\mathcal{G}_d(R)$  is the irregular companion.

As stated, the reaction matrices may, in principle, be obtained from coupled integral equations. There are different manners of setting up the numerical problem, depending on which technique is used (these are described, for example, in the review papers [36,37] and references therein). Employing a formulation with half-on-shell integral equations drastically reduces the dimension of the linear system to be solved, the disadvantage is then that a new system has to be set up for different energies. Briefly, to calculate the on-shell elements  $K_{\beta_i \alpha_j}^{\beta\alpha}(E, E) = \langle \phi_{\beta_i}(E) | K^{\beta\alpha} | \phi_{\alpha_j}(E) \rangle$  where the greek letters  $\alpha$  and  $\beta$  stand for  $I$  or  $D$  and the lowercase latin letters  $i$  and  $j$  label the channels, Eq. (4.8) is taken half-on-shell between  $\langle \phi_{\beta_i}(E_{n_i}) |$  and  $|\phi_{\alpha_j}(E)\rangle$ . The Green's operator  $G_{\beta}$  is replaced by its eigenfunction expansion over a truncated set of channels; thus half-on-shell reaction matrix elements appear. The  $P_{\beta}(E)$  operator, as given by Eq. (4.2), gives rise to on-shell matrix elements. The following equation between matrix elements is obtained:

$$\begin{aligned} K_{\beta_i \alpha_j}^{\beta\alpha}(E_{n_i}, E) &= V_{\beta_i \alpha_j}^{\alpha}(E_{n_i}, E) \\ &+ \sum_k \int_{n_k} \frac{V_{\beta_i \beta_k}^{\beta}(E_{n_i}, E_{n_k})}{\epsilon_k - \epsilon_{n_k}} K_{\beta_k \alpha_j}^{\beta\alpha}(E_{n_k}, E) \\ &- \sum_k \Theta(-\epsilon_k) [\tan \beta_{\beta_k}(E)]^{-1} \\ &\times V_{\beta_i \beta_k}^{\beta}(E_{n_i}, E) K_{\beta_k \alpha_j}^{\beta\alpha}(E, E). \end{aligned} \quad (4.15)$$

A quadrature, symbolized by  $\int_{n_k}$ , has been imposed on this equation: the principal part integration over positive energies and the formal sum running over all the discrete negative energies for each channel  $k$  in the arrangement  $\beta$  are replaced by the sum over the quadrature points  $E_{n_k}$  [or equivalently  $\epsilon_{n_k}$  by a suitable generalization of Eq. (2.14)].  $E_{n_i}$  is thus one of the quadrature points, corresponding to a given energy in channel  $i$ . By matching the energy  $E$  to one of the quadrature points, Eq. (4.15) leads to the following matrix equation:

$$\overline{K}_j^{\beta\alpha}(E) = \overline{V}_j^\alpha(E) + \underline{V}_1 \overline{K}_j^{\beta\alpha}(E) + \underline{V}_2 \overline{K}_j^{\beta\alpha}(E), \quad (4.16)$$

where  $\underline{V}_1$  ( $\underline{V}_2$ ) is the matrix corresponding to the second (third) term of the right-hand side of Eq. (4.15). As denoted by the arrow,  $\overline{K}_j^{\beta\alpha}$  is a vector containing the  $j$ th column of the half-on-shell reaction matrix  $K_{\beta_i\alpha_j}^{\beta\alpha}$ ; if  $q_i$  is the total number of quadrature points for channel  $i$  and the total number of channels is labeled by  $N$ , then  $\overline{K}_j^{\beta\alpha}$  contains  $\sum_{k=1}^N q_k$  elements. Equation (4.16) may be set as

$$[\underline{I} - \underline{V}] \overline{K}_j^{\beta\alpha}(E) = \overline{V}_j^\alpha(E). \quad (4.17)$$

