
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT Es-Science
SPECIALITE: PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE MOLECULAIRE

Présentée par: M^{me} Boulifa Rachida

**Intitulée : "Sections efficaces totales de la double ionisation de cibles
biologiques par impact d'électrons et de protons"**

Devant le jury d'examen composé de:

Mr Ali Boukellal	MCA	U.M.M.T.O	Président
Mme Dahbia Oubaziz	MCA	U.M.M.T.O	Directeur de thèse
Mr Christophe Champion	Professeur	U.Bordeaux (France)	Co-directeur de thèse
Mr Abdelaziz Mansouri	Professeur	U.F.A. Setif	Examineur
Mr Boumediene Lasri	Professeur	U.Saida	Examineur
Mme Fadhila Amitouche	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur

Introduction générale	1
Chapitre I : Processus de double ionisation	
I.1 Introduction.....	8
I.2 Processus de double ionisation.....	9
I.2.1 Réaction (e, 3e)	9
I.2.2 Conditions cinématiques.....	9
I.2.3 Eléments théoriques	10
I.3 Notion de section efficace.....	11
I.3.1 Section efficace simplement différentielle (S.E.S.D).....	14
I.3.2 Section efficace doublement différentielle (S.E.D.D)	15
I.3.3 Section efficace triplement différentielle (S.E.T.D).....	15
I.3.4 Section efficace quadruplement différentielle (S.E.Q.D)	16
I.3.5 Section efficace quintuplement différentielle (5.S.E.D).....	16
I.4 Approximation de Born.....	17
I.5 Modèles théoriques de la double ionisation.....	18
I.5.1 Modèle des ondes planes.....	18
I.5.2 Modèle des ondes coulombiennes.....	19
I.5.3 Modèle des ondes distordues (DWBA).....	20
I.6 Mécanismes de la double ionisation.....	21
I.6.1 Mécanisme «Shake-Off »	21
I.6.2 Mécanisme Two-Step 1 (TS1)	22
I.6.3 Mécanisme Two-Step 2 (TS2)	23
I.7 Conditions géométriques de la double ionisation.....	24
I.7.1 Régime symétrique.....	24
a) Géométrie coplanaire symétrique.....	25
b) Géométrie non-coplanaire symétrique.....	25
I.7.2 Régime asymétrique.....	26
a) Géométrie coplanaire asymétrique.....	26
b) Géométrie non-coplanaire asymétrique.....	27
I.8 Conclusion.....	27
Références bibliographiques.....	29

Chapitre II : Double ionisation d'une cible moléculaire par impact de protons ou d'électrons

II.1 Introduction.....	31
II.2 Description de la cible moléculaire.....	32
II.2.1 Description de la molécule d'eau	32
II.2.2 Description de la molécule de méthane.....	33
II.2.3 Etat électronique de la molécule cible.....	34
II.2.4 Fonction d'onde mono-centrique de Moccia.....	35
II.3 Description des états du système en interaction.....	40
II.3.1 Potentiel d'interaction	40
II.3.2 Description de l'état initial	41
II.3.3 Description de l'état final.....	42
a) Fonction d'onde de la particule diffusée.....	42
b) Fonction d'onde des électrons éjectés.....	42
II.3.4 Fonction d'onde de spin	43
II.4 Section efficace quintuplement différentielle..	45
II.4.1 Réduction de Bethe des intégrales de base	46
II.4.2 Expression de l'amplitude de transition.....	46
a) Cas des singulets	47
b) Cas des triplets.....	47
II.4.3 Développement des différents termes de l'amplitude de transition.....	48
II.4.4 Expression de l'amplitude de transition pour les états singulets et triplets.....	53
II.5 Section efficace triplement différentielle.....	55
II.6 Section efficace totale	57
Conclusion	58
Références bibliographiques.....	59

Chapitre III : Résultats et discussions

II.1 Introduction.....	61
III.2 Etude de la double ionisation de la molécule CH ₄ par impact d'électrons.....	61
III.2.1 Sections efficaces quintuplement différentielles (SEQD) de méthane	61
a) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$	62
b) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, \pi/2, 0)$	65
III.2.2 Sections efficaces totales en fonction de l'orientation (SET) de CH ₄	67
a) Cas de l'orbitale $I_{t_{2x}}$	67

