N° d'ordre : 4598

Étude des processus non-linéaires
dans les atomes complexes
en interaction avec un champ XUV intense et bref

UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
19 octobre 2012

FRANÇOIS REYNAL

THÈSE présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR
École doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur
SPÉCIALITÉ : NOYAUX, ATOMES, AGRÉGATS, PLASMAS

Devant la commission d'examen formée de :

M.M.	**H. Bachau,** *Directeur de recherche CNRS*	Directeur de thèse
	B. Piraux, *Professeur*	Rapporteur
	R. Taïeb, *Directeur de recherche CNRS*	Rapporteur
	Ch. Champion *Professeur*	Président du jury
M^{me}	**E. M. Staicu-Casagrande,** *Maître de conférences*	Examinatrice

- 2012 -

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire CELIA (Centre des lasers intenses et applications) de l'université de Bordeaux I sous la direction d'Henri Bachau. Ce fut trois années de collaboration très agréables passées dans une bonne entente harmonieuse. Sa patience et sa pédagogie ont fait que j'ai pu cheminer pas à pas dans l'élaboration de mon travail sans me décourager. J'espère que mon humble contribution à ses études ouvrira de nouvelles brèches dans les contrées inexplorées de la science.
J'ai eu de la chance de tomber sur Jessy, un "cobureau" de bonne compagnie ; je pouvais discuter avec lui de l'actualité, ou encore me tenir informé des secrets du labo. L'ambiance du laboratoire, la disponibilité des équipes techniques et administratives, tout concourt à instaurer un cadre de recherche fructueux au CELIA.

Je remercie enfin les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de leur présence et notamment les examinateurs Bernard Piraux et Richard Taïeb qui ont dû se plonger en plein mois d'août dans le monde ardu des équations de Schrödinger pendant que leur famille s'ébattait gaiement au milieu des vagues.

Table des matières

Introduction **9**

I HYDROGENE **13**

1 Structure électronique **15**
1.1 Hamiltonien hydrogénoïde 16
1.2 Equation de Schrödinger 16
1.3 Résolution de l'équation de Schrödinger 17
1.4 Normalisation des états propres 18
1.5 Niveaux d'énergie 20

2 Interaction laser-atome **23**
2.1 Représentation du champ laser 24
2.2 Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) 26
2.3 Spectre énergétique 27
2.4 Illustration 28

II HELIUM **31**

3 Structure électronique **33**
3.1 Hamiltonien d'un atome à Z électrons 34
3.2 Configurations de base 34
3.3 Etats propres 35
3.4 Choix de la base 36

4 Interaction laser-atome **39**
4.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) 40
4.2 Etats finaux du continuum 40
4.2.1 Probabilité d'ionisation totale 40
4.2.2 Probabilité de double ionisation 41
4.2.3 Quantités observables 43

5 Double ionisation à deux photons de He et des ions héliumoïdes **45**
5.1 Ionisation séquentielle 47
5.2 Ionisation directe 50
5.3 Effets de l'interaction électronique et de la durée d'impulsion . . . 51
5.3.1 Ions héliumoïdes Li^{+} et Ne^{8+} 51
5.3.2 Interaction aux temps ultra brefs : approximation soudaine 54
5.3.3 Evolution des moments angulaires 59

6 Double ionisation à deux photons de $He(1s2s^1S)$ **61**
6.1 Photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua 63
6.2 Photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua 66

III LITHIUM **69**

7 Structure électronique **71**
7.1 Construction de la base 72
7.1.1 Fonctions de base à 3 électrons 72
7.1.2 Antisymétrisation des états 73
7.2 Hamiltonien 75
7.3 Choix de la base 76
7.4 Extraction de l'information 77

8 Ionisation à un photon **79**
8.1 Section efficace de double ionisation à un photon 80
8.2 Ionisation-excitation 82

9 Double ionisation à deux photons **83**
9.1 Section efficace de double ionisation à deux photons 85
9.2 Ionisation séquentielle 87
9.2.1 Photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua 87
9.2.2 Photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua 89

10 Double ionisation à deux photons : comparaison avec He(1s2s) 91
10.1 Loi d'échelle en énergie 92
10.2 Ionisation séquentielle 92
10.2.1 Photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua 92
10.2.2 Photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua 94
10.3 Ionisation directe 95
10.3.1 Photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua 95
10.3.2 Photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua 98

Conclusions et perspectives 101

Annexes 106

A Les fonctions B-Splines 109
A.1 Définitions 109
A.2 Propriétés 110

B Algèbre angulaire 113
B.1 Harmonique sphérique 113
B.2 Composition de deux harmoniques sphériques 114
B.3 Symboles $3-j$ 114
B.4 Symboles $6-j$ 116

C Interaction diélectronique 119
C.1 Partie angulaire 120
C.1.1 Partie angulaire symétrique 120
C.1.2 Partie angulaire asymétrique 124
C.2 Partie radiale 126
C.3 Résultat final 128

D Calcul des dipôles 129
D.1 Hélium 129
D.1.1 Jauge des longueurs 129
D.1.2 Jauge des vitesses 133
D.2 Lithium 134
D.2.1 Jauge des longueurs 134
D.2.2 Jauge des vitesses 136

E Lois d'échelle en Z 139

F Programmes numériques **141**

Bibliographie **143**

Introduction

Le développement des lasers de forte intensité (10^{14} W.cm^{-2} - 10^{15} W.cm^{-2}) et d'impulsion de courte durée (femto à subfemtoseconde) dans le domaine VUV (énergie de photon de quelques dizaines d'eV) et XUV (centaines d'eV) permet d'observer différents processus non-linéaires dans l'interaction avec les atomes complexes, notamment l'absorption multi-photonique. Les avancées dans les lasers à électrons libres [1] et la génération d'harmoniques d'ordre élevé [2, 3] nourrissent ces études. Grâce à des durées d'impulsions de l'ordre de la femtoseconde (1 fs = 10^{-15}s) qui atteignent maintenant le domaine subfemtoseconde dans le cas de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, la résolution en temps des processus dynamiques à l'échelle atomique et moléculaire est rendue possible. Par exemple des expériences sur les gaz rares utilisant des impulsions XUV attosecondes [4] ont permis de visualiser le déclin exponentiel de l'autoionisation d'états excités du coeur, qui s'étend sur seulement quelques femtosecondes. Il est donc possible d'étudier maintenant la dynamique des atomes en champ fort à l'échelle temporelle des interactions électroniques. La génération d'harmoniques d'ordre élevé à partir de surface pourrait fournir dans le futur des impulsions de durée attoseconde ou même zeptoseconde (10^{-21} s) permettant d'atteindre des intensités très élevées [5, 6].
Dans ce contexte, notre intérêt se porte sur la double ionisation à deux photons permettant l'étude des corrélations entre électrons et par là une meilleure compréhension de la dynamique d'ionisation des systèmes complexes en champ fort. Récemment, la simple ionisation à deux

photons de l'ion héliumoïde $Ne^{8+}(1s^2)$ a été mise en évidence au laser à électrons libres de Stanford (USA) [7] avec des photons de l'ordre de 1000 eV. Deux expériences sur la double ionisation à deux photons de l'hélium, l'une réalisée avec un laser à électrons libres [8] et l'autre avec une source harmonique dans le domaine VUV conduite au Japon [9] ont servi de référence pour des interprétations théoriques [10].
Dans le domaine théorique, plusieurs approches ont été développées. La théorie des perturbations a été utilisée pour calculer les sections efficaces de double ionisation de l'hélium à un photon [11], ou à deux photons [12]. Il existe encore des méthodes dépendantes ou indépendantes du temps non perturbatives comme la théorie CCC "convergent close coupling" [13], la théorie Floquet utilisant la R-matrice [14, 15], ou encore la théorie TDCC "time dependent close coupling" [16, 17] basée sur une grille numérique.
Cependant, concernant la double ionisation à deux photons de l'hélium, des désaccords sont apparus entre les prédictions des différentes théories [10] et les deux expériences de référence [9, 8] dont les marges d'erreur trop étendues ne permettent pas de départager les résultats théoriques. Le principal questionnement dans le traitement théorique est relatif à la prise en compte ou non des corrélations électroniques dans le double continuum. Pour notre part elles sont partiellement négligées. Un travail a été réalisé avec L. Malegat qui couple notre approche TDSE (résolution complète de l'équation de Schrödinger dépendante du temps) et une approche stationnaire où le double continuum est décrit de façon semi-classique. Une application a été faite pour la double ionisation de l'hélium à un photon [18]. Récemment [19] nous avons généralisé ce travail pour la double ionisation à deux photons. Les résultats confirment les sections efficaces obtenues précédemment en résolvant la TDSE [20].
Les effets de la durée d'impulsion jouent également un rôle sur la distribution d'énergie entre les électrons [20, 22]. Les spectres d'énergie des électrons ionisés qui montrent deux pics distincts séparés par l'énergie de corrélation électronique dans le cas d'impulsions longues, voient les pics se rapprocher à mesure que la durée diminue. Nous reviendrons sur ce phénomène au cours de ce document.

Au laboratoire, nous travaillons depuis plusieurs années avec une méthode non perturbative de type spectrale [21]. Notre but est de décrire

des systèmes à trois électrons actifs tels que le lithium ($1s^2 2s$). Nous partons d'un système monoélectronique où la fonction d'onde est représentée par une partie radiale décrite par des fonctions B-splines et la partie angulaire par des harmoniques sphériques. Dans les travaux antérieurs, la fonction d'onde des systèmes à deux électrons comme l'hélium était construite par un produit antisymétrisé des fonctions B-splines. Dans le cas de trois électrons cette méthode devient beaucoup trop coûteuse numériquement. En effet en partant d'une base de 90 B-splines, un produit antisymétrisé de trois B-splines conduirait à une base de $90^3 = 729\,000$ états et ce pour un seul ensemble de moments angulaires fixé (l_1, l_2, l_3). Nous avons donc été amenés à utiliser non pas un produit de B-splines mais un produit d'orbitales ce qui nous donnera pour le lithium une base nettement réduite d'environ $10\,000$ à $15\,000$ états par moment angulaire. Le manuscrit s'articulera en trois parties.

Dans une première partie nous détaillerons tout d'abord les calculs théoriques pour le cas de l'atome d'hydrogène qui serviront de base à la construction de l'édifice. Ce chapitre rappellera les étapes de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps ainsi que la discrétisation des états du continu et la construction des spectres d'électrons émis après l'impulsion.

Dans une seconde partie nous réutilisons ces éléments pour construire la fonction d'onde de l'atome d'hélium et décrire le spectre associé. Nous étudierons la double ionisation à deux photons, qui comprend selon l'énergie du photon incident, deux processus : l'un direct, l'autre séquentiel. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur ce dernier et comparerons l'hélium avec deux autres systèmes héliumoïdes : le Ne^{8+} et le Li^{+}. Dans le cas d'impulsions laser ultra-brèves, de l'ordre du temps de corrélation électronique, nous testerons une méthode d'approximation consistant à négliger les interactions électroniques pendant la durée d'interaction avec le laser. Enfin nous étudierons pour la première fois la double ionisation de l'hélium initialement préparé dans l'état excité 1s2s, un système dont la configuration asymétrique se rapproche de celle du lithium ($1s^2 2s\ {}^1S^e$), objet final de notre étude.

La troisième partie sera donc consacrée au lithium, système à trois électrons actifs. Dans la partie théorique nous verrons comment cons-

truire la fonctions de base à trois électrons, l'hamiltonien et les éléments dipolaires en réutilisant les calculs effectués pour l'hélium. Puis nous étudierons l'ionisation à un photon qui a fait l'objet d'expériences auxquelles nous pourrons nous référer. Enfin dans un dernier chapitre nous aborderons la double ionisation à deux photons qui est un champ nouveau d'investigation puisqu'aucune publication n'a encore été écrite sur le sujet. Le seul élément de comparaison vient de l'hélium excité 1s2s et nous verrons que dans le cas de la double ionisation séquentielle les résultats sont remarquablement proches. Pour des raisons de temps nous avons étudié des processus où un électron est "gelé" dans l'orbitale 1s, le présent travail pose cependant les bases pour des études où trois électrons peuvent être ionisés / excités.

Première partie

HYDROGENE

CHAPITRE 1

Structure électronique

Sommaire

1.1 Hamiltonien hydrogénoïde 16
1.2 Equation de Schrödinger 16
1.3 Résolution de l'équation de Schrödinger 17
1.4 Normalisation des états propres 18
1.5 Niveaux d'énergie 20

1.1 Hamiltonien hydrogénoïde

En négligeant pour simplifier le mouvement du noyau dans le référentiel du centre de masse, l'hamiltonien hydrogénoïde H_0, somme de l'énergie cinétique de l'électron et de l'interaction coulombienne avec le noyau s'écrit :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.1}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.2}$$

$\vec{p}$ étant le vecteur impulsion de l'électron, Z la charge de l'atome. En unités atomiques (ua) l'hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \tag{1.3}$$

1.2 Equation de Schrödinger

Un état propre $\psi(\vec{r})$ d'énergie E décrivant un système atomique à un électron est solution de l'équation de Schrödinger stationnaire (en unités atomiques) :

$$[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1.4}$$

Tenant compte de la symétrie du problème, un état propre $\psi(\vec{r})$ solution de l'équation de Schrödinger (1.4) sera de la forme :

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\Omega) \tag{1.5}$$

La partie angulaire est représentée par les harmoniques sphériques $Y_l^m(\Omega)$ dépendant du moment orbital de l'électron l et de son nombre quantique magnétique m.
La fonction radiale R_{nl} est égale à P_{nl}/r où P_{nl} est solution de l'équation radiale réduite :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right] P_{nl} = E_{nl}P_{nl} \tag{1.6}$$

avec les conditions aux limites : $P_{nl}(r=0) = 0$.

L'équation radiale (1.6) est résolue numériquement dans un sous espace en supposant que toute solution de $P_{nl}(r)$ peut être approximée dans une cavité donnée par des fonctions de carré sommable. Comme expliqué dans l'annexe

(A) un tel espace peut être généré par une base de fonctions B-splines sur laquelle sont développées les solutions appartenant à cette espace :

$$P_{nl}(r) = \sum_{i=1}^{N} a_i^{nl} B_i(r) \tag{1.7}$$

où $B_i(r)$ est la ième B-spline sur les N qui constituent la base. On impose $P_{nl}(r_{max}) = 0$. Construire la base requiert une séquence de noeuds qui dépend des paramètres suivants : une séquence de points d'arrêt définie sur $[0, r_{max}]$, l'ordre k de la spline et les conditions de continuité en chaque point d'arrêt. Voir annexe (A).

1.3 Résolution de l'équation de Schrödinger

Pour déterminer les coefficients a_i^{nl} il faut résoudre l'équation aux valeurs propres (en notation bra-ket) :

$$H_l|P_{n,l}\rangle = E_{nl}|P_{nl}\rangle \tag{1.8}$$

$$H_l \sum_{i=1}^{N} a_i^{nl}|B_i\rangle = E_{nl} \sum_{i=1}^{N} a_i^{nl}|B_i\rangle \tag{1.9}$$

avec l'hamiltonien :

$$H_l = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \tag{1.10}$$

En projetant à gauche sur les bras $\langle B_j|$ on obtient l'ensemble d'équations linéaires :

$$\sum_{i=1}^{N} a_i^{nl}\langle B_j|H_l|B_i\rangle = E_{nl} \sum_{i=1}^{N} a_i^{nl}\langle B_j|B_i\rangle \tag{1.11}$$

Il s'agit d'un problème aux valeurs propres généralisées :

$$\mathbb{H}_l \; \mathfrak{a} = E_l \; \mathbb{S} \; \mathfrak{a} \tag{1.12}$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_l &= \{h_{i,j}\}_{i,j=1}^{N} \quad ; \quad h_{i,j} = \langle B_j|H_l|B_i\rangle \\ \mathbb{S} &= \{s_{i,j}\}_{i,j=1}^{N} \quad ; \quad s_{i,j} = \langle B_j|B_i\rangle \\ \mathfrak{a} &= \{a_i^{nl}\}_{i,n=1}^{N} \end{aligned} \tag{1.13}$$

La matrice $\mathbb{S}$ vient de la non-othogonalité de la base de fonctions B-splines qui ont des recouvrements non nuls. C'est une matrice réelle définie positive c'est à dire qu'elle vérifie la propriéte suivante :

$$x^T \mathbb{S}\, x > 0 \quad \forall x \neq 0 \in \mathcal{R}^n \tag{1.14}$$

Pour résoudre le système (1.12), il nous reste à calculer les s_{ij} puis à diagonaliser la matrice $\mathbb{H}$. Concrètement, nous utilisons la subroutine DSBGV de la librairie Lapack qui donne les énergies et états propres d'un problème généralisé aux valeurs propres dont les matrices sont symétriques et réelles et dont la matrice de recouvrement est définie positive. La méthode de résolution utilisée dans cette routine consiste à transformer le problème généralisé en un problème aux valeurs propres standard en s'appuyant sur les propriétés de positivité et de symétricité de la matrice de recouvrement.
Les fonctions radiales obtenues sont orthogonales entre elles :

$$\langle P_{nl} | P_{n'l} \rangle = \delta_{nn'} \tag{1.15}$$

et normées à 1 :

$$\langle P_{nl} | P_{nl} \rangle = 1 \tag{1.16}$$

1.4 Normalisation des états propres

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les états propres obtenus lors de la diagonalisation sont orthonormalisés sur les indices :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{1.17}$$

Les énergies des états liés sont des énergies discrètes. Par contre, pour les états au dessus du seuil d'ionisation, le spectre en énergie est continu. La normalisation des états du continu doit respecter :

$$\langle \psi_E | \psi_{E'} \rangle = \delta(E - E') \tag{1.18}$$

Selon la méthode de Landau [26] la relation entre les fonctions normalisées sur l'échelle des énergies et celles normalisées sur les indices est :

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{\frac{\partial E}{\partial i}}} \psi_i \tag{1.19}$$

Au premier ordre, $\frac{\partial E}{\partial i}$ représente l'écart d'énergie entre deux états, on peut l'approximer par :

$$\frac{\partial E}{\partial i} = \frac{E_{i+1} - E_{i-1}}{2} \tag{1.20}$$

La densité des états $\rho(E)$ est simplement l'inverse de cette relation :

$$\rho(E_i) = \frac{2}{E_{i+1} - E_{i-1}} \tag{1.21}$$

Ainsi la relation entre les fonctions normalisées sur l'échelle des indices et les fonctions normalisées sur l'échelle des énergies est :

$$\psi_{E_i} = \sqrt{\rho(E_i)}\, \psi_i \tag{1.22}$$

La densité d'états $\rho(E)$ varie en fonction de la taille de la boîte R_{max} et du nombre de Splines N_b de la base. Pour comprendre de quelle manière, examinons le comportement asymptotique des fonctions d'onde du continu suivant la définition de Landau [26] :

$$\psi_{E,l}(r) \underset{r\to\infty}{\propto} \sin(kr + \tfrac{Z}{r}\ln(2kr) - \tfrac{l\pi}{2} + \arg\Gamma(l+1-\tfrac{iZ}{k}) + \sigma_l) \tag{1.23}$$

l étant le moment angulaire de l'électron libre, Z la charge du noyau, σ_l le déphasage non coulombien et k l'impulsion de l'électron ($k = \sqrt{2E}$ en unités atomiques).
La condition aux limites imposée par les B-splines implique que les fonctions radiales réduites (1.7) sont nulles en $r = 0$ et $r = R_{max}$. Ainsi, pour R grand, le premier terme de (1.23) domine et la fonction doit satisfaire la relation :

$$kR_{max} = n\pi \quad n \in \mathbb{R}^n \tag{1.24}$$

La condition sur k est donc :

$$k = \frac{n\pi}{R_{max}} \tag{1.25}$$

Le paramètre entier n correspond à l'indice des états discrétisés. Nous pouvons alors faire le lien pour les R grands entre l'énergie d'un état E_n et l'indice n correspondant :

$$E_n \sim \frac{n^2\pi^2}{2R_{max}^2} \tag{1.26}$$

Avec la densité d'état $\rho(E) = \frac{\partial n}{\partial E_n}$, on obtient :

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \frac{R_{max}}{\sqrt{2E}} \tag{1.27}$$

Cette relation nous montre que pour avoir une densité élevée des états du continu de hautes énergies, la taille de la boîte doit être suffisamment grande. Comme nous le verrons par la suite, la résolution correcte de l'équation de Schrödinger dépendant du temps requiert la relation entre la densité d'état $\rho(E)$, la largeur de bande laser $\Delta\omega$ et la durée totale T de l'impulsion :

$$\rho(E) \gg \frac{1}{\Delta\omega} \sim \frac{T}{2\pi} \tag{1.28}$$

On voit donc que R_{max} doit être augmenté lorsque T augmente. Mais si le nombre de B-splines reste constant sur la base, la description des oscillations des fonctions d'onde d'énergies élevées sera moins précise. Donc augmenter la taille de la boîte revient à augmenter le nombre N de B-splines.

1.5 Niveaux d'énergie

Voici maintenant le résultat du calcul des états propres pour l'atome d'hydrogène (tableau 1.1) pour les moments angulaires $l = 0,\ 1,\ 2$. Les états liés sont les états d'énergie négative, les états du continu les états d'énergie positive. Nous voyons que les états du continu sont en fait discrétisés.

	$l=0$	$l=1$	$l=2$
n	E_{ns}	E_{np}	E_{nd}
1	-0.4999999	-0.1250000	$-5.555555e-01$
2	-0.1250000	$-.5555555e-01$	$-3.124999e-01$
3	$-5.555555e-01$	$-3.124999e-01$	$-1.999997e-01$
4	$-3.124999e-01$	$-1.999997e-01$	$-1.387719e-01$
5	$-1.999997e-01$	$-1.387181e-01$	$-9.755950e-02$
6	$-1.386847e-01$	$-9.653159e-02$	$-5.187558e-02$
7	$-9.596374e-01$	$-4.844618e-02$	$+6.924383e-03$
8	$-4.662836e-01$	$+1.323116e-02$	$+7.817853e-02$
9	$+1.656069e-02$	$+8.763913e-02$	$+1.610695e-01$
10	$+9.266743e-02$	$+1.739280e-01$	$+2.551184e-01$
11	$+1.808369e-01$	$+2.715881e-01$	$+3.600241e-01$
12	$+2.805528e-01$	$+3.802888e-01$	$+4.755835e-01$

TABLE 1.1 – Energie des états de l'atome d'hydrogène calculées avec une base de 120 B-splines, un moment angulaire maximal $l = 4$ et une boîte numérique de taille $R_{max} = 100$ ua.

CHAPITRE 2

Interaction laser-atome

Sommaire

2.1 Représentation du champ laser 24
2.2 Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) . . . 26
2.3 Spectre énergétique 27
2.4 Illustration 28

2.1 Représentation du champ laser

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, c'est à dire que la longueur d'onde laser utilisée est très grande par rapport aux dimensions atomiques. Ainsi, les variations spatiales du champ électrique peuvent être négligées à l'échelle microscopique et le champ laser ne dépend plus que du temps t. Nous adoptons une représentation classique du champ justifiée par le fait que chaque impulsion laser contient un grand nombre de photons et n'est pas altérée par l'absorption de quelques photons par l'atome. En polarisation linéaire, le champ électrique est modélisé par :

$$\vec{E}(t) = E_0 f(t) \sin(\omega t)\vec{e}_z = E_0 \cos^2(\frac{\pi t}{T}) \sin(\omega t)\vec{e}_z \tag{2.1}$$

$f(t)$ est l'enveloppe de l'impulsion laser :

$$f(t) = \cos^2(\frac{\pi t}{T}) \tag{2.2}$$

elle englobe les oscillations du champ sur une durée totale de T :

$$T = \frac{2\pi}{\omega} n_{cycles} \tag{2.3}$$

n_{cycles} étant le nombre de cycles optiques par impulsion. L'impulsion se définit de $-T/2$ à $+T/2$, voir par exemple la figure 2.1.

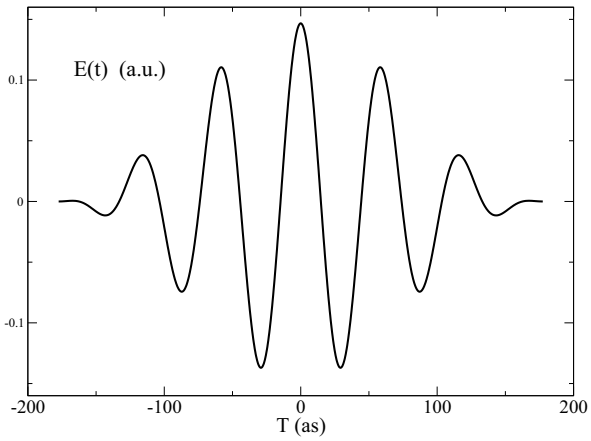


FIGURE 2.1 – Représentation du champ laser en fonction du temps.

Dans la jauge de Coulomb, le champ électrique est lié au potentiel vecteur par la relation :

$$\vec{E}(t) = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \tag{2.4}$$

Le spectre en énergie des photons est obtenu en prenant le carré de la transformée de Fourier du champ électrique. L'impulsion correspondante est centrée sur l'énergie du photon et sa largeur spectrale (la largeur à mi-hauteur) est :

$$\Delta\omega = 1.44\frac{2\pi}{T} = 1.44\frac{w}{n_{cycles}} \tag{2.5}$$

Le facteur 1.44 provient de la transformée de Fourier de l'enveloppe en $\cos^2$. Dans nos simulations il faudra veiller à ce que la largeur spectrale soit supérieure à l'écart entre deux états du continu afin que l'absorption d'un ou plusieurs photons puisse peupler plusieurs états à la fois. En effet dans les simulations les états du continu sont discrétisés et si l'impulsion est trop longue, l'absorption d'un ou plusieurs photons va peupler un seul état du continu comme si c'était un état lié. Il risque alors de se produire des phénomènes artificiels de précession de Rabi, c'est à dire des oscillations avec les électrons restés dans les "vrais" états liés.

On peut établir des critères pour la densité avec une relation entre la taille de la boîte R_{max}, l'énergie E de l'état considéré et la durée de l'impulsion laser T. L'écart d'énergie ΔE entre deux états du continu est égal à l'inverse de la densité d'état (1.27) :

$$\Delta E = \frac{1}{\pi}\frac{\sqrt{2E}}{R_{max}} \tag{2.6}$$

Puisqu'il faut que la largeur de bande du laser $\Delta\omega$ soit très supérieure à l'écart d'énergie ΔE entre deux états du continu, cela implique :

$$\Delta\omega \gg \Delta E \quad \Rightarrow \frac{2\pi}{T} \gg \sqrt{2E}\frac{\pi}{R_{max}} \tag{2.7}$$

$$\Rightarrow R_{max} \gg T\sqrt{\tfrac{E}{2}} \tag{2.8}$$

Cela signifie que la boîte doit être suffisamment grande pour qu'un électron ionisé n'atteigne pas les bornes de la boîte avant la fin de la propagation du laser à $T/2$, sans quoi il se produirait des phénomènes de réflexion indésirables. Selon la formule classique, le lien entre la vitesse v de l'électron et son énergie est : $E = \frac{1}{2}v^2$ soit $v = \sqrt{2E}$.
Avec une durée effective de l'impulsion de $T/2$, il faut que la taille de la boîte satisfasse :

$$R_{max} \gg v\frac{T}{2} \tag{2.9}$$

Nous retrouvons bien la relation établie plus haut :

$$R_{max} \gg T\sqrt{\frac{E}{2}} \tag{2.10}$$

2.2 Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT)

L'évolution dans le temps du sytème atomique interagissant avec un champ laser est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = (H_0 + H_{las}(t))\,\Psi(\vec{r},t) \tag{2.11}$$

H_0 est l'hamiltonien hydrogénoïde (1.3). H_{las} est l'hamiltonien d'interaction entre le champ laser et le système atomique, il se réduit à :

$$H_{las}(t) = -\vec{E}(t).\vec{r} \qquad \text{(jauge des longueurs)} \tag{2.12}$$

$$H_{las}(t) = -\vec{A}(t).\vec{p} + \frac{A^2(t)}{2} \qquad \text{(jauge des vitesses)} \tag{2.13}$$

Dans l'approximation dipolaire où le potentiel vecteur $\vec{A}$ ne dépend que du temps, le terme en A^2 dans l'hamiltonien d'interaction (2.13) est éliminé par transformation de jauge :

$$\psi(\vec{r},t) = e^{-\frac{i}{2}\int^t \vec{A}^2(t')dt'}\psi^V(\vec{r},t) \tag{2.14}$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$ qui décrit l'évolution du système est développée sur la base des états propres de l'hamiltonien non perturbé :

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_j C_j(t)\psi_j(\vec{r}) \tag{2.15}$$

L'indice j représente les nombres quantiques n,l,m (voir (1.5)). Les C_j sont les coefficients de décomposition dépendant du temps qu'il nous reste à déterminer. C'est ce que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

L'équation de propagation (2.11) peut être écrite en représentation interaction au moyen de la transformation unitaire

$$\Psi(\vec{r},t) = e^{-iH_0t}\Psi_I(\vec{r},t) \tag{2.16}$$

où Ψ_I est la solution de l'équation de Schrödinger dans la représentation d'interaction. En effet un état atomique stationnaire oscille dans le temps à une fréquence égale à son énergie propre (en unités atomiques). Cette transformation permet d'extraire les oscillations de la fonction d'onde et de les éliminer,

ce qui allègera les calculs. Après simplification par $H_0\Psi_I(\vec{r},t)$ l'équation (2.11) devient :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_I(\vec{r},t) = \left[e^{iH_0t}H_{las}(t)e^{-iH_0t}\right]\Psi_I(\vec{r},t) \tag{2.17}$$

soit en remplaçant la fonction d'onde (2.15) en notation "bra-ket" :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\sum_j C_j(t)|\psi_j\rangle = \left[e^{iH_0t}H_{las}(t)e^{-iH_0t}\right]\sum_j C_j(t)|\psi_j\rangle \tag{2.18}$$

Par projection sur un état $|\psi_k\rangle$, du fait de l'orthonormalité des états atomiques, on obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d}{dt}C_k(t) = -i\sum_j e^{i(E_k-E_j)t}V_{int}^{kj}(t)C_j(t) \tag{2.19}$$

avec :

$$V_{int}^{kj}(t) = \langle\psi_k|H_{las}|\psi_j\rangle \tag{2.20}$$

Comme nous travaillons avec une polarisation linéaire du champ laser, le moment magnétique total m du système n'est pas modifié et puisque dans l'état initial $l = m = 0$, m restera nul tout au long de l'interaction.

Quant au moment angulaire l, son évolution est régie par les règles de transition dipolaires électriques qui impliquent que :

$$\Delta l = \pm 1 \tag{2.21}$$

Nous effectuerons généralement nos calculs en jauge des longueurs sauf mention contraire.

2.3 Spectre énergétique

Une fois l'équation de Schrödinger dépendante du temps résolue, nous pouvons tracer la distribution énergétique de l'électron émis. La probabilité d'observer un électron dans l'état k,l s'obtient en projetant la fonction d'onde calculée après interaction avec le laser à $T = T/2$: $\Psi(\vec{r},\frac{T}{2}) = \sum_j C_j(\frac{T}{2})\psi_j(\vec{r})$ sur l'orbitale électronique $\psi_{kl}(\vec{r})$:

$$\mathcal{P}_{kl} = |\langle\psi_{kl}|\Psi(\tfrac{T}{2})\rangle|^2 \tag{2.22}$$

Pour les états liés cette probabilité est donc simplement le carré de l'amplitude de l'état, elle nous donne la population de l'état k,l :

$$\mathcal{P}_{kl} = |C_{kl}|^2 \tag{2.23}$$

Tandis que pour les états du continu, la quantité significative est la densité de probabilité :

$$\frac{d\mathcal{P}_{kl}(E_{kl})}{dE} = \rho(E_{kl})|\langle\psi_{kl}|\Psi(t)\rangle|^2 \tag{2.24}$$

$$= \rho(E_{kl})|C_{kl}(\tfrac{T}{2})|^2 \tag{2.25}$$

avec la densité d'état définie à la section (1.4) : $\rho(E_k) = \frac{2}{E_{k+1}-E_{k-1}}$

Le spectre total s'obtient en sommant sur tous les moments angulaires l :

$$\frac{d\mathcal{P}(E_k)}{dE} = \sum_l \rho(E_{kl})\frac{d\mathcal{P}_{kl}(E_k)}{dE} \tag{2.26}$$

2.4 Illustration

Sur la figure 2.2, nous avons tracé le spectre total dit A.T.I. pour 'Above Threshold Ionization' - c'est à dire au dessus du seuil d'ionisation de l'hydrogène - en faisant varier la taille de la boîte de simulation et le nombre de B-splines de la base.
Le potentiel d'ionisation de l'hydrogène est de 0.5 ua et nous utilisons des photons d'énergie $\omega = 0.7$ ua. Nous attendons en conséquence 4 pics situés aux énergies 0.2, 0.9, 1.6, 2.3 ua, qui correspondent à l'ionisation de l'hydrogène par respectivement 1, 2, 3 et 4 photons.
Pour de telles énergies, le rayon maximal de la boîte, selon la relation (2.10) devrait être de 23, 48, 64 et 77 ua. La ligne discontinue correspond à un spectre calculé avec une taille de boîte de 50 ua, les cercles à une boîte de 100 ua et la ligne continue à une boîte de 200 ua. Nous voyons que nous obtenons la convergence des résultats pour $R_{max} = 100$ et $R_{max} = 200$, en revanche une boîte trop petite avec $R_{max} = 50$ ne permet pas une bonne représentation du spectre, les pics sont décalés, il y a des phénomènes de réflexion qui perturbent le bon déroulement du calcul.

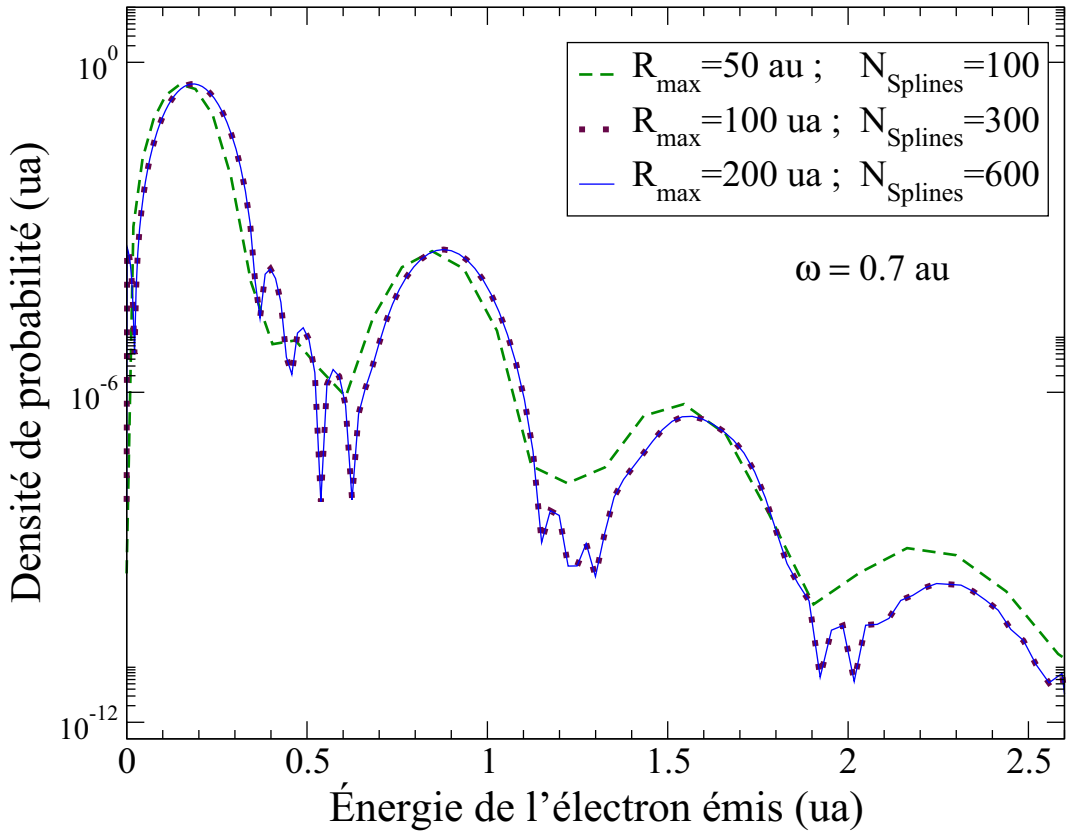


FIGURE 2.2 – Spectre ATI de l'hydrogène. Les paramètres laser sont : $\omega = 0.7$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}, $T = 71.8$ ua (8 cycles optiques). Ligne discontinue : $R_{max} = 50$ ua, nombre de B-splines : 100. Cercles pleins : $R_{max} = 100$ ua, nombre de B-splines : 300. Ligne continue : $R_{max} = 200$ ua, nombre de B-splines : 600.