To solve the system, the matrix  $\underline{V}$  is first calculated at the selected energy  $E$  (although only  $\underline{V}_2$  and a small submatrix of  $\underline{V}_1$  explicitly depend on  $E$ ). The inhomogeneous term  $\overline{V}_j^\alpha(E)$  is then determined, and the system is solved for the  $j$ th column of  $K_{\beta_i\alpha_j}^{\beta\alpha}$  by an appropriate method. For example, the linear algebraic method developed by Collins and Schneider [38,39] combines an iteration process with a variational scheme and is well suited to solve a large system of linear equations; moreover, it has successfully been applied, within a different theoretical framework, to electron scattering from  $H_2^+$ . The other columns of  $K_{\beta_i\alpha_j}^{\beta\alpha}$  are solved by calculating the corresponding inhomogeneous vector and by using the same potential matrix  $\underline{V}$ . In a final step, the on-shell elements of the reaction matrix are recovered. Note that in all cases the  $\underline{V}$  matrix only contains same-arrangement potential elements, and thus  $\underline{V}$  enters in the computations of both same-arrangement and cross-arrangement reaction matrices: the cross-arrangement interaction is only explicitly calculated to the first order (this is a direct consequence of the propagator property of the Green's operators).

Details of the calculations and different methods of approximation will be discussed in a future paper. Here, three remarks are in order. First, when the outer electron is within the reaction zone, the Born-Oppenheimer approximation holds also in the  $I$  arrangement, and the free channel functions  $|\phi_{I_i}\rangle$  may accordingly be expanded as BO functions via a rotational and vibrational transformation [28]. The same holds for the Green's operator  $G_I$ . Second, working with reaction matrices that include closed channels and "smooth" Green's functions, and with energy-normalized radial functions is expected to reduce the size of the energy mesh. Finally, we have not explicitly included the antisymmetry requirements in the potential matrix elements of Eqs. (4.15)–(4.17); as advanced at the end of Sec. II, doing so does not

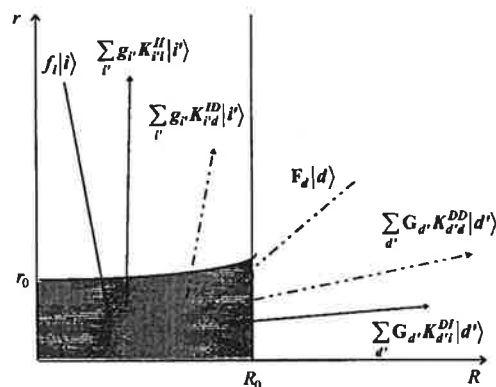


FIG. 1. The arrows picture the different terms of the wave function in the radial coordinate ( $R$  for the nuclei,  $r$  for the electron) plane, that are valid outside the core (in gray). The solid lines represent  $|\psi_{I_i}\rangle$  and the dotted lines represent  $|\psi_{D_d}\rangle$ .

change the form of the equations nor the structure of the linear system, although it does complicate the calculation of the potential matrix elements.

Now, taking Eqs. (4.9) and (4.11) with  $\alpha=I$  and  $\beta=D$  and reducing the Green's operators to on shell radial ( $r$  or  $R$ ) Green's functions as in Sec. II leads to

$$\langle r|\psi_{I_i}\rangle = f_i(r)|i\rangle - \sum_{i'} g_{i'}(r)|i'\rangle K_{ii'}^{II}, \quad r > r_0, \quad (4.18)$$

$$\langle R|\psi_{D_d}\rangle = \mathcal{F}_d(R)|d\rangle - \sum_{d'} \mathcal{G}_{d'}(R)|d'\rangle K_{dd'}^{DD}, \quad R > R_0. \quad (4.19)$$