<i>b) Cas de l'orbitale $1t_{2z}$</i>	69
<i>c) Cas de l'orbitale $1t_{2y}$</i>	71
<i>d) Cas de l'orbitale $2a_1$</i>	71
III.3 Etude de la double ionisation de la molécule H_2O par impact de protons.....	72
III.3.1. Sections efficace totales	72
III.3.2. Sections efficaces de fragmentation	75
III.3.3. Comparaison entre l'ionisation simple et l'ionisation double de H_2O	80
III.4 Conclusion.....	83
Références bibliographiques.....	85
Conclusion générale	86

Les interactions induites par les particules chargées sur des cibles moléculaires sont d'une grande importance dans de nombreux domaines scientifiques tels que la physique, la chimie et la biologie ainsi que dans divers domaines interdisciplinaires comme la radiobiologie où les applications peuvent être nombreuses particulièrement en radiothérapie [1]. En effet, il est maintenant bien connu que le rôle joué par les électrons secondaires (rayons delta) peut être primordial dans la mort cellulaire ainsi que l'induction d'aberration chromosomique, car tout au long de son chemin, la particule chargée dans la matière biologique, conduit à des électrons de haute énergie, qui peuvent déposer leur énergie très loin de la trajectoire originale de la particule et ensuite induire des événements critiques responsables de la mort cellulaire [2]. En outre, il convient de noter que ces électrons ont une contribution même après le temps d'irradiation lui-même, au cours desquels ils peuvent former des molécules stables (par exemple, H₂, O₂), des radicaux libres (par exemple, H⁺, OH⁺) ainsi que des espèces ionisées. Dans ce cas, une analyse détaillée des processus physiques de simple et double ionisation apparaît comme cruciale pour prédire les dommages radio-induits dans les cibles biologiques comme l'eau. À cet égard, les études théoriques existantes sont principalement basées sur le modèle à électrons indépendants (MEI), qui consiste à supposer que les électrons passifs (non éjectés) restent gelés dans leurs orbitales moléculaires pendant la collision. Cette approximation a été utilisée avec succès pour de nombreuses réactions d'ionisation [3]. Dans ce contexte, il existe une série d'approches théoriques pour décrire le processus d'ionisation des cibles d'intérêt biologique, dont l'eau ainsi que les composants de l'ADN. Des sections efficaces différentielles et totales ont été calculées [4-5] dans le cadre de la première approximation de Born: ces calculs ont été comparés à des mesures expérimentales pour l'eau et les composants de l'ADN/ARN impactés par des ions légers et lourds [6-7]. Dans ces calculs, le modèle d'onde distordue (CDW-EIS) a été appliqué pour décrire les processus d'ionisation induits par les protons ainsi que le processus de capture électronique dans la matière biologique. Dans une autre approche, Illescas et ses collègues [8] ont réalisé des travaux dans le cadre du modèle "Classical Trajectory Monte Carlo" (CTMC) utilisé pour décrire les collisions de protons, d'ions He²⁺ et C⁶⁺ avec les molécules d'eau en phase vapeur. Le processus de multi-ionisation des particules chargées dans la matière biologique est d'une grande importance en radiobiologie, en particulier pour décrire le transfert d'énergie qui sont de l'ordre de 12 à 1300eV. Malgré cette grande importance, le processus d'ionisation multiple a bénéficié moins d'attention que l'ionisation simple, on cite l'approche semi-classique proposée par Champion [9] basée sur le modèle statistique de dépôt d'énergie [10] dans le cadre de l'approximation de la densité locale [11] pour calculer les sections efficaces