Deuxième partie

HELIUM

CHAPITRE 3

Structure électronique

Sommaire

3.1 Hamiltonien d'un atome à Z électrons 34
3.2 Configurations de base 34
3.3 Etats propres 35
3.4 Choix de la base 36

3.1 Hamiltonien d'un atome à Z électrons

En traitant le noyau comme une particule chargée de masse infinie, l'hamiltonien H d'un atome à Z électrons s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^{Z} H_{0i} + I_{ij} \tag{3.1}$$

H_{0i} est le hamiltonien hydrogénoïde (1.3) sus-mentionné.
I_{ij} décrit la répulsion électrostatique entre les électrons :

$$I_{ij} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \tag{3.2}$$

et en unités atomiques :

$$I_{ij} = \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \tag{3.3}$$

Pour l'atome d'hélium, le système possède deux électrons actifs ce qui induit le terme d'interaction I_{12} dans l'hamiltonien. Il se développe sur les polynômes de Legendre P_l ou les harmoniques sphériques Y_m^l (en unités atomiques) :

$$I_{12} = \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos\theta_{12}) \tag{3.4}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_l^{m*}(\Omega_1) Y_l^m(\Omega_2) \tag{3.5}$$

$r_<$ et $r_>$ sont respectivement la valeur minimale et maximale du couple (r_1, r_2). θ_{12} est l'angle entre les deux électrons, $\Omega_{1,2}$ les variables angulaires de chaque électron. Les harmoniques sphériques $Y_l^m(\Omega)$ dépendent du moment orbital de l'électron l et de son nombre quantique magnétique m. Nous trouverons en annexe (C) le calcul détaillé du terme d'interaction I_{12} .

3.2 Configurations de base

Les orbitales de base sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger (1.4) avec $Z = 2$, ces orbitales représentent les fonctions propres de He^+ :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\Omega) \tag{3.6}$$

Les configurations de base de l'hélium sont des produits antisymétrisés des orbitales de base (3.6) :

$$\phi_i^{LMS} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_2) \mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) + (-)^S R_{n_1 l_1}(r_2) R_{n_2 l_2}(r_1) \mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_2, \Omega_1) \right) \tag{3.7}$$

S est l'état de spin, ici, $S = 0$. Nous travaillons avec un laser en polarisation linéaire de telle sorte que $M = 0$. Par la suite nous écrirons donc les configurations $\phi_i^{LMS} \equiv \phi_i^L$ pour simplifier.
Le principe d'exclusion de Pauli impose que la fonction d'onde totale d'un système à deux électrons soit antisymétrique dans l'échange des électrons. L'indice i indique les deux états pris en compte : $n_1 l_1$ et $n_2 l_2$.
La partie angulaire des configurations de base est représentée par des harmoniques sphériques à deux particules $\mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2)$, elles permettent de réduire la base. Ce sont des états propres des opérateurs $\vec{L}^2$ et L_z , où L est le moment cinétique total, M le moment magnétique total. Elles s'écrivent à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan [24, 25], sous la forme d'un produit de fonctions harmoniques sphériques à une particule :

$$\mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \langle l_1 m_1 l_1 M - m_1 | LM \rangle \, Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) Y_{l_2}^{M-m_1}(\Omega_2) \tag{3.8}$$

on peut également les écrire à l'aide des symboles $3-j$ [25] :

$$\mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) = (-)^{-l_1+l_2-M} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} (2L+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & M-m_1 & -M \end{pmatrix} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) Y_{l_2}^{M-m_1}(\Omega_2) \tag{3.9}$$

Les configurations de base sont orthogonales entre elles et orthonormées c'est à dire :

$$\langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \tag{3.10}$$

3.3 Etats propres

Pour obtenir les états propres de l'hélium, nous procédons comme dans le cas de l'hydrogène. Il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps ($\psi_j^L \equiv \psi_j^L(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$) :

$$\left(H - E_j^L\right) \psi_j^L = 0 \tag{3.11}$$

Avec $H = H_{01} + H_{02} + I_{12}$ l'hamiltonien total prenant en compte l'interaction entre électrons. Les fonctions d'onde ψ_j^L sont développées sur les configurations de

base ϕ_i (3.7) :

$$\psi_j^L = \sum_i c_i^{jL} \phi_i^L \tag{3.12}$$

En notation “bra-ket” l'équation (3.11) s'écrit :

$$(H - E_j) \sum_i c_i^j |\ \phi_i^L\rangle = 0 \tag{3.13}$$

Projetons à gauche sur $|\ \phi_j^L\rangle$:

$$\sum_i c_i^j \langle \phi_j^L | H | \phi_i^L \rangle = E_j \sum_i c_i^j \langle \phi_j^L | \phi_i^L \rangle \tag{3.14}$$

La résolution est simplifiée par rapport au cas à un électron (voir partie (1.3)) car du fait de l'orthonormalité des fonctions de bases (3.10), la matrice de recouvrement est unitaire et le système à résoudre se réduit à :

$$\mathbb{H}_L\ \mathfrak{c}_L = E_L\ \ \mathfrak{c}_L \tag{3.15}$$

Avec :

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_L &= \{H_{i,j}\}_{i,j=1}^N \quad ; \quad H_{i,j} = \langle \phi_j^L | H | \phi_i^L \rangle \\ \mathfrak{c}_L &= \{c_i^{jL}\}_{i,j=1}^N \end{aligned} \tag{3.16}$$

La matrice $\mathbb{H}$ est une matrice réelle et symétrique de dimension N, N étant le nombre de configurations de base. Du point de vue numérique, nous faisons appel à la subroutine “DSPEV” de Lapack pour la diagonaliser et obtenir ainsi les vecteurs propres $\mathfrak{c}_L$ et les valeurs propres E_j.

3.4 Choix de la base

Pour nos calculs nous avons choisi les paramètres suivants qui assurent un bon compromis entre la précision et le coût numérique :

- Nombre de B-splines : 120
- Taille de la boîte : $R_{max} = 60$ ua
- Moment angulaire total maximal de l'hélium : $L = 3$
- Moment angulaire maximal des orbitales monoélectroniques : $l = 3$

Après le calcul de la structure hydrogénoïde, nous ne gardons que les 68 premières orbitales des quatre moments angulaires $s,\ p,\ d,\ f$, jusqu'à une

énergie maximale d'environ 13 ua.

La parité π d'un état dépendant des moments angulaires l_1 et l_2 est telle que :

$$\pi = (-1)^{l_1+l_2} \tag{3.17}$$

Pour le choix des moments l_1 et l_2 de chaque électron nous ne gardons que ceux qui assurent la parité "naturelle " du moment total L c'est à dire de telle sorte que l'on ait :

$$(-1)^L = (-1)^{l_1+l_2}$$

Les autres états n'étant pas peuplés par le champ laser. Le tableau (3.1) indique les moments angulaires l_1, l_2 constituant notre base pour chaque symétrie L et le nombre d'états générés :

	$L=0$	$L=1$	$L=2$	$L=3$
$l_1\ l_2$	0 0 1 1 2 2 3 3	0 1 1 2 2 3	0 2 1 1 1 3 2 2 2 3	0 3 1 2 2 3
Nb d'états totaux $\approx$	9000	13000	16000	13000

TABLE 3.1 – Composition des moments angulaires totaux L de l'hélium en fonction des moments angulaires orbitaux l_1 et l_2 et nombre d'états propres correspondants.

Nous voyons que les états propres dépendant du moment angulaire $L = 0$ sont les moins nombreux (environ 9000). Afin d'avoir des matrices de même taille, nous ne garderons que 9000 états pour les autres moments angulaires $L = 1,\ 2,\ 3$. Ainsi les énergies maximales que nous pourrons atteindre pour chaque L sont :

- $L = 0$: $E_{max} = 13$ ua
- $L = 1$: $E_{max} = 5.4$ ua
- $L = 2$: $E_{max} = 4.6$ ua
- $L = 3$: $E_{max} = 5.5$ ua

	$L=0$	$L=1$	$L=2$	$L=3$
n	E_{nS}	E_{nP}	E_{nD}	E_{nF}
1	-2.897331374	-2.123755647	-2.055618784	-2.031252128
2	-2.145423048	-2.055117102	-2.031278195	-2.019893216
3	-2.061117222	-2.031055347	-2.019793991	-2.011670242
4	-2.033522665	-2.019548722	-2.010708774	-2.001007949
5	-2.020901949	-2.009766931	-1.998730049	-1.987056847
6	-2.011032478	-1.996751411	-1.983401652	-1.969991953

TABLE 3.2 – Energie des premiers états propres de l'atome d'hélium pour les moments angulaires totaux $L = 0,\ 1,\ 2,\ 3$. La base est de 120 B-splines, le moment angulaire maximal des orbitales monoélectroniques est de $l = 3$, le moment angulaire total maximal de l'hélium est $L = 3$, la taille de la boîte de simulation est $R_{max} = 60$ ua.

Dans le tableau (3.2) nous montrons en exemple les énergies calculées des premiers niveaux de l'atome d'hélium. Pour comparaison, l'énergie du fondamental est $E = -2.903$ ua soit un écart de 0.6% avec notre valeur de -2.897 ua.

CHAPITRE 4

Interaction laser-atome

Sommaire

4.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) . . . 40
4.2 Etats finaux du continuum 40
4.2.1 Probabilité d'ionisation totale 40
4.2.2 Probabilité de double ionisation 41
4.2.3 Quantités observables 43

4.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT)

L'évolution dans le temps d'un sytème atomique interagissant avec un champ laser est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) = (H + H_{las}(t))\,\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) \tag{4.1}$$

Avec l'hamiltonien non perturbé H décrit à la section 3.1 : $H = H_{01} + H_{02} + I_{12}$; et l'hamiltonien représentant l'interaction avec le champ laser :

$$H_{las}(t) = -\sum_{i=1,2}\vec{E}(t).\vec{r}_i \qquad \text{(jauge des longueurs)} \tag{4.2}$$

$$H_{las}(t) = -\sum_{i=1,2}\vec{A}(t).\vec{p}_i + \frac{A^2(t)}{2} \qquad \text{(jauge des vitesses)} \tag{4.3}$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)$ qui décrit l'évolution du système est développée sur la base des états propres ψ_j^L (3.12) de l'hamiltonien non perturbé :

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t) = \sum_{L,j} C_j^L(t)\psi_j^L(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{4.4}$$

La somme sur j s'effectue sur le nombre d'états mentionnés dans le tableau (3.1) pour chaque L. Les C_j^L sont les coefficients de décomposition dépendants du temps que nous déterminons de la même manière que pour l'atome d'hydrogène après le calcul de l'interaction électronique (annexe C) et des dipôles (annexe D.1).

4.2 Etats finaux du continuum

4.2.1 Probabilité d'ionisation totale

La fin de l'interaction avec le laser a lieu au temps $t = T/2$. Le système atomique est alors représenté par la fonction d'onde (4.4) issue de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps à $t = T/2$:

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\tfrac{T}{2}) = \sum_{L,j} C_j^L(\tfrac{T}{2})\psi_j^L(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{4.5}$$

L'état initial du système atomique, c'est à dire avant perturbation à $t = -T/2$ est représenté par la fonction propre de l'hamiltonien non perturbé :

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,-\tfrac{T}{2}) = \psi_1^{L=0}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{4.6}$$

Dans notre programme nous pouvons choisir l'état initial $\psi_1^{L=0}$ par exemple $1s^2$ ou $1s2s$.
La probabilité du système d'être dans l'état L, n après interaction est simplement obtenue en projetant la fonction d'onde finale à $T/2$ sur l'état propre L, n en question :

$$\mathcal{P}_n^L = |\langle\Psi(\tfrac{T}{2})|\psi_n^L\rangle|^2 = |C_n^L(\tfrac{T}{2})|^2$$

Par exemple, la population de l'état fondamental sera donnée par le carré de l'amplitude de l'état fondamental de la fonction d'onde finale :

$$\mathcal{P}_{n=1}^{L=0} = |C_1^0(\tfrac{T}{2})|^2$$

Pour avoir la **probabilité d'ionisation totale** simple et double du système, il suffit de projeter la fonction d'onde finale sur la fonction d'onde initiale pour les états k d'énergie supérieure à -2 qui est le seuil d'ionisation de l'hélium :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ionis\,totale} &= \sum_{L,k} |\langle\Psi(\tfrac{T}{2})|\psi_k^L\rangle|^2 \\ &= \sum_{L,k} |C_k^L(\tfrac{T}{2})|^2 \qquad (E_k^L > -2) \end{aligned} \tag{4.7}$$

C'est donc la somme des carrés des coefficients dépendants du temps pour les énergies positives. Pour les processus de double ionisation seuls, les résultats ne sont pas si simples à extraire.

4.2.2 Probabilité de double ionisation

Au dessus du seuil de double ionisation, les états du continu sont un mélange d'états simplement ionisés et d'états doublement ionisés qu'on ne sait pas différencier. Par exemple, si l'énergie totale du système est de 1 ua, on pourrait avoir une répartition de l'énergie avec un électron lié de -0.5 ua et un électron dans le continu de 1.5 ua ou alors deux électrons dans le continu avec une énergie de 0.5 ua chacun.
Nous n'avons pas d'expression exacte pour les fonctions du double continuum atomique. Nous procédons donc à une approximation pour extraire les probabilités de double ionisation : nous négligeons les corrélations dans le double continuum. Après le calcul de l'interaction avec le laser, on laisse évoluer le paquet d'onde librement ; les électrons continuent à interagir entre eux et donc à s'éloigner l'un de l'autre jusqu'à atteindre une zone à un

temps t' après la fin de l'impulsion laser où le terme d'interaction I_{12} devient négligeable. Cette approche est discutée par Madsen et al. [28]. La fonction d'onde de l'hélium obtenue au temps final de l'impulsion est :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) = \sum_{L,j} C_j^L(\tfrac{T}{2}) \psi_j^L(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{4.8}$$

On rappelle que les coefficients C_j^L sont obtenus en représentation d'interaction (voir section (2.2). Nous passons en représentation Schrödinger pour avoir la fonction d'onde au temps ultérieur $t = T/2 + t'$ où les corrélations devraient être négligeables :

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{L,j} \tilde{C}_j^L(t) \psi_j^L(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{4.9}$$

il nous faut pour cela multiplier les coefficients $C_i^L(\frac{T}{2})$ issus du calcul numérique (voir équation (2.16)) par $e^{-iE_i^L t}$:

$$\tilde{C_i^L}(t) = e^{-iE_i^L t} C_i^L(\tfrac{T}{2}) \tag{4.10}$$

Nous projetons la fonction d'onde au temps t sur un produit de fonctions coulombiennes qui équivaut aux configurations de base de l'hélium :

$$\phi_j^L = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(R_{kl}(r_1) R_{k'l'}(r_2) \mathbb{Y}_{ll'}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2) + (-)^S R_{kl}(r_2) R_{k'l'}(r_1) \mathbb{Y}_{ll'}^{LM}(\Omega_2, \Omega_1) \right). \tag{4.11}$$

avec les états $j \equiv klk'l'$ représentant les électrons du double continuum c'est à dire les électrons dont l'énergie est positive.
Le poids de chaque configuration $\mathcal{P}_j^L$ est finalement :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_j^L &= |\langle \phi_j^L | \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \rangle|^2 \\ &= |\langle \phi_j^L | \sum_i \tilde{C_i^L}(t) \sum_{j'} c_i^{j'L} \phi_{j'}^L \rangle|^2 \\ &= |\sum_i \tilde{C_i^L}(t) c_i^{jL}|^2 \end{aligned} \tag{4.12}$$

N.B. : Le point important à souligner est que nous n'avons *pas besoin de faire de projection explicite*. Du fait de l'orthogonalité des fonctions de base, nous n'avons pas de matrice de recouvrement à calculer, nous avons seulement à manipuler des coefficients, ce qui est un avantage considérable.

• Probabilité totale de double ionisation

Pour calculer la probabilité totale de double ionisation $\mathcal{P}^{L}_{2I\,tot}$ du système nous n'avons plus qu'à sommer les contributions (4.12) pour chaque symétrie L et chaque état $klk'l'$ du double continuum associé :

$$\mathcal{P}_{2I\,tot} = \sum_{L} \sum_{klk'l'} \mathcal{P}^{L}_{klk'l'} \tag{4.13}$$

4.2.3 Quantités observables

• Spectre de distribution énergétique

Le spectre de distribution énergétique se trace à partir de la densité de probabilité :

$$\frac{d^2\mathcal{P}^{L}_{klk'l'}}{dE_{kl}E'_{k'l'}} = \rho(E_{kl})\rho(E_{k'l'})\mathcal{P}^{L}_{klk'l'} \tag{4.14}$$

où $\rho(E)$ est la densité d'état définie à la section (1.4) :

$$\rho(E_{kl}) = \frac{2}{E_{(k+1)l} - E_{(k-1)l}}$$

Ce spectre est donné suivant trois axes ($E_{kl}, E_{k'l'}, \mathcal{P}^{L}_{klk'l'}$), il représente la répartition de la probabilité d'obtenir les deux électrons avec les énergies E_{kl} et $E_{k'l'}$. En intégrant ce spectre on pourra tracer une courbe à deux dimensions de la densité de probabilité en fonction de l'énergie d'un électron :

$$\frac{d\mathcal{P}^{L}_{kl}}{dE_{kl}} = \rho(E_{kl}) \sum_{k'l'} \mathcal{P}^{L}_{klk'l'} \tag{4.15}$$

• Section efficace de double ionisation

En régime perturbatif, la section efficace généralisée de double ionisation peut s'exprimer en fonction de la probabilité totale de double ionisation $\mathcal{P}_{2I\,tot}$ (4.13) :

$$\sigma(N\gamma, 2e) = \left(\frac{\omega}{I}\right)^{N} \frac{\mathcal{P}_{2I\,tot}}{C(N)T} \tag{4.16}$$

Avec I l'éclairement du champ laser en W.cm^{-2}, ω l'énergie du photon en joules, N le nombre de photons absorbés et T la durée totale de l'impulsion laser en secondes. L'unité de la section efficace généralisée est en cm^{2N}s^{N-1}.

La forme de l'enveloppe temporelle $f(t)$ (2.2) est prise en compte par les coefficients sans dimension $C(N)$ [33] :

$$C(N) = \int_{-T/2}^{T/2} |f(t)|^{2N} \tag{4.17}$$

Pour un et deux photons nous avons : $C(1) = \frac{3}{8}$ et $C(2) = \frac{35}{128}$.

À noter que cette formule pour la section efficace n'est valable que dans le cadre de l'**ionisation directe** que nous expliciterons plus en détail dans un chapitre à venir (5.2). Pour la double ionisation de l'hélium dans l'état $1s^2$, le régime direct est défini pour des photons d'énergies comprises entre 1.45 et 2 ua.
Aux temps longs, pour l'ionisation séquentielle, la probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_{2I\,tot}$ n'est pas proportionnelle à T mais à T^2 donc la quantité (4.16) devient dépendante du temps ce qui est contraire à la définition de la section efficace généralisée.

CHAPITRE 5

Double ionisation à deux photons de He et des ions héliumoïdes

Sommaire

5.1 Ionisation séquentielle 47
5.2 Ionisation directe 50
5.3 Effets de l'interaction électronique et de la durée d'impulsion 51
5.3.1 Ions héliumoïdes Li^{+} et Ne^{8+} 51
5.3.2 Interaction aux temps ultra brefs : approximation soudaine 54
5.3.3 Evolution des moments angulaires 59

L'absorption de deux photons depuis l'état fondamental de He peuple des états de symétrie totale ${}^1S^e$ ($L = 0$) ou ${}^1D^e$ ($L = 2$) selon la règle de transition dipolaire $\Delta L = \pm 1$. Le fondamental He($1s^2$) est majoritairement constitué par la configuration $1s^2$. L'action d'un premier dipôle va porter ces états $1s^2$ à $1s\,kp$, et l'action d'un deuxième dipôle de $1s\,kp$ à $kp\,k'p'$. C'est ce qui explique que dans la double ionisation à deux photons, le moment angulaire des électrons après interaction avec le laser sera majoritairement $l_1 = 1,\ l_2 = 1$. Par la suite les spectres que nous tracerons seront issus de ces deux canaux dominants $S\ (1,1)$ et $D\ (1,1)$ sauf mention contraire.

On étudie dans ce chapitre la double ionisation de l'hélium dans son état fondamental et dans son état excité He(1s2s) ${}^1S^e$, ainsi que le cas de quelques ions de la série isoélectronique de l'hélium. Parallèlement aux calculs que nous effectuons en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps (méthode non-perturbative), des calculs ont été effectués dans le laboratoire par une approche perturbative par K. Stefańska : certains sont reportés dans les figures pour comparaison. Il est important de noter que la théorie des perturbations est valide ici. Un indicateur important est le paramètre de Keldysh γ qui implique le potentiel d'ionisation I_p de l'atome et l'énergie pondéromotrice U_p de l'électron dans le champ laser. Ce paramètre s'écrit :

$$\gamma = (\frac{I_p}{2U_p})^{\frac{1}{2}} \tag{5.1}$$

Ainsi, $\gamma > 1$ indique un régime multiphotonique de l'ionisation alors que si $\gamma < 1$ on entre dans un régime d'ionisation "tunnel" non-perturbatif. Si nous considérons le cas de l'hélium avec une intensité de 10^{14} W.cm^{-2} et des énergies de photon de 45 eV, l'énergie pondéromotrice $U_p = I/\omega^2$ de l'électron (c.à.d. son énergie de vibration dans le champ) est de $2.6\ 10^{-4}$ ua. Cette énergie est très faible si on la compare au potentiel d'ionisation ou à l'énergie du photon, le paramètre de Keldysh est de l'ordre de 44 : on est donc clairement dans un contexte où la théorie des perturbations s'applique. Il faut ici remarquer que, pour la même intensité mais dans le cas du rayonnement infrarouge la situation est très différente, le paramètre de Keldysh est alors de l'ordre de 1 et on rentre clairement dans un régime non-perturbatif. Nous verrons dans ce chapitre que la théorie des perturbations amène des éléments importants concernant les processus de double ionisation, difficiles à extraire de l'ESDT. Cette approche trouve sa pertinence lorsqu'elle est développée sur la base d'un modèle simplifié, cependant, il n'y a pas d'avantage à l'utiliser lorsqu'un développement sur une grosse base d'états est effectué, avec l'objectif de résultats précis.

L'atome d'hélium peut être doublement ionisé par l'absorption de deux photons d'énergie supérieure à 1.45 ua. Deux mécanismes peuvent alors se produire : l'ionisation directe ou l'ionisation séquentielle selon que l'énergie du photon est supérieure ou inférieure au seuil d'ionisation de He^+ (2 ua).

5.1 Ionisation séquentielle

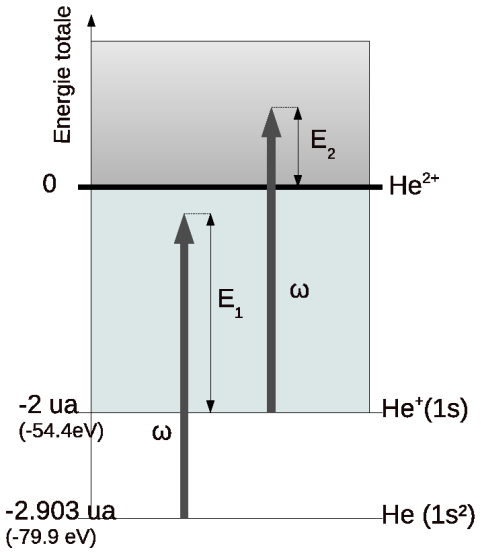


FIGURE 5.1 – Schéma de double ionisation séquentielle de l'hélium par absorption de deux photons ω.

L'ionisation séquentielle se produit pour des photons d'énergie supérieure à 2 ua qui correspond à l'écart entre le seuil de l'ion $He^+(1s)$ et l'ion He^{2+} (voir figure 5.1). Elle se décompose en deux temps : l'absorption du premier photon éjecte un électron avec une énergie

$$E_1 = \omega - (E_{He^+(1s)} - E_{He(1s^2)})$$

et produit l'ion He^+ dans l'état fondamental 1s. L'absorption du deuxième photon va ioniser l'ion $He^+(1s)$ pour donner l'ion He^{2+}. Le deuxième électron est éjecté dans le continu avec l'énergie

$$E_2 = \omega - (E_{He^{2+}} - E_{He^+(1s)}).$$

Le spectre en énergie présente donc deux pics aux positions E_1 et E_2 (voir figure 5.2qui présente nos calculs ESDT). Nous avons vérifié que ces résultats sont bien en accord avec ceux de mon prédecesseur S. Laulan [20] qui travaillait directement avec un produit de fonctions B-splines antisymétrisé, quand nous utilisons un produit d'orbitales (voir la discussion à ce sujet dans l'introduction).
La distance entre les deux pics nous donne directement l'énergie d'interaction diélectronique E_{int}. En effet :

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= E_{He} - 2E_{He^+(1s)} \\ &= E_{int} = -2.9 - 2 \times (-2) = 1.1 \text{ ua} \end{aligned} \tag{5.2}$$

Sur la figure 5.2 (a), l'écart entre les pics est bien de 1.1 ua, cependant en

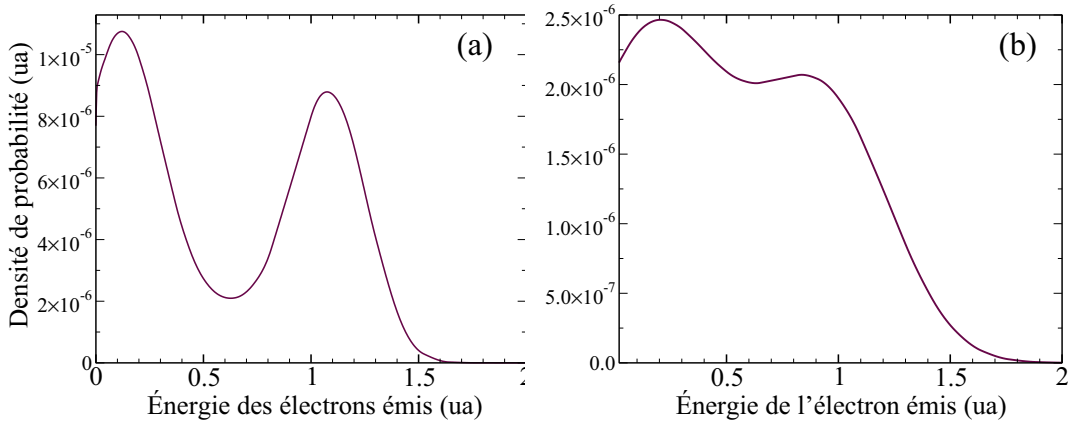


FIGURE 5.2 – Densité de probabilité de double ionisation de l'hélium par absorption de deux photons dans le canal D (1,1). Champ laser : $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}, $\omega = 2.1$ ua. Durée de l'impulsion : (a) : 10 cycles optiques (724 as). (b) : 6 cycles optiques (434 as).

i

diminuant la durée de l'impulsion laser nous remarquons que les pics ont tendance à se rapprocher. Ceci s'explique en comparant les temps caractéristiques des processus physiques mis en jeu. Le temps caractéristique de l'énergie d'interaction électronique t_{int} est de l'ordre de :

$$t_{int} \sim 2\pi/E_{int} = 5.7 \text{ ua} \tag{5.3}$$

soit environ 140 attosecondes (as). L'explication initialement avancée était que quand la durée des impulsions est de l'ordre ou inférieure à ce temps de corrélation, l'énergie d'interaction E_{int} n'a pas le temps d'être transférée au premier électron ionisé avant l'éjection du second électron. Par conséquent, le pic 2 se trouve à une énergie plus basse tandis que l'énergie du pic 1 augmente. Les deux pics du spectre se rapprochent en s'élargissant pour n'en former plus qu'un seul [10, 31].
Nous pouvons avoir une explication plus qualitative et quantitative de l'origine du déplacement des pics du spectre en utilisant le modèle perturbatif développé par K. Stekańska : voir [49] équation (14). Dans ce modèle, nous décomposons l'amplitude de probabilité d'ionisation à deux photons U en deux termes :

$$U = U_1 + U_2$$

qu'on peut représenter de manière simplifiée par un produit de couplages dipolaires conduisant aux états $|kl\,k'l'\rangle$ multiplié par une fonction K ("Kernel") qui inclue la partie temporelle liée à l'impulsion laser :

$$\begin{aligned} U = &- \langle 1s^2|r|1s\,kl\rangle\langle 1s\,kl|r|kl\,k'l'\rangle K \\ &- \langle 1s^2|r|1s\,k'l'\rangle\langle 1s\,k'l'|r|kl\,k'l'\rangle K' \end{aligned} \tag{5.4}$$

U_1 représente l'ionisation de He($1s^2$) qui libère un électron d'énergie E_{kl} puis l'ionisation de He^+(1s) qui libère un électron d'énergie $E_{k'l'}$, tandis que U_2 représente l'ionisation de He($1s^2$) qui libère un électron d'énergie $E_{k'l'}$ puis celle de He^+(1s) libérant un électron d'énergie E_{kl}. Dans le cas d'impulsions courtes, du fait de la largeur de bande laser, un électron émis dans le continuum avec une énergie E_{kl} pourrait provenir aussi bien de l'ionisation de He (voie U_1) que de celle de He^+ (voie U_2) ; nous ne pouvons pas déterminer son origine. Il se produit ainsi une interférence entre les deux voies U_1 et U_2 qui cause l'élargissement des pics.
Nous avons montré en outre que le déplacement d'énergie des pics ϵ_{shift} est lié à la durée de l'impulsion laser T et à l'écartement théorique entre les pics Δ (qui n'est autre que l'énergie d'interaction électronique E_{int}) par la formule :

$$\epsilon_{shift} = \frac{12}{\Delta T^2} \tag{5.5}$$

Plus précisément, le déplacement du pic associé à l'ionisation de He^+ (basses énergies) est ϵ_{shift} et le déplacement du pic associé à l'ionisation de He (hautes énergies) est $-\epsilon_{shift}$. Nous voyons ainsi qu'aux temps longs, l'énergie ϵ_{shift} tend vers 0, comme le Kernel K', si bien que les interférences entre U_1 et U_2 deviennent négligeables, seul le processus U_1 domine ce qui donnera une meilleure définition du spectre.

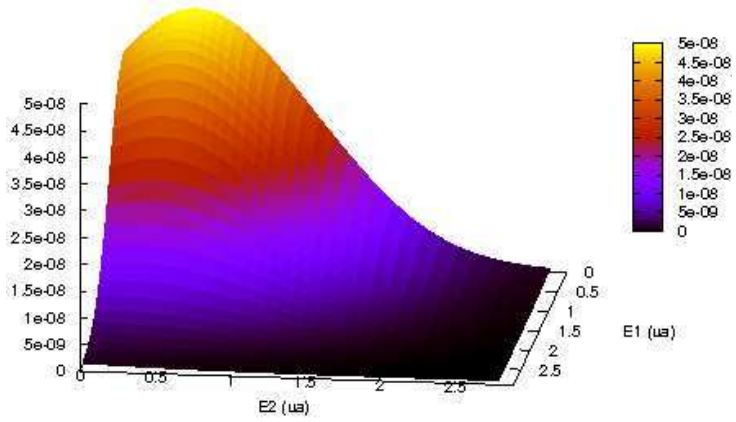


FIGURE 5.3 – Densité de probabilité de double ionisation à deux photons dans le canal D (1,1). Intensité du champ laser $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Energie du photon : $\omega = 2.3$ ua (62.6 eV). Durée de l'impulsion : 2 cycles optiques.

On doit noter que lorsque T devient très petit devant t_{int} (5.3), le processus de double ionisation entre dans un régime qui n'est plus séquentiel [31, 22], et le modèle utilisé n'est plus valable. En particulier la population du double continuum ne se fait plus "en deux temps", ce qui va avoir une influence sur le rôle des corrélations électroniques. Pour des impulsions ultra brèves, on voit

une modification du spectre de double ionisation qui passe de deux pics à une seule structure comme il apparaît sur la figure 5.3 où la durée de l'impulsion est de seulement 91 as. Dans la limite des impulsions brèves, le processus de double ioniation quasi simultané résulte donc essentiellement de l'ionisation de deux états $1s$ hydrogénoïdes menant à la production de deux électrons emportant la même énergie. Néanmoins il faut noter qu'il a été montré dans [34] que les corrélations électroniques jouent un rôle important dans l'état initial et dans l'état final lorsqu'on s'intéresse aux distributions angulaires des électrons émis.

Nous allons maintenant étudier des énergies de photons plus basses qui donnent lieu aux processus d'ionisation directe.

5.2 Ionisation directe

Pour des énergies de photon situées entre 1.45 ua et 2 ua, le processus direct est dominant. En effet, nous voyons figure 5.4 qu'un électron situé sur le seuil $He^+(1s)$ n'aurait pas assez d'énergie pour atteindre le seuil d'ionisation de He^{2+} en absorbant un seul photon. Notons que l'ionisation directe est présente en régime séquentiel, mais elle ne domine pas. Pour que la double ionisation ait lieu, les électrons doivent s'échanger l'énergie des photons absorbés par le bais de l'interaction électronique. Les deux électrons sont éjectés simultanément et se partagent l'énergie d'interaction électronique.

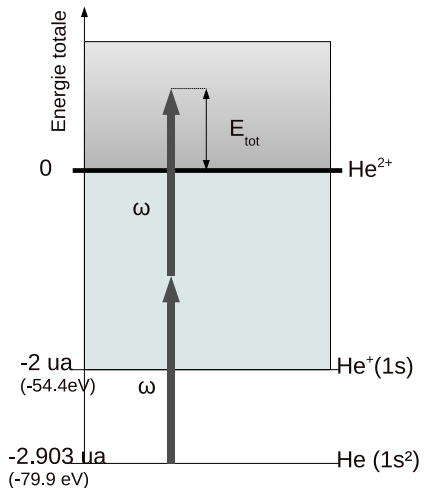


FIGURE 5.4 – Schéma de double ionisation directe de l'hélium par absorption de deux photons ω.

Sur la figure 5.5 nous avons tracé le spectre énergétique de double ionisation pour des photons de 1.7 ua. L'énergie totale disponible est de $2 \times 1.7 - 2.9 = 0.5$ ua. Nous voyons donc que le schéma le plus probable est qu'un des deux électrons emporte quasiment toute l'énergie disponible au dessus du seuil :

0.5 ua.