where  $K_{ii'}^{II}$  and  $K_{dd'}^{DD}$  are the on-the-energy shell matrix elements of the same-arrangement reaction operators [for example  $K_{ii'}^{II}(E) = \langle \phi_{I_i}(E) | K^{II}(E) | \phi_{I_{i'}}(E) \rangle$ ]. From Eqs. (4.10) and (4.12) we get expressions with the cross-arrangement reaction operators

$$\begin{aligned} \langle R|\psi_{I_i}\rangle &= -\pi^{-1} \langle R | G_D \bar{K}^{DI} | \phi_{I_i} \rangle \\ &= -\sum_{d'} \mathcal{G}_{d'}(R) |d'\rangle \bar{K}_{d'i}^{DI}, \quad R > R_0, \end{aligned} \quad (4.20)$$

and

$$\begin{aligned} \langle r|\psi_{D_d}\rangle &= -\pi^{-1} \langle r | G_I \bar{K}^{ID} | \phi_{D_d} \rangle \\ &= -\sum_{i'} g_{i'}(r) |i'\rangle \bar{K}_{i'd}^{ID}, \quad r > r_0. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Notice that because the reduction of the Green's operators takes the simple MQDT form only when the perturbation potentials vanish ( $r > r_0$  or  $R > R_0$ ) the expressions (4.18) to (4.21) are only valid in definite regions of the  $(R, r)$  plane represented in Fig. 1. As usual, within MQDT the wave function inside the core is not known; the physical core defined by both  $r < r_0$  and  $R < R_0$  is gray dashed on the figure. The solid lines represent Eqs. (4.18) and (4.20), that we can think of as the scattered waves from an initial nonperturbed state  $|f_i\rangle|i\rangle$ , including exponentially diverging functions for

closed channels. The dotted lines represent an initially non-perturbed state  $|F_d\rangle|d\rangle$  in the  $D$  arrangement scattering into other dissociation waves, Eq. (4.19), or into  $I$  arrangement waves, Eq. (4.21).

The total wave function is accordingly given by Eq. (4.13). For  $r \gg r_0$  it is convenient to use Eqs. (4.18) and (4.21) since  $\langle r|G_I$  is known (and for  $R \gg R_0$  the other two pairs). The following expressions are obtained (with the on-shell equalities  $K_{id'}^{ID} = \bar{K}_{id'}^{ID}$  and  $K_{di'}^{DI} = \bar{K}_{di'}^{DI}$ ):

$$\langle r|\psi^\rho\rangle = \sum_{i \in \{I_O+I_C\}} |i\rangle \left\{ B_i^\rho f_i(r) - \left[ \sum_{i'} B_{i'}^\rho K_{i'i}^{II} + \sum_{d'} B_{d'}^\rho K_{id'}^{ID} \right] g_i(r) \right\}, \quad r > r_0, \quad (4.22)$$

$$\langle R|\psi^\rho\rangle = \sum_d |d\rangle \left\{ B_d^\rho \mathcal{F}_d(R) - \left[ \sum_{d'} B_{d'}^\rho K_{d'd}^{DD} + \sum_{i'} B_{i'}^\rho K_{di'}^{DI} \right] \mathcal{G}_d(R) \right\}, \quad R > R_0. \quad (4.23)$$

In a final step, these two equations are matched to the standing-wave decompositions of ingoing ionization and ingoing dissociation functions. The basic idea is the same as in the single arrangement problem of Sec. II [see Eqs. (2.23)–(2.26)] although the calculations are a bit more involved: for each  $\rho$ , there are now not one, but two eigenchannel functions (one per arrangement) that have both the same phase shift (see Appendix B). Since we are considering both closed ( $I_C$ ) and open ( $I_O$ ) channels in the  $I$  arrangement and only open channels in the  $D$  arrangement, the result is