expérimentales de la multi-ionisation de l'eau en phase vapeur impactée par des ions d'énergie 6.7MeV [12]. Plus tard, en s'appuyant sur les travaux de Zarour et Saalman [13], Abbas et *al.* [14] ont étudié la double capture (DC), la double ionisation (DI) et la capture électronique et l'ionisation électronique simultanées (généralement appelée transfert ionisant) de la molécule d'eau par impact de protons et de particules α en appliquant le modèle CTMC où des critères de "over-barrier" (COB en anglais) ont été utilisés pour déterminer les conditions d'émission d'électrons. De plus, la corrélation électronique a été incluse dans le calcul des sections efficaces correspondantes. Cependant, seules les réactions impliquant des électrons de la même orbitale moléculaire ont été considérées. Plus récemment, Murakami et *al.* [15-16] ont fait une série d'études sur les processus de simple et multiple ionisation (capture et ionisation). Les auteurs ont utilisé une approche non-perturbative BGM Basis Generator Model de son nom en anglais pour calculer les sections efficaces pour le processus d'éjection d'un seul ou de plusieurs électrons (capture et ionisation) lors des collisions de protons et d'ions He^+ avec la molécule d'eau pour une large gamme d'énergies d'impact s'étendant de 20keV à plusieurs MeV. Cependant, l'étude s'est essentiellement limitée à des sections efficaces de multiple ionisation, c'est-à-dire sans différenciation en ce qui concerne l'ionisation pure et la capture. Les détails sur le modèle de fragmentation mis au point par les auteurs sont exposés en référence [17] pour séparer la contribution de l'ionisation pure de celle de la capture pour les collisions d'ions He^+ avec la molécule H_2O . Ainsi, Murakami et *al.* [15] ont rapporté des sections efficaces de double ionisation par impact de protons pour des énergies allant de 20 keV à 1MeV. Plus récemment, Gulyas et ses collaborateurs [18] ont rapporté des sections efficaces totales pour la fragmentation de la molécule d'eau ($\text{OH}^+ + \text{H}^+$) ainsi que ($\text{O}^+ + \text{H}^+$) en utilisant le modèle des ondes distordues dans sa phase eikonale (CDW-EIS en anglais), une approche proposée à l'origine par Gervais et *al.* [19] pour modéliser les effets de l'ionisation multiple dans l'eau liquide. Citons également le modèle semi-empirique rapporté par Meesungnoen et ses collaborateurs [20] où les sections efficaces de simple ionisation de l'eau en phase gazeuse [21] ont été adaptées pour étudier le processus de double ionisation dans l'eau liquide en supposant que le rapport entre les sections efficaces de la double et simple ionisation était connu.

Du point de vue expérimental, Werner et *al.* [22] ont mesuré des sections efficaces totales pour les états dissociatifs de la molécule d'eau tels que $\text{H}^+ + \text{H}^+$, O^{2+} , H^+ , OH^+ et O^+ , par impact de protons et des ions He^+ dans une gamme d'énergie allant de 100 à 350keV et ce à l'aide d'un détecteur multi-particules muni d'une sensibilité de position et de temps. De plus, Gobet et *al.* [23-24] ont mesuré les sections efficaces de l'ionisation et de capture électronique

de l'eau gazeuse par impact de protons pour une gamme d'énergie allant de 20 à 150 keV, ainsi que les sections efficaces totales et partielles pour les états dissociatifs. Les auteurs ont rapporté des sections efficaces totales qui présentent un très bon accord avec les résultats expérimentaux [22,25]. Montenegro et al. [26-27] ont aussi étudié la fragmentation des molécules d'eau induite par impact de protons et du carbone où les processus de multiple ionisation et capture d'électrons ont été examinés. Enfin, citons l'expérience très récente de Tavares et al. [28] consacrée à l'étude de simple et double ionisation de la molécule d'eau par des protons rapides pour des énergies d'impact allant de 0,3 à 2MeV. Dans leur travail, les auteurs ont mesuré les fragmentations $H^+ + OH^+$ et $H^+ + O^+$.

La molécule de méthane est la molécule organique la plus abondante dans l'atmosphère de la terre et joue un rôle important simultanément dans le budget énergétique radiatif de la planète et dans la chimie atmosphérique globale. Ainsi, l'étude de la dynamique de la collision électron- CH_4 est devenu un champ croissant d'explorations, comprenant l'environnement [29-31], l'astrophysique [32] et même des considérations médicales, la molécule de méthane étant habituellement considérée comme la composante la plus simple dans de nombreuses structures organiques. Par conséquent, d'importants travaux théoriques et expérimentaux peuvent être trouvés dans la littérature. On peut citer les sections efficaces totales d'ionisation rapportées par Rapp et Englander-Golden [33], Scharm et al. [34], Orient et Srivastava [35], et par Tian et Vidal [36]. Sur le plan théorique, Jain et Baluja [37] et Joshipura et al. [38-39] ont examiné avec succès un grand nombre de cibles, y compris CH_4 . Dans leurs travaux, les auteurs ont rapporté des sections efficaces calculées en utilisant le formalisme optique complexe. Les résultats obtenus ont montré un bon accord avec les données expérimentales disponibles. Cependant, l'étude de la double ionisation de la molécule CH_4 n'a été jusqu'à présent que rarement étudiée. On peut citer les mesures (e, 3-1e) se référant à des sections efficaces quadruplement différentielles récemment rapportées par Staicu Casagrande et al. [40] dans une géométrie coplanaire pour des valeurs de moment de recul intermédiaires et grandes. Dans leur travail, les auteurs ont comparé leurs observations avec les prédictions théoriques fournies par le modèle 3C, où les deux électrons éjectés et l'électron diffusé sont décrits au moyen de fonctions d'onde coulombiennes. Plus récemment, Aitelhadjali et al. [41] ont traité le cas des quatre orbitales moléculaires ($1t_{2x}$, $1t_{2y}$, $1t_{2z}$ et $2a_1$) de la molécule de méthane dans le cadre de la première approximation de Born et ont souligné une forte dépendance de la section efficace quintuplement différentielle en fonction de l'orientation de la cible moléculaire.