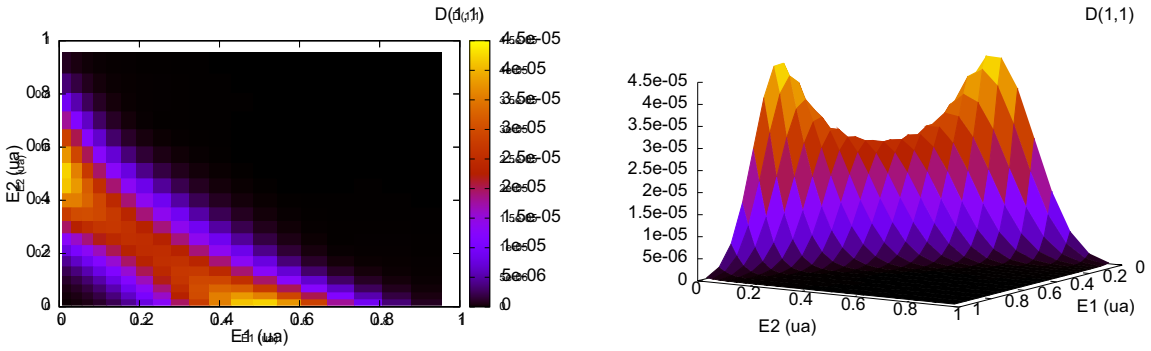


FIGURE 5.5 – Densité de probabilité de double ionisation à deux photons dans le canal D (1,1). Intensité du champ laser $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Energie du photon : $\omega = 1.7$ ua (46 eV) . Durée de l'impulsion : 10 cycles optiques.

5.3 Effets de l'interaction électronique et de la durée d'impulsion

5.3.1 Ions héliumoïdes Li^+ et Ne^{8+}

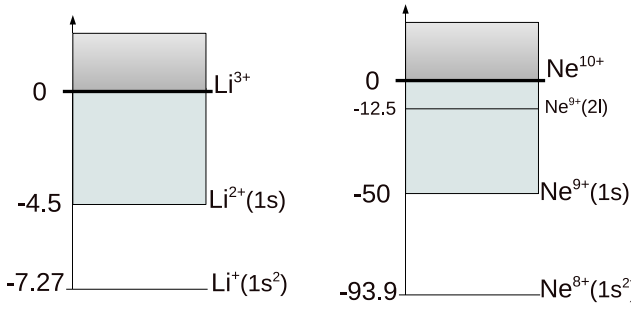


FIGURE 5.6 – Structure électronique des ions Li^+ et Ne^{8+} (ua).

Un point intéressant est de comparer les résultats de l'hélium à ceux d'autres systèmes à deux électrons actifs tels que Li^+ et Ne^{8+}. Ces deux espèces ont, comme l'hélium, leurs deux électrons de valence sur la couche $1s$ (voir les diagrammes d'énergie figure 5.6).
La différence réside dans leur numéro atomique qui est de $Z = 3$ pour le lithium et $Z = 10$ pour le néon. Un noyau plus massif aura pour conséquence de diminuer proportionnellement la part de l'énergie de corrélation entre les électrons par rapport à

l'attraction coulombienne du noyau.
C'est ce que nous voyons sur le diagramme de la figure 5.7 où nous avons

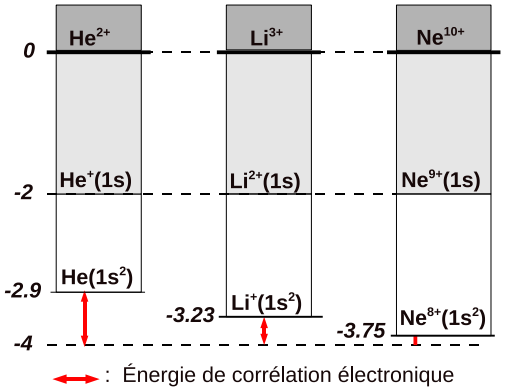


FIGURE 5.7 – Structures électroniques de He, Li^+, Ne^{8+}. Pour la comparaison avec He, les énergies des ions Li^+ et Ne^{8+} ont été divisées par $(Z_{ion}/Z_{He})^2$. L'énergie de corrélation électronique apparaît en rouge.

tracé les niveaux d'énergie des trois espèces en suivant la loi d'échelle en Z (voir annexe E). La part de l'énergie de corrélation électronique (en rouge) est la différence entre l'énergie du niveau fondamental de l'ion et le niveau d'énergie où les deux électrons sont indépendants ; un niveau qui se situe à -4 ua pour les héliumoïdes.

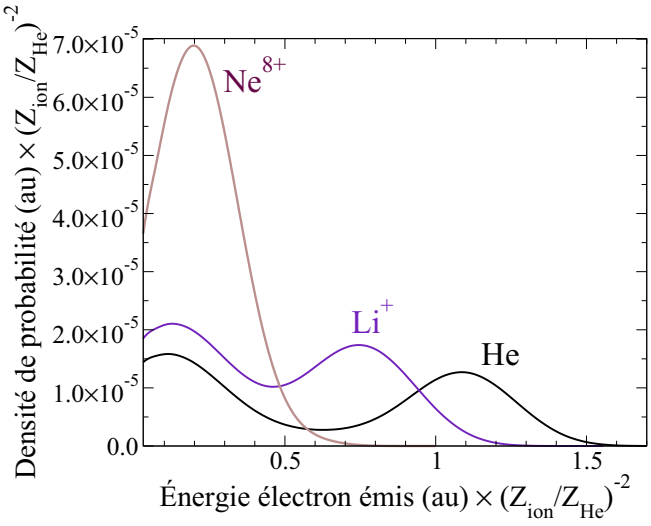


FIGURE 5.8 – Densité de probabilité de double ionisation à deux photons pour He, Li^+, Ne^{8+}. Paramètres laser pour l'hélium : $\omega = 2.1$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}, $T \sim 30$ ua. Les énergies (axe x) et les densités de probabilité (axe y) ont été réechelonnées (voir figure).

La figure 5.8 présente le spectre de double ionisation à deux photons. Pour l'ionisation de l'hélium nous choisissons des photons d'énergie $\omega = 2.1$ ua,

une intensité de $I = 10^{14}$ W.cm^{-2} et une durée d'impulsion T d'environ 30 ua. Les paramètres lasers correspondants pour la série isoélectronique suivent une loi en Z^2 pour l'énergie, Z^6 pour l'intensité et Z^{-2} pour le temps. Suivant les lois d'échelle et en négligeant le terme d'interaction $\frac{1}{r_{12}}$ dans les équations, la probabilité d'ionisation doit rester constante. Le fait qu'elle diffère montre l'influence des corrélations entre électrons.

Les densités de probabilité du Li^+ et Ne^{8+} ont été redimensionnées selon la loi d'échelle pour la comparaison avec l'hélium. Nous remarquons que les deux pics pour le Li^+ sont plus rapprochés que ceux de l'hélium. Ils sont distants de 0.61 ua ce qui correspond à peu près à l'énergie d'interaction di-électronique "rescalée" : $4 - 3.23 = 0.67$ ua (voir figure 5.7). Quant au Ne^{8+}, il n'apparaît plus qu'un seul pic, l'énergie d'interaction étant de seulement 0.25 ua, la largeur spectrale du laser ne nous permet pas la résolution des deux pics.

Enfin, sur les figures 5.9 et 5.10 nous comparons notre méthode TDSE avec une méthode utilisant une théorie des perturbations dépendante du temps (LOPT) en collaboration avec K. Stefańska (voir [35] pour les détails).

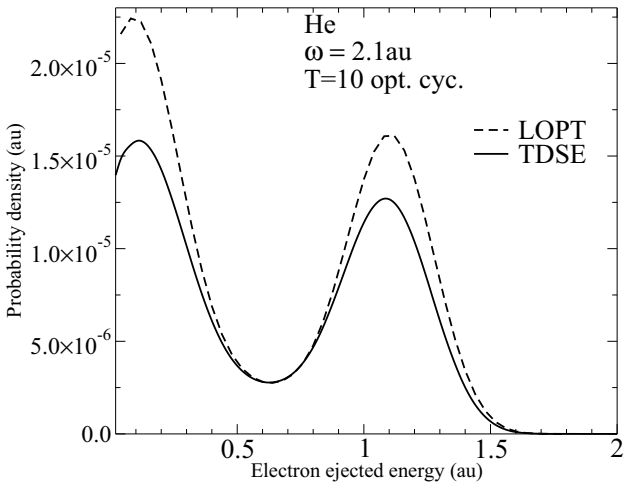


FIGURE 5.9 – Densité de probabilté de double ionisation à deux photons de He. Mêmes paramètres lasers que pour la figure 5.8. Trait plein : calcul TDSE. Pointillés : calcul LOPT. (Figure extraite de [35]).

Il y a un bon accord en ce qui concerne la distribution d'énergie, tandis que les amplitudes de probabilités présentent des maxima plus hauts dans le cas du calcul perturbatif (en pointillés). Il faut rappeler que la distribution angulaire des électrons dépend fortement de l'interaction des électrons dans

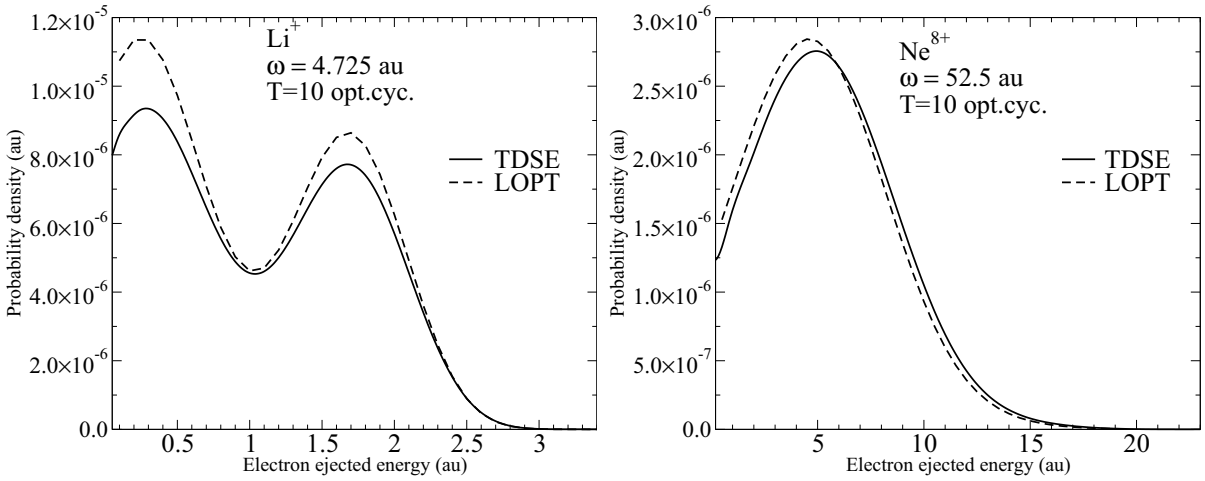


FIGURE 5.10 – Densité de probabilté de double ionisation à deux photons de Li^+ et Ne^{8+}. Mêmes paramètres lasers que pour la figure 5.8. Trait plein : calcul TDSE. Pointillés : calcul LOPT. (Figure extraite de [35]).

le double continuum. Ces effets sont pris en compte dans le calcul TDSE, tandis que dans le traitement perturbatif, ils sont représentés approximativement par un écrantage en $Z-1$. Aussi l'accord entre les deux tracés s'améliore-t-il pour les Z plus élevés quand l'influence de l'interaction électronique diminue. D'autre part, comme précédemment évoqué, nous remarquons un rapprochement des pics à mesure que Z augmente, en effet la durée d'impulsion laser décroît en $(Z_{ion}/Z_{He})^2$ ce qui n'est pas le cas du temps de corrélation (5.3). Le rapport entre la durée d'impulsion laser et le temps de corrélation électronique T/t_{int} passe de 4.3 pour l'hélium à 3.6 et 1.1 pour les ions Li^+ et Ne^{8+} respectivement ; la résolution des pics est donc mécaniquement diminuée pour ces deux espèces.

Dans le paragraphe suivant nous allons comparer la double ionisation de l'hélium et du néon mais cette fois en négligeant les corrélations électroniques pendant l'interaction avec le laser pour voir si nous retrouvons des résultats approchants aux temps courts.

5.3.2 Interaction aux temps ultra brefs : approximation soudaine

Pour des impulsions laser ultracourtes, nous avons testé une approximation dans nos calculs en négligeant les corrélations électroniques pendant l'interaction avec le laser. Puis nous construisons la fonction d'onde finale en

recombinant les fonctions d'onde à un seul électron sans passer par le calcul des dipôles avec interaction diélectronique. Cette approche devrait être valide dans la limite où la durée d'impulsion serait inférieure au temps de corrélation électronique pour justifier la non prise en compte de la corrélation dans les calculs.

• Développement théorique

Pour l'hélium, l'énergie d'interaction électronique est donnée par la différence entre la somme des énergies des deux orbitales $1s$:

$$E_{1s} = -\frac{Z^2}{2n^2} = -2\ ua \tag{5.6}$$

et l'énergie du fondamental He($1s^2$) : -2.903 ua, soit : $E_{int} \sim -2.9 + 4 = 1.1$ ua. Le temps caractéristique de corrélation électronique est de l'ordre de :

$$t_{int} \sim \frac{2\pi}{E_{int}} \tag{5.7}$$

soit environ 140 attosecondes (as) ou 5.7 ua. Pour des impulsions lasers inférieures à ce temps de corrélation, nous allons considérer que les électrons n'ont pas le temps d'échanger d'énergie. Ainsi nous résolvons l'ESDT sans le terme de couplage I_{12} comme dans le cas à un électron (voir section (2.2)) :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = (H_0 + H_{las}(t))\,\psi(\vec{r},t) \tag{5.8}$$

ce qui représente un temps de calcul de l'ordre de la dizaine de secondes au lieu de deux ou trois heures pour l'ESDT complète. Ensuite, pour construire la fonction d'onde au temps final, nous avons procédé de deux manières.

1. *Sans écrantage*
   Nous partons de trois états initiaux différents : $1s, 2s, 3s$ pour résoudre l'ESDT (5.8) avec une charge $Z = 2$. Par exemple si nous prenons l'état initial $2s$ nous aurons à $t = -T/2$:

   $$\Psi^{2s}(\vec{r}, -\tfrac{T}{2}) = \psi_{2s}(\vec{r}) \tag{5.9}$$

   avec ψ_{2s} la fonction de base (1.5) : $\psi_{2s}(\vec{r}) = R_{20}(r)Y_0^m(\Omega)$.
   Ainsi à la fin de l'interaction nous disposons de trois fonctions d'onde :

   $$\psi^{ns}(\vec{r}, \tfrac{T}{2}) = \sum_{jl} C_{jl}^{ns}(\tfrac{T}{2})\psi_{jl}(\vec{r}) \tag{5.10}$$

où ns représente un des états initiaux $1s$, $2s$ ou $3s$.
Trois fonctions que nous allons recombiner pour construire la fonction d'onde totale. L'état final du système Ψ sera une combinaison de trois états $1s^2, 1s2s, 1s3s$.
Pour représenter l'état $1s2s$ par exemple, nous faisons un produit anti-symétrisé de $\psi^{1s}(\frac{T}{2})$ et $\psi^{2s}(\frac{T}{2})$:

$$\psi^{1s2s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi^{1s}(\vec{r}_1, \tfrac{T}{2})\psi^{2s}(\vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) + \psi^{1s}(\vec{r}_2, \tfrac{T}{2})\psi^{2s}(\vec{r}_1, \tfrac{T}{2})\right) \tag{5.11}$$

Par contre l'état $1s1s$ s'écrit simplement :

$$\psi^{1s1s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) = \psi^{1s}(\vec{r}_1, \tfrac{T}{2})\psi^{1s}(\vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) \tag{5.12}$$

L'état final du système Ψ est une combinaison des trois fonctions ψ^{1s1s}, ψ^{1s2s} et ψ^{1s3s} pondérées par les coefficients $c^{^1S^o}_{1s1s}$, $c^{^1S^o}_{1s2s}$, $c^{^1S^o}_{1s3s}$. Ces coefficients sont les composantes $1s^2$, $1s2s$ et $1s3s$ du vecteur propre correspondant à l'énergie du niveau fondamental de l'hélium $^1S^o$ calculé avec le hamiltonien complet (équation 3.11). L'état final du système Ψ s'écrira donc :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) = c^{^1S^o}_{1s1s}\ \psi^{1s1s}(1, 2, \tfrac{T}{2}) + c^{^1S^o}_{1s2s}\ \psi^{1s2s}(1, 2, \tfrac{T}{2}) + c^{^1S^o}_{1s3s}\ \psi^{1s3s}(1, 2, \tfrac{T}{2}) \tag{5.13}$$

La probabilité de double ionisation d'une configuration $klk'l'$ du continu s'obtient de la même manière qu'au paragraphe précédent, en projetant la configuration de base de l'hélium relatif à l'état j sur la fonction d'onde (5.13) :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^L_{klk'l'} &= |\langle \phi^L_j | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2})\rangle|^2 \\
&= |\tfrac{1}{\sqrt{2}} c^{^1S^o}_{1s1s} \left(C^{1s}_{kl} C^{1s}_{k'l'} + C^{1s}_{kl} C^{1s}_{k'l'}\right) \\
&\quad + c^{^1S^o}_{1s2s} \left(C^{1s}_{kl} C^{2s}_{k'l'} + C^{2s}_{kl} C^{1s}_{k'l'}\right) \\
&\quad + c^{^1S^o}_{1s3s} \left(C^{1s}_{kl} C^{3s}_{k'l'} + C^{3s}_{kl} C^{1s}_{k'l'}\right)|^2
\end{aligned} \tag{5.14}$$

2. *Avec écrantage*
La seconde méthode reprend les mêmes principes si ce n'est que nous ajoutons un écrantage du noyau par les électrons : au lieu d'une charge $Z = 2$ nous prenons une charge $Z = 1.68$ avec le seul état initial $1s$ pour résoudre l'ESDT (5.8). Si bien que la fonction d'onde au temps final s'écrira :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) = \psi^{1s}(\vec{r}_1, \tfrac{T}{2})\psi^{1s}(\vec{r}_2, \tfrac{T}{2}) \tag{5.15}$$

La probabilité de double ionisation d'une configuration $j \equiv klk'l'$ du double continu est simplement :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^L_{klk'l'} =& |\langle \phi^L_j | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tfrac{T}{2})\rangle|^2 \\
=& |C^{1s}_{kl} C^{1s}_{k'l'}|^2
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Nous allons voir que l'approximation avec écrantage donne de meilleurs résultats que sans.

• **Résultats**

Tout d'abord nous reprenons les paramètres laser de la figure 5.8, dans le cas d'une impulsion longue à dix cycles optiques. Figure 5.11 nous avons tracé en noir la densité de probabilité de double ionisation à deux photons effectuée avec le calcul complet TDSE prenant en compte l'interaction $1/r_{12}$ pour l'hélium (à gauche) et le Ne^{8+} (à droite). Pour l'hélium nous avons les deux

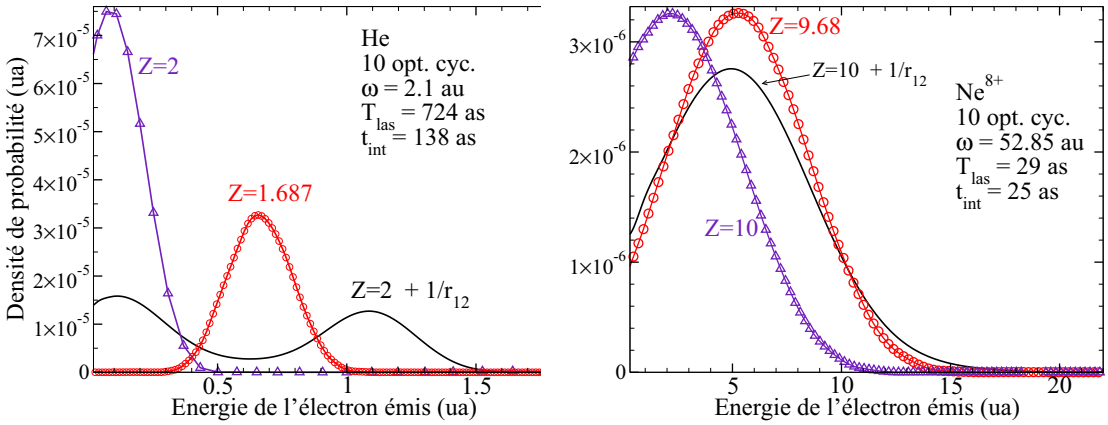


FIGURE 5.11 – Densité de probabilité de double ionisation à deux photons de He (gauche) et Ne^{8+} (droite). Mêmes paramètres lasers que pour la figure 5.8. En continu : calcul TDSE incluant les corrélations $1/r_{12}$. Triangles : approximation soudaine sans écrantage : $Z_{He} = 2$, $Z_{Ne^{8+}} = 10$. Cercles : approximation soudaine avec écrantage : $Z_{He} = 1.687$, $Z_{Ne^{8+}} = 9.68$.

pics caractéristiques de l'ionisation séquentielle. En violet le calcul sans l'interaction $1/r_{12}$ présente un seul pic. Cela traduit l'ionisation de deux états $1s$ hydrogénoïdes menant à la production de deux électrons emportant la même énergie. Puisque ces deux électrons sont issus du seuil He^+(1s) à -2 ua, nous avons repris le même calcul approché avec cette fois un noyau écranté $Z = 1.68$ (en rouge sur la figure). Le pic en rouge se décale naturellement vers les plus hautes énergies étant donné que le seuil de départ des électrons passe de -2 ua à -0.8 ua.

Dans le cas du Ne^{8+} (figure 5.11) la durée d'impulsion laser (29 as) est plus proche du temps de corrélation (25 as). Ainsi avec un noyau écranté par un électron, la position du pic rouge concorde avec celle du pic noir du calcul complet.

Passons maintenant aux impulsions courtes à deux cycles optiques seulement et une énergie de photon de 3.29 a.u. (figure 5.12) . Pour l'hélium (à gauche), le calcul des électrons indépendants avec $Z = 2$ (en violet) présente un spectre toujours légèrement décalé vers la gauche tandis que le calcul avec un noyau écranté (en rouge) se rapproche très nettement du calcul complet (en noir). Pour le Ne^{8+}, la durée d'impulsion laser est de 3.7 as, largement inférieure au temps de corrélation électronique de 25 as.

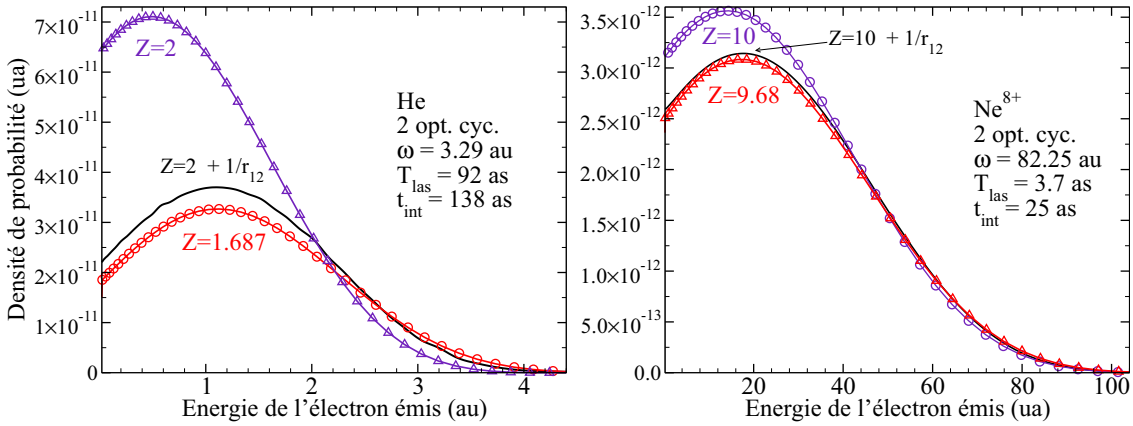


FIGURE 5.12 – Densité de probabilté de double ionisation à deux photons de He (gauche) et Ne^{8+} (droite). Paramètres laser pour l'hélium : $\omega = 3.29$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}, T = 2 cycles optiques. Les paramètres laser du Ne^{8+} suivent la loi d'échelle. En continu : calcul incluant les corrélations $1/r_{12}$. Triangles : approximation soudaine sans écrantage : $Z_{He} = 2$, $Z_{Ne^{8+}} = 10$. Cercles : approximation soudaine avec écrantage : $Z_{He} = 1.687$, $Z_{Ne^{8+}} = 9.68$.

Dès lors la position des pics en énergie noir et violet est quasiment identique, et l'accord entre le calcul complet (noir) et l'approximation avec un Z écranté à 9.68 est presque parfait.

Ainsi nous avons pu mettre en évidence l'influence des corrélations électroniques dans l'état initial sur la photoionisation des électrons. Avec une durée d'impulsion laser inférieure au temps caractéristiques de corrélation, l'attraction entre électrons pendant l'interaction peut être négligée pour obtenir des spectres de distribution énergétique corrects. Cependant il faut noter que les corrélations électroniques jouent un rôle après l'interaction. Si notre traitement prend bien en compte le mécanisme initial de double ionisation, il ne conduit pas à des spectres de distribution angulaire corrects. Les distributions angulaires sont déterminées par les paires (l,l') dans l'état final [50]. Leur évolution est brièvement présentée dans la section qui suit.

5.3.3 Evolution des moments angulaires

Enfin on s'intéresse à la part des canaux angulaires peuplés après ionisation caractérisés par les paires $l\,l'$ des moments angulaires de chaque électron. Dans la double ionisation à deux photons, le canal dominant est celui où les électrons ont chacun un moment angulaire $l = 1$, la symétrie totale de l'état étant ${}^1S^e$ ($L = 0$) ou ${}^1D^e$ ($L = 2$).

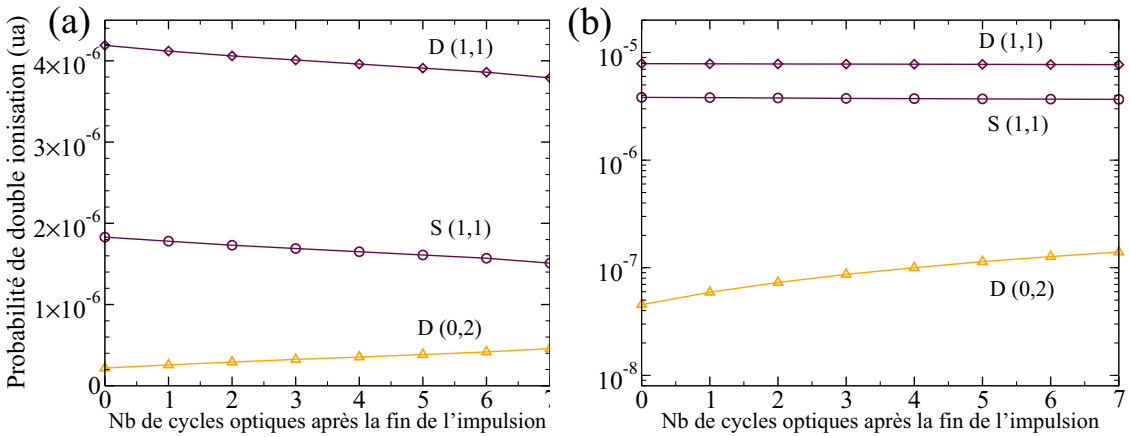


FIGURE 5.13 – Evolution des canaux dominants de double ionisation à deux photons en fonction du temps mesuré en nombre de cycles optiques après le passage du laser. (a) : Hélium. Paramètres laser : $\omega = 2.1$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}, T=10 cycles optiques. (b) : Ne^{8+}. Paramètres laser : $\omega = 52.5$ ua, $I = 1.56\ 10^{18}$ W.cm^{-2}, T=10 cycles optiques.

Sur la figure 5.13 nous avons tracé l'évolution de la probabilité de double ionisation à deux photons (calcul TDSE) en fonction du temps après le passage de l'impulsion laser pour He (a) et Ne^{8+} (b). Nous remarquons que les canaux $L = 0, 2;\ l = l' = 1$ diminuent avec le temps, ce qui contribue à un accroissement du canal $D\ (0, 2)$. Toutefois la part du canal $D\ (0, 2)$ est moindre dans le cas du Ne^{8+} (b) : elle se situe à plus d'un ordre de grandeur en dessous des configurations dominantes. Le mélange entre les configurations $(0, 2)$ et $(1, 1)$ qui s'opère après le passage de l'impulsion traduit les effets de l'interaction dans le double continu ; c'est encore plus manifeste pour des durées d'impulsions plus courtes comme l'ont montré Bachau et col. [50].

CHAPITRE 6

Double ionisation à deux photons de $\mathbf{He}(\mathbf{1s2s}^{\mathbf{1}}\mathbf{S})$

Sommaire

6.1 Photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua 63
6.2 Photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua 66

La double ionisation à deux photons de l'hélium préparé dans l'état excité $1s2s$ est intéressante car cette configuration électronique se rapproche de celle du lithium que nous étudierons ultérieurement. L'état fondamental du lithium ($1s^22s$) présente en effet la même configuration asymétrique en considérant qu'un électron 1s est "gelé". Bien que la configuration $1s2s$ de l'hélium présente deux états non dégénérés singulet et triplet, nous limiterons notre étude à l'état singulet ^1S.

Les premiers calculs de double ionisation à partir d'un état métastable de l'hélium ont été réalisés par Teng et Shakeshaft [43], mais leurs calculs impliquent un seul photon et de très haute énergie. La double ionisation à deux photons à partir d'un état asymétrique n'a jamais été étudiée. Van der Hart et collaborateurs [44, 45] se sont penchés sur le rapport des sections efficaces de double sur simple ionisation de ces états excités mais toujours par le biais d'un photon.

Un diagramme d'énergie de l'hélium (1s2s) est présenté figure 6.1. Le niveau initial se situant à -2.146 ua, la double ionisation à deux photons de l'hélium se produit pour des photons d'énergie minimale 1.07 ua.

Selon l'énergie du photon, trois processus d'ionisation se distinguent :

- Direct :

  $1.07 \leq \omega \leq 1.64$ ua, les deux électrons se partagent l'énergie en excès.

- Séquentiel β :
  $\omega > 1.64$ ua, où l'ion He^+ est laissé dans l'état excité $2s$.

- Séquentiel α :
  $\omega > 2$ ua, où l'ion He^+ est laissé dans l'état $1s$.

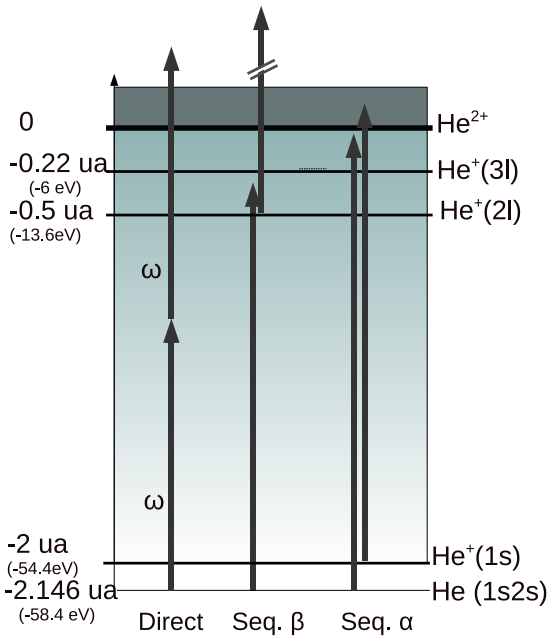


FIGURE 6.1 – Diagramme d'énergie de He(1s2s).

6.1 Photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua

Deux photons d'énergie 1.8 ua permettent la double ionisation de l'hélium 1s2s par le biais du canal direct et du canal β. Figure 6.2 nous voyons que l'absorption d'un photon nous donne l'ion $He^+(2s)$ avec un électron éjecté emportant une énergie de 0.15 ua. L'absorption d'un deuxième photon produit l'ion He^{2+} avec un électron éjecté d'énergie 1.3 ua.
Le spectre d'énergie des électrons émis est représenté figure 6.3 dans la voie dominante $L = 2$, $l_1 = 1$, $l_2 = 1$. Les deux pics d'énergie apparaissent légèrement décallés par rapport aux niveaux (lignes en tirets) où on les attend.

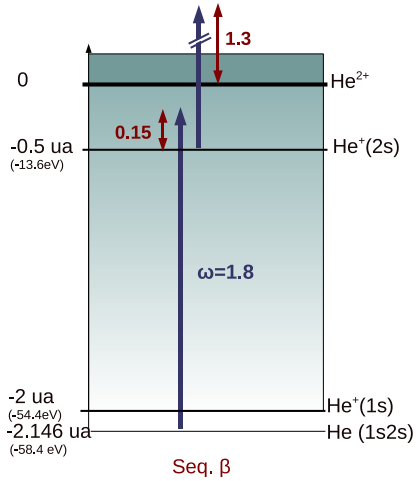


FIGURE 6.2 – Diagramme d'énergie de He(1s2s) pour $\omega = 1.8$ ua En rouge est mentionnée l'énergie des électrons émis dans le canal séquentiel β.

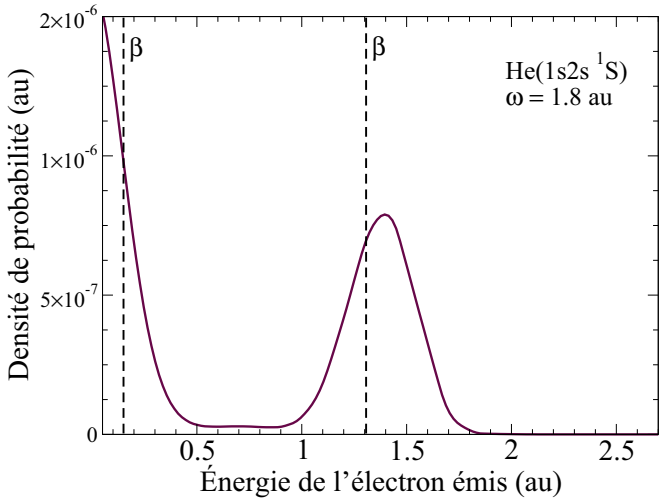


FIGURE 6.3 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de l'hélium $1s2s$, moment angulaire D(1,1). Champ laser : $\omega = 1.8$ ua, $I = 10^{14}\ W.cm^{-2}$, Durée de l'impulsion : 8 cycles optiques. Les énergies des électrons émis passant par la voie séquentielle β sont marquées par les lignes en tirets.

Pour un photon d'énergie 1.8 ua, le canal α est accessible par voie directe. C'est ce que nous montrons avec K. Stefańska [49] avec un modèle basé sur la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas (LOPT). La présence du canal α explique partiellement l'éloignement des pics l'un par rapport à l'autre. La voie séquentielle domine largement la voie directe car cette dernière conduit à un spectre où les deux électrons se partagent l'énergie en excès, la distribution est plus uniforme, sans pics bien marqués.

D'autre part, il est intéressant d'étudier l'ionisation simple de l'hélium $1s2s\,^1S^e$. Figure 6.4 est représentée la part en pourcentage du niveau d'excitation de l'ion résiduel.
L'électron va ainsi passer majoritairement par le niveau excité He^+ (n=2) mais également par le niveau He^+ (n=3) avec une part non négligeable. Le niveau He^+(3l) se situe à une énergie de -0.22 ua, il est atteignable grâce à la largeur de bande laser qui est dans ce cas de 0.32 ua. Ainsi la double ionisation de He(1s2s) passant par He^+(3l) produira des électrons d'énergie 0.12 ua et 1.58 ua (contre 0.15 et 1.3 pour la voie β) ce qui contribue de fait à l'éloignement des pics l'un de l'autre. Cela explique également sur le spectre la remontée de la probabilité vers les énergies proches de zéro.

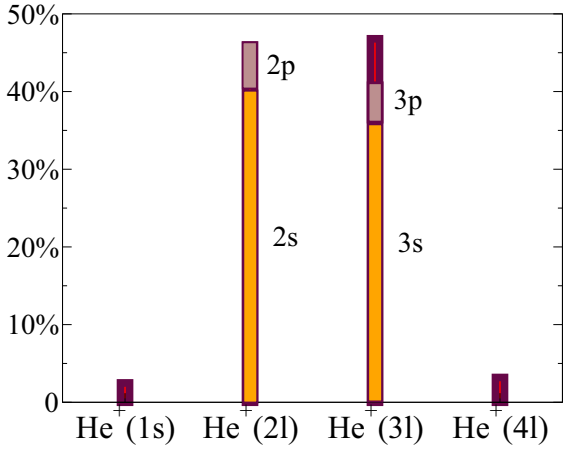


FIGURE 6.4 – Ratio des espèces obtenues dans l'ionisation-excitation de He($1s2s$) par un photon d'énergie 1.8 ua. (Moment angulaire P).