$$\begin{aligned} i \in I_C, \quad & \sum_{i' \in \{I_O+I_C\}} B_{i'}^\rho K_{ii'}^{II} + \sum_{d' \in D} B_{d'}^\rho K_{id'}^{ID} + B_i^\rho \tan \beta_i = 0, \\ i \in I_O, \quad & \begin{cases} B_i^\rho = U_{i\rho}^\dagger, \\ \sum_{i' \in \{I_O+I_C\}} B_{i'}^\rho K_{ii'}^{II} + \sum_{d' \in D} B_{d'}^\rho K_{id'}^{ID} = -\pi \sum_{j \in \{I_O+D\}} K_{ij} U_{j\rho}^\dagger = U_{i\rho}^\dagger \tan \pi \tau_\rho, \end{cases} \\ d \in D, \quad & \begin{cases} B_d^\rho = U_{d\rho}^\dagger, \\ \sum_{d' \in D} B_{d'}^\rho K_{dd'}^{DD} + \sum_{i' \in \{I_O+I_C\}} B_{i'}^\rho K_{di'}^{DI} = -\pi \sum_{j \in \{I_O+D\}} K_{dj} U_{j\rho}^\dagger = U_{d\rho}^\dagger \tan \pi \tau_\rho, \end{cases} \end{aligned} \quad (4.24)$$

where  $K_{ij}$  are the elements of the open channels physical full reaction matrix with eigenvalues  $-\pi^{-1} \tan \pi \tau_\rho$ , composed with the blocks  $K^{II}$ ,  $K^{ID}$ ,  $K^{DI}$ , and  $K^{DD}$ ;  $-\pi K$  is related to the total  $S$  matrix by a Cayley transform. Here  $U$  diagonalizes  $S$ . We are thus led to solving a system similar in form to the well-known typical MQDT system. The bound-state energies as well as the eigenphaseshifts  $\tau_\rho$  of the (ionization and dissociation) open-channel interactions are found first; then, for each  $\rho$ , the  $B_i^\rho$  coefficients are determined at the energy  $E$  of interest. As expected, the values taken by the phase function in the  $I$  arrangement,  $\beta_i$ , now also depend on the waves scattered from the  $D$  arrangement.

## V. CONCLUSION

In this article, we have first developed a standing-wave rearrangement scattering formalism in which the wave functions are given in terms of same-arrangement and cross-arrangement reaction operators. A few works using standing waves in reactive collisions have been done in the past (e.g., [40]), but the specific characteristics of standing-wave operators were not taken into account: the expressions valid for traveling waves were employed in the standing-wave con-

text, although it has been known for quite a long time [41,32] that such a direct transposition for infinite-order expressions may lead to errors (as seen in Sec. III, the relations for travelling wave equations and collision operators do not always hold for standing waves).

By examining the relation between MQDT and the Lippmann-Schwinger approach, we have then derived a formalism for standing-wave rearrangement scattering with the explicit inclusion of closed channels. The methods of MQDT have by now far outpassed their original domain of atomic quantum defects, and since the formalism of Sec. IV extends these methods to rearrangement scattering, the theory may be seen as a multiarrangement MQDT. Besides giving a formal basis for ongoing research, the development of a multiarrangement quantum-defect theory concurs with current works concerned by the connection of different theoretical approaches to treat problems involving simultaneous motions of the nuclei and of an outer electron in diatomic systems.

## ACKNOWLEDGMENTS

I would like to acknowledge discussions with Ch. Jungen, M. Raoult, and A. Suzor-Weiner (Orsay).

### APPENDIX A: ANTISYMMETRIZED REACTION OPERATOR

We consider an electron colliding on a target containing  $N-1$  electrons. The Hamiltonian is partitioned following

$$H = H_1 + V_1 = H_2 + V_2 = \dots = H_N + V_N, \quad (\text{A1})$$

where the index indicates which electron is initially colliding. Suppose that the  $N$ th electron, in state  $i$  collides on the core represented by the antisymmetrized product  $i^+(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1})$ . Then in the notation of Sec. IV A the solution is given by

$$|\psi_{N_i}\rangle = |\phi_{N_i}\rangle - \pi^{-1} G_N K^{NN} |\phi_{N_i}\rangle, \quad (\text{A2})$$

where  $N$  labels the arrangement and we shall set  $\langle r | \phi_{N_i} \rangle \equiv f_i(r_N) |i_N\rangle$ .