Dans ce manuscrit, nous étendons d'une part l'étude réalisée sur la molécule d'eau par impact d'électrons [42] au cas des protons. D'autre part, nous étendons l'étude réalisée sur les sections efficaces différentielles de double ionisation de méthane par impact d'électrons [41] en évaluant l'effet d'orientation sur les sections efficaces totale de CH_4 par impact d'électrons. Dans ce dernier cas, notre travail vise à souligner que l'orientation moléculaire reste toujours importante lorsque des sections efficaces moins différentielles sont étudiées, en particulier en terme de sections efficaces totales comme déjà observé dans le cas de la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons [43]. L'étude est réalisée dans le cadre de la première approximation de Born dans laquelle l'état initial du système est décrit par une fonction d'onde mono-centrique, tandis que l'état final est décrit par le modèle 2CWG qui tient compte de la répulsion électronique entre les deux électrons éjectés. Par ailleurs, pour aller au-delà de première approximation de Born, la fonction d'onde de la particule diffusée (pour le cas de la double ionisation de la molécule d'eau par impact de protons) est décrite par une fonction d'onde coulombienne approximative en prenant en considération la charge effective vue par la particule diffusée.

Cette thèse est constituée d'une introduction de trois chapitres et d'une conclusion, et est structurée comme suit. Dans l'introduction nous avons donné un aperçu sur les travaux existants sur l'ionisation par impact de particules chargées. Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques généralités sur la théorie de la diffusion. Nous citons d'abord quelques modèles permettant la description des processus de double ionisation ainsi que leurs avantages en précisant les conditions cinématiques. Puis nous introduisons la notion de section efficace différentielle (simplement, doublement, etc.). Nous détaillons par la suite les mécanismes réactionnels directs apparaissant dans les deux premiers termes du développement de Born et nous terminons par une brève description des différentes géométries collisionnelles utilisées.

Le deuxième chapitre est consacré au développement analytique de la section efficace multi-différentielle de la double ionisation. Nous commençons en premier lieu par la description des molécules étudiées ainsi que les états initial et final de la réaction de double ionisation. Puis, nous développons le calcul des amplitudes de transition associées aux états singulets et triplets de la molécule cible dans le cadre de la première approximation de Born. Nous décrivons en détails les intégrales analytiques de la section efficace multi-différentielle pour obtenir la section efficace totale en fonction de l'orientation et la SET moyennée sur toutes les directions de la molécule.

Les résultats obtenus font l'objet du troisième chapitre. Les sections efficaces quintuplement différentielles et totales des deux molécules CH_4 et H_2O sont présentées et analysées en fonction des orientations de la cible moléculaire: les différents mécanismes réactionnels Shake-Off et Two-Step1 de la double ionisation sont identifiés et analysés. Enfin, nous terminons par une conclusion où sont consignés les points les plus importants de notre travail.