Cependant il se peut que nos calculs surrestiment un peu la part de la population dans n=3 car ce sont des états très proches du seuil d'ionisation où les électrons émis ont des énergies basses et sont moins bien représentés par les fonctions splines. Il faut donc prendre ces résultats avec précaution.

Afin de tester nos résultats pour l'ionisation de He(1s2s), nous avons tracé figure 6.5 la section efficace d'ionisation-excitation à un photon dans une gamme d'énergie allant de 2.5 à 3.8 ua avec les calculs de Colgan et col. [59] (ligne en pointillés). Globalement les courbes suivent la même tendance bien que la part d'excitation dans l'état n=3 apparaît un peu surrestimée par rapport à l'état n=2 ; probablement dû aux effets de seuil . Enfin nous voyons que l'ion résiduel est laissé préférentiellement dans un état excité et ce au détriment du canal α $He^+(1s)$.

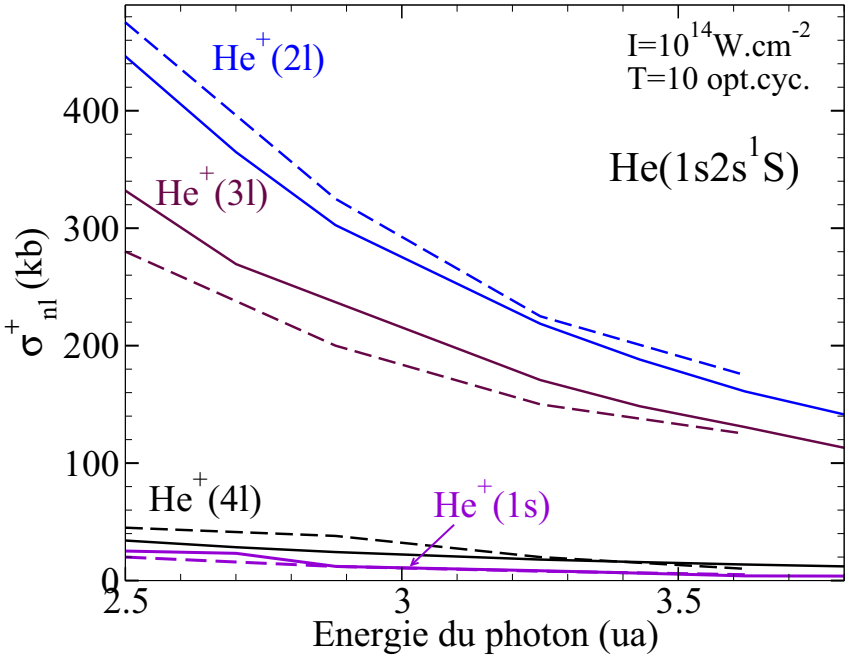


FIGURE 6.5 – Section efficace d'ionisation excitation (kb) de He(1s2s) à un photon laissant l'ion dans l'état He^+(nl) avec n = 1,2,3,4. Les tirets indiquent la comparaison avec les calculs de Colgan et col. [59].

6.2 Photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua

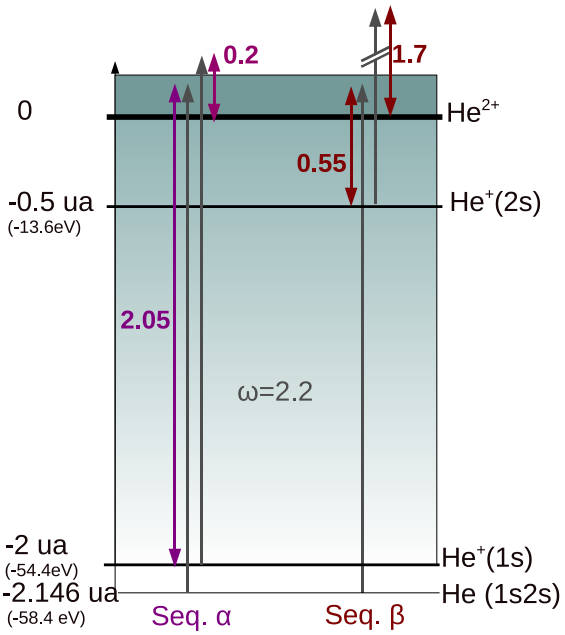


FIGURE 6.6 – Diagramme d'énergie de He(1s2s) pour $\omega = 2.2$ ua En rouge est mentionnée l'énergie des électrons émis dans le canal séquentiel β, en violet dans le canal séquentiel α.

Pour des photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua, les deux canaux α et β sont ouverts pour la double ionisation séquentielle comme nous le voyons sur la figure 6.6.
Dans le canal β l'énergie des électrons émis est attendue à 0.56 ua (ionisation de He (1s2s) laissant l'ion dans l'état $He^+(2s)$) et 1.7 ua (ionisation de $He^+(2s)$ laissant l'ion dans l'état He^{2+}.
Dans le canal α l'énergie des électrons émis est attendue à 2.05 ua (ionisation de He (1s2s) laissant l'ion dans l'état $He^+(1s)$) et 0.2 ua (ionisation de $He^+(1s)$ laissant l'ion dans l'état He^{2+}.

Sur le spectre des électrons émis figure 6.7, nous voyons ainsi l'influence du canal α qui tend à éloigner les pics d'énergie l'un de l'autre.

Pour l'ionisation de l'hélium (1s2s) avec des photons d'énergie 2.2 ua, nous avons représenté figure 6.8 la part en pourcentage du niveau d'excitation de l'ion résiduel.
La double ionisation de He (1s2s) passant par $He^+(3l)$ produira des électrons d'énergie 0.28 ua et 1.98 ua. Nous voyons la faible part du canal α ($He^+(1s)$) par rapport au canal β ($He^+(2s)$), ce qui corrobore ce que nous avions souligné dans l'article [49] mais avec des photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua. La part importante du canal $He^+(3l)$ (au delà de 30%) devrait logiquement éloigner un peu plus les pics l'un de l'autre. Les calculs perturbatifs de K. Stefańska démontrent que le canal β [49].

Cependant il est à noter que la durée d'impulsion laser de 8 cycles est re-

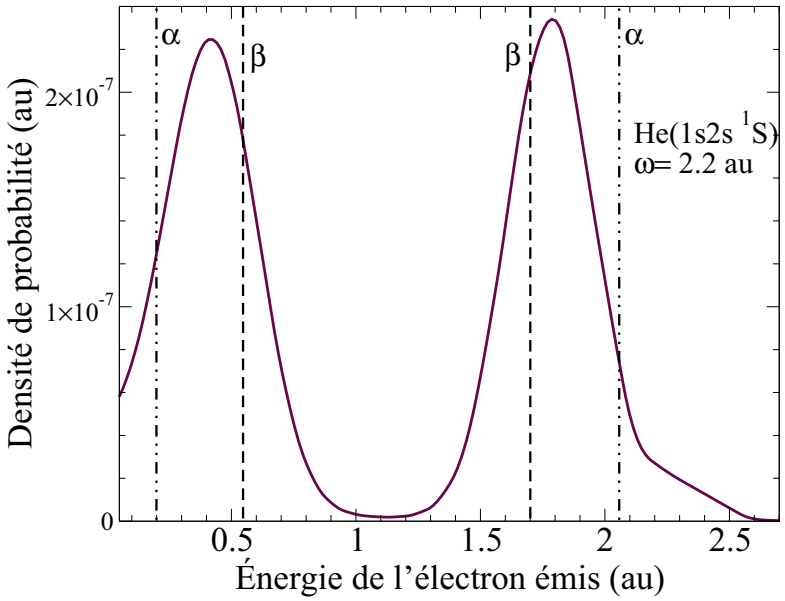


FIGURE 6.7 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de l'hélium $1s2s$, moment angulaire D(1,1). Champ laser : $\omega = 2.2$ ua, $I = 10^{14}\ W.cm^{-2}$, Durée de l'impulsion : 8 cycles optiques. Les énergies des électrons émis passant par la voie séquentielle β (α) sont marquées par les lignes en tirets (tirets-deux points).

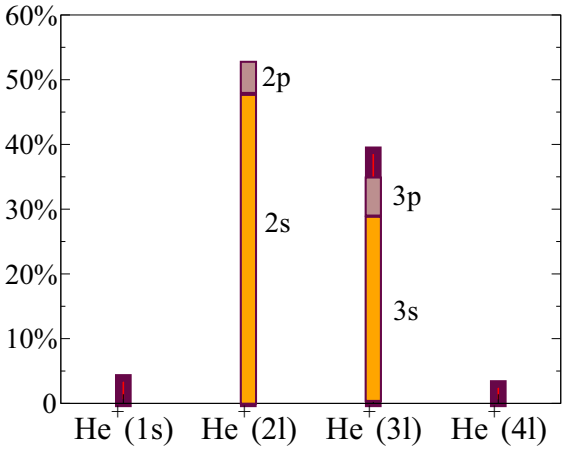


FIGURE 6.8 – Ratio des espèces obtenues dans l'ionisation-excitation de He($1s2s$) par un photon d'énergie 2.2 ua. (Moment angulaire P).

lativement courte ce qui a pour effet inverse de rapprocher les pics (voir [49] et la discussion du chapitre 5.1). Pour He (1s2s) l'énergie de corrélation entre électrons E_{cor} est de :

$$E_{cor} = E_{1s2s} - E_{1s} - E_{2s} = -2.14 + 2 + 0.5 = 0.35 \text{ ua} \qquad (6.1)$$

Le déplacement des pics ϵ_{shift} qu'on avait établi au chapitre 5.1 :

$$\epsilon_{shift} = \frac{12}{\Delta T^2} \tag{6.2}$$

s'applique pour chaque voie [49]. Mais l'écartement théorique entre les pics Δ n'est plus ici simplement égal à l'énergie de corrélation E_{cor}. Pour la voie α, Δ est égal à :

$$\begin{aligned}\Delta =& E_{1s2s} - 2E_{1s} \\ =& E_{2s} - E_{1s} + E_{cor} = -1.14 \text{ ua}\end{aligned}$$

Tandis que pour la voie β, Δ est égal à :

$$\begin{aligned}\Delta =& E_{1s2s} - 2E_{2s} \\ =& E_{1s} - E_{2s} + E_{cor} = 1.86 \text{ ua}\end{aligned}$$

Dans chaque voie, les pics se déplacent l'un vers l'autre quand l'impulsion est plus courte.
Il faut noter qu'une expérience en impulsion brève montrera l'influence totale des deux voies, donc l'information sur les voies α et β séparées est perdue. Seule une expérience en durée d'impulsion longue montrera les quatre pics liés aux différents canaux.

Troisième partie

LITHIUM

CHAPITRE 7

Structure électronique

Sommaire

7.1 Construction de la base 72
7.1.1 Fonctions de base à 3 électrons 72
7.1.2 Antisymétrisation des états 73
7.2 Hamiltonien 75
7.3 Choix de la base 76
7.4 Extraction de l'information 77

7.1 Construction de la base

7.1.1 Fonctions de base à 3 électrons

Le lithium est un système à trois électrons actifs. Suivant la procédure décrite dans [38] et [39] ainsi que dans la thèse de Ph. Galan [40], nous allons construire les fonctions de base du système avec un moment angulaire total L, un spin total S et une parité π donnés . Pour trois électrons de moment angulaire respectif l_1, l_2, l_3, la parité est : $\pi = (-1)^{l_1+l_2+l_3}$. Les fonctions spin-orbitales pour chaque électron s'écrivent :

$$\varphi_{nlmm_s}(\vec{r}, s) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega)\chi_{\frac{1}{2}m_s} \tag{7.1}$$

Puis à l'aide des harmoniques sphériques bipolaires (B.6), nous composons les fonctions à deux électrons :

$$\begin{aligned}\phi^{L_{12}M_{L_{12}}S_{12}M_{S_{12}}}_{n_1l_1,n_2l_2}(1,2) = N_{n_1l_1,n_2l_2}\,(R_{n_1l_1}(1)\,R_{n_2l_2}(2)\;\mathbb{Y}^{L_{12}M_{L_{12}}}_{l_1l_2}(1,2)\\ +(-)^{S_{12}}(1\leftrightarrow 2)\big)\;\chi^{S_{12}M_{S_{12}}}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2)\end{aligned} \tag{7.2}$$

où X_{12} est relatif à la composition des moments ou des spins des deux particules 1 et 2. La fonction de spin composée couplant les deux particules de spin $\frac{1}{2}$ s'écrit :

$$\chi^{S_{12}M_{S_{12}}}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2) = \sum_{m_{s_1}m_{s_2}} \left\langle \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}m_{s_1}m_{s_2}|S_{12}M_{S_{12}}\right\rangle \chi_{\frac{1}{2}m_{s_1}}(1)\chi_{\frac{1}{2}m_{s_2}}(2) \tag{7.3}$$

La normalisation $N_{n_1l_1,n_2l_2}$ s'écrit de manière générale :

$$N_{n_1l_1,n_2l_2} = (\sqrt{2} + (2-\sqrt{2})\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2})^{-1} \tag{7.4}$$

La fonction à trois électrons $\Phi^{L,S,\pi}$ se définit alors :

$$\begin{aligned}\Phi^{L,S,\pi}_{L_{12}S_{12}}(1,2,3) = \sum_{M_{L_{12}}m_{l_3}}\sum_{M_{S_{12}}m_{s_3}} \langle L_{12}l_3M_{L_{12}}m_{l_3}|LM_L\rangle \left\langle S_{12}\tfrac{1}{2}M_{S_{12}}m_{s_3}|SM_S\right\rangle\\ \phi^{L_{12}M_{L_{12}}S_{12}M_{S_{12}}}_{n_1l_1,n_2l_2}(1,2)\varphi_{n_3l_3m_{l_3}m_{s_3}}(3)\end{aligned} \tag{7.5}$$

Si nous posons un moment angulaire total L, un spin total S et une parité π et prenons trois états $a \equiv n_al_am_{l_a}m_{s_a},\ b \equiv n_bl_bm_{l_b}m_{s_b},\ c \equiv n_cl_cm_{l_c}m_{s_c}$, nous avons différents couplages $L_{12}S_{12}$ possibles. Par exemple, pour l'état fondamental du lithium $\{L,\, S,\, \pi\} = \{0,\, \frac{1}{2},\, 1\}$, les trois états initiaux sont $a \equiv 1s$, $b \equiv 1s$, $c \equiv 2s$. Nous avons trois combinaisons possibles :

- $1s1s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 0$) $2s$
- $1s2s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 0$) $1s$
- $1s2s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 1$) $1s$

Nous construisons une sous-base $\{\Phi_i\}_{i=1,3}$ (l'indice i donne le nombre de combinaisons) qui est l'ensemble des fonctions $\Phi^{L,S,\pi}_{L_{12}S_{12}}$ que l'on peut construire à partir de la configuration $(\varphi_a,\ \varphi_b,\ \varphi_c) \equiv (\varphi_{1s},\ \varphi_{1s},\ \varphi_{2s})$.
Toujours avec $\{L,\ S,\ \pi\} = \{0,\ \frac{1}{2},\ 1\}$, si nous prenons les trois états
$a \equiv 1s$, $b \equiv 2s$, $c \equiv 3s$, nous avons six combinaisons possibles :

- $1s2s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 0$) $3s$
- $1s3s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 0$) $2s$
- $2s3s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 0$) $1s$
- $1s2s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 1$) $3s$
- $1s3s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 1$) $2s$
- $2s3s$ ($L_{12} = 0$, $S_{12} = 1$) $1s$

Cette fois la sous-base $\{\Phi_i\}_{i=1,6}$ comportera six éléments puisque nous avons six combinaisons possibles de configurations à trois électrons.
Les bases $\{\Phi_i\}$ sont orthonormées : $\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = \delta_{ij}$.

7.1.2 Antisymétrisation des états

Pour construire des états complétement antisymétriques, nous utilisons l'antisymétriseur A [37] :

$$A = \frac{1}{3!}\sum_{\alpha}\varepsilon_\alpha P_\alpha \tag{7.6}$$

Avec : α une combinaison des nombres $1, 2, 3$, P l'opérateur de permutation, et ε_α la signature de P_α :

$$\varepsilon_\alpha = +1 \text{ si } P_\alpha \text{ est une permutation paire}$$
$$\varepsilon_\alpha = -1 \text{ si } P_\alpha \text{ est une permutation impaire}$$

Dans notre cas, A se réduit à :

$$A = \frac{1}{3}(1 - 2P_{2,3}) \tag{7.7}$$

Après diagonalisation de l'opérateur A dans la base $\{\Phi_i\}^{L,S,\pi}$, les états antisymétriques sont les états propres de A . On ne garde que les vecteurs propres $\mathfrak{a} = \{a_{ij}\}$ associés à la valeur propre 1 tel que $A\Phi = \Phi$. L'état antisymétrique

$\psi_i^{L,S,\pi}$ résultant s'écrit alors comme une combinaison linéaire des fonctions de base $\Phi_j^{L,S,\pi}$:

$$\psi_i^{L,S,\pi} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} \Phi_j^{L,S,\pi} \quad i = 1, m \tag{7.8}$$

Avec m le nombre total d'états constituants la base. Ainsi la base $\{\psi_i\}_{i=1,m}$ est orthonormée, complètement antisymétrique et a une symétrie L, S, π.

Pour comprendre, reprenons les exemples précédents. Pour le triplet $(1s^2 2s)$, nous obtenons un seul état propre, les composantes du vecteur propre sont mentionnées dans le tableau 7.1 pour chaque configuration correspondante : Donc avec $i \equiv 1s^2 2s$, la fonction Ψ_i s'écrit explicitement :

j		a_{ij}
1	$1s1s(^0S)\,2s$	0.577
2	$1s2s(^0S)\,1s$	0.408
3	$1s2s(^1S)\,1s$	0.707

TABLE 7.1 – Configurations possibles pour la configuration à trois électrons $i \equiv (1s^2 2s)$ et poids respectifs. Entre parenthèse les moments angulaires et de spin couplant les deux premiers états sont écrits en notation spectroscopique : $^{S_{12}}L_{12}$.

$$\psi_{1s^2 2s} = 0.577\Phi_{1s1s(^0S)\,2s} + 0.408\Phi_{1s2s(^0S)\,1s} + 0.707\Phi_{1s2s(^1S)\,1s}$$

Pour la configuration $(1s2s3s)$, nous obtenons deux états propres notés i_1 et i_2 dans le tableau 7.2 :

j		$a_{i_1 j}$	$a_{i_2 j}$
1	$1s2s(^0S)\,3s$	0.289	0.5
2	$1s3s(^0S)\,2s$	0.577	$1.7\ 10^{-4}$
3	$2s3s(^0S)\,1s$	0.289	0.5
4	$1s2s(^1S)\,3s$	0.5	0.289
5	$1s3s(^1S)\,2s$	$1.7\ 10^{-4}$	0.577
6	$2s3s(^1S)\,1s$	0.5	0.289

TABLE 7.2 – Configurations possibles pour la configuration à trois électrons $i \equiv (1s2s3s)$ et poids respectifs. Entre parenthèse les moments angulaires et de spin couplant les deux premiers états sont écrits en notation spectroscopique : ${}^{S_{12}}L_{12}$.

7.2 Hamiltonien

L'équation à résoudre est :

$$(H - E_j)\Psi_j^{L,S,\pi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 0 \tag{7.9}$$

L' hamiltonien du système s'écrit sous la forme :

$$H = H_0 + I \tag{7.10}$$

où H_0 est l'hamiltonien du modèle indépendant (1.3) et I le terme de corrélation électronique (3.3). Pour faciliter nos calculs, nous développons H en trois termes :

$$H(1,2,3) = H(1,2) + H(1,3) + H(2,3) \tag{7.11}$$

Avec

$$H(i,j) = \tfrac{1}{2}(H_0(i) + H_0(j)) + \frac{1}{r_{i,j}} \tag{7.12}$$

L'expression des éléments de matrice $\langle\psi_i|H|\psi_j\rangle$ va se réduire à :

$$\begin{aligned}\langle\psi_i|H|\psi_j\rangle &= \sum_{kl} a_{ik}^* a_{jl} \langle\Phi_k|H|\Phi_l\rangle \\ &= 3\left(\sum_{kl} a_{ik}^* a_{jl} \langle\Phi_k|H(1,2)|\Phi_l\rangle\right)\end{aligned} \tag{7.13}$$

Nous pourrons ainsi réutiliser les calculs et programmes développés pour l'hélium. Par exemple, avec la fonction à trois électrons définie en 7.5 on a :

$$\begin{aligned}\langle\Phi_k|H(1,2)|\Phi_l\rangle =& \left\langle \Phi^{L_{12}S_{12}}_{n_3l_3}(1,2,3)|H(1,2)|\Phi^{L'_{12}S'_{12}}_{n'_3l'_3}(1,2,3)\right\rangle \\ =&\delta_{L_{12}L'_{12}}\delta_{S_{12}S'_{12}}\delta_{n_3l_3n'_3l'_3}\left\{ -\frac{Z^2}{4}\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)\delta_{n_1l_1n'_1l'_1}\delta_{n_2l_2n'_2l'_2}\right. \\ &\left. +\left\langle \phi^{L_{12}M_{L_{12}}S_{12}M_{S_{12}}}_{n_1l_1n_2l_2}(1,2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\phi^{L_{12}M_{L_{12}}S_{12}M_{S_{12}}}_{n'_1l'_1n'_2l'_2}(1,2)\right\rangle\right\} \end{aligned} \tag{7.14}$$

On utilise alors une méthode de diagonalisation comme dans le cas de l'hélium (section 3.3).

7.3 Choix de la base

Pour nos calculs nous avons choisi les paramètres suivants qui assurent un bon compromis entre la précision et le coût numérique :

- Nombre de B-splines : 90
- Taille de la boîte : $R_{max} = 40$ ua
- Moment angulaire total maximal : $L = 2$
- Moment angulaire maximal couplant deux particules : $L_{12} = 3$
- Moment angulaire maximal des orbitales monoélectroniques : $l = 3$

Selon la loi d'échelle (annexe E), nous avons réduit la taille de la boîte par rapport à l'hélium des deux tiers environ.
La base pour le lithium est formée des trois moments angulaires totaux : S, P, D. Nous ne conservons que l'état singulet de spin $S = \frac{1}{2}$ et la parité naturelle telle que $(-1)^\pi = (-1)^L$. Avec la notation $^{2S+1}L^\pi$, les trois sous-base à construire sont donc : $^2S^e$, $^2P^o$ et $^2D^e$. En notant la parité paire "even" : e et impaire "odd" : o. En polarisation linéaire, les transitions dipolaires électriques suivent les lois $\Delta L = \pm 1$ et $\Delta\pi = \pm 2$, ainsi nous aurons à calculer les dipôles $^2S^e \rightarrow^2 P^o$ et $^2P^o \rightarrow^2 D^e$.
Dans chaque configuration à trois électrons nous gardons une orbitale $1s$ et le choix des deux autres orbitales nl et $n'l'$ s'effectue automatiquement de telle sorte que la somme de leur énergie soit inférieure à 8.7 ua : $E_{nl} + E_{n'l'} < 8.7$.
Avec ces paramètres, le nombre de configurations à trois électrons états propres de l'antisymétriseur (7.7) sera pour chaque sous-base :

– $^2S^e \approx 12700$

– ${}^2P^o \approx 13000$
– ${}^2D^e \approx 15000$

À noter qu'une même configuration, par exemple $1s2s3s$ peut être comptée deux fois car les différentes combinaisons représentent deux valeurs propres pour l'antisymétriseur. De même que dans le cas de l'hélium, afin d'avoir des matrices de même taille, nous ne garderons que 12700 états pour tous les moments angulaires. Ainsi les énergies maximales que nous pourrons atteindre pour chaque L sont (en ua) :

– ${}^2S^e \ : \ E_{max} = 9.2$
– ${}^2P^o \ : \ E_{max} = 5.4$
– ${}^2D^e \ : \ E_{max} = 5.4$

Dans le tableau (7.3) nous montrons en exemple les énergies calculées des premiers niveaux de l'atome de lithium. Pour comparaison, l'énergie du fondamental est $E = -7.478$ ua soit un écart de 0.5% avec notre valeur de -7.440 ua. Pour les états S et P nous indiquons les valeurs de la référence [41] (table II).

	${}^2S^e$	${}^2S^e$[41]	${}^2P^o$	${}^2P^o$[41]	${}^2D^e$
n	E_{nS}	E_{nS}	E_{nP}	E_{nP}	E_{nD}
1	−7.44076	−7.47807	−7.37126	−7.41005	−7.29645
2	−7.31676	−7.35410	−7.29813	−7.33716	−7.27182
3	−7.28108	−7.31853	−7.27239	−7.31190	−7.25509
4	−7.26209	−7.30355	−7.25406	−7.30030	−7.23250
5	−7.23853		−7.22922	−7.29403	−7.16612

TABLE 7.3 – Energie des premiers états propres de l'atome de lithium pour les moments ${}^2S^e$, ${}^2P^o$ et ${}^2D^e$. La base est de 80 B-splines, la taille de la boîte de simulation est $R_{max} = 40$ ua. Les énergies des moments ${}^2S^e$ et ${}^2P^o$ sont comparées avec les valeurs de Sims et al. [41].

7.4 Extraction de l'information

Pour la résolution de **l'équation de Schrödinger dépendante du temps** nous utilisons le même programme informatique que pour l'hélium (voir sec-

tion 4.1) qui nous donne les coefficients dépendants du temps $C_j^{L,S,\pi}(\frac{T}{2})$ où j représente un état d'énergie E donnée et pour une symétrie $\{L, S, \pi\}$ donnée. Nous avons ainsi la fonction d'onde au temps final de l'impulsion :

$$\Psi^{L,S,\pi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \tfrac{T}{2}) = \sum_j C_j^{L,S,\pi}(\tfrac{T}{2}) \Psi_j^{L,S,\pi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \tag{7.15}$$

(7.16)

$\Psi_j^{L,S,\pi}$ s'exprime avec les coefficients que nous noterons $c_{ij}^{L,S,\pi}$ issus de la résolution de l'équation (7.9) et les fonctions antisymétrisées $\psi^{L,S,\pi}$ (7.8) :

$$\Psi_j^{L,S,\pi} = \sum_i c_{ij}^{L,S,\pi} \psi_i^{L,S,\pi} \tag{7.17}$$

Pour extraire les **probabilités de double ionisation** $\mathcal{P}_{2I}^{L,S,\pi}$ nous suivons la même procédure que pour l'hélium (voir section 4.2.2). Nous projetons la fonction d'onde obtenue au temps final $\Psi(\frac{T}{2})$ (7.15) sur le produit de fonctions coulombiennes à trois électrons antisymétrisées $\psi^{L,S,\pi}$ (7.8) en sommant sur tous les états K représentant les états du double continu tel que $K \equiv 1s\ kl\ k'l'$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_{2I}^{L,S,\pi} &= \sum_K |\langle \psi_K^{L,S,\pi} | \Psi^{L,S,\pi}(\tfrac{T}{2}) \rangle|^2 \\
&= \sum_K |\langle \psi_K^{L,S,\pi} | \sum_j C_j^{L,S,\pi}(\tfrac{T}{2}) \sum_i c_{ij}^{L,S,\pi} \psi_i^{L,S,\pi} \rangle|^2 \\
&= \sum_K |\sum_j C_j^{L,S,\pi}(\tfrac{T}{2}) c_{Kj}^{L,S,\pi}|^2
\end{aligned} \tag{7.18}$$

Le poids d'une configuration particulière $\mathcal{P}_{1s\ kl\ k'l'}^{L,S,\pi}$, est donc :

$$\mathcal{P}_{1s\ kl\ k'l'}^{L,S,\pi} = |\sum_j C_j^{L,S,\pi}(\tfrac{T}{2}) c_{1sklk'l',\,j}^{L,S,\pi}|^2 \tag{7.19}$$

Nous voyons que du fait de l'orthogonalité des fonctions antisymétrisées $\psi^{L,S,\pi}$ les probabilités de double ionisation s'expriment simplement en terme de coefficients ce qui est l'avantage de notre méthode. Par contre nous n'avons pas moyen de distinguer le spin S_{12} des deux électrons éjectés dans le continu.

CHAPITRE 8

Ionisation à un photon

Sommaire

8.1 Section efficace de double ionisation à un photon 80
8.2 Ionisation-excitation 82

8.1 Section efficace de double ionisation à un photon

Le lithium est l'atome le plus simple qui possède une couche externe électronique incomplète et qui présente de ce fait des corrélations entre les électrons des différentes couches. Les systèmes à trois électrons rendent possible des processus physiques qui n'ont pas d'analogues dans les systèmes à deux électrons. Comme le remarquent Van der Hart et Greene [42], nonobstant les processus de triple photoionisation, une autre différence majeure est la présence de voies indirectes de photoionisation dans la double ionisation. Par exemple, l'ionisation du lithium peut produire un état excité Li^+ autoionisant de haute énergie. Nous aurions un schéma de ce type :

$$Li(1s^2 2s) \rightarrow Li^+(2s^2) + e \rightarrow Li^{2+}(1s) + e' + e.$$

Puisque cet état autoionisant va principalement décroître en émettant un autre électron, cela ajoute une contribution supplémentaire à la double ionisation qui est absente dans l'hélium. L'énergie de distribution entre les deux électrons est alors distincte d'un procédé de double ionisation directe typique, elle dépend de l'énergie de l'état autoionisant atteint et de l'énergie de l'état Li^{2+} produit par la décroissance.

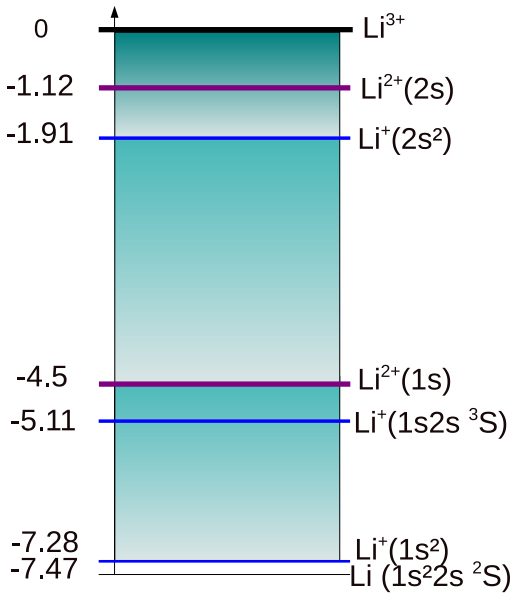


FIGURE 8.1 – Diagramme d'énergie de $Li(1s2s^2)$ (ua).

Le lithium a en outre deux seuils de double ionisation : $Li^{2+}(1s)$ situé à -4.5 ua et $Li^{2+}(2s)$ à -1.125 ua comme nous le voyons sur le diagramme d'énergie figure 8.1. Cela implique qu'un seuil de simple ionisation se situe entre les deux : le $Li^+(2s^2)$ à -1.91 ua. Mais comme la base qui décrit notre système possède toujours un électron dans l'orbitale $1s$, nous limitons notre étude au premier seuil à -4.5 ua ce qui implique des énergies de photon toujours inférieures à 6.34 ua. Au delà de ce seuil la section efficace de double ionisation

augmente brusquement [51, 52].

Pour le calcul de la section efficace, nous utilisons la formule établie dans le cas de l'hélium (4.16).
Figure 8.2 nous comparons la section efficace de double ionisation à un photon avec des données expérimentales de Huang et col. [53] et avec nos calculs pour l'hélium métastable dans l'état singulet (1s2s ^{1}S). La courbe est tracée en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil de double ionisation qui est à 81 eV pour Li(1s^{2}2s ^{2}S) et 58.4 eV pour He(1s2s ^{1}S). Ce qui correspond à des photons d'énergies comprises entre 2.5 et 3.8 ua pour He et entre 3.34 et 5 ua pour Li.
Nos valeurs pour Li se situent dans le même ordre de grandeur que celles de

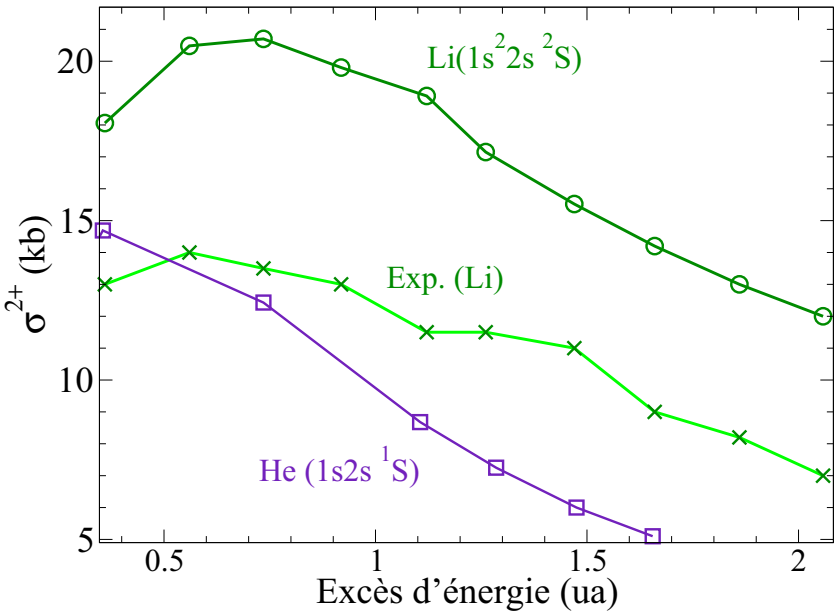


FIGURE 8.2 – Section efficace de double ionisation à un photon. Cercles : Li (1s^{2}2s ^{2}S). Croix : données expérimentales [53]. Carrés : He(1s2s ^{1}S). Les courbes sont tracées en fonction de l'excès d'énergie du photon au dessus du seuil de double ionisation (2.77 ua pour Li(1s^{2}2s ^{2}S) et 2.146 ua pour He(1s2s)).

l'expérience, mais elles sont en moyenne 25% plus élevées. Il faut noter toutefois que la comparaison est difficile. En effet nous travaillons avec un laser en polarisation linéaire tandis que l'expérience a été réalisée à la "KEK Photon Factory" sur un synchrotron dont le faisceau n'a pas de polarisation définie.

8.2 Ionisation-excitation

Examinons maintenant les sections efficaces d'ionisation excitation à un photon. Après absorption d'un photon par Li, le système est laissé dans l'état ionique $Li^+(1snl)$. Figure 8.3 nous avons tracé les sections efficaces d'ionisation à un photon de $Li(1s^2 2s\ ^2S)$ pour un ion laissé dans l'état 1snl, avec n=1,2,3,4. L'énergie des photons de Li est comprise entre 3.3 et 5 ua.

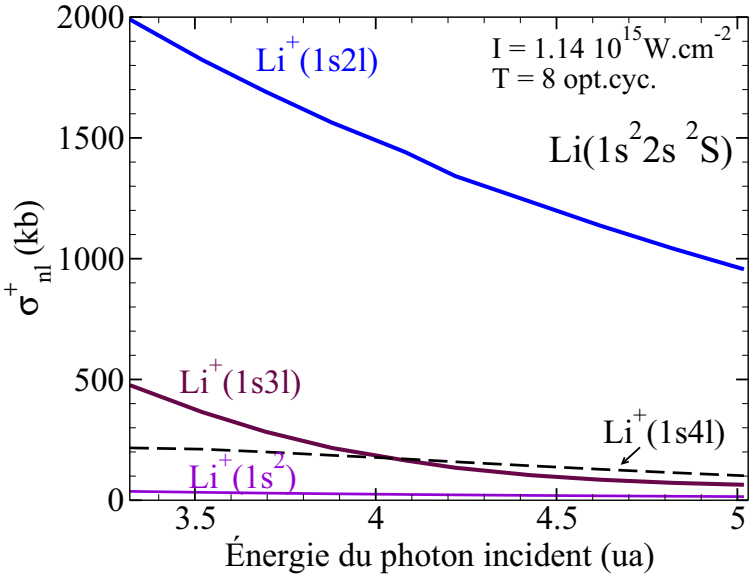


FIGURE 8.3 – Section efficace d'ionisation excitation (kb) de $Li(1s^2 2s\ ^2S)$ et He(1s2s) à un photon laissant l'ion dans l'état 1snl avec n = 1,2,3,4.