As known, when antisymmetrizing, we only need to consider the  $N-1$  permutations  $P_{N,\gamma}$  ( $\gamma \in \{1, \dots, N-1\}$ ) that do not leave the core unchanged. The antisymmetrizer is then given up to a normalizing constant by

$$\mathcal{A} = I - \sum_{\gamma=1}^{N-1} P_{N,\gamma} \quad (\text{A3})$$

and the antisymmetrized solution is  $\mathcal{A}|\psi_{N_i}\rangle$ . With the help of the key Eq. (3.15) and by reducing  $G_N$ , we get for  $r_N > r_0$

$$\begin{aligned} \langle r_N | \mathcal{A} G_N K^{NN} | \phi_{N_i} \rangle &= \pi \sum_j g_j(r_N) |j_N\rangle \\ &\times \langle \phi_{N_j} | \left[ K^{NN} - \sum_{\gamma=1}^{N-1} P_{N,\gamma} K^{\gamma N} \right] | \phi_{N_i} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

We further take into account the finite spatial extent of the core, so that for  $r_N > r_0$  we have  $\langle r_N | \mathcal{A} | \phi_{N_i} \rangle = f_i(r_N) |i_N\rangle$ , and finally

$$\langle r_N | \mathcal{A} | \psi_{N_i} \rangle = f_i(r_N) |i_N\rangle - \sum_j g_j(r_N) |j_N\rangle \langle \phi_{N_j} | K_{\text{eff}} | \phi_{N_i} \rangle \quad (\text{A5})$$

where  $K_{\text{eff}}$  is given by the expression between brackets [ ] in Eq. (A4). It can easily be shown that, when calculating matrix elements,  $K_{\text{eff}}$  can be set as

$$K_{\text{eff}} = K^{NN} - (N-1) P_{N-1,N} K^{N-1,N} \quad (\text{A6})$$

$$= -\pi (I - (N-1) P_{N-1,N}) V_N + V_N G_N K_{\text{eff}}. \quad (\text{A7})$$

In fact, since we may consider the  $f_i(r_N)$  to be orthogonal to any core function, the expressions can be further simplified when calculating the matrix elements of the reaction operator.

### APPENDIX B: MULTIARRANGEMENT MQDT BOUNDARY CONDITIONS IN $I+D$ SCATTERING

The state vector of an ionized electron in channel  $i$  is given by the ingoing wave,

$$|\psi_{I_i}^-\rangle = |\phi_{I_i}\rangle + G_I^- T^{+II} |\phi_{I_i}\rangle. \quad (\text{B1})$$

Although the operators here are initially defined on the asymptotic  $I$  arrangement Hilbert space, we can envisage them as defined on the super Hilbert space, which is the direct sum of the asymptotic spaces, on which the total collision matrices  $\mathbf{S}$  or  $\mathbf{T}$  are defined. Then there is a unitary matrix  $\mathbf{U}$  that diagonalizes  $\mathbf{T}$ , so that  $\mathbf{T}^{+II}$  can be expressed with the eigen-phase-shifts of  $\mathbf{S}$ , allowing for the introduction of the different  $\mathbf{K}$  operators. After some algebraic manipulations and with the help of Eq. (2.9), Eq. (B1) is set as a superposition of standing waves:

$$|\psi_{I_i}^-\rangle = \sum_{\rho} U_{\rho i} e^{-i\pi\tau_{\rho}} \cos \pi\tau_{\rho} |\psi_{I_{\rho}}\rangle \quad (\text{B2})$$

with

$$\begin{aligned} |\psi_{I_{\rho}}\rangle &= \sum_{i \in I_O} U_{i\rho}^{\dagger} |\phi_{I_i}\rangle + \sum_{i \in I_D} U_{i\rho}^{\dagger} G_I K^{II} |\phi_{I_i}\rangle \\ &+ \sum_{d \in D} U_{d\rho}^{\dagger} G_I K^{ID} |\phi_{D_d}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

Then by reducing the Green's operator, and since  $\mathbf{U}$  also diagonalizes the total reaction matrix  $\mathbf{K}$  with diagonal elements  $-\pi^{-1} \tan \pi\tau_{\rho}$ , we obtain

$$\langle r | \psi_{I_{\rho}} \rangle = \sum_{i \in I_O} |i\rangle U_{i\rho}^{\dagger} [f_i(r) - \tan \pi\tau_{\rho} g_i(r)]. \quad (\text{B4})$$

The same reasoning gives the decomposition of the state vector of the dissociated fragments in channel  $d$ ,

$$|\psi_{D_d}^-\rangle = |\phi_{D_d}\rangle + G_D^- T^{+DD} |\phi_{D_d}\rangle, \quad (\text{B5})$$

into standing waves

$$\begin{aligned} |\psi_{D_{\rho}}\rangle &= \sum_d U_{d\rho}^{\dagger} |\phi_{D_d}\rangle + \sum_d U_{d\rho}^{\dagger} G_D K^{DD} |\phi_{D_d}\rangle \\ &+ \sum_{i \in I_O} U_{i\rho}^{\dagger} G_D K^{DI} |\phi_{I_i}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

and by reducing  $G_D$

$$\langle R | \psi_{D_{\rho}} \rangle = \sum_d |d\rangle U_{d\rho}^{\dagger} [\mathcal{F}_d(R) - \tan \pi\tau_{\rho} \mathcal{G}_d(R)]. \quad (\text{B7})$$

Notice that unlike the case of direct (single-arrangement) scattering, there are now two distinct eigenchannel functions,  $|\psi_{I_{\rho}}\rangle$  and  $|\psi_{D_{\rho}}\rangle$ , but they both have a common phase shift [compare Eqs. (B4) and (B7) with Eq. (1) of Ref. [12]].

Now the total wave function, Eq. (4.13), is easily matched to Eq. (B4) when  $r \rightarrow \infty$  and to Eq. (B7) when  $R \rightarrow \infty$  by establishing the following relations:

$$\begin{aligned} \langle r | G_I K^L \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \langle r | G_I K^L - \pi \\ \times \sum_{i \in \{I_O + I_P\}} \Theta(-\epsilon_i) (\tan \beta_i)^{-1} f_i(r) |i\rangle \langle \phi_{I_i} | K^L, \end{aligned} \quad (\text{B8})$$

where  $L$  stands for  $II$  or  $ID$ , and the trivial equality

$$\langle R | G_D = \langle R | G_D. \quad (\text{B9})$$

This yields the system given in Eq. (4.24).