Nous observons que l'ion est laissé majoritairement dans l'état 1s2l. On s'attend donc à ce qu'il y ait des processus similaires à l'hélium excité pour la double ionisation. La part de 1s2l est 4 fois plus importante que celle de 1s3l pour les photons de basse énergie. Pour les photons de haute énergie le rapport va de 1 à 10. À 3.3 ua ($\sim$ 90 eV) dans une expérience menée sur le synchrotron de Stanford, Ferret et ses collaborateurs [58] trouvaient une quantité de 1s2l cinq fois plus importante que celle de 1s3l.
Par rapport à l'hélium (1s2s) (section 6.2 figure 6.5), le rapport entre la production de $He^+(2l)$ et de $He^+(3l)$ était autour de 1.2 - 1.3. Nous remarquons également que la part des ions dans les états 3l et 4l est assez proche pour le lithium.

CHAPITRE 9

Double ionisation à deux photons

Sommaire

9.1 Section efficace de double ionisation à deux photons 85
9.2 Ionisation séquentielle 87
9.2.1 Photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua 87
9.2.2 Photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua 89

Dans ce chapitre nous allons étudier la double ionisation à deux photons, en voyant tout d'abord les sections efficaces, puis l'ionisation séquentielle avec deux gammes d'énergies de photons.

Figure 9.1 nous avons tracé la structure électronique du lithium plus en détail pour distinguer les zones des états doublement ou triplement excités.

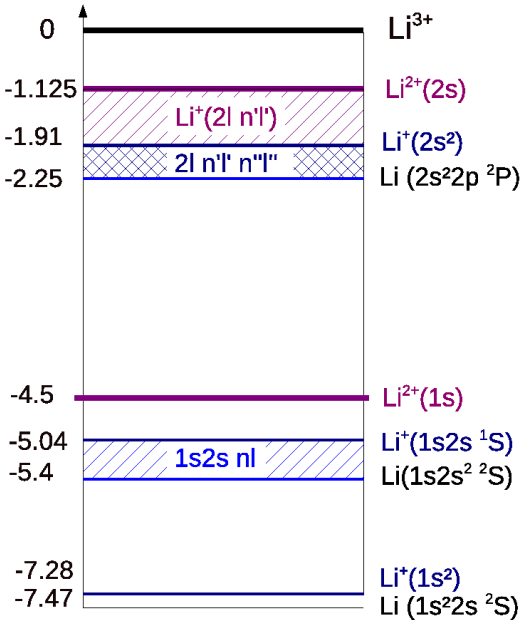


FIGURE 9.1 – Structure électronique du lithium (ua).

Les états doublement excités du lithium (voir la thèse de Galan [40] table VII) du type $1s2s\,nl$ se situent à une énergie de -5.4 ua (hachures bleues sur la figure) . Ce sont des états autotionisants qui peuvent se désexciter sur les niveaux $1s^2\,kl$ en produisant l'ionisation :

$$Li(1s2s\,nl) \rightarrow Li^+(1s^2) + e^-$$

Une bonne description de ces états est essentielle et c'est ce qui pourra être à la source de problèmes de convergence entre les jauges longueur et vitesse comme nous le verrons plus loin.
Entre -2.25 et -1.91 ua en hachures croisées bleues se situent des états triplement excités du type $2l\,n'l'\,n''l''$ (voir [47]). Ces états peuvent se désexciter sur le seuil $Li^{2+}(1s)$ à -4.5 ua :

$$2l\,n'l'\,n''l'' \rightarrow Li^{2+}(1s) + 2e^-$$

ou sur le seuil Li^+(1s2s) à -5.04 ua tel que :

$$2l\,n'l'\,n''l'' \rightarrow Li^+(1s2s) + e^-$$

Cependant, notre base se limitant aux états avec une orbitale gelée en 1s, ces phénomènes ne pourront pas être pris en compte dans l'ionisation séquentielle. Enfin, les états Li^+ doublement excités du type $2l\,n'l'$ (hachures magenta) entre -1.91 et -1.125 ua (voir [48]). Ces états peuvent s'ioniser pour produire le Li^{2+}(1s) tel que :

$$Li^+(2l\,n'l') \rightarrow Li^{2+}(1s) + e^-$$

9.1 Section efficace de double ionisation à deux photons

Nous comparons maintenant figure 9.3 la section efficace de double ionisation à deux photons pour l'hélium (1s2s) et le lithium. Pour le lithium, la gamme d'énergie des photons s'étend de 1.8 à 5 au. Pour l'hélium, de 1.2 à 3.8 au. La courbe est tracée en fonction de l'excès d'énergie de deux photons au dessus du seuil de double ionisation qui est de 2.97 ua pour Li($1s^2 2s\ ^2S$) et 2.146 ua pour He(1s2s)).

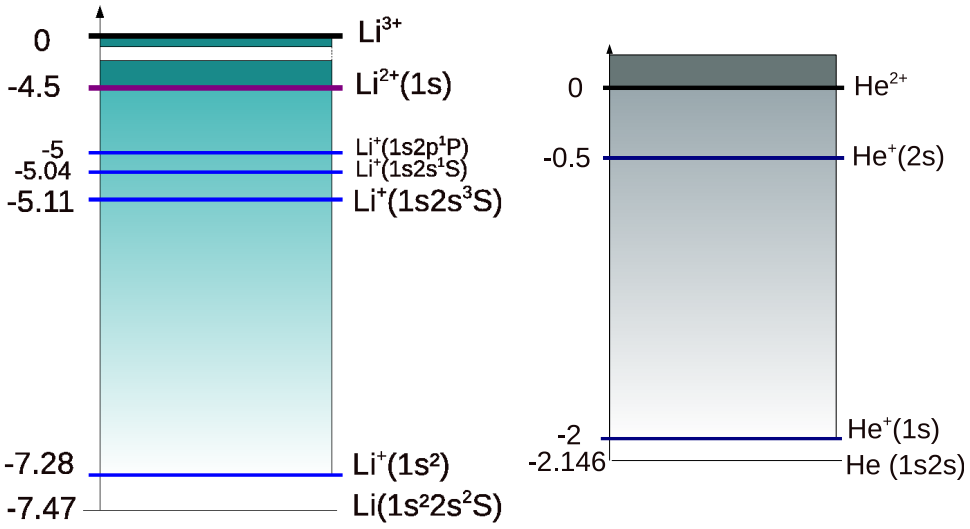


FIGURE 9.2 – Diagrammes d'énergie de Li($1s^2 2s\ ^2S$) et He($1s2s\ ^1S$) (ua).

Cependant cette comparaison est donnée à titre indicatif car une partie de la courbe ne se situe pas dans le régime direct où l'expression (4.16) de

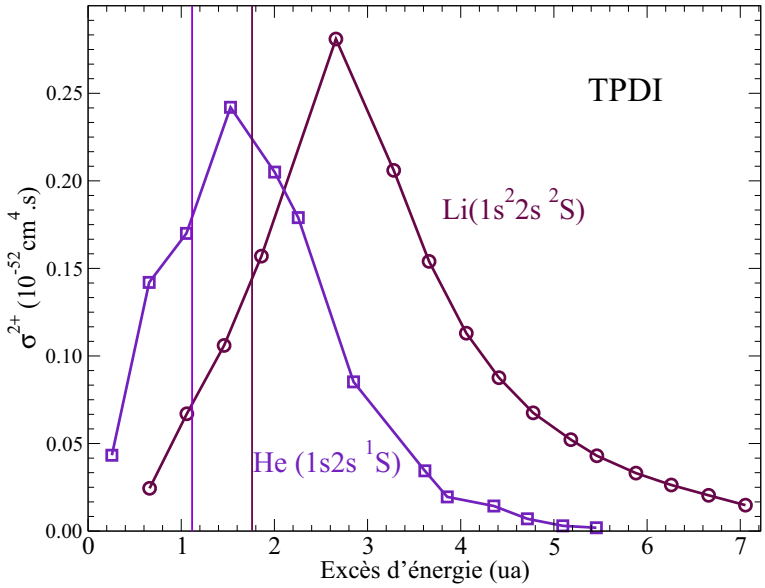


FIGURE 9.3 – Section efficace de double ionisation à deux photons. Cercles : Li (1s2s ^{2}S). Carrés : He(1s2s ^{1}S). Les courbes sont tracées en fonction de l'excès d'énergie des deux photons au dessus du seuil de double ionisation (2.97 ua pour Li(1s2s ^{1}S) et 2.146 ua pour He(1s2s)). La ligne violette/bordeaux marque la limite du régime direct pour He/Li.

la section efficace est normalement valide. La limite du régime direct est représentée par les lignes verticales, violet pour He et bordeaux pour Li. Dans le cas de Li, la limite du régime direct est comprise pour le seuil de ionisation de Li^+ (1s2s ^{3}S) à -5.11 ua (voir diagramme 9.2) ce qui implique des photons d'énergie $7.47 - 5.11 = 2.36$ au. La ligne bordeaux est située à $2\omega - E_{Li^{2+}} = 2 \times 2.36 - 2.97 = 1.75$ ua. Nous avons retenu le seuil d'ionisation Li^+ (1s2s) dans l'état triplet car c'est l'état intermédiaire le plus problable par rapport à l'état singulet (situé à -5.04 ua) voir [55, 57, 58]. Globalement les deux courbes sont dans le même ordre de grandeur et suivent la même tendance.

9.2 Ionisation séquentielle

Nous allons étudier la double ionisation séquentielle à deux photons du lithium dans l'état fondamental $1s^2 2s\ ^2S$. Le premier seuil d'ionisation $Li^+(1s^2)$ se situe très proche du fondamental à -7.28 ua (voir le diagramme figure 9.4). Le second seuil d'ionisation $Li^+(1s2s\ ^3S)$ est à -5.11 ua, proche de l'état singulet à -5.04 ua : $Li^+(1s2s\ ^1S)$, suivi par un autre seuil à -5 ua : $Li^+(1s2p\ ^1P)$.

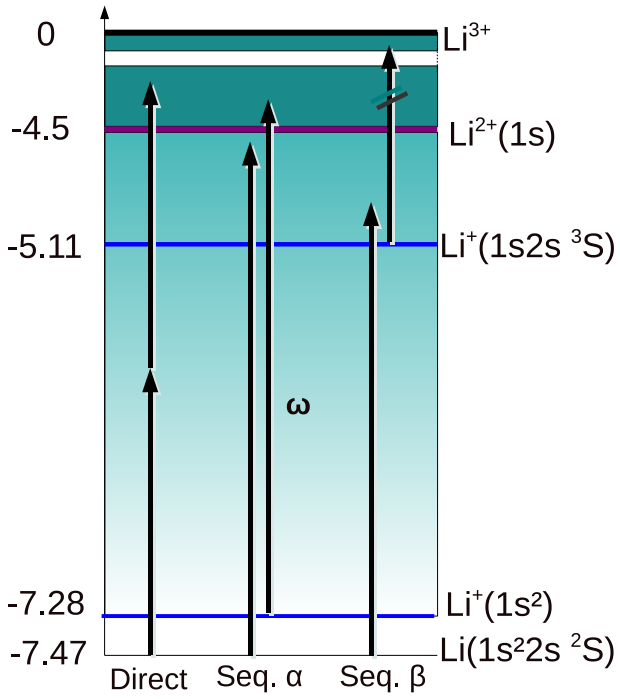


FIGURE 9.4 – Diagramme d'énergie de $Li(1s^2 2s\ ^1S)$

Selon l'énergie du photon nous distinguons trois régimes différents :

- Direct :
  $1.48 \leq \omega \leq 2.36$ ua
- Séquentiel β :
  $2.36 \leq \omega \leq 2.78$ ua, où l'ionisation passe par l'état excité $Li^+(1s2s\ ^3S)$.
- Séquentiel α :
  $\omega > 2.78$ ua, où l'ionisation peut passer par les états $Li^+(1s^2)$ et Li^+ (1s2s).

Pour le canal β nous retenons l'état ionique intermédiaire $Li^+(1s2s)$ dans l'état triplet comme nous le notifions à la section (9.1), mais avec la largeur de bande laser, les états S et P suivants sont également atteignables.
Nous tracerons nos spectre en sélectionnant pour les deux électrons émis dans le continuum le moment angulaire D(1,1).

9.2.1 Photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua

Deux photons d'énergie 2.5 ua permettent la double ionisation de $Li(1s^2 2s\ ^2S)$ par le biais du canal β. Figure 9.5 nous voyons que l'absorption d'un photon nous donne l'ion $Li^+(1s2s\ ^3S)$ avec un électron éjecté emportant une

énergie de 0.14 ua. L'absorption d'un deuxième photon produit l'ion $Li^{2+}(2s)$ avec un électron éjecté d'énergie 1.89 ua.

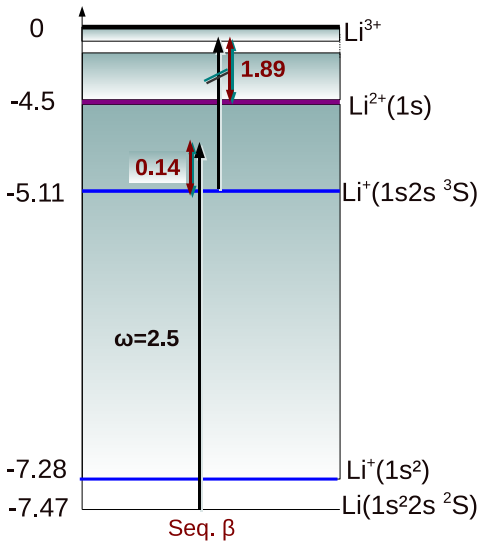


FIGURE 9.5 – Diagramme d'énergie de $Li(1s^2 2s\ ^2S)$ pour $\omega = 2.5$ ua.

Figure 9.6 nous avons tracé le spectre de double ionisation correspondant. Les tirets indiquent les positions théoriques des pics d'énergie dans la voie d'ionisation séquentielle β. L'accord est bon si ce n'est cette remontée de la courbe vers les basses énergies qu'on observait également dans le cas de l'hélium pour les photons de 1.8 ua, due aux contributions des voies d'ionisation directe et à la largeur de bande laser (de 0.3 ua) qui permet l'ionisation via les états excités de plus haute énergie notamment $Li^+(1s3l)$.

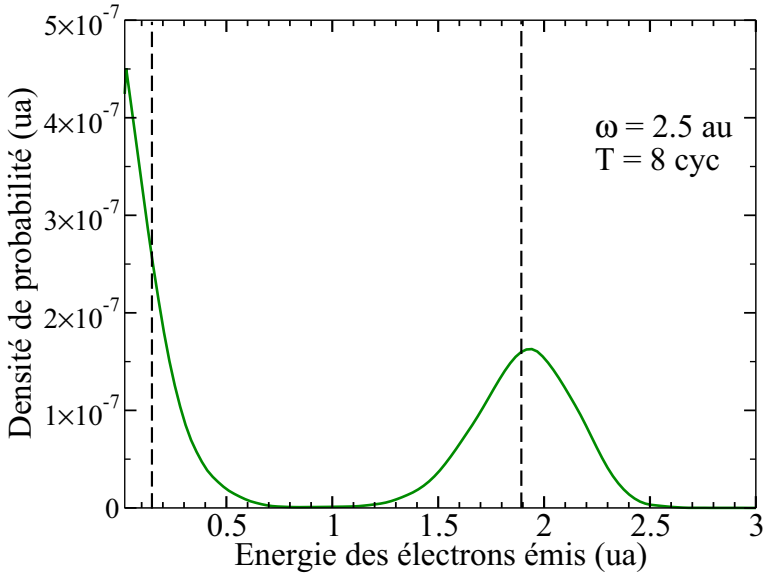


FIGURE 9.6 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de $Li(1s^2 2s\ ^2S)$, moment angulaire des deux électrons : D(1,1). Champ laser : $\omega = 2.5$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 8 cycles optiques. Largeur de bande laser : $\Delta\omega_{Li} = 0.3$ ua. Les énergies des électrons émis passant par la voie séquentielle β sont marquées par les lignes en tirets.

Dans le paragraphe suivant nous allons étudier la double ionisation avec des photons de plus haute énergie : $\omega = 3.45$ ua.

9.2.2 Photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua

Pour des photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua, les deux canaux α et β sont ouverts pour la double ionisation séquentielle comme nous le voyons sur le diagramme 9.7.
Dans le canal β l'énergie des électrons émis est attendue à 1.09 ua qui correspond à l'ionisation de Li ($1s^2 2s\ ^2S$) laissant l'ion dans l'état $Li^+(1s2s\ ^3S)$ et 2.84 ua (ionisation de $Li^+(1s2s\ ^3S)$ laissant l'ion dans l'état $Li^{2+}(1s)$), indiquée sur le spectre figure 9.8 par les tirets bordeaux.
Dans le canal α l'énergie des électrons émis est attendue à 3.25 ua (ionisation de Li ($1s^2 2s\ ^2S$) laissant l'ion dans l'état $Li^+(1s^2)$) et 0.67 ua (ionisation de $Li^+(1s\ ^2)$ laissant l'ion dans l'état $Li^{2+}(1s)$), indiquée sur le spectre figure 9.8 par les tirets-points magenta.

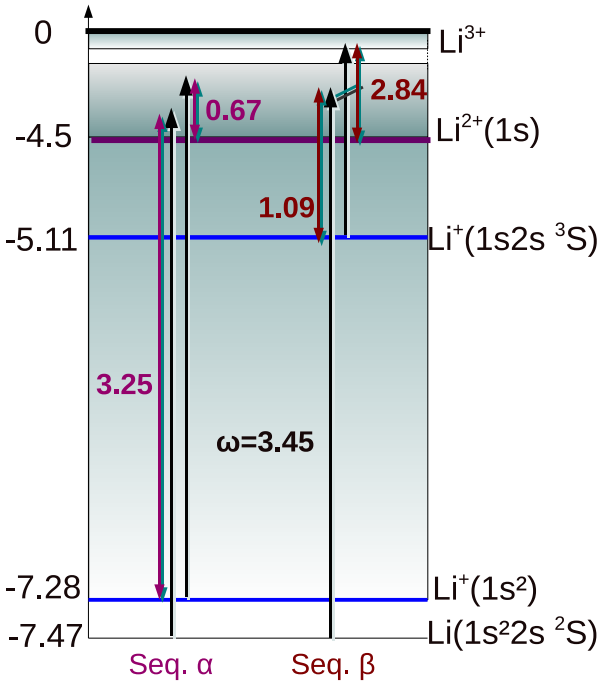


FIGURE 9.7 – Diagramme d'énergie de $Li(1s^2 2s\ ^2S)$ pour $\omega = 3.45$ ua. En rouge est mentionnée l'énergie des électrons émis dans le canal séquentiel β. En violet dans le canal séquentiel α

Nous voyons que le pic de plus haute énergie est plus proche de la voie d'ionisation β. Pour le pic de plus basse énergie nous avons la contribution du canal α ainsi que l'ionisation via les espèces $Li^+(1s3l)$ et $Li^+(1s4l)$ dont les contributions avoisinent chacune les 10% comme le montre la figure 9.9 où est représentée après simple ionisation la part en pourcentage de l'ion résiduel. Ces contributions contribuent à l'éloignement des pics.

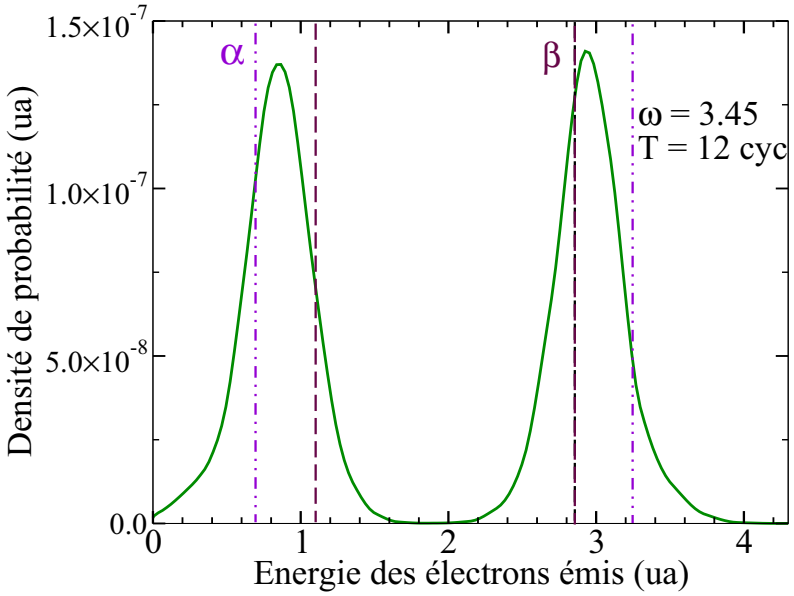


FIGURE 9.8 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de Li($1s^2 2s\ ^2S$), moment angulaire des deux électrons : D(1,1). Jauge des vitesses. Champ laser : $\omega = 3.45$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}, Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques. Largeur de bande laser : $\Delta\omega_{Li} = 0.41$ ua. Les énergies des électrons émis passant par la voie séquentielle β sont marquées par les tirets bordeaux, ceux passant par la voie α par les tirets-points magenta.

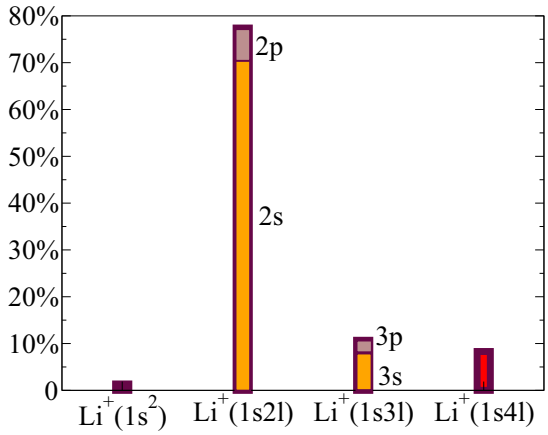


FIGURE 9.9 – Ratio des espèces obtenues dans l'ionisation-excitation de Li($1s^2 2s$) par un photon d'énergie 3.45 ua. (Moment angulaire P).

Dans le paragraphe à venir nous allons comparer les deux cas d'ionisation séquentielle avec He(1s2s).

CHAPITRE 10

Double ionisation à deux photons : comparaison avec He(1s2s)

Sommaire

10.1 Loi d'échelle en énergie 92
10.2 Ionisation séquentielle 92
10.2.1 Photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua 92
10.2.2 Photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua 94
10.3 Ionisation directe 95
10.3.1 Photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua 95
10.3.2 Photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua 98

10.1 Loi d'échelle en énergie

Pour établir une comparaison dans le domaine des énergies avec He(1s2s), nous prenons le rapport entre les potentiels de double d'ionisation des deux espèces : He^{2+} à 2.146 ua et $Li^{2+}(1s)$ à 2.97 ua. (Voir les diagrammes d'énergie figure 9.2). Soit :

$$\tilde{\omega} = \frac{E_{He^{2+}-He(1s2s)}}{E_{Li^{2+}(1s)-Li(1s^2 2s)}}\omega = \frac{2.146}{2.97}\omega \tag{10.1}$$

Par exemple à un photon de Li d'énergie de 2.5 ua correspond un photon d'énergie $2.5 \times \frac{2.146}{2.97} = 1.8$ ua pour He. Dans les spectres de double ionisation que nous tracerons, l'axe des abscisses des énergies de Li sera ainsi rééchelonné par ce rapport de $2.146/2.97$.
En fait ce rapport est approximativement un rapport d'échelle entre les énergies du lithium et de l'hélium. Si nous renormalisons le diagramme d'énergie du lithium (voir figure 10.1) nous constatons que le niveau d'ionisation simple (n=2) du lithium se situe à -0.44 ua, non loin des -0.5 ua de l'hélium (1s2s). En appliquant ce rapport à l'énergie du photon, les résultats pour Li et He doivent être semblables si les mêmes processus dominants sont impliqués.

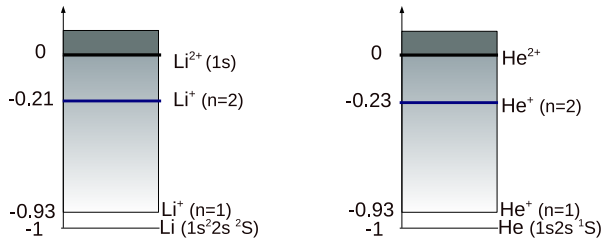


FIGURE 10.1 – Diagramme d'énergie de Li (à gauche) renormalisé au potentiel de double ionisation de He (1s2s) dont le diagramme figure à droite.

10.2 Ionisation séquentielle

10.2.1 Photons d'énergie $\omega = 2.5$ ua

Dans l'étude de l'ionisation séquentielle β nous reprenons des photons d'énergie 2.5 ua pour le lithium.

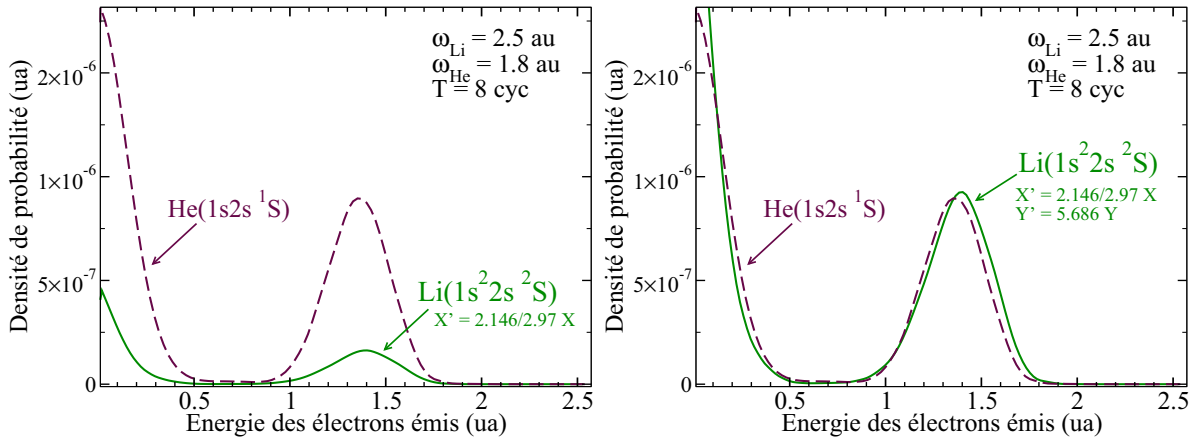


FIGURE 10.2 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de Li($1s^2 2s\ ^2S$) en vert et He($1s2s\ ^1S$) en tirets bordeaux. Paramètres laser : $\omega_{Li} = 2.5$ ua, $\omega_{He} = 1.8$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 8 cycles optiques. Moment angulaire des deux électrons : D(1,1). L'axe des X de Li a été redimensionné par le rapport entre le seuil de double ionisation de He et Li. Sur la figure de droite les valeurs de Li ont été renormalisées à celles de He.

Figure 10.2 nous avons tracé les spectres de double ionisation de Li($1s^2 2s$) et He(1s2s), avec des photons de respectivement 2.5 et 1.8 ua. Nous nous attendons donc à de la double ionisation séquentielle β, passant par l'état excité n=2. L'intensité laser est la même dans les deux cas ainsi que le nombre de cycles de l'impulsion.
En redimensionnant l'échelle des énergies par rapport au rapport des énergies des seuils de double ionisation et en renormalisant les valeurs de Li à celles de He (sur la figure de droite), nous constatons que le comportement entre les deux espèces s'accorde remarquablement.
Nous allons maintenant étudier ce que donnent des photons d'énergie 3.45 ua pour le lithium et 2.5 ua pour l'hélium qui permettent l'ionisation séquentielle via les canaux α et β.

10.2.2 Photons d'énergie $\omega = 3.45$ ua

Pour étudier l'ionisation séquentielle α et β, nous reprenons des photons de plus haute énergie $\omega_{Li} = 3.45$ ua pour le lithium, ce qui correspond à $\omega_{He} = 2.5$ ua pour l'hélium selon notre loi empirique (10.1).
Le spectre de double ionisation est présenté sur la figure 10.3. Dans les deux cas le laser a la même intensité et l'impulsion le même nombre de cycles optiques. Sur la figure de droite nous avons renormalisé la courbe de Li à celle de He. Nous obtenons des pics de même largeur ; par contre, par rapport au cas précédent, les pics ne se recoupent pas exactement : celui de plus basse énergie apparaît plus décallé vers la gauche dans le cas du lithium. Nous avons également ces "épaules " aux extrémités du spectre de l'hélium qui dénotent une présence plus marquée de l'ionisation via le canal α.

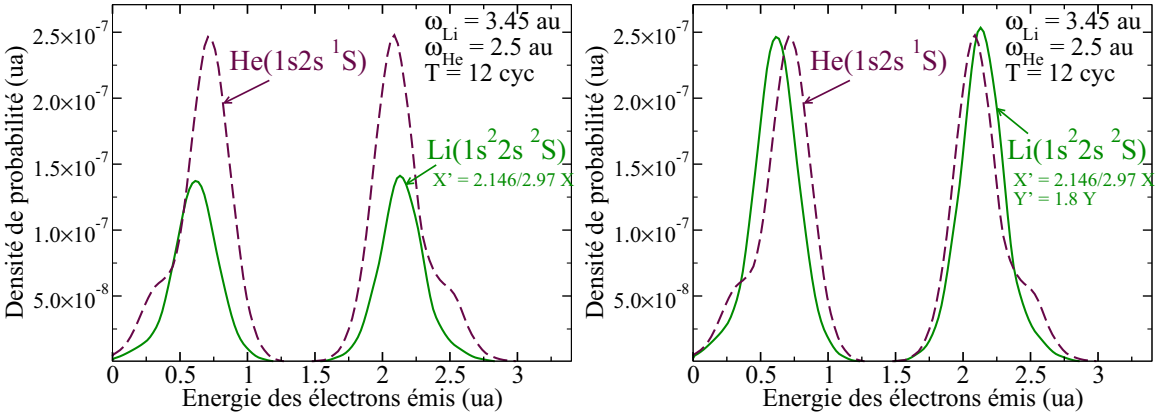


FIGURE 10.3 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de Li($1s^2 2s\ ^2S$) en vert et He(1s2s ^{1}S) en tirets bordeaux. Paramètres laser : $\omega_{Li} = 3.45$ ua, $\omega_{He} = 2.5$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques. Largeur de bande laser : $\Delta\omega_{Li} = 0.41$ ua, $\Delta\omega_{He} = 0.3$. Moment angulaire des deux électrons : D(1,1). L'axe des X de Li a été redimensionné par le rapport entre le seuil de double ionisation de He et Li. Sur la figure de droite les valeurs de Li ont été renormalisées à celles de He.

Dans une dernière partie nous allons nous pencher sur l'ionisation directe.

10.3 Ionisation directe

10.3.1 Photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua

Le régime direct de double ionisation du lithium se produit avec des photons d'énergie comprise entre 1.48 et 2.36 ua. Dans le cas de l'hélium (1s2s) le régime direct se situe pour des énergies entre 1.07 et 1.64 ua. Nous allons comparer des photons de $\omega_{Li} = 1.8$ ua pour Li et de $\omega_{He} = 1.3$ ua pour He suivant le rapport des seuils de double ionisation des deux espèces (voir formule 10.1). Avec de tels photons l'énergie en excès au dessus du seuil de double ionisation est de 0.63 ua pour le lihtium et de 0.45 ua pour l'hélium comme nous le voyons sur le schéma figure 10.4.

Dans le tableau 10.1 nous avons mentionné pour le lithium et l'hélium les

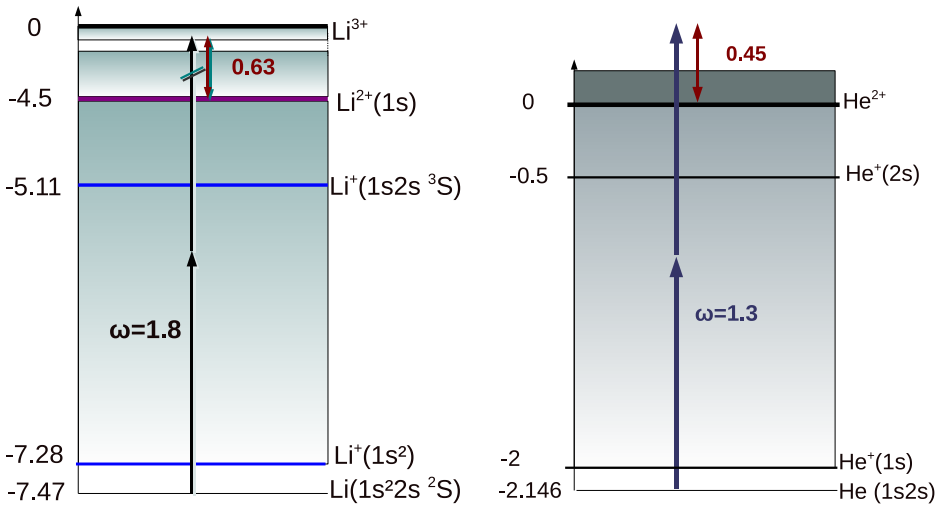


FIGURE 10.4 – Diagrammes d'énergie de Li($1s^2 2s\ ^2S$) et He(1s2s) dans le régime direct (ua).

probabilités de double ionisation associées à l'état final des deux électrons éjectés de moment angulaire l et l'. Les valeurs sont mesurées juste après le passage de l'impulsion laser dans la jauge des longueurs. Après double ionisation, la part du canal D (l=0, l'=2) domine le canal D (l=1, l'=1). Alors que dans le cas de l'ionisation séquentielle, le canal majoritaire était toujours D (l=1, l'=1). Néanmoins pour l'hélium nous remarquons une forte proportion des canaux où les électrons ont un moment angulaire l=3. Cela pourrait être dû à une perturbation causée par les états autoionisants. En effet, sous le seuil He^+(n=2), nous avons l'état $^1P^o$ à environ -0.7 ua (voir [60]) qu'on peut atteindre avec la largeur de bande laser qui est de $\Delta\omega = 0.156$ ua.

L (l,l')	Li($1s^2 2s$)	He(1s2s)	L (l,l')	Li($1s^2 2s$)	He(1s2s)
$S(0,0)$	$7.0\ 10^{-9}$	$3.1\ 10^{-8}$	$D(0,2)$	$4.3\ 10^{-8}$	$1.3\ 10^{-7}$
$S(1,1)$	$3.7\ 10^{-9}$	$3.4\ 10^{-8}$	$D(1,1)$	$1.1\ 10^{-8}$	$5.9\ 10^{-8}$
$S(2,2)$	$5.7\ 10^{-10}$	$1.0\ 10^{-7}$	$D(1,3)$	$4.2\ 10^{-9}$	$3.1\ 10^{-7}$
$S(3,3)$	$1.8\ 10^{-10}$	$1.7\ 10^{-7}$	$D(2,2)$	$9.2\ 10^{-9}$	$1.7\ 10^{-8}$
			$D(3,3)$	$1.5\ 10^{-8}$	$5.4\ 10^{-7}$

TABLE 10.1 – Probabilités de double ionisation de Li et He avec le système dans l'état final L(l,l') où l et l' sont les moments angulaires des deux électrons éjectés. Paramètres laser : $\omega_{Li} = 1.8$ ua, $\omega_{He} = 1.3$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques.

Le spectre de double ionisation de Li avec des photons d'énergie $\omega = 1.8$ ua est représenté figure 10.5 (à gauche). En orange est tracée la densité

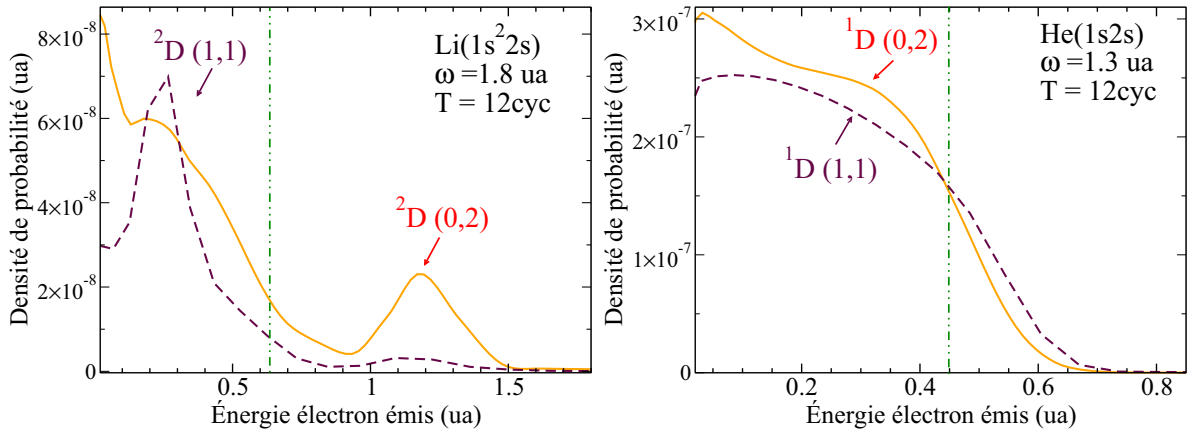


FIGURE 10.5 – Spectre d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de Li($1s^2 2s\ ^2S$) (à gauche) et He($1s2s\ ^1S$) (à droite). Paramètres laser : $\omega_{Li} = 1.8$ ua. $\omega_{He} = 1.3$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques. $T_{Li} = 42$ ua. $T_{He} = 58$ ua. Moment angulaire des deux électrons en orange : D(0,2) ; tirets bordeaux : D(1,1). Les tirets-points marquent l'énergie en excès au dessus du seuil de double ionisation : 0.63 ua (Li) ; 0.45 ua (He).

de probabilité de double ionisation dans le canal ^{2}D(0,2), les tirets bordeaux matérialisent le canal ^{2}D(1,1). Dans le canal ^{2}D(0,2), les électrons se répartissent

l'énergie en excès via les interactions coulombiennes comme l'atteste la distribution uniforme du spectre ; hormis la présence d'un petit pic à 1.24 ua que nous avons de la peine à expliquer. Un électron qui aurait absorbé les deux photons et laisserait l'ion Li simplement ionisé dans l'état Li^+(1s2s ^{3}S) dont le potentiel d'ionisation est de

$$I_{Li^+(1s2s^3S)} = E_{Li(1s^2 2s\,^1S} - E_{Li^+(1s2s^3S)} = 7.47 - 5.11 = 2.36 \text{ ua}$$

aurait justement une énergie de $2\omega - I_{Li^+(1s2s^3S)} = 2 \times 1.8 - 2.36 = 1.24$ ua. Mais la simple ionisation ne devrait pas apparaître sur notre spectre, d'où la contradiction.
Dans le canal ^{2}D(1,1) par contre, il faut noter la présence d'un petit pic à environ 0.3 ua, cela signifie que les électrons ont tendance à se répartir l'énergie en excès de manière équitable.
Pour l'hélium, figure 10.5 (à droite), les photons sont de $\omega = 1.3$ ua. La répartition de l'énergie en excès s'effectue également entre les électrons de manière uniforme dans les deux canaux ^{1}D(1,1) et ^{1}D(0,2).

Penchons nous à présent sur le problème de convergence entre les jauges longueurs et vitesses. Dans les mêmes conditions que précedemment nous

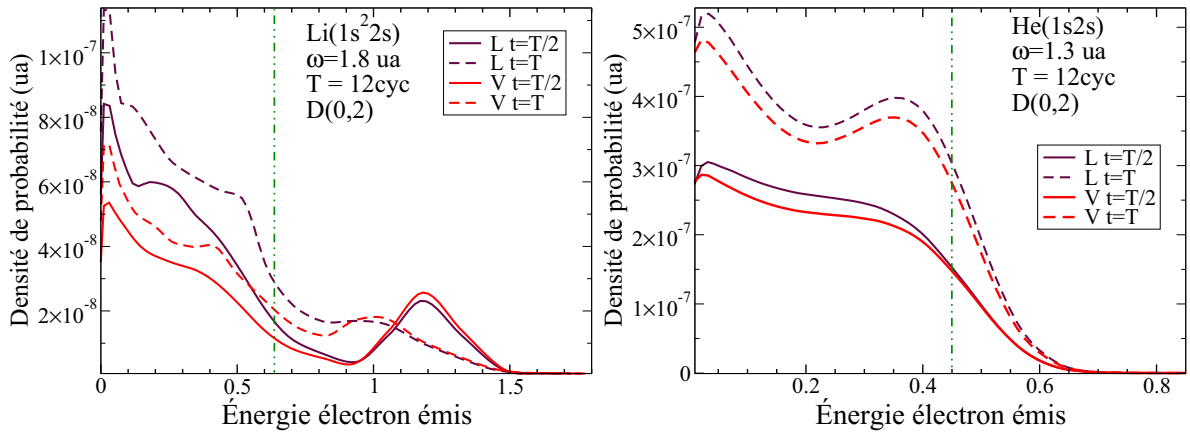


FIGURE 10.6 – Spectres d'énergie des électrons émis dans la double ionisation à deux photons de Li(1s^{2}2s ^{2}S) (à gauche) et He(1s2s ^{1}S) (à droite) dans les jauges longueur (L) et vitesse (V). Pour les lignes continues les projections sont faites à la fin de l'impulsion (à $T/2$) ; pour les tirets les projections sont faites après une demi impulsion après le passage du laser (à $T/2 + T/2$). Moment angulaire des deux électrons : D(0,2). Paramètres laser : idem figure 10.5.

avons tracé figure 10.6 les spectres d'énergie dans les deux jauges à deux temps différents : dès la fin de l'impulsion à $T/2$ (lignes continues) et après

une demi impulsion à $T/2 + T/2 = T$ (tirets). Le moment angulaire des deux électrons émis est D(0,2). Dans le cas de l'hélium à droite, les deux jauges s'accordent plutôt bien. Nous remarquons qu'au temps T, la courbe présente deux inflexions, l'une à environ 0.4 ua et l'autre aux basses énergies ce qui montre qu'un échange d'énergie a lieu entre les électrons.
Pour le lithium (figure 10.6 à gauche) l'accord entre les deux jauges est imparfait même si l'allure des courbes est similaire. Nous retrouvons notamment ce pic à 1.24 ua dans la jauge des vitesses, qui disparaît au temps ultérieur T.
Pour les deux espèces, la densité de probabilité en jauge des vitesses apparaît en deçà de celle des longueurs.

Comme nous le discutions en début de section, nous avons vu dans le tableau 10.1 la forte population du canal D(3,3). On peut se demander alors si une base se limitant aux moments angulaires l=3 est suffisante. Il faudrait sans doute étendre notre base à des moments supérieurs à 3 pour avoir une meilleure convergence des résultats.

10.3.2 Photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua

Un autre exemple d'ionisation directe avec des photons d'énergie plus élevée : $\omega_{Li} = 2.2$ ua et $\omega_{He} = 1.6$ ua, ce qui produit une énergie en excès au dessus du seuil de double ionisation de respectivement 1.43 et 1.05 ua pour Li et He (voir schéma 10.7). Cette fois, la probabilité de double ionisation est la plus

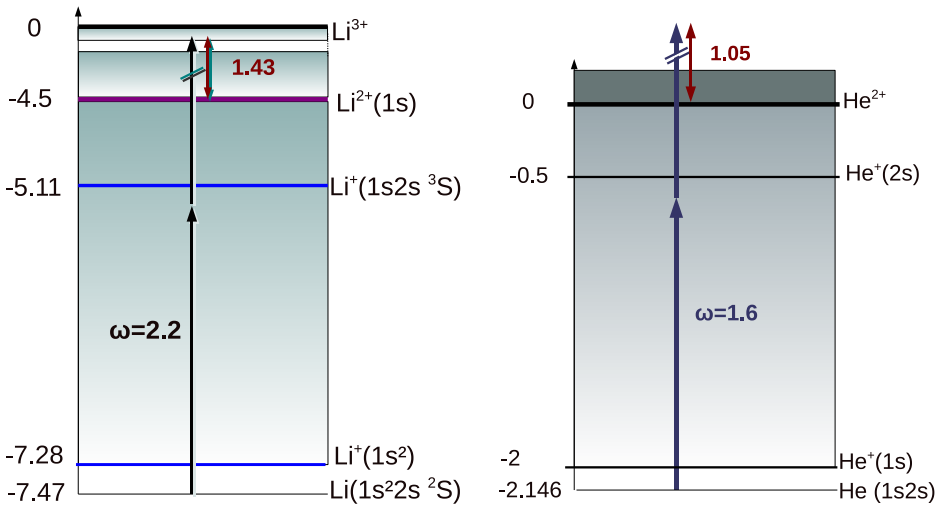


FIGURE 10.7 – Diagramme d'énergie de Li($1s^2 2s\ ^2S$) avec $\omega = 2.2$ ua.

importante pour un état final des électrons D(1,1) (voir le tableau 10.2).

L (l,l')	Li($1s^2 2s$)	He(1s2s)	L (l,l')	Li($1s^2 2s$)	He(1s2s)
$S(0,0)$	$2.3\ 10^{-8}$	$5.0\ 10^{-8}$	$D(0,2)$	$5.0\ 10^{-8}$	$1.0\ 10^{-7}$
$S(1,1)$	$5.5\ 10^{-8}$	$1.0\ 10^{-7}$	$D(1,1)$	$1.7\ 10^{-7}$	$2.7\ 10^{-7}$
$S(2,2)$	$1.1\ 10^{-8}$	$1.1\ 10^{-7}$	$D(1,3)$	$5.0\ 10^{-9}$	$1.3\ 10^{-7}$
$S(3,3)$	$9.1\ 10^{-10}$	$3.4\ 10^{-7}$	$D(2,2)$	$2.1\ 10^{-8}$	$6.5\ 10^{-8}$
			$D(3,3)$	$6.7\ 10^{-8}$	$1.4\ 10^{-7}$

TABLE 10.2 – Probabilités de double ionisation de Li et He avec le système dans l'état final L(l,l') où l et l' sont les moments angulaires des deux électrons éjectés. Paramètres laser : $\omega_{Li} = 2.2$ ua, $\omega_{He} = 1.6$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques.

Nous traçons alors les spectres de double ionisation dans le canal D(1,1) figure 10.8.

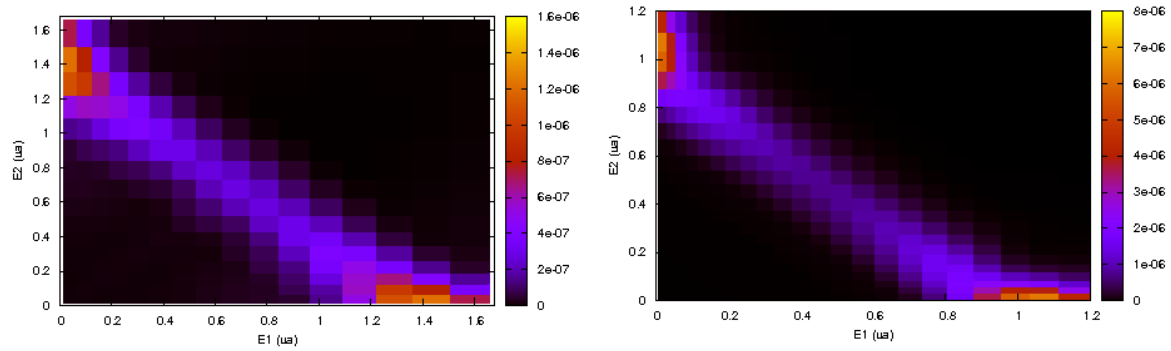


FIGURE 10.8 – Spectres de double ionisation à deux photons de Li($1s^2 2s\ ^2S$) (à gauche) et He(1s2s 1S) (à droite) dans le canal D(1,1). Paramètres laser : $\omega_{Li} = 2.2$ ua, $\omega_{He} = 1.6$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques.

Leur aspect est étonnamment similaire. La plus forte densité de probabilité apparaît aux énergies de 1.45 pour Li et de 1.05 ua pour He. Ces énergies correspondent à l'excès d'energie au dessus du seuil de double ionisation, ce qui signifie que la tendance la plus probable est qu'un électron soit éjecté dans le continuum en emportant quasiment toute l'énergie disponible en excès tandis que l'autre sera émis avec une énergie très basse. Cela contraste avec la

situation précédente où la distribution du spectre était plus uniforme et la répartition d'énergie plus équitable entre les électrons.
Ces résultats rejoignent l'étude du régime direct dans le cas de He($1s^2$) [61] : la tendance à ce qu'un électron absorbe l'essentiel de l'énergie disponible augmente à mesure que l'énergie du photon augmente et donc qu'on se rapproche du régime séquentiel.

Il reste néanmoins des points à éclaircir dans ce travail. Nous avons un problème de convergence pour le lithium entre les deux jauges longueur et vitesse en ce qui concerne les distributions angulaires des probabilités d'ionisation.
Par exemple, avec les photons d'énergie $\omega = 2.2$ ua, nous avons référencé dans le tableau (10.3) les probabilités de double ionisation à deux photons pour les jauges longueur et vitesse.
Certaines valeurs (en rouge) diffèrent de plus d'un ordre de grandeur. Notre

L (l,l')	jauge longueur	jauge vitesse	L (l,l')	jauge longueur	jauge vitesse
$S(0,0)$	$2.3\ 10^{-8}$	$3.1\ 10^{-9}$	$D(0,2)$	$5.0\ 10^{-8}$	$1.6\ 10^{-8}$
$S(1,1)$	$5.5\ 10^{-8}$	$1.8\ 10^{-8}$	$D(1,1)$	$1.7\ 10^{-7}$	$4.0\ 10^{-8}$
$S(2,2)$	$1.1\ 10^{-8}$	$1.8\ 10^{-8}$	$D(1,3)$	$5.0\ 10^{-9}$	$2.4\ 10^{-8}$
$S(3,3)$	$9.1\ 10^{-10}$	$2.3\ 10^{-8}$	$D(2,2)$	$2.1\ 10^{-8}$	$1.2\ 10^{-8}$
			$D(3,3)$	$6.7\ 10^{-8}$	$1.6\ 10^{-8}$

TABLE 10.3 – Probabilités de double ionisation de Li dans les jauges longueur et vitesse avec le système dans l'état final L(l,l') où l et l' sont les moments angulaires des deux électrons éjectés. Paramètres laser : $\omega_{Li} = 2.2$ ua, $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques.

base n'est sans doute pas assez étendue. Il faudrait inclure des orbitales jusqu'à un moment angulaire l=4. Il s'agit de bien décrire les états doublement excités du type $1s\,2s\,nl$ (voir figure 9.1) qui peuvent servir d'états intermédiaires à la double ionisation (états quasi résonnants à un photon) selon le schéma :

$$Li(1s^2 2s) \xrightarrow{1\omega} Li(1s2s\,nl) \xrightarrow{1\omega} Li^{2+}(1s) + e^- + e^- \tag{10.2}$$

$$\xrightarrow{1/r_{12}} Li^{+}(1s^2) + e^- \tag{10.3}$$

En revanche, les probabilités d'ionisation totale à un ou deux photons s'accordent mieux entre les deux jauges (voir tableau (10.4)), surtout dans la simple ionisation (en bleu). Dans ce dernier cas, l'approximation de l'orbitale gelée en 1s est certainement plus pertinente.

Li	jauge longueur	jauge vitesse
$\mathcal{P}_{1I1\omega}$	$3.7\ 10^{-4}$	$3.6\ 10^{-4}$
$\mathcal{P}_{1I2\omega}$	$8.1\ 10^{-6}$	$8.2\ 10^{-6}$
$\mathcal{P}_{2I1\omega}$	$8.7\ 10^{-10}$	$6.6\ 10^{-10}$
$\mathcal{P}_{2I2\omega}$	$4.1\ 10^{-7}$	$1.7\ 10^{-7}$

TABLE 10.4 – Probabilités de simple ($1I$) et double ($2I$) ionisation de Li à un (1ω) ou deux (2ω) photons dans les jauges longueur et vitesse. Paramètres laser : $\omega_{Li} = 2.2$ ua. $I = 10^{14}$ W.cm^{-2}. Durée de l'impulsion : 12 cycles optiques.

Conclusions et perspectives

La principale motivation de cette thèse a été de développer le travail existant au laboratoire et servant à décrire l'interaction de l'hélium en champ VUV ou XUV intense et bref pour étudier l'interaction avec les systèmes à trois électons actifs tels que le lithium. Notre approche théorique est une méthode non perturbative de type spectrale avec la résolution complète de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Lorsqu'on passe d'un système à deux électrons à un système à trois électrons actifs, la principale difficulté est la représentation de la structure électronique du système étudié. En effet la méthode spectrale requiert la représentation du spectre complet du système étudié (tous les états liés et du continu), pour toutes les symétries importantes dans le problème. Dans l'approche développée précédemment les fonctions de base à deux électrons utilisées pour l'hélium étaient des produits antisymétrisés de B-splines pour la partie radiale et des harmoniques sphériques pour la partie angulaire. Ce type de base ne peut être généralisé au lithium car il nécessiterait une mémoire de travail considérable. Pour construire la fonction d'onde de l'hélium, nous faisons directement un produit antisymétrisé d'orbitales monoélectroniques. La fonction d'onde monoélectronique est calculée sur une base de fonctions B-splines pour la partie radiale. On revient donc à une approche du type "interaction de configuration". Nous avons donc revu entièrement le calcul de la structure électronique de l'hélium avant d'aborder le lithium. La double ionisation de cet atome passe par la double ionisation de la configuration asymétrique 1s2s (dans le domaine d'énergies de pho-

tons considéré). Nous avons donc dans un premier temps abordé le cas de l'hélium, qui se présente de façon plus simple, avant d'aborder le cas du lithium. Il faut noter que la double ionisation de He(1s2s) (et de Li($1s^2 2s$)) à deux photons n'a jamais été abordée dans des travaux précédents, elle présente des aspects très particuliers si on la compare au cas de He($1s^2$). Une partie importante de notre travail a été de mettre en parallèle les cas de He(1s2s) et Li.

Dans le chapitre consacré à l'hélium, nous avons vérifié que notre nouvelle approche était en accord avec les résultats obtenus par le passé sur la double ionisation à deux photons de He($1s^2$). Nous avons essentiellement étudié la double ionisation en régime séquentiel. Puis nous avons comparé l'hélium avec deux autres systèmes héliumoïdes : le Ne^{8+} et le Li^+ [35]. Afin de comparer les différents systèmes nous suivons une loi d'échelle en Z (la charge nucléaire de l'ion) selon laquelle la durée de l'impulsion varie en $1/Z^2$, l'énergie du photon en Z^2 et l'intensité en Z^6. En l'absence d'interaction entre les électrons les densités de probabilité associées aux ions suivent une simple loi en Z, toute dérive par rapport à cette loi résulte donc de l'interaction électronique. Lorsqu'on passe de He aux ions multichargés, on voit nettement la structure du spectre d'électrons varier de deux pics séparés par E_{int} dans le cas de l'hélium à un seul pic dans celui du Ne^{8+}. Dans ce dernier cas nous avons montré que la double ionisation résulte de l'absorption d'un photon par chacun des électrons, l'interaction entre les électrons jouant un rôle négligeable pendant l'interaction. Cependant l'interaction électronique peut jouer un rôle important après l'impulsion, notamment pour les distributions angulaires des électrons. Dans ce contexte le temps caractéristique des interactions électroniques dans l'état initial $2\pi/E_{int}$ ($E_{int} = 1.1$ ua), comparé à la durée de l'impulsion, joue un rôle crucial. En régime d'ionisation séquentielle les deux pics d'électrons associés à la double ionisation se rapprochent lorsque la durée de l'impulsion devient plus petite. En collaboration avec K. Stefańska, qui a développé un modèle simple sur la base de la théorie des perturbations, nous avons expliqué qualitativement et quantitativement le déplacement des pics d'électrons, qui résulte d'interférences entre deux voies de double ionisation. Notre étude s'est ensuite portée sur la double ionisation de He(1s2s) $^1S^e$ en régime séquentiel. Nous avons montré la prédominance du canal de double ionisation où He(1s2s) absorbe d'abord un photon, laissant un

ion $He^+(2s)$ qui est ensuite ionisé [49]. Il faut noter dans ce cas que la distance entre les pics séquentiels est proche de $|E_{1s} - E_{2s}| \sim 1.5$ ua, elle n'est pas donnée par l'interaction électronique dans l'état initial (E_{int}) ce qui était le cas de He($1s^2$).

Le troisième chapitre est consacrée au lithium. Notre approche pour la représentation des états électroniques du lithium est très bien adaptée à notre problématique. En effet, les états électroniques étant calculés sur la base des états hydrogénoïdes, aucune projection explicite n'est nécessaire pour extraire les composantes du double continuum électronique à la fin de l'impulsion, on manipule seulement des coefficients. Un avantage important est que les éléments de matrice (pour $1/r_{12}$) calculés pour les systèmes à deux électrons servent pour le cas du lithium. Nous avons comparé les sections efficaces dans l'ionisation à un photon aux expériences réalisées. Bien que les paramètres expérimentaux en particulier la forme et la durée de l'impulsion ne correspondaient pas exactement aux nôtres, nos résultats se situent dans le même ordre de grandeur. Puis nous avons investigué pour la première fois la double ionisation séquentielle à deux photons, pour des énergies de photons de 2.5 au et 3.45 au. Les résultats présentent clairement des similarités avec le système excité He(1s2s).

Enfin nous avons abordé la double ionisation dans le régime direct et nous avons remarqué, comme dans le cas de l'hélium ($1s^2$), qu'avec une énergie de photon relativement basse, les électrons avaient tendance à se partager l'énergie, le spectre correspondant arborait une courbe uniforme. Tandis qu'avec une énergie de photon plus élevée se rapprochant du régime séquentiel, un électron avait tendance à emporter toute l'énergie disponible au dessus du seuil, le spectre présentait alors deux pics. Cette situation est similaire à celle de la double ionisation de l'hélium à deux photons.

Des problèmes restent cependant en suspens dans l'étude du régime direct de Li et He(1s2s). Nous avons une contribution des électrons ionisés dans les configurations (l,l') = (1,3) et (3,3) qui nous semble relativement forte. Nous pouvons attribuer cela à la présence d'états intermédiaires autoionisant qui sont excités par un photon dans la région étudiée ; cela reste à approfondir. Concernant le lithium, la distribution

angulaire des électrons doublement ionisés présente des disparités entre les jauges longueur et vitesse alors que les probabilités d'ionisation totale concordent bien.

Cela dégage des perspectives de travaux futurs : tout d'abord viser à l'amélioration de la convergence entre les deux jauges dans le cas du lithium en développant notre base sur un plus grand nombre de moments angulaires. Quand jusqu'ici nous nous cantonions à geler un électron dans l'orbitale 1s, l'extension de la base nous permettrait en outre de prendre en compte des états doublement excités du type $2s\,2p\,kl$ qui peuvent décroître sur des états $1s\,kl\,k'l'$. L'excitation à deux photons des états triplement excités du type $2s\,2l\,2l''$ entre -2.25 et -1.91 ua (voir figure 9.1) qui se désexcitent via l'émission de un ou deux électrons peut être aussi envisagée. Ils participent à la dynamique de la double ionisation mais ils sont absents de notre simulation ce qui pourrait être à la source des divergences constatées. Enfin, approfondir l'étude du régime direct notamment en s'orientant vers une meilleure compréhension du rôle que peuvent jouer les états auto-ionisants dans ces interactions.
À terme nous pourrons envisager l'étude de la triple ionisation du lithium à un, deux et trois photons.

Annexes

ANNEXE A

Les fonctions B-Splines

Afin de comprendre comment les B-splines sont construites, voici quelques extraits de l'étude publiée par H. Bachau [23].

A.1 Définitions

Introduisons quelques définitions :

- Les polynômes d'ordre k (de degré maximum $k-1$) sont :

$$p(x) = a_0 + a_1(x) + ... + a_{k-1}x^{k-1}$$

- Une fonction qui est continue (sur un intervalle donné) ainsi que ses dérivées jusqu'à l'ordre n, c'est à dire $f(x), Df, ..., D^n f$, est dite de classe C^n. Ainsi, C^0 signifie que seule f est continue et C^{-1} que f est discontinue.
- Considérons un intervalle $I = [a, b]$ divisé en l sous-intervalles $I_j = [\xi_j, \xi_{j+1}]$ par une séquence de $l+1$ points ξ_j en ordre croissant :

$$a = \xi_1 < \xi_2 < ... < \xi_{l+1} = b$$

  Les ξ_j seront appelés les points d'arrêt.
- Associons aux points d'arrêt intérieurs $\xi_j, j = 2...l$, une seconde séquence d'entiers naturels $\nu_j, j = 2...l, \nu_j \geqslant 0$, qui définie la condition de continuité $C^{\nu_j - 1}$ aux points d'arrêt associés ξ_j. Aux extrémités ξ_1 et ξ_{l+1} nous associons $\nu_1 = \nu_{l+1} = 0$ c'est à dire que la continuité n'est pas requise en ces

points. Cela est naturel puisque nous sommes seulement intéressés par l'intervalle [a,b].

- Enfin appelons noeuds une autre séquence de points $\{t_i\}$ en ordre croissant pas nécessairement distincts,

$$\{t_i\}_{i=1...m}, \quad t_1 \leqslant t_2 \leqslant ... \leqslant t_m$$

associés à ξ_j et ν_j comme suit :

$$\begin{array}{lll} t_1 = t_2 = ... = t_{mu_1} = \xi_1 \ ; & \mu_1 = k & \\ t_{\mu_1+1} = ... = t_{\mu_1+\mu_2} = \xi_2 & & \\ ... & & \\ t_{p+1} = ... = t_{p+\mu_i} = \xi_i \ ; & p = \mu_1 + \mu_2 + ... + \mu_{i-1} & \\ ... & & \\ t_{n+1} = ...t_{n+k} = \xi_{l+1} \ ; & \mu_{l+1} = k \ ; & n = \mu_1 + ... + \mu_l \end{array}$$

où μ_j est la multiplicité des noeuds t_i en ξ_j et est donnée par $\mu_j = k - \nu_j$. Nous choisirons toujours la multiplicité maximum $\mu_1 = \mu_{l+1} = k$ aux points extrêmes.
Le choix le plus courant pour la multiplicité des noeuds aux points intérieurs est 1 ce qui correspond à la continuité maximum C^{k-2}

A.2 Propriétés

Une B-spline $B(x)$ est définie par l'ordre $k > 0$ et une séquence de $k+1$ noeuds, $t_i, ..., t_{i+k}$ tel que $t_i < t_{i+k}$.
Les propriétés importantes sont les suivantes :

- $B(x)$ est une fonction polynomiale par morceaux d'ordre k sur $[t_i, t_{i+k}]$
- $B(x) > 0$ pour $x \in]t_i, t_{i+k}[$
- $B(x) = 0$ pour $x \notin [t_i, t_{i+k}]$
- Pour $x = \xi_j$, $B(x) \in C^{k-1-\mu_j}$ où μ_j est la multiplicité en ξ_j. La multiplicité maximum est k pour des fonctions discontinues, la multiplicité minimum est 1 pour $B(x) \in C^{k-2}$.
- Sur chaque intervalle $]t_i, t_{i+1}[$, $t_i < t_{i+1}$, exactement k B-splines sont nulles,

$$B_j(x) \neq 0 \quad \text{pour} \quad j = i - k + 1, .., i$$

la première étant B_{i-k+1}, qui finit à t_{i+1}, et la dernière étant B_i, qui commence à t_i. Ainsi nous avons identiquement :

$$B_i(x).B_j(x) = 0 \quad \text{pour} \quad |i - j| \geqslant k.$$

- Dans le développement d'une fonction arbitraire

$$f(x) = \sum_{j=1}^{n} c_j B_j(x) = \sum_{j=i-k+1}^{i} c_j B_j(x) \quad \text{pour} \quad x \in [t_i, t_{i+1}]$$

il y a toujours seulement k termes contributeurs, ainsi un nombre minimal d'opérations est nécessaire.

- Puisque les B-splines sont non-négatives sur des supports minimaux, les coefficients du développement d'une fonction arbitraire f sont proches de la valeur de la fonction aux noeuds. Cela signifie que les brusques oscillations dans les coefficients sont évités, les erreurs d'annulation sont minimales et la stabilité numérique est maximale.
- Chaque intervalle $I_j = [\xi_j, \xi_{j+1}] = [t_i, t_{i+1}]$ est caractérisé par une paire de noeuds consécutifs $t_i < t_{i+1}$. t_i est appelé le noeud gauche de l'intervalle I_j et détermine l'indice des splines B_i qui contribuent sur I_j : $B_{i-k+1}, .., B_i$
- Le choix le plus courant est d'utiliser des noeuds de multiplicité k aux points finaux et des noeuds simples aux points intérieurs.
- La normalisation sur l'intervalle $[t_k, t_n]$ est telle que $\sum_i B_i(x) = 1$
- Pour des noeuds équidistants, chaque B_i est simplement la translation d'un intervalle de la précédente. Si les noeuds ne sont pas équidistants il y a un changement réguliers de la forme.
- Les B-splines satisfont la relation récursive :

$$B_i^k(x) = \frac{x - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_i^{k-1}(x) + \frac{t_{i+k} - x}{t_{i+k} - ti + 1} B_{i+1}^{k-1}(x)$$

Ainsi que les définitions à l'ordre $k = 1$:

$$B_i^1(x) = 1 \quad t_i \leqslant x < t_{i+1} \quad \text{et} \quad B_i^1(x) = 0 \quad \text{sinon.}$$

Ces définitions permettent de construire un algorithme pour l'évaluation pratique des B-splines : en un point x donné, on génère par récursion les valeurs des k B-splines qui sont non nulles en x . La dérivation d'une B-spline d'ordre k, étant une fonction polynômiale par morceaux d'ordre $k - 1$, peut aussi être exprimée comme une combinaison linéaire de B-splines du même ordre :

$$DB_i^k(x) = \frac{k-1}{t_{i+k-1} - t_i} B_i^{k-1}(x) - \frac{k-1}{t_{i+k} - ti + 1} B_{i+1}^{k-1}(x).$$

.

ANNEXE B

Algèbre angulaire

Voici quelques relations d'algèbre angulaire qui pourront nous servir dans nos calculs.

B.1 Harmonique sphérique

- **Complexe conjugué**
  Avec la convention de Edmonds [25], le complexe conjugué d'une harmonique sphérique est :

$$Y_l^{m*} = (-)^{-m} Y_l^{-m} \tag{B.1}$$

- **Intégration de trois harmoniques sphériques**
  Le calcul de l'élément de matrice d'interaction I_{12} entre deux électrons pour l'hélium nécessite l'intégration de trois harmoniques sphériques. Cette intégrale s'exprime en fonction des symboles $3-j$:

$$\begin{aligned} &\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l_1}^{m_1}(\theta,\varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta,\varphi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta,\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{B.2}$$

  Et si la première harmonique est conjuguée :

$$\begin{aligned} &\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l_1}^{m_1 *}(\theta,\varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta,\varphi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta,\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= (-)^{m_1} \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{B.3}$$

B.2 Composition de deux harmoniques sphériques

Lorsque l'on construit les configurations de base pour l'atome d'hélium (section 3.2), nous faisons le produit antisymétrisé de deux orbitales, ce qui nécessite la composition de deux harmoniques sphériques :

$$\mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1,\Omega_2) = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \langle l_1\ m_1\ l_2\ M-m_1|LM\rangle\, Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) Y_{l_2}^{M-m_1}(\Omega_2) \tag{B.4}$$

qui peuvent également s'écrire à l'aide des symboles $3-j$:

$$\mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1,\Omega_2) = (-)^{-l_1+l_2-M} \sum_{m_1,m_2} (2L+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) Y_{l_2}^{M-m_1}(\Omega_2) \tag{B.5}$$

et avec la propriété de conservation des projections (B.10) on a $M = m_1 + m_2$, la somme sur m_2 se simplifie :

$$\mathbb{Y}_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1,\Omega_2) = (-)^{-l_1+l_2-M} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} (2L+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & M-m1 & -M \end{pmatrix} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) Y_{l_2}^{M-m_1}(\Omega_2) \tag{B.6}$$

B.3 Symboles $3-j$

Nous reprenons ici quelques propriétés usuelles sur les symboles $3-j$ tirées du livre d'Edmonds [25].

- **Relation avec les coefficients de Clebsch-Gordan :**

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = (-)^{l_1-l_2-M}(2L+1)^{-\frac{1}{2}} \langle l_1\ m_1\ l_2\ m_2|l_1\ l_2\ L\ -M\rangle \tag{B.7}$$

soit :

$$\langle l_1\ m_1\ l_2\ m_2|l_1\ l_2\ L\ M\rangle = (-)^{-l_1+l_2-M}(2L+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \tag{B.8}$$

- **Non nullité**

$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix}$ est *non nul* si :

1. La relation triangulaire $\delta(L, l_1, l_2)$ est satisfaite :

$$\begin{array}{l} |l_2 - L| \leqslant l_1 \leqslant l_2 + L \\ |l_1 - L| \leqslant l_2 \leqslant l_1 + L \\ |l_1 - l_2| \leqslant L \leqslant l_1 + l_2 \end{array} \tag{B.9}$$

2. Il y a conservation des projections :

$$m_1 + m_2 + M = 0 \tag{B.10}$$

3. Dans le cas particulier où $m_1 = m_2 = M = 0$,

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \text{ si } l_1 + l_2 + L \text{ est impair} \tag{B.11}$$

- **Permutation paire**

Une permutation paire des colonnes ne change pas la valeur des $3-j$:

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L & l_1 & l_2 \\ M & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_2 & L & l_1 \\ m_2 & M & m_1 \end{pmatrix} \tag{B.12}$$

- **Permutation impaire**

Tandis qu'une permutation impaire des colonnes revient à multiplier par $(-)^{l_1+l_2+L}$:

$$(-)^{l_1+l_2+L} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_1 & L & l_2 \\ m_1 & M & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ m_2 & m_1 & M \end{pmatrix} = \text{ etc ...} \tag{B.13}$$

- **Orthogonalité**

Nous avons la relation suivante :

$$\sum_{L\,M} (2L+1) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1' & m_2' & M \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \tag{B.14}$$

ou encore :

$$\sum_{m_1\,m_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L' \\ m_1 & m_2 & M' \end{pmatrix} = (2L+1)^{-1} \delta_{LL'} \delta_{MM'} \delta(l_1\ l_2\ L) \tag{B.15}$$

Avec $\delta(l_1\ l_2\ L) = 1$ si $l_1,\ l_2,\ L$ satisfont la relation triangulaire (B.9) et 0 sinon.