- [1] M. J. Seaton, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 167 (1983).
- [2] U. Fano, *Phys. Rev. A* **17**, 93 (1978).
- [3] C. H. Greene, U. Fano, and G. Strinati, *Phys. Rev. A* **19**, 1485 (1979).
- [4] C. H. Greene, A. R. P. Rau, and U. Fano, *Phys. Rev. A* **26**, 2441 (1982).
- [5] A. M. Lane, *J. Phys. B* **19**, 253 (1986).
- [6] L. Rosenberg, *Phys. Rev. A* **53**, 791 (1996).
- [7] A. Giusti, *J. Phys. B* **13**, 3867 (1980).
- [8] M. Raoult, *J. Chem. Phys.* **87**, 4736 (1987).
- [9] H. Gao, Ch. Jungen, and C. H. Greene, *Phys. Rev. A* **47**, 4877 (1993).
- [10] F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* **80**, 2514 (1984).
- [11] R. L. Dubs and P. S. Julienne, *J. Chem. Phys.* **95**, 4177 (1991).
- [12] Ch. Jungen and S. C. Ross, *Phys. Rev. A* **55**, 2503 (1997).
- [13] F. Texier and Ch. Jungen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4329 (1998).
- [14] B. A. Lippmann, *Phys. Rev.* **102**, 264 (1956).
- [15] H. Ekstein, *Phys. Rev.* **101**, 880 (1956).
- [16] C. Lovelace, in *Strong Interactions and High Energy Physics*, edited by R. G. Moorhouse (Oliver and Boyd, London, 1964).
- [17] D. J. Kouri and F. S. Levin, *Ann. Phys. (N.Y.)* **83**, 326 (1974).
- [18] K. L. Kowalski, *Phys. Rev. D* **5**, 395 (1972).
- [19] D. J. Kouri, F. S. Levin, and W. Sandhas, *Phys. Rev. C* **13**, 1825 (1976).
- [20] A. G. Gibson, A. J. Waters, G. H. Berthold, and C. Chandler, *J. Math. Phys.* **32**, 3117 (1991).
- [21] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles* (Springer-Verlag, New York, 1982).
- [22] Ch. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [23] U. Fano and A. R. P. Rau, *Atomic Collisions and Spectra* (Academic Press, Orlando, 1986), Chap. 5.
- [24] W. Huang, Y. Zou, X. M. Tong, and J. M. Li, *Phys. Rev. A* **52**, 2770 (1995).
- [25] T. L. Goforth, G. L. Snitchler, and D. K. Watson, *Phys. Rev. A* **35**, 904 (1987).
- [26] J. A. Stephens and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **97**, 8060 (1992).
- [27] M. Aymar, C. H. Greene, and E. Luc-Koenig, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 1015 (1996).
- [28] S. C. Ross and Ch. Jungen, *Phys. Rev. A* **49**, 4364 (1994).
- [29] A. F. Starace, *Encyclopedia of Physics* (Springer, Berlin, 1982), Vol. 3, p. 1.
- [30] Ch. Jungen and G. Raseev, *Phys. Rev. A* **57**, 2407 (1998).
- [31] S. T. Epstein, *Phys. Rev.* **106**, 598 (1957).
- [32] D. J. Kouri and F. S. Levin, *Phys. Rev. A* **10**, 1616 (1974).
- [33] A. Matzkin (unpublished).
- [34] Ch. Jungen and O. Atabek, *J. Chem. Phys.* **66**, 5584 (1977).
- [35] A. Matzkin, Ch. Jungen, and S. C. Ross, *Phys. Rev. A* **58**, 4462 (1998).
- [36] B. D. Buckley, P. G. Burke, and C. J. Noble, in *Electron-Molecule Collisions*, edited by I. Shimamura and K. Takayanagi (Plenum, New York, 1984), p. 495.
- [37] P. G. Burke, in *Proceedings of the XVIII International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions*, edited by T. Andersen *et al.*, AIP Conf. Proc. No. 295 (AIP, New York, 1993), p. 26.
- [38] B. I. Schneider and L. A. Collins, *Comput. Phys. Commun.* **53**, 381 (1989).
- [39] L. A. Collins and B. I. Schneider, in *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions*, edited by W. M. Huo and F. A. Gianturco (Plenum, New York, 1995), p. 45.
- [40] P. S. Dardi, S. Shi, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **83**, 575 (1985).
- [41] W. Tobocman and M. A. Nagarajan, *Phys. Rev.* **163**, 1011 (1967).

## Multiarrangement quantum-defect theory

### Formalism and application to the fragmentation of excited molecular hydrogen

**Abstract.** Standard quantum-defect theory (MQDT) is derived from the Lippmann-Schwinger (LS) equations for standing-waves in which the free waves are solutions of a long-range potential (seen by a particle asymptotically far from the scattering center) and the perturbation is a short-range potential. Because MQDT describes on the same foot bound states as well as the continuum, closed (asymptotically divergent) channels need to be included in the LS equations, and the Green's operators have to be modified by not taking into account the boundary conditions at infinity. To account for rearrangement scattering, the relevant LS equations are investigated, and the standing-wave solutions corresponding to different arrangement configurations are obtained directly from the properties of the noninvertible Green's operators, without having recourse to arguments based on unitarity. Multiarrangement MQDT is then derived as a particular case of standing-wave scattering.

A method for calculating dipole transition moments involving the sole short-range interactions, based on the parametrization of the radial divergences is then investigated. This method is tested by comparing electronic dipole moments between bound states of  $H_2$  (determined by using available quantum defects) with ab-initio computations. The relevant parametrized transition moments are next employed to calculate photo-ionization and photo-dissociation cross-sections of excited gerade states of triplet  $H_2$  (a fragmentation process involving 2 arrangements). The computed resonances (positions, widths, branching ratios) are in excellent agreement with the available experimental results. The analysis of the wavefunctions allows to propose different mechanisms by which the fragmentation takes place, thereby permitting the interpretation of previously unexplained experimental results.

#### Keywords.

- Non-relativistic quantum scattering theory
- Excited atoms and molecules
- Transition moments
- Rydberg states
- Molecular hydrogen
- Ionisation
- Dissociation







# **Théorie du défaut quantique avec plusieurs arrangements de particules**

## **Formalisme et application à la fragmentation des états excités de H<sub>2</sub>**

Alexandre Matzkin

**Résumé.** La théorie du défaut quantique habituelle (MQDT) est dérivée à partir des équations de Lippmann-Schwinger (LS) pour des ondes stationnaires, en introduisant des ondes libres solutions d'un potentiel à longue portée (vu par une particule asymptotiquement éloignée du centre de collision) et un potentiel perturbateur à courte portée. Les particularités de la MQDT, décrivant sur un même pied les états liés et les états du continuum conduisent à introduire dans les équations LS des canaux fermés, asymptotiquement divergents, et à modifier les opérateurs de Green, qui ne contiennent plus les conditions aux limites asymptotiques. Dans le but d'inclure dans le formalisme la possibilité que les particules s'arrangent différemment après la collision, les solutions des équations LS à plusieurs arrangements sont étudiées pour des ondes stationnaires et des opérateurs de Green non-inversibles, ce qui permet d'obtenir les opérateurs de réaction sans avoir recours à un paradigme basé sur l'unitarité. La particularisation de ce formalisme à la MQDT permet de dériver une théorie du défaut quantique à plusieurs arrangements. La compréhension de la nature des divergences asymptotiques conduit ensuite à proposer une méthode pour calculer les amplitudes de transition dipolaire entre canaux de collision, reflétant les interactions à courte portée, méthode basée sur la paramétrisation des divergences radiales. Cette méthode est testée pour calculer les moments dipolaires électroniques de H<sub>2</sub> entre les premiers états de différentes symétries (pour lesquelles les défauts quantiques sont connus), et comparée aux calculs ab-initio disponibles. En utilisant les amplitudes de transition paramétrisées, la fragmentation des états triplet excités gerade de H<sub>2</sub> par ionisation et/ou dissociation (un processus à 2 arrangements) est étudiée en calculant des spectres de photo-ionisation et photo-dissociation, les résonances calculées (positions, largeurs, rapports de branchement) étant en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. L'analyse des fonctions d'onde a permis de proposer des mécanismes de fragmentation et d'interpréter ces résultats expérimentaux qui étaient demeurés largement inexplicables.

### **Mots-clés.**

- Théorie quantique des collisions
- Atomes et molécules excités
- Moments de transition
- Etats de Rydberg
- Hydrogène moléculaire
- Ionisation
- Dissociation