- **Inversion du signe des moments de projection**
  L'inversion du signe des moments de projection m suit la règle :

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = (-)^{l_1+l_2+L} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ -m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} \tag{B.16}$$

B.4 Symboles $6-j$

- **Relation avec les symboles $3-j$:**
  Un symbole $6-j$ est la contraction de quatre symboles $3-j$:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \sum_{m_1 m_2} (-)^{\sum_i j_i + m_i} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ -m_1 & m_5 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ -m_4 & -m_2 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ m_4 & -m_5 & -m_3 \end{pmatrix} \tag{B.17}$$

Nous pouvons contracter un produit de trois symboles $3-j$ en faisant intervenir un symbole $6-j$:

$$\sum_{\mu_1\mu_2\mu_3} (-)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} \begin{pmatrix} J_1 & l_2 & l_3 \\ M_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & J_2 & l_3 \\ -\mu_1 & M_2 & \mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & J_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & M_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \tag{B.18}$$

- **Symétries :**
  Du fait de leurs propriétés de symétrie, les symboles $6-j$ restent invariants après une quelconque permutation de colonnes :

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ j_5 & j_6 & j_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ j_6 & j_4 & j_5 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ j_5 & j_4 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ j_4 & j_6 & j_5 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ j_6 & j_5 & j_4 \end{Bmatrix} \tag{B.19}$$

Les $6-j$ symboles sont également invariants par l'échange des arguments inférieur et supérieur de deux colonnes quelconques, par exemple :

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ j_4 & j_2 & j_3 \end{Bmatrix} \tag{B.20}$$

- **Non nullité**
  $\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}$ est *non nul* si :
  1. Les arguments ne sont pas négatifs ou demi-entiers
  2. Les arguments satisfont les quatre relations triangulaires :

$$\delta(j_1\ j_2\ j_3)\ ,\ \ \delta(j_1\ l_2\ l_3)\ ,\ \ \delta(l_1\ j_2\ l_3)\ ,\ \ \delta(l_1\ l_2\ j_3) \tag{B.21}$$

ANNEXE C

Interaction diélectronique

Dans le cas de l'hélium, détaillons le calcul de l'élément de matrice du terme d'interaction entre les deux électrons :

$$I_{ab,cd} = \left\langle \phi_{ab} \middle| \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \middle| \phi_{cd} \right\rangle \tag{C.1}$$

Où ϕ_{ab} correspond à une configuration de base pour l'hélium (cf. (3.7)) dépendant des états $a : n_a, l_a, m_a$ et $b : n_b, l_b, m_b$. En développant le terme $1/r_{12}$ sur les harmoniques sphériques :

$$I_{12} = \frac{1}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l(\cos\theta_{12}) \tag{C.2}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_l^{m*}(\Omega_1) Y_l^m(\Omega_2) \tag{C.3}$$

(C.1) s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{ab,cd} = & \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(R_{n_a l_a}(1) R_{n_b l_b}(2) \mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2) + (-)^S R_{n_a l_a}(2) R_{n_b l_b}(1) \mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(2,1) \right) \\ & \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_l^{m*}(1) Y_l^m(2) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(R_{n_c l_c}(1) R_{n_d l_d}(2) \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) + (-)^S R_{n_c l_c}(2) R_{n_d l_d}(1) \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(2,1) \right) \end{aligned} \tag{C.4}$$

Nous étudierons tout d'abord la partie angulaire, puis la partie radiale.

C.1 Partie angulaire

C.1.1 Partie angulaire symétrique

Isolons de (C.4) la partie angulaire symétrique :

$$\frac{1}{2}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}\int d_{\Omega_1}d_{\Omega_2} \qquad \left\{\mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2)\ \ Y_l^{m*}(1)\,Y_l^m(2)\ \ \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2)\right.$$
$$\left.+\mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(2,1)\ \ Y_l^{m*}(1)\,Y_l^m(2)\ \ \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(2,1)\right\} \qquad \text{(C.5)}$$

Le deuxième membre de la somme dans (C.5) est équivalent au premier, ainsi :

$$\text{(C.5)} = \sum_{l=0}^{\infty}\int d_{\Omega_1}d_{\Omega_2}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2)Y_l^{m*}(1)Y_l^m(2)\mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) \qquad \text{(C.6)}$$

Nous allons utiliser deux méthodes pour calculer cette intégrale.

1re méthode :

En développant les harmoniques sphériques doubles selon (B.6) nous avons (avec la notation $\widehat{l} = \sqrt{2l+1}$) :

$$\int d_{\Omega_1}d_{\Omega_2}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2)Y_l^{m*}(1)Y_l^m(2)\mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) =$$
$$\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}(-)^{-l_a+l_b-l_c+l_d}\sum_{m_a=-l_a}^{l_a}\sum_{m_c=-l_c}^{l_c}\widehat{L}^2$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix}$$
$$\int d_{\Omega_1}Y_{l_a}^{m_a*}(1)Y_l^{m*}(1)Y_{l_c}^{m_c}(1)\int d_{\Omega_2}Y_{l_b}^{M-m_a*}(2)Y_l^m(2)Y_{l_d}^{M-m_c}(2) \qquad \text{(C.7)}$$

Avec la relation (B.1), nous transformons les harmoniques sphériques complexes conjuguées ce qui fait apparaître un facteur $(-1)^{-m_a-m-M+m_a} = (-1)^{-m-M}$.

D'autre part, l'interaction I_{12} couplant des éléments de même parité, $-l_a + l_b$ et $-l_c + l_d$ ont même parité et le premier coefficient (-1) disparaît :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \mathbb{Y}^{LM*}_{l_a l_b}(1,2) Y^{m*}_{l}(1) Y^{m}_{l}(2) \mathbb{Y}^{LM}_{l_c l_d}(1,2) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{m_a=-l_a}^{l_a} \sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{-m-M} \, \widehat{L}^2$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix}$$
$$\int d_{\Omega_1} Y^{-m_a}_{l_a}(1) Y^{-m}_{l}(1) Y^{m_c}_{l_c}(1) \int d_{\Omega_2} Y^{m_a-M}_{l_b}(2) Y^{m}_{l}(2) Y^{M-m_c}_{l_d}(2) \quad \text{(C.8)}$$

En écrivant les intégrales de trois harmoniques sphériques à l'aide de coefficients $3-j$ (cf.(B.2)) :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \mathbb{Y}^{LM*}_{l_a l_b}(1,2) Y^{m*}_{l}(1) Y^{m}_{l}(2) \mathbb{Y}^{LM}_{l_c l_d}(1,2) =$$
$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{m_a=-l_a}^{l_a} \sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{-m-M} \frac{2l+1}{4\pi} \, \widehat{L}^2 \widehat{l_a} \widehat{l_b} \widehat{l_c} \widehat{l_d}$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ -m_a & -m & m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ m_a-M & m & M-m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{(C.9)}$$

La conservation des projection (B.10) nous donne la valeur de m pour laquelle les $3-j$ sont non nuls : $m = m_c - m_a$. Puisque $M = m_a + m_b$, le facteur $(-)^{-m-M}$ équivaut à $(-)^{m_b+m_c}$. La relation triangulaire (B.9) limite de plus la somme sur l dans l'expression (C.5) :

$$l_{min1} \leqslant l \leqslant l_{max1} \text{ avec :}$$
$$l_{min1} = max(|l_a - l_c|,\ |l_b - l_d|)\ ;\ l_{max1} = min(|l_a + l_c|,\ |l_b + l_d|)$$

si bien que $\sum_{l=0}^{\infty}$ équivaut à $\sum_{l=l_{min1}}^{l_{max1}}$.
Finalement nous obtenons :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2) Y_l^{m*}(1) Y_l^m(2) \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) =$$
$$\sum_{m_a=-l_a}^{l_a} \sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{m_b+m_c} \widehat{L}^2 \widehat{l_a} \widehat{l_b} \widehat{l_c} \widehat{l_d} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ -m_a & m_a-m_c & m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ m_a-M & m_c-m_a & M-m_c \end{pmatrix} \quad \text{(C.10)}$$

Ou encore en rétablissant les m :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2) Y_l^{m*}(1) Y_l^m(2) \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) =$$
$$\sum_{m_a=-l_a}^{l_a} \sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{m_b+m_c} \widehat{L}^2 \widehat{l_a} \widehat{l_b} \widehat{l_c} \widehat{l_d} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & m_b & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & m_d & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ -m_a & -m & m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ -m_b & m & m_d \end{pmatrix} \quad \text{(C.11)}$$

2^e méthode :

Une autre manière plus simple pour calculer l'intégrale :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2) Y_l^{m*}(1) Y_l^m(2) \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) =$$
$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \mathbb{Y}_{l_a l_b}^{LM*}(1,2) P_l(\cos\theta_{12}) \mathbb{Y}_{l_c l_d}^{LM}(1,2) \quad \text{(C.12)}$$

est d'utiliser directement la formule d'Edmonds [25] p.114 [1] :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \mathbb{Y}^{LM*}_{l_a l_b}(1,2) P_l(\cos\theta_{12}) \mathbb{Y}^{LM}_{l_c l_d}(1,2) = (-)^{l_a+l_c+L} \widehat{l_a}\widehat{l_b}\widehat{l_c}\widehat{l_d} \begin{pmatrix} l_c & l & l_a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_d & l & l_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_d & l_c \\ l & l_a & l_b \end{Bmatrix} \quad \text{(C.13)}$$

Voyons si nous retrouvons le même résultat que (C.11).
Nous permutons des colonnes dans les $3-j$ ce qui ajoute une facteur $(-)^{l_a+l_c+l}$ et $(-)^{l_b+l_d+l}$ soit au total $(-)^{l_b+l_d+L}$:

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \mathbb{Y}^{LM*}_{l_a l_b}(1,2) P_l(\cos\theta_{12}) \mathbb{Y}^{LM}_{l_c l_d}(1,2) = (-)^{l_b+l_d+L} \widehat{l_a}\widehat{l_b}\widehat{l_c}\widehat{l_d} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_d & l_c \\ l & l_a & l_b \end{Bmatrix} \quad \text{(C.14)}$$

Nous développons le $6-j$ suivant (B.17) :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \mathbb{Y}^{LM*}_{l_a l_b}(1,2) P_l(\cos\theta_{12}) \mathbb{Y}^{LM}_{l_c l_d}(1,2) = \sum_m \sum_{m_a m_c} \sum_{m_b m_d} \sum_{M_L=-L}^{L} (-)^{l_a+l_d+L} \widehat{l_a}\widehat{l_b}\widehat{l_c}\widehat{l_d} (-)^{l_a+l_b+l_c+l_d+L+l} (-)^{-m_a-m_b+m_c+m_d+M+m} \begin{pmatrix} L & l_a & l_b \\ M_L & -m_a & -m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l_d & l_c \\ -M_L & m_d & m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_a & l_c \\ m & m_a & -m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_d & l_b \\ -m & -m_d & +m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{(C.15)}$$

Comme nous nous interessons à une valeur de M fixée nous transformons la somme sur M_L en facteur $2L+1 = \widehat{L}^2$. D'autre part, du fait de la conservation des projections la sommation sur les six indices peut être remplacée par une sommation sur deux seulement, m_a et m_c :

$$\int d_{\Omega_1} d_{\Omega_2} \mathbb{Y}^{LM*}_{l_a l_b}(1,2) P_l(\cos\theta_{12}) \mathbb{Y}^{LM}_{l_c l_d}(1,2) = \sum_{m_a m_c} (-)^{l_a+l_d+L} \widehat{L}^2 \widehat{l_a}\widehat{l_b}\widehat{l_c}\widehat{l_d} (-)^{l_a+l_c+l} (-)^{-m_a-m_b+m_c+m_d+M+m} \begin{pmatrix} L & l_a & l_b \\ M & -m_a & -m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l_d & l_c \\ -M & m_d & m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_a & l_c \\ m & m_a & -m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l_d & l_b \\ -m & -m_d & +m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{(C.16)}$$

1. Attention, dans l'édition de 1957 nous relevons une erreur dans cette formule : il faut lire $(-1)^{l_1+l'_1+l}$ et non $(-1)^{l_1+l'_2+l}$.

Nous procédons à des permutations de colonnes et/ou des changements de signe des m dans les quatre premiers $3-j$ ce qui amènera des facteurs $(-)^{l_{..}}$:

1. permutation paire + changement de signe $\Rightarrow (-)^{l_a+l_b+L}$
2. permutation impaire $\Rightarrow (-)^{l_d+l_c+L}$
3. permutation impaire + changement de signe $\Rightarrow \varnothing$
4. permutation paire + changement de signe $\Rightarrow (-)^{l+l_b+l_d}$

soit au total : $(-)^{l_a+l_c+l}(-)^{l_a+l_b+L}(-)^{l_d+l_c+L}(-)^{l+l_b+l_d}=1$

$$\int d_{\Omega_1}d_{\Omega_2}\mathbb{Y}^{LM*}_{l_al_b}(1,2)P_l(\cos\theta_{12})\mathbb{Y}^{LM}_{l_cl_d}(1,2) = \sum_{m_am_c}(-)^{-m_a-m_b+m_c+m_d+M+m}\ \widehat{L}^2\widehat{l_a}\widehat{l_b}\widehat{l_c}\widehat{l_d} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & m_b & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & m_d & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ -m_a & -m & m_c \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ -m_b & m & m_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{(C.17)}$$

Le facteur $(-)^{-m_a-m_b+m_c+m_d+M+m}$ est équivalent à $(-)^{m_b+m_c}$ car m est relié à m_b et m_d. Finalement l'intégrale s'écrit

$$\int d_{\Omega_1}d_{\Omega_2}\mathbb{Y}^{LM*}_{l_al_b}(1,2)P_l(\cos\theta_{12})\mathbb{Y}^{LM}_{l_cl_d}(1,2) = \sum_{m_am_c}(-)^{l_a+l_b}(-)^{m_b+m_c}\ \widehat{L}^2\widehat{l_a}\widehat{l_b}\widehat{l_c}\widehat{l_d}\begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & m_b & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & m_d & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ -m_a & -m & m_c \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ -m_b & m & m_d \end{pmatrix} \quad \text{(C.18)}$$

Nous retrouvons bien le résultat précédent (C.11).

C.1.2 Partie angulaire asymétrique

Isolons de (C.4) la partie angulaire asymétrique :

$$\frac{1}{2}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}\int d_{\Omega_2}\ d_{\Omega_2}(-)^S\left\{\mathbb{Y}^{LM*}_{l_al_b}(1,2)\ \ Y_l^{m*}(1)\ Y_l^m(2)\ \ \mathbb{Y}^{LM}_{l_cl_d}(2,1) + \mathbb{Y}^{LM*}_{l_al_b}(2,1)\ \ Y_l^{m*}(1)\ Y_l^m(2)\ \ \mathbb{Y}^{LM}_{l_cl_d}(1,2)\right\} \quad \text{(C.19)}$$

Le deuxième membre de la somme dans (C.19) est équivalent au premier, nous avons donc en développant les harmoniques sphériques doubles selon (B.6) :

$$\begin{aligned}(\text{C.19}) \;=\; & \sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}(-)^{S-l_a+l_b-l_c+l_d}\sum_{m_a=-l_a}^{l_a}\sum_{m_c=-l_c}^{l_c} \\ & (2L+1)\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M\end{pmatrix} \\ & \int d_{\Omega_1} Y_{l_a}^{m_a *}(1) Y_l^{m*}(1) Y_{l_d}^{M-m_c}(1)\int d_{\Omega_2} Y_{l_b}^{M-m_a *}(2) Y_l^{m}(2) Y_{l_c}^{m_c}(2)\end{aligned}$$

L'interaction I_{12} couplant des éléments de même parité, $-l_a+l_b$ et $-l_c+l_d$ ont même parité et le coefficient $(-1)^{-l_a+l_b-l_c+l_d}$ disparaît . Avec la relation (B.1), nous transformons les harmoniques sphériques complexes conjuguées ce qui fait apparaître un facteur $(-1)^{-m_a-m-M+m_a}=(-1)^{-m-M}$:

$$\begin{aligned}(\text{C.19}) \;=\; & \sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}(-)^{S}\sum_{m_a=-l_a}^{l_a}\sum_{m_c=-l_c}^{l_c}((-)^{-m-M}) \\ & (2L+1)\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M\end{pmatrix} \\ & \int d_{\Omega_1} Y_{l_a}^{-m_a}(1) Y_l^{-m}(1) Y_{l_d}^{M-m_c}(1)\int d_{\Omega_2} Y_{l_b}^{m_a-M}(2) Y_l^{m}(2) Y_{l_c}^{m_c}(2)\end{aligned}$$

En écrivant les intégrales de trois harmoniques sphériques à l'aide de coefficients $3-j$ (cf.(B.2)) :

$$\begin{aligned}(\text{C.19}) \;=\; & \sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}(-)^{S}\sum_{m_a=-l_a}^{l_a}\sum_{m_c=-l_c}^{l_c}(-)^{-m-M} \\ & (2L+1)\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M\end{pmatrix} \\ & \frac{2l+1}{4\pi}\left((2l_a+1)(2l_b+1)(2l_c+1)(2l_d+1)\right)^{\frac{1}{2}} \\ & \begin{pmatrix} l_a & l & l_d \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_c \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_a & l & l_d \\ -m_a & -m & M-m_c\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_c \\ m_a-M & m & m_c\end{pmatrix}\end{aligned}$$

La conservation des projection (B.10) nous donne la valeur de m pour laquelle les $3-j$ sont non nuls : $m=M-m_a-m_c$. La relation triangulaire (B.9) limite la somme sur l :

$$\begin{aligned}& l_{min2}\leqslant l\leqslant l_{max} \;\text{ avec :} \\ & l_{min2}=\max(|l_a-l_d|,\;|l_b-l_c|)\;;\; l_{max2}=\min(|l_a+l_d|,\;|l_b+l_c|)\end{aligned}$$

Finalement nous obtenons :

$$\begin{aligned}(\text{C.19}) = (-)^S \sum_{l=l_{min2}}^{l_{max2}} \sum_{m_a=-l_a}^{l_a} \sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{m_a+m_c} \\ (2L+1) \begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix} \\ ((2l_a+1)(2l_b+1)(2l_c+1)(2l_d+1))^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_a & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} l_a & l & l_d \\ -m_a & m_a+m_c-M & M-m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & l & l_c \\ m_a-M & M-m_a-m_c & m_c \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{C.20}$$

C.2 Partie radiale

Dans la partie radiale de de (C.4) on voit apparaître deux sortes de termes :

$$\int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 R_{n_a}^{l_a}(r_1) R_{n_b}^{l_b}(r_2) \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} R_{n_c}^{l_c}(r_1) R_{n_d}^{l_d}(r_2) \tag{C.21}$$

et :

$$\int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 R_{n_a}^{l_a}(r_1) R_{n_b}^{l_b}(r_2) \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} R_{n_c}^{l_c}(r_2) R_{n_d}^{l_d}(r_1) \tag{C.22}$$

Pour simplifier, utilisons les fonctions radiales réduites telles que $R_{n,l} = P_{n,l}/r$ et remplaçons l'état n_a, l_a par a. L'interaction radiale entre les électrons fait intevenir des fonctions $\mathcal{R}^l$ du type :

$$\mathcal{R}^l(a,b,c,d) = \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 P_a(r_1) P_b(r_2) \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_c(r_1) P_d(r_2) \tag{C.23}$$

La méthode de résolution adoptée est celle décrite dans le livre de Froese Fischer [27] p. 231. En décomposant la fonction $\mathcal{R}^l$ comme suit ,

$$\begin{aligned}\mathcal{R}^l(a,b,c,d) = \int_0^\infty \frac{dr_2}{r_2} P_b(r_2) P_d(r_2) \left\{ \int_0^{r_2} P_a(r_1) P_c(r_1) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l dr_1 \right. \\ \left. + \int_{r_2}^\infty \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{l+1} P_a(r_1) P_c(r_1) dr_1 \right\}\end{aligned} \tag{C.24}$$

nous faisons apparaître les fonctions $\mathcal{Y}^l$:

$$\begin{aligned}\mathcal{Y}^l(a,c,r_2) &= \int_0^{r_2} P_a(r_1)P_c(r_1)\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l dr_1 \quad + \int_{r_2}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{l+1} P_a(r_1)P_c(r_1)dr_1 \\ &= \qquad\qquad \mathcal{Z}^l(a,c,r_2) \qquad\quad + \int_{r_2}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{l+1} P_a(r_1)P_c(r_1)dr_1 \end{aligned} \tag{C.25}$$

avec,

$$\mathcal{Z}^l(a,c,r_2) = \int_0^{r_2} P_a(r_1)P_c(r_1)\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l dr_1 \tag{C.26}$$

Ces fonctions sont solutions d'une paire d'équations différentielles :

$$\frac{d}{dr_2}\mathcal{Z}^l(a,c,r_2) = P_a(r_2)P_c(r_2) - \frac{l}{r_2}\mathcal{Z}^l(a,c,r_2) \tag{C.27}$$

et

$$\frac{d}{dr_2}\mathcal{Y}^l(a,c,r_2) = \frac{1}{r}\left[(l+1)\mathcal{Y}^l(a,c,r_2) - (2l+1)\mathcal{Z}^l(a,c,r_2)\right] \tag{C.28}$$

avec les conditions aux limites :

$$\mathcal{Z}^l(a,c,0) = 0 \tag{C.29}$$

$$\mathcal{Y}^l(a,c,r_2) \to \mathcal{Z}^l(a,c,r_2) \quad \text{pour} \quad r \to \infty \tag{C.30}$$

Nous pouvons intégrer ces fonctions directement par exemple avec un schéma Runge-Kutta classique ou bien passer par un changement de variable $\rho = \ln r$. Avec cette variable, le couple d'équations différentielles devient :

$$\frac{d}{d\rho}\mathcal{Z}^l = r\tilde{P}_a\tilde{P}_c - l\mathcal{Z}^l \tag{C.31}$$

$$\frac{d}{d\rho}\mathcal{Y}^l = (l+1)\mathcal{Y}^l - (2l+1)\mathcal{Z}^l \tag{C.32}$$

Pour décrire les états liés proche de $r = 0$ nous avons choisi le changement de variable sur l'échelle logarithmique, tandis que pour les états du continuum, nous avons intégré avec Runge-Kutta sur l'échelle linéaire afin de ne pas perdre en précision pour $r \to \infty$.

Au final, la partie radiale de l'interaction diélectronique fait intervenir deux termes différents : $\mathcal{R}^l(a,b,c,d)$ qui relie les particules $a-c$ et $b-d$ et $\mathcal{R}^l(a,b,d,c)$ qui relie les particules $a-d$ et $b-c$.

C.3 Résultat final

En assemblant les parties radiales et angulaires on obtient pour l'interaction électronique :

$$
\begin{aligned}
I_{ab,cd} =&(2L+1)\left((2l_a+1)(2l_b+1)(2l_c+1)(2l_d+1)\right)^{\frac{1}{2}} \\
&\left\{\sum_{l=l_{min1}}^{l_{max1}} \mathcal{R}^l(a,b,c,d) \sum_{m_a=-l_a}^{l_a}\sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{m_a-m_c-M} \begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\right. \\
&\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} l_a & l & l_c \\ -m_a & m_a-m_c & m_c \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_d \\ m_a-M & m_c-m_a & M-m_c \end{pmatrix} \\
&+(-)^S \sum_{l=l_{min2}}^{l_{max2}} \mathcal{R}^l(a,b,d,c) \sum_{m_a=-l_a}^{l_a}\sum_{m_c=-l_c}^{l_c} (-)^{m_a+m_c} \begin{pmatrix} l_a & l & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ m_a & M-m_a & -M \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_c & l_d & L \\ m_c & M-m_c & -M \end{pmatrix} \\
&\left.\begin{pmatrix} l_a & l & l_d \\ -m_a & m_a+m_c-M & M-m_c \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_b & l & l_c \\ m_a-M & M-m_a-m_c & m_c \end{pmatrix}\right\}
\end{aligned}
\tag{C.33}
$$

ANNEXE D

Calcul des dipôles

D.1 Hélium

Nous allons développer le calcul des dipôles dans le cas de l'hélium dans les deux jauges longueur et vitesse.

D.1.1 Jauge des longueurs

Elements de matrice dipolaire

Le hamiltonien dipolaire électrique s'écrit en jauge des longueurs :

$$H_{las}(t) = -(\vec{r}_1 + \vec{r}_2).\vec{E}(t) \tag{D.1}$$

Puisque le laser que nous considérons a une polarisation linéaire orientée selon $\vec{z}$, les éléments de matrice à calculer sont de la forme :

$$\left\langle \Psi_{j'}^{L'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|z_1 + z_2|\Psi_j^L(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\right\rangle \tag{D.2}$$

Avec les fonctions propres de l'hélium :

$$\Psi_j^L = \sum_i c_{ij}^L \phi_i \tag{D.3}$$

obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps compte tenu de l'interaction diélectronique. Pour une configuration i représentant

deux orbitales hydrogénoïdes a et b les configurations de base ϕ_i de l'hélium s'explicitent :

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(R_{n_a l_a}(r_1) R_{n_b l_b}(r_2) \mathbb{Y}^{LM}_{l_a l_b}(\Omega_1, \Omega_2) \; (-)^S R_{n_a l_a}(r_2) R_{n_b l_b}(r_1) \mathbb{Y}^{LM}_{l_a l_b}(\Omega_2, \Omega_1) \right) \quad \text{(D.4)}$$

Rappelons que la composition de deux harmoniques sphériques pour deux particules a et b s'écrivent :

$$\mathbb{Y}^{LM}_{l_a l_b}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_a, m_b} \langle l_a \; m_a \; l_b \; m_b | LM \rangle \, Y^{m_a}_{l_a}(\Omega_1) Y^{m_b}_{l_b}(\Omega_2) \quad \text{(D.5)}$$

Ainsi l'élément dipolaire $\langle \phi_{ab} | z_1 + z_2 | \phi_{cd} \rangle$ est proportionnel à :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{ab} | z_1 + z_2 | \phi_{cd} \rangle \quad \propto \quad & \frac{1}{2} \big\langle R_{n_a l_a}(1) R_{n_b l_b}(2) Y^{m_a}_{l_a}(1) Y^{m_b}_{l_b}(2) + (-)^S (1 \leftrightarrow 2) | z_1 + z_2 | \\ & R_{n_c l_c}(1) R_{n_d l_d}(2) Y^{m_c}_{l_c}(1) Y^{m_d}_{l_d}(2) + (-)^S (1 \leftrightarrow 2) \big\rangle \end{aligned} \quad \text{(D.6)}$$

La coordonnée z peut s'exprimer à l'aide des harmoniques sphériques :

$$z = r \cos\theta = r \sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} Y^0_1(\theta)$$

Nous avons donc huit éléments du type

$$\langle R_{n_a l_a}(1) | r_1 | R_{n_c l_c}(1) \rangle \left\langle Y^{m_a}_{l_a}(1) | Y^0_1 | Y^{m_c}_{l_c}(1) \right\rangle \delta_{n_b n_d} \delta_{l_b l_d} \delta_{m_b m_d}$$

que nous noterons $Z_{ac}\delta_{bd}$ puisque la variable 1 ou 2 est muette ; soit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{ab} | z_1 + z_2 | \phi_{cd} \rangle \quad & \propto \quad \tfrac{1}{2} \left(2 Z_{ac} \delta_{bd} + 2 Z_{bd} \delta_{ac} + (-)^S (2 Z_{ad} \delta_{bc} + 2 Z_{bc} \delta_{ad}) \right) \\ & = \quad Z_{ac} \delta_{bd} + Z_{bd} \delta_{ac} + (-)^S (Z_{ad} \delta_{bc} + Z_{bc} \delta_{ad}) \end{aligned} \quad \text{(D.7)}$$

Par contre dans le cas où nous avons une fonction de base avec deux états identiques $n_a = n_b$ etc... la normalisation choisie est telle que :

$$\phi_{aa} = R_a(1) R_a(2) \mathbb{Y}^{m_a m_a}_{l_a l_a}(1, 2) \quad \text{(D.8)}$$

Ce qui équivaut à :

$$\phi_{aa} = \frac{1}{2} \left(R_a(1) R_a(2) \mathbb{Y}^{m_a m_a}_{l_a l_a}(1, 2) + (-)^S (1 \leftrightarrow 2) \right) \quad \text{(D.9)}$$

D'où :

$$\langle \phi_{aa} | z_1 + z_2 | \phi_{cd} \rangle \propto \tfrac{1}{2} \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left(2 Z_{ac} \delta_{ad} + 2 Z_{ad} \delta_{ac} + (-)^S (2 Z_{ad} \delta_{ac} + 2 Z_{ac} \delta_{ad}) \right) \quad \text{(D.10)}$$

Il faudra donc rajouter un facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ dans le calcul numérique de ces états.

Partie angulaire des dipôles hydrogénoïdes

L'interaction dipolaire entre les configurations de base a et b est :

$$\left\langle R_{n_a l_a}(r) Y_{l_a}^{m_a}(\Omega) | z | R_{n_b l_b}(r) Y_{l_b}^{m_b}(\Omega) \right\rangle$$

La coordonnée z peut s'exprimer à l'aide des harmoniques sphériques :

$$z = r\cos\theta = r\sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta)$$

D'après les règles de transition dipolaire, seuls sont couplés les états atomiques dont les moments angulaires diffèrent d'une unité :

$$\Delta l = |l - l'| = 1 \tag{D.11}$$

De plus, les champs laser de polarisation linéaire que nous considérons ne modifient pas le moment magnétique m des électrons, or puisque ceux-ci ont un moment magnétique nul à l'instant initial, nous aurons **m=0** tout au long de l'interaction. Dans la jauge des longueurs la partie angulaire des couplages dipolaires fait donc intervenir l'intégrale à trois harmoniques sphériques $\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\langle Y_l^0 | Y_1^0 | Y_{l+1}^0 \right\rangle$, qui s'écrit (Edmonds [25] (4.6.3)) :

$$\sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} \left\langle Y_l^0 | Y_1^0 | Y_{l+1}^0 \right\rangle = \sqrt{\tfrac{4\pi}{3}} \left((2l+1) \tfrac{3}{4\pi} (2l+3) \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & 1 & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{D.12}$$

En développant ce carré de $3-j$ [1] nous obtenons finalement la partie angulaire des dipôles de base :

$$\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left\langle Y_l^0 | Y_1^0 | Y_{l+1}^0 \right\rangle = \frac{l+1}{\sqrt{(2l+3)(2l+1)}} \tag{D.14}$$

Partie angulaire des dipôles héliumoïdes

Pour simplifier, écrivons les fonctions de base (D.4) :

$$\phi_i = \Gamma LM_{ab}(1,2) - \Gamma LM_{ab}(2,1) \tag{D.15}$$

1. D'après Landau [26] (106.17) et Edmonds [25] table 2 p.125 :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 &= \frac{(2l)!\ 2(l+1)!(l+1)!}{(2l+3)!\ l!\ l!} \\ &= \frac{l+1}{(2l+1)(2l+3)} \end{aligned} \tag{D.13}$$

Avec Γ la partie radiale des fonctions et LM_{ab} la partie angulaire. En tenant compte de (D.5) nous avons donc :

$$\Gamma LM_{ab}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m_a,m_b} \langle l_a\ m_a\ l_b\ m_b | LM \rangle\ R_a(1) R_b(2) Y_a(1) Y_b(2) \tag{D.16}$$

Ainsi dans le cas de l'hélium si nous reprenons l'expression (D.2) nous avons des éléments de matrice du type :

$$\langle \Gamma L' M'_{ab} | z_1 + z_2 | \Gamma L M_{cd} \rangle \tag{D.17}$$

Remplaçons $z_1 + z_2 = \sum_{i=1}^{2} r_i \cos\theta$ par la notation tensorielle :

$$C_q^{(k)} = \sum_{i=1}^{2} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} r_i Y_k^q = z_1 + z_2 \qquad \text{avec q=0 et k=1} \tag{D.18}$$

Selon le théorème de Wigner-Eckart (voir Edmonds [25] (5.4.1)) :

$$\left\langle \Gamma' L' M'_{ab} | C_q^{(k)} | \Gamma L M_{cd} \right\rangle = (-)^{L'-M'} \begin{pmatrix} L' & k & L \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \left\langle \Gamma' L' M'_{ab} || C^{(k)} || \Gamma L M_{cd} \right\rangle \tag{D.19}$$

Puis Edmonds [25] (7.1.7) donne :

$$\begin{aligned} \left\langle \Gamma' L' M'_{ab} || C^{(k)} || \Gamma L M_{cd} \right\rangle =& (-)^{l_a+l_b+L+k} \widehat{L}\widehat{L'} \begin{Bmatrix} l_a & L' & l_b \\ L & l_c & k \end{Bmatrix} \left\langle \Gamma' l_a || C^{(k)} || \Gamma l_c \right\rangle \delta_{l_b l_d} + \\ & (-)^{l_b+l_a+L+k} \widehat{L}\widehat{L'} \begin{Bmatrix} l_b & L' & l_a \\ L & l_d & k \end{Bmatrix} \left\langle \Gamma' l_b || C^{(k)} || l_d \Gamma \right\rangle \delta_{l_a l_c} \end{aligned} \tag{D.20}$$

avec $\widehat{L} = \sqrt{2L+1}$.
Nous développons le dernier élément [2] $\left\langle l_a || C^{(k)} || l_c \right\rangle$ et obtenons l'expression du dipôle (D.17) :

$$\begin{aligned} &\langle \Gamma' L' M'_{ab} | z_1 + z_2 | \Gamma L M_{cd} \rangle = \\ &\quad (-)^{L'+L-M'+k} \widehat{L}\widehat{L'} \begin{pmatrix} L' & k & L \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \times \\ &\quad \left\{ (-)^{l_b} \widehat{l_a}\widehat{l_c}\, (\Gamma', r_1, \Gamma) \begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & k \\ l_a & l_c & l_b \end{Bmatrix} \delta_{l_b l_d} + \right. \\ &\quad \left. (-)^{l_a} \widehat{l_b}\widehat{l_d}\, (\Gamma', r_2, \Gamma) \begin{pmatrix} l_b & k & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & k \\ l_b & l_d & l_a \end{Bmatrix} \delta_{l_a l_c} \right\} \end{aligned} \tag{D.22}$$

2. Edmonds [25] (5.4.6) :

$$\left\langle l_a || C^{(k)} || l_c \right\rangle = (-)^{l_a} \widehat{l_a}\widehat{l_c} \begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{D.21}$$

D.1.2 Jauge des vitesses

Le hamiltonien dipolaire électrique s'écrit en jauge des vitesses :

$$H_{las}(t) = -(\vec{p}_1 + \vec{p}_2).\vec{A}(t) + \frac{A^2(t)}{2} \tag{D.23}$$

Avec $\vec{p} = -i\vec{\nabla}$. La polarisation du laser étant linéaire orientée selon $\vec{z}$, les éléments de matrice à calculer sont de la forme :

$$\left\langle \Psi_{j'}^{L'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \nabla_{z1} + \nabla_{z2} | \Psi_j^L(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \tag{D.24}$$

De même que pour la jauge des longueurs, nous cherchons à calculer des éléments de matrice du type :

$$\langle \Gamma' L' M'_{ab}(1,2) | \nabla_{z1} + \nabla_{z2} | \Gamma L M_{cd}(1,2) \rangle \tag{D.25}$$

Si nous considérons le cas où l'état b est identique à l'état d, nous aurons :

$$\begin{aligned} \langle \Gamma' L' M'_{ab} | \nabla_{z1} + \nabla_{z2} | \Gamma L M_{cd} \rangle = & \sum_{m_a m_b m_c} (-)^{-l_a + l_b - l_c + l_b - M - M'} \times \\ & \widehat{L}\widehat{L'} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L' \\ m_a & m_b & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c & l_b & L \\ m_c & m_b & -M \end{pmatrix} \left\langle Y_{l_a}^{m_a} | \nabla_{z1} | Y_{l_c}^{m_c} \right\rangle \delta_{bd} \end{aligned} \tag{D.26}$$

La formule du gradient [3] nous permet de transformer la dernière intégrale compte tenu du fait que ∇_z peut s'écrire ∇_q^k avec $k = 1$ et $q = 0$.

Nous effectuons maintenant sur le deuxième $3 - j$ de l'expression (D.26) des permutations impaires et changeons le signe des moments magnétiques. [4]

3. Edmonds [25] § (5.7) :

$$\left\langle Y_{l_a}^{m_a} | \nabla_{k=1}^q | Y_{l_c}^{m_c} \right\rangle = (-)^{m_a} \frac{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ -m_a & q & m_c \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \left\langle Y_{l_a}^0 | \nabla_0 | Y_{l_c}^0 \right\rangle \tag{D.27}$$

4. Edmonds [25] (3.7.6) :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} l_c & l_b & J \\ m_c & m_b & -M \end{pmatrix} &= (-)^{J + l_c + l_b} \begin{pmatrix} J & l_c & l_b \\ -M & m_c & m_b \end{pmatrix} \\ &= ((-)^{J + l_c + l_b})^2 \begin{pmatrix} J & l_c & l_b \\ M & -m_c & -m_b \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{D.28}$$

(D.25) devient (sachant que $M = m_b + m_c$) :

$$(D.25) = \widehat{L}\widehat{L'}(-)^{l_b-M'} \sum_{m_a m_b m_c} (-)^{l_a+l_b+l_d+m_a-m_b-m_c} \left\langle \Gamma Y^0_{l_a} | \nabla_0 | \Gamma' Y^0_{l_c} \right\rangle \times$$
$$\begin{pmatrix} l_a & l_b & L' \\ m_a & m_b & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l_c & l_b \\ M & -m_c & -m_b \end{pmatrix} \frac{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ m_a & q & m_c \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \qquad \text{(D.29)}$$

En contractant la somme sur les $3-j$ [5] et en développant l'intégrale du gradient [6] nous arrivons à l'expression finale de l'élément de matrice dipolaire en jauge des vitesses (D.25) - *pour le cas où l'on a* $\delta_{n_b n_d}\delta_{l_b l_d}\delta_{m_b m_d}$:

$$\langle \Gamma' L' M'_{ab} | \nabla_{z1} + \nabla_{z2} | \Gamma L M_{cd} \rangle =$$
$$(-)^{-M'+l_b} \frac{\widehat{L}\widehat{L'}}{\widehat{l_a}\widehat{l_c}} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ M & q & -M' \end{pmatrix} \frac{\begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l_a & l_b & l_c \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \begin{cases} \langle \Gamma', \left| \left(l_a \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l_c}{r} \right) \right| \Gamma \rangle & \textbf{si} \quad l_a = l_c + 1 \\ \langle \Gamma', \left| \left(l_c \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l_c+1}{r} \right) \right| \Gamma \rangle & \textbf{si} \quad l_a = l_c - 1 \end{cases}$$
(D.33)

D.2 Lithium

D.2.1 Jauge des longueurs

De même que pour l'hélium nous restons en polarisation linéaire. Les élements de matrice à calculer sont de la forme :

$$\left\langle \Psi^{L'M'L'_{12}M'_{12}}_{n_a l_a n_b l_b n_3 l_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) | z_1 + z_2 + z_3 | \Psi^{LML_{12}M_{12}}_{n_c l_c n_d l_d n_3 l_3}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \right\rangle \qquad \text{(D.34)}$$

5. Edmonds [25] (6.2.8) :

$$\sum_{m_a m_b m_c} (-)^{l_a+l_b+l_d+m_a-m_b-m_c} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L' \\ m_a & m_b & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l_b & l_c \\ M & -m_b & -m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ -m_a & q & m_c \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} L & k & L' \\ M & q & -M' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l_a & l_b & l_c \end{Bmatrix} \qquad \text{(D.30)}$$

6. Edmonds [25] § (5.7) :

$$\langle Y^0_{l_a} | \nabla_0 | Y^0_{l_c} \rangle = \frac{l_a}{\widehat{l_a}\widehat{l_c}} \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{l_c}{r} \right) \quad \textbf{si} \quad l_a = l_c + 1 \qquad \text{(D.31)}$$
$$= \frac{l_c}{\widehat{l_a}\widehat{l_c}} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l_c+1}{r} \right) \quad \textbf{si} \quad l_a = l_c - 1 \qquad \text{(D.32)}$$

Ici nous sous-entendons les indices liés au spin car l'interaction dipolaire n'agit pas sur le spin des fonctions d'onde. La particule 3 doit également être identique. L'_{12} couple les états a et b, L_{12} couple les états c et d. Suivant la procédure décrite dans [38] et [39], nous décomposons là encore l'expression D.34 en trois parties :

$$\langle\Psi'|z_1+z_2+z_3|\Psi\rangle = \tfrac{1}{2}\langle\Psi'|z_1+z_2|\Psi\rangle + \tfrac{1}{2}\langle\Psi'|z_2+z_3|\Psi\rangle + \tfrac{1}{2}\langle\Psi'|z_1+z_3|\Psi\rangle \quad \text{(D.35)}$$

qui équivaut à :

$$\langle\Psi'|z_1+z_2+z_3|\Psi\rangle = \tfrac{3}{2}\langle\Psi'|z_1+z_2|\Psi\rangle \quad \text{(D.36)}$$

Ainsi nous nous ramenons à un problème déjà étudié dans le cas de l'hélium, à la différence qu'apparaîtront des symboles $3-j$ supplémentaires résultant des couplages additionnels entre moments angulaires.
Considérons le cas où les états b et d sont identiques, le couplage a donc lieu entre a et c. L'interaction dipolaire pour une particule donnée est du type :

$$\langle\Gamma' L' M' L'_{12} M'_{12}|z|\Gamma L M L_{12} M_{12}\rangle \quad \text{(D.37)}$$

Γ représente la partie radiale des fonctions, L et M les moments angulaires et magnétiques totaux. La fonction $|\Gamma L M L_{12} M_{12}\rangle$ se développe exlpicitement comme :

$$\begin{aligned}|\Gamma L M L_{12} M_{12}\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \sum_{M_{12} m_3} (-)^{-L_{12}+l_3-M} \widehat{L} \begin{pmatrix} L_{12} & l_3 & L \\ M_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \\ \sum_{m_a m_b} (-)^{-l_a+l_b-M'_{12}} \widehat{L'}_{12} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L'_{12} \\ m_a & m_b & -M'_{12} \end{pmatrix} \\ R_{n_a l_a}(1) R_{n_b l_b}(2) Y_{l_a}^{m_a}(1) Y_{l_b}^{m_b}(2) \quad \text{(D.38)}\end{aligned}$$

En écrivant z sous la forme : $r\frac{\sqrt{4\pi}}{\widehat{k}} Y_k^q$, nous développons (D.37) :

$$\begin{aligned}\langle\Gamma' L' M' L'_{12} M'_{12}|z|\Gamma L M L_{12} M_{12}\rangle = \\ \sum_{M'_{12} m_3} (-)^{-L'_{12}+l_3-M'} \widehat{L'} \begin{pmatrix} L'_{12} & l_3 & L' \\ M'_{12} & m_3 & -M' \end{pmatrix} \sum_{M_{12} m_3} (-)^{-L_{12}+l_3-M} \widehat{L} \begin{pmatrix} L_{12} & l_3 & L \\ M_{12} & m_3 & -M \end{pmatrix} \\ \sum_{m_a m_b} (-)^{-l_a+l_b-M'_{12}} \widehat{L'}_{12} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L'_{12} \\ m_a & m_b & -M'_{12} \end{pmatrix} \sum_{m_c m_d} (-)^{-l_c+l_b-M_{12}} \widehat{L}_{12} \begin{pmatrix} l_c & l_b & L_{12} \\ m_c & m_b & -M_{12} \end{pmatrix} \\ \left\langle Y_{l_a}^{m_a}|Y_k^q|Y_{l_c}^{m_c}\right\rangle \frac{\sqrt{4\pi}}{\widehat{k}} \langle\Gamma'|r|\Gamma\rangle \quad \text{(D.39)}\end{aligned}$$

En écrivant l'intégrale d'harmoniques sphériques sous la forme de $3-j$ (B.3), permutant les colonnes 1 et 3 et changeant le signe du dernier $3-j$:

$$\begin{aligned}(D.37) = &\sum_{M'_{12}M_{12}m_3} (-)^{-L'_{12}-L_{12}-M'-M}\widehat{L'}\widehat{L}\begin{pmatrix} L'_{12} & l_3 & L' \\ M'_{12} & m_3 & -M'\end{pmatrix}\begin{pmatrix} L_{12} & l_3 & L \\ M_{12} & m_3 & -M\end{pmatrix}\\ &\sum_{m_a m_b m_c} (-)^{-l_a-l_c-M'_{12}-M_{12}+m_a}\widehat{L'}_{12}\widehat{L}_{12}\widehat{l_a}\widehat{l_c}\,\langle\Gamma'|r|\Gamma\rangle\\ &\begin{pmatrix} l_a & l_b & L'_{12} \\ m_a & m_b & -M'_{12}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} L_{12} & l_b & l_c \\ M_{12} & -m_b & -m_c\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ -m_a & q & m_c\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\end{aligned} \quad (D.40)$$

En utilisant la contraction sur les $3-j$ (B.18) nous faisons apparaître un facteur $(-)^{m_b-m_c-l_a-l_b-l_c}$ équivalent à $(-)^{M_{12}-l_a-l_b-l_c}$:

$$\begin{aligned}(D.37) = &\sum_{M'_{12}M_{12}m_3} (-)^{-L'_{12}-L_{12}-M'-M-M'_{12}-l_b}\widehat{L'}\widehat{L}\widehat{L'}_{12}\widehat{L}_{12}\widehat{l_a}\widehat{l_c}\\ &\begin{pmatrix} L'_{12} & l_3 & L' \\ M'_{12} & m_3 & -M'\end{pmatrix}\begin{pmatrix} L_{12} & l_3 & L \\ M_{12} & m_3 & -M\end{pmatrix}\begin{pmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ M_{12} & q & -M'_{12}\end{pmatrix}\\ &\begin{Bmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ l_a & l_b & l_c\end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\langle\Gamma'|r|\Gamma\rangle\end{aligned} \quad (D.41)$$

Enfin une contraction sur les $3-j$ de moments angulaires dominants L',L,k amène un facteur $(-)^{-M_{12}-m_3-L'_{12}-L_{12}-l_3}$ équivalent à $(-)^{M-L'_{12}-L_{12}-l_3}$. Le résultat final est donc :

$$\begin{aligned}\langle\Gamma' L' M' L'_{12} M'_{12}|z|\Gamma L M L_{12} M_{12}\rangle =&(-)^{L'+L-L'_{12}-L_{12}-M'-l_3-l_b}\widehat{L'}\widehat{L}\\ &\widehat{L'}_{12}\widehat{L}_{12}\widehat{l_a}\widehat{l_c}\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ l_a & l_b & l_c\end{Bmatrix}\\ &\begin{pmatrix} L' & k & L \\ -M' & q & M\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} L' & k & L \\ L_{12} & l_3 & L'_{12}\end{Bmatrix}\langle\Gamma'|r|\Gamma\rangle\end{aligned} \quad (D.42)$$

A comparer avec le calcul obtenu pour l'hélium :

$$\begin{aligned}\langle\Gamma' L'_{12} M'_{12}|z|\Gamma L_{12} M_{12}\rangle =&(-)^{-M'_{12}-l_b}\\ &\widehat{L'}_{12}\widehat{L}_{12}\widehat{l_a}\widehat{l_c}\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ l_a & l_b & l_c\end{Bmatrix}\\ &\begin{pmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ M_{12} & q & -M'_{12}\end{pmatrix}\langle\Gamma'|r|\Gamma\rangle\end{aligned} \quad (D.43)$$

D.2.2 Jauge des vitesses

Pour la jauge des vitesses l'interaction dipolaire pour une particule donnée est du type :

$$\langle\Gamma' L' M' L'_{12} M'_{12}|\nabla_z|\Gamma L M L_{12} M_{12}\rangle \quad (D.44)$$

En développant l'intégrale du gradient [7] et par un procédé analogue à celui de la jauge des longueurs, nous parvenons à :

$$\begin{aligned}\langle \Gamma' L' M' L'_{12} M'_{12} | \nabla_z | \Gamma L M L_{12} M_{12} \rangle =& (-)^{L'+L+L'_{12}+L_{12}+M'-l_3+l_b} \widehat{L'} \widehat{L} \\ & \frac{\widehat{L'}_{12} \widehat{L}_{12}}{\widehat{l_a} \widehat{l_c}} \frac{\begin{Bmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ l_a & l_b & l_c \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \\ & \begin{pmatrix} L' & k & L \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L' & k & L \\ L_{12} & l_3 & L'_{12} \end{Bmatrix} \langle \Gamma' | r | \Gamma \rangle \end{aligned} \tag{D.46}$$

Pour l'hélium nous avions :

$$\begin{aligned}\langle \Gamma' L'_{12} M'_{12} | \nabla_z | \Gamma L_{12} M_{12} \rangle =& (-)^{-M'_{12}+l_b} \\ & \frac{\widehat{L'}_{12} \widehat{L}_{12}}{\widehat{l_a} \widehat{l_c}} \frac{\begin{Bmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ l_a & l_b & l_c \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \\ & \begin{pmatrix} L_{12} & k & L'_{12} \\ M_{12} & q & -M'_{12} \end{pmatrix} \langle \Gamma' | r | \Gamma \rangle \end{aligned} \tag{D.47}$$

7. Edmonds [25] § (5.7) :

$$\left\langle Y_{l_a}^{m_a} | \nabla_z | Y_{l_c}^{m_c} \right\rangle = \left\langle Y_{l_a}^{m_a} | \nabla_{k=1}^{q=0} | Y_{l_c}^{m_c} \right\rangle = (-)^{m_a} \frac{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ -m_a & q & m_c \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \langle Y_{l_a}^0 | \nabla_0 | Y_{l_c}^0 \rangle \tag{D.45}$$

ANNEXE E

Lois d'échelle en Z

En régime d'ionisation multiphotonique, des lois d'échelle suivant la charge Z de l'atome peuvent nous donner le comportement des ions hydrogénoïdes à partir des calculs de l'atome d'hydrogène (voir [33]).
Nous partons de l'équation de Schrödinger dépendante du temps d'un ion hydrogénoïde plongé dans un champ électromagnétique :

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2}\Delta_r - \frac{Z}{r} - \vec{r}.\vec{E}_0(t)\sin(\omega t)\right)\Psi(\vec{r},t) = 0 \qquad \text{(E.1)}$$

soit en développant le laplacien :

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} - \vec{r}.\vec{E}_0(t)\sin(\omega t)\right)\Psi(\vec{r},t) = 0 \qquad \text{(E.2)}$$

Avec le changement de variable en position et en temps suivant :

$$\vec{x} = Z\vec{r} \ ; \ \tau = Z^2 t \qquad \text{(E.3)}$$

(E.2) devient :

$$\left(-iZ^2\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{Z^2}{2}\frac{d^2}{dx^2} - \frac{Z^2}{x}\frac{d}{dx} + Z^2\frac{l(l+1)}{2x^2} - \frac{Z^2}{x} - \frac{\vec{x}}{Z}.\vec{E}_0(t)\sin(\omega Z^2\tau)\right)\tilde{\Psi}(\vec{x},\tau) = 0 \qquad \text{(E.4)}$$

divisons par Z^2 :

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{x}\frac{d}{dx} + \frac{l(l+1)}{2x^2} - \frac{1}{x} - \frac{\vec{x}}{Z^3}.\vec{E}_0(t)\sin(\omega Z^2\tau)\right)\tilde{\Psi}(\vec{x},\tau) = 0 \qquad \text{(E.5)}$$

En créant des nouvelles variables pour le champ électrique et l'énergie telles que :

$$\vec{\mathcal{E}_0}(\tau) = \frac{\vec{E_0}(t)}{Z^3} \ ; \ \Omega = \frac{\omega}{Z^2} \tag{E.6}$$

nous obtenons l'équation de Schrödinger dépendante du temps de l'atome d'hydrogène plongé dans un champ électromagnétique :

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial\tau} - \frac{1}{2}\Delta_x - \frac{1}{x} - \vec{x}.\vec{\mathcal{E}_0}(\tau)\sin(\Omega\tau)\right)\tilde{\Psi}(\vec{x},\tau) = 0 \tag{E.7}$$

Si nous faisons un calcul de l'interaction entre un champ laser et un ion hydrogénoïde en faisant varier le champ E_0, la durée t et l'énergie ω suivant ces lois d'échelles, nous constatons que les probabilités d'ionisation sont égales. Pour comparer le comportement des ions hydrogénoïdes nous redimensionons donc les principaux paramètres avec les lois d'échelles suivantes :

Taille de la boîte	$R_{max} = Z^{-1}\tilde{R}_{max}$
Energie du photon	$\omega = Z^2\tilde{\omega}$
Durée de l'impulsion	$T = Z^{-2}\tilde{T}$
Intensité du champ	$I = Z^6\tilde{I}$
Amplitude du champ	$E = Z^3\tilde{E}$
Potentiel d'ionisation	$I_P = Z^2\tilde{I}_P$
Probabilité d'ionisation	$\mathcal{P}^{(N)} = \tilde{\mathcal{P}}^{(N)}$
Taux d'ionisation	$\Gamma^{(N)}Z^2\tilde{\Gamma}^{(N)}$
Amplitude de transition	$D_{fg}^{(N)} = Z^{1-3N}\ \tilde{D}_{fg}^{(N)}$
Section efficace	$\sigma = Z^{-4N+2}\ \tilde{\sigma}$

ANNEXE F

Programmes numériques

Figure F.1 nous avons tracé le schéma des programmes numériques servant à la résolution des systèmes à un, deux et trois électrons.

Le programme A nous donne les niveaux d'énergie des orbitales en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}\right]\psi_{nl} = E_{nl}\psi_{nl} \tag{F.1}$$

avec Z la charge de l'atome. Le calcul des dipôles élémentaires $\langle\, l|z|l+1\rangle$ est également réalisé.

Le programme B résout l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \left(H_0 + H_{las}(t)\right)\Psi(t) \tag{F.2}$$

Enfin le programme C sert à l'extraction de l'information où l'on projette la fonction d'onde au temps final $\Psi(t)$ sur les fonctions coulombiennes du continu.

Pour le système à deux électrons, nous avons deux étapes intermédiaires après le programme A : le calcul de l'interaction électronique $1/r_{12}$, et le calcul

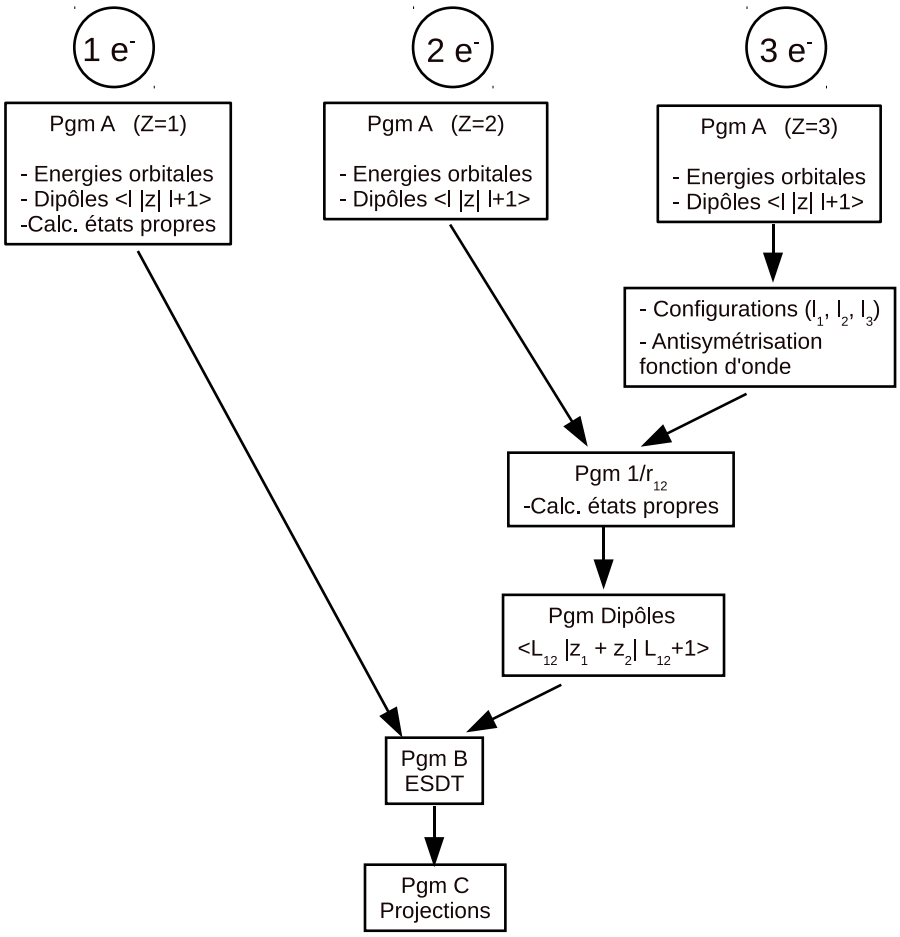


FIGURE F.1 – Schéma simplifié de l'enchaînement des programmes numériques servant à la résolution des systèmes à un, deux et trois électrons.

des dipôles entre les fonctions d'onde à deux électrons $\langle L_{12}|z_1 + z_2|L_{12} + 1\rangle$.

Pour le système à trois électrons, après le programme A il nous faut détailler quelles configurations à trois électrons vont intervenir dans notre base, puis procéder à l'antisymétrisation de la fonction d'onde. Ensuite nous calculons l'interaction diélectronique et dipolaire en réutilisant les programmes à deux électrons. Nous poursuivons par la résolution de l'ESDT avec le programme B. Enfin le programme C procède à l'extraction de l'information par projections.

Bibliographie

[1] **J. Andruszkow et al.** *First Observation of Self-Amplified Spontaneous Emission in a Free-Electron Laser at 109 nm Wavelength*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3825 (2000).

[2] **T. Brabec, F. Krausz**. *Intense few-cycle laser fields : Frontiers of nonlinear optics*. Rev. Mod. Phys. **72**, 545 (2000).

[3] **Y. Kobayashi, T. Sekikawa, Y. Nabekawa, S. Watanabe**. *27-fs extreme ultraviolet pulse generation by high-order harmonics* Opt. Let. **23**, 64 (1998).

[4] **M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, *et al.*** *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy free*. Nature **419**, 803-807 (2002).

[5] **S. Gordienko, A. Pukhov, O. Shorokhov, T. Baeva**. *Coherent Focusing of High Harmonics : A New Way Towards the Extreme Intensities* Phys. Rev. Lett. **94**, 103903 (2005).

[6] **S. Gordienko, A. Pukhov, O. Shorokhov, T. Baeva**. Relativistic Doppler Effect : Universal Spectra and Zeptosecond Pulses Phys. Rev. Lett. **93**, 115002 (2004).

[7] **G. Doumy, C. Roedig, S.-K. Son, C. I. Blaga, A. D. DiChiara, R. Santra, N. Berrah, C. Bostedt, J. D. Bozek, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, L. Fang, S. Ghimire, J. M. Glownia, M. Hoener, E. P. Kanter, B. Krässig, M. Kuebel, M. Messerschmidt, G. G. Paulus, D. A. Reis, N. Rohringer, L. Young, P. Agostini, L. F. DiMauro**. *Nonlinear Atomic Response to Intense Ultrashort X Rays*. Phys. Rev. Lett. **106**, 083002 (2011)

[8] **A. A. Sorokin, M. Wellhöfer, S. V. Bobashev, K. Tiedtke, M. Richter**. *X-ray-laser interaction with matter and the role of multiphoton ionization :*

Free-electron-laser studies on neon and helium. Phys. Rev. A **75**, 051402 (2007).

[9] **Ph. Antoine, E. Foumouo, B. Piraux, T. Shimizu, H. Hasegawa, Y. Nabekawa, K. Midorikawa**. *Two-photon double ionization of helium : An experimental lower bound of the total cross section*. Phys. Rev. A **78**, 023415 (2008).

[10] **E. Foumouo, Ph. Antoine, B. Piraux, L. Malegat, H. Bachau, R. Shakesaft**. *Evidence for highly correlated electron dynamics in two-photon double ionization of helium*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., **41**, 051001 (2008).

[11] **A. Y. Istomin, N. L. Manakov, A. F. Starace**. *Perturbative calculation of the triply differential cross section for photo-double-ionization of He*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **35**, L543 (2002).

[12] **L. A. A. Nikolopoulos, P. Lambropoulos**. *Multichannel theory of two-photon single and double ionization of helium*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **34**, 545 (2001).

[13] **A. S. Kheifets and I. Bray**. *Effect of the ground-state correlations on the helium double photoionization and ionization with excitation*. Phys. Rev. A **57**, 2590 (1998).

[14] **D C Griffin, N R Badnell and M S Pindzola** *R-matrix electron-impact excitation cross sections in intermediate coupling : an MQDT transformation approach*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **31**, 3713 (1998).

[15] **H. W. van der Hart, K. W. Meyer, C. H. Greene**. *Double photoionization and ionization excitation of the metastable helium S states*. Phys. Rev. A **57**, 3641 (1998).

[16] **M. S. Pindzola, F. Robicheaux**. *Time-dependent close-coupling calculations of correlated photoionization processes in helium*. Phys. Rev. A **57**, 318 (1998).

[17] **D. M. Mitnik, D. C. Griffin, M. S. Pindzola**. *Time-Dependent Close-Coupling Calculations of Dielectronic Capture in He*. Phys. Rev. Lett. **88**, 173004 (2002).

[18] **L. Malegat, H. Bachau, A. Hamido, B. Piraux**. *Analysing a two-electron wavepacket by semiclassically propagating its Fourier components in space*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **43** 245601 (2010).

[19] **L. Malegat, H. Bachau, B. Piraux, F. Reynal**. *A novel estimate of the two photon double ionization cross section of helium*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **45** 175601 (2012).

[20] **S. Laulan, H. Bachau**. *Correlation effects in two-photon single and double ionization of helium*. Phys. Rev. A **68**, 013409 (2003).

[21] **S. Laulan**. *Étude des atomes d'hélium et de béryllium en champ laser intense et bref*. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (2005).photoionization

[22] **E. Foumouo, S. Laulan, B. Piraux, H. Bachau**.*Dynamics of two-photon double-ionization of helium at the attosecond scale*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., **39**, S437 (2006).

[23] **H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva, J.E. Hansen, F. Martín**. *Applications of B-splines in atomic and molecular physics.* Rep. Prog. Phys. **64**, 1815-1942, (2001) .

[24] **C.J. Joachain**. *Quantum Collision Theory*. American Elsevier Publishing co., (1975).

[25] **A.R. Edmonds**. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton university Press, (1974).

[26] **L.D. Landau, E.M. Lifshitz**. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, (1977).

[27] **Ch. Froese Fischer**. *The Hartree-Fock method for atoms : a numerical approach*. Wiley-Interscience, (1977).

[28] **L. B. Madsen, L. A. A. Nikolopoulos, T. K. Kjeldsen, J. Fernández**. *Extracting continuum information from $\Psi(t)$ in time-dependent wave-packet calculations*. Phys. Rev. A **76**, 063407 (2007).

[29] **J. A. R. Samson, W. C. Stolte, Z.-X. He, J. N. Cutler, Y. Lu, R. J. Bartlett**. *Double photoionization of helium*. Phys. Rev. A **57**, 1906 (1998).

[30] **J. C. Levin, G. B. Armen, I. A. Sellin**. *Photoionization and Compton Double Ionization of Helium from Threshold to 20 keV*. Phys. Rev. Lett. **76**, 1220 (1996).

[31] **E. Foumouo, Ph. Antoine, H. Bachau, B. Piraux**. *Attosecond timescale analysis of the dynamics of two-photon double ionization of helium*. New J. Phys., **10**, 025017 (2008).

[32] **B. Piraux, J. Bauer, S. Laulan, H. Bachau**. *Probing electron-electron correlation with attosecond pulses*. Eur. Phys. J., D **26**,7 (2003).

[33] **L.B. Madsen, P. Lambropoulos**. *Scaling of hydrogenic atoms and ions interacting with laser fields : Positronium in a laser field*. Phys. Rev. A **59**, 4574 (1999).

[34] **O. Chuluunbaatar, H. Bachau, Y.V. Popov, B. Piraux, K. Stefańska**. *Two-photons double ionization of atoms in attosecond x-ray radiation fields*. Phys. Rev. A **81**, 063424 (2010).

[35] **F. Reynal, K. Stefańska, H. Bachau**. *Non-linear processes related to laser-atom interaction in XUV domain*. AIP Conf. Proc. **1438** , 254 (2012).

[36] **C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloë**. *Mécanique quantique I*. Hermann, (1986).

[37] **C. Cohen-Tanoudji, B. Diu, F. Laloë**. *Mécanique quantique II*. Hermann, (1986).

[38] **H. Bachau**. *Investigation of the properties of (3,3,3) triply excited states of multicharged ions*. J. Phys. B **29**, 4365 (1996).

[39] **M. Ahmed, L. Lipsky**. *Triply excited states of three-electron atomic systems*. Phys. Rev. A **12**, 1176 (1975).

[40] **Ph. Galan**. *Extension de la méthode de Feshback à l'étude des états autoionisantsdes séries isoélectroniques du beryllium et du lithium.* Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (1990).

[41] **J. S. Sims, S.A. Hagstrom, J.R. Rumble Jr**. *Upper and lower bounds to atomic and molecular properties. III. Lithium oscillator strengths for various 2S-2P transitions*. Phys. Rev. A **13**, 242 (1976).

[42] **H. W. van der Hart, C. H. Greene**. *Double and Triple Photoionization of Ground-State Lithium*. Phys. Rev. Lett. **81**, 4333 (1998).

[43] **Z. Tens, R. Shakeshaft**. *Double ionization of He* $(1s2s^1S)$ *and He* $(1s2s\ ^3S)$ *by a single high-energy photon.* Phys. Rev. A **49**, 3597 (1994).

[44] **H. W. van der Hart, K. W. Meyer, C. H. Greene.** *Double photoionization and ionization excitation of the metastable helium S states.*. Phys. Rev. A **57**, 3641 (1998).

[45] **H. W. van der Hart, L. Feng**. *Double photoionization of excited He-like atoms* . J. Phys. B **34**, L601 (2001).

[46] **R. Dörner, T. Vogt, V. Mergel, H. Khemliche, S. Kravis, C. L. Cocke, J. Ullrich, M. Unverzagt, L. Spielberger, M. Damrau, O. Jagutzki, I. Ali, B. Weaver, K. Ullmann, C. C. Hsu, M. Jung, E. P. Kanter, B. Sonntag, M. H. Prior, E. Rotenberg, J. Denlinger, T. Warwick, S. T. Manson, and H. Schmidt-Böcking**. *Ratio of Cross Sections for Double to Single Ionization of He by 85–400 eV Photons*. Phys. Rev. Lett. **76**, 2654 (1996) .

[47] **U. I. Safronova, V. S. Senashenko**. *Autoionising states of three-electron atomic systems*. J. Phys. B : At. Mol. Phys. **11** 2623 (1978).

[48] **A. K. Bhatia**. *Autoionization and quasibound states of* Li^+. Phys. Rev. A **15**, 1315 (1977).

[49] **S. Stefańska, F. Reynal, H. Bachau**. *Two-photon double ionization of He* $(1s^2)$ *and He* $(1s2s^1S)$ *by XUV short pulses*. Phys. Rev. A **85**, 053405 (2012).

[50] **H. Bachau, E. Foumouo, Ph. Antoine, B. Piraux, O. Chuluunbaatar, Y. Popov, R. Shakeshaft**. *Multiple ionization of atoms with xuv attosecond pulses : Two-photon double ionization of helium with 50 eV photons*. J. Phys. : Conf. Ser. **212** , 012001 (2010).

[51] **Y. Azuma, S. Hasegawa, F. Koike, G. Kutluk, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita, I. A. Sellin**. *New Photon-Induced Triply Excited Hollow Atom States of Lithium*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3768 (1995).

[52] **Y. Azuma, F. Koike, J. W. Cooper, T. Nagata, G. Kutluk, E. Shigemasa, R. Wehlitz, and I. A. Sellin**. *Photoexcitation of Hollow Lithium with Completely Empty K and L Shells*. Phys. Rev. Lett. **79**, 2419 (1997).

[53] **M.-T. Huang, R. Wehlitz, Y. Azuma, L. Pibida, I. A. Sellin, J. W. Cooper, M. Koide, H. Ishijima, T. Nagata**. *Single and double photoionization of lithium*. Phys. Rev. A **59**, 3397 (1999).

[54] **R. Wehlitz, J. B. Bluett, S. B. Whitfield**. *Oscillations in the Double-Photoionization Cross Section of Li near Threshold*. Phys. Rev. Lett. **89**, 093002 (2002).

[55] **R. Wehlitz, J. B. Bluett, S. B. Whitfield**. *Comparison of the double- to single-photoionization ratio of Li with He*. Phys. Rev. A **66**, 012701 (2002).

[56] **Colgan, D. C. Griffin, C. P. Ballance, and M. S. Pindzola**. *Total cross sections for the double photoionization of Li from the ground and excited states*. Phys. Rev. A **80**, 063414 (2009).

[57] **B. Langer, J. Viefhaus, O. Hemmers, A. Menzel, R. Wehlitz, U. Becker**. *High-resolution photoelectron spectrometry study of conjugate shakeup processes in the Li 1s threshold region*. Phys. Rev. A **43**, 1652 (1991).

[58] **T. A. Ferrett, D. W. Lindle, P. A. Heimann, W. D. Brewer, U. Becker, H. G. Kerkhoff, D. A. Shirley**. *Lithium 1s main-line and satellite photoemission : Resonant and nonresonant behavior*. Phys. Rev. A **36**, 3172 (1987).

[59] **J. Colgan, M. S. Pindzola**. *Total and differential cross-section calculations for the double photoionization of the helium 1s2s* ^{1,3}*S states*. Phys. Rev. A **67**, 012711 (2003) .

[60] **L. Lipsky, M. J. Conneely**. *Calculation of autoionization widths for two-electron systems*. Phys. Rev. A **14**, 2193 (1976).

[61] **E. Foumouo, H. Bachau, B. Piraux**. *(2γ,2e) total and differential cross-section calculations for helium with $\hbar\omega$ = 40–50 eV*. Eur. Phys. J. Special Topics **175**, 175 (2009).

Résumé : Etude théorique de l'interaction entre un atome à deux ou trois électrons actifs et un champ laser de fort éclairement (10^{13} à 10^{15} W.cm^{-2}) et de durée d'impulsion ultra-brève (femto à attoseconde) dans le domaine spectral XUV. Notre approche est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT). Nous utilisons une méthode spectrale pour résoudre l'ESDT avec des fonctions d'onde construites sur des B-splines. Nous étudions particulièrement la double ionisation à deux photons (TPDI) de l'hélium dans l'état fondamental ainsi que dans l'état excité 1s2s. Plusieurs modèles sont développés pour traiter le cas des impulsions ultra-brèves. Enfin nous abordons la TPDI du Lithium, système à trois électrons actifs. Nous comparons la double ionisation à deux photons dans le régime séquentiel pour Li et He(1s2s) ; le régime direct est également abordé.

Study of non linear process in complex atom in interaction with a strong and ultra short XUV laser field

Abstract : Theoretical study of the interaction between two and three-active electron systems with an ultra-short (10^{-15} to 10^{-18} s) high intensity (10^{13} to 10^{15} W.cm^{-2}) pulse in the XUV domain. Our approach is based on the resolution of the time dependent Schrödinger equation (TDSE). We use a spectral approach to resolve the TDSE and B-splines functions are used to represent the atomic orbitals. We study two-photon double ionization (TPDI) of helium in fundamental and 1s2s excited states. Various models are studied to treat the case of ultra-short pulses. Finally, we investigate TPDI of lithium, a three active electron system. We compare TPDI of Li and He(1s2s) in the sequential regime, the case of direct TPDI of He and Li is also investigated.

Discipline : physique atomique.

Mots clés	**Keyword**
Hélium, Lithium	Helium, Lithium
Double ionisation à deux photons	Two photons double ionization
Méthode spectrale non perturbative	Non perturbative spectral method
Photons UV-XUV	UV-XUV Photons

CELIA (Centre des lasers intenses et applications)
Université Bordeaux I - CNRS-CEA
F-33405 Talence
France