Références bibliographiques

- [1] U. Amaldi, G. Kraft, Rep. Prog. Phys. **68**, 1861 (2005)
- [2] A. Boissi'ere, C. Champion, A. Touati, M.-A. Hervé du Penhoat, L. Sabatier, A. Chatterjee, A. Chetioui, Radiat. Res. **167**, 493 (2007)
- [3] P.D. Fainstein, V.H. Ponce, R.D. Rivarola, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 3091 (1991)
- [4] O. Boudrioua, C. Champion, C. Dal Cappello, Y.V. Popov, Phys. Rev. A. **75**, 022720 (2007)
- [5] A.N. Agnihotri, S. Nandi, S. Kasthurirangan, A. Kumar, M.E. Galassi, R.D. Rivarola, C. Champion, L.C. Tribedi, Phys. Rev. A **87**, 032716 (2013)
- [6] M.E. Galassi, C. Champion, P.F. Weck, R.D. Rivarola, O. Fojon, J. Hanssen, Phys. Med. Biol. **57**, 2081 (2012)
- [7] R. Moccia, J. Chem. Phys. **40**, 2186 (1964)
- [8] C. Illescas, L.F. Errea, L. Mendez, B. Pons, I. Rabaden, A. Riera, Phys. Rev. A **83**, 052704 (2011)
- [9] C. Champion, Nucl. Instr. Meth. B **205**, 671 (2003)
- [10] A. Russek, J. Meli, Physica **46**, 222 (1970)
- [11] J. Lindhard, M. Scharff, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **27**, 15 (1953)
- [12] L. Adoui, C. Caraby, A. Cassimi, D. Lelievre, J.P. Grandin, A. Dubois, J. Phys. B **32**, 631 (1999)
- [13] B. Zarour, U. Saalman, Nucl. Instr. Meth. B **205**, 610 (2003)
- [14] I. Abbas, C. Champion, B. Zarour, B. Lasri, J. Hanssen, Phys. Med. Biol. **53**, N41 (2008)
- [15] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch, H.J. Lüdde, Phys. Rev. A **85**, 052704 (2012)
- [16] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch, H.J. Lüdde, Phys. Rev. A **85**, 022713 (2012)
- [17] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch, H.J. Lüdde, Phys. Rev. A **86**, 022719 (2012)
- [18] L. Gulyas, S. Egri, H. Ghavaminia, A. Igarashi, Phys. Rev. A **93**, 032704 (2016)
- [19] B. Gervais, M. Beuve, G.H. Olivera, M.E. Galassi, Radiat. Phys. Chem. **75**, 493 (2006)
- [20] J. Meesungnoen, A. Filali-Mouhim, N. Snitwongse, N. Ayudhya, S. Mankhetkorn, J.P. Jay-Guerin, Chem. Phys. Lett. **377**, 419 (2003)
- [21] M.E. Rudd, Rad. Prot. Dosim. **31**, 17 (1990)
- [22] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, H.O. Lutz, Phys. Rev. Lett. **74**, 1962 (1995)
- [23] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, J.M. Gaillard, M. Carré, M. Lezius, P. Scheier, and T.D. Märk, Phys. Rev. Lett. **86**, 3751 (2001)
- [24] F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, M. Carré, S. Ouaskit, T.D. Märk, P. Scheier, Phys. Rev. A **70**, 062716 (2004)
- [25] M.E. Rudd, T.V. Goffe, R.D. DuBois, L.H. Toburen, Phys. Rev. A **31**, 492 (1985)
- [26] E.C. Montenegro, M.B. Shah, H. Luna, S.W.J. Scully, A.L.F. de Barros, J.A. Wyer, J. Lecointre, Phys. Rev. Lett. **99**, 213201 (2007)
- [27] H. Luna, A.L.F. de Barros, J.A. Wyer, S.W.J. Scully, J. Lecointre, P.M.Y. Garcia, G.M. Sigaud, A.C.F. Santos, V. Senthil, M.B. Shah, C.J. Latimer, E.C. Montenegro, Phys. Rev. A **75**, 042711 (2007)

- [28] A.C. Tavares, H. Luna, W. Wolff, E.C. Montenegro, *Phys. Rev. A* **92**, 032714 (2015)
- [29] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **17**, 1727 (1984).
- [30] R. Zellner, G. Weibring, *Z. Phys. Chem.* **161**, 167 (1989).
- [31] S. P. Khare, M. K. Sharma, S. Tomar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 3147 (1999).
- [32] D.L. Huestis, S.W. Bougher, J.L. Fox, M. Galand, R.E. Johnson, J.I. Moses, J.C. Pickering, *Space Sci. Rev.* **139**, 63 (2008).
- [33] D. Rapp, P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* **43**, 1464 (1965).
- [34] B. L. Sharm, F. J. de Heer, M. J Van der Wiel, J. Kistemaker, *Physica (Amsterdam)* **31**, 94 (1965).
- [35] O. J. Orient, S. K. Srivastava, *J. Phys. B* **20**, 3923 (1987).
- [36] C. Tian, C. R. Vidal, *J. Phys. B* **31**, 895 (1998).
- [37] A. Jain, K. L. Baluja, *Phys. Rev. A* **45**, 202 (1992).
- [38] K. N. Joshipura, P. M. Patel, *J. Phys B* **29**, 3925 (1996).
- [39] K. N. Joshipura, M. Vinodkuma, P. M. Patel, *J. Phys. B* **34**, 509 (2001).
- [40] E. M. Staicu Casagrande, C. Li, A. Lahmam-Bennani and C. Dal Cappello, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 115203 (2014).
- [41] Z. Aitelhadjali, S. Kessal, M.A. Quinto, D. Oubaziz and C. Champion, *Int. J. Mass Spectrom.* **403**, 53 (2016)
- [42] D. Oubaziz, M.A. Quinto, C. Champion, *Phys. Rev. A* **91**, 022703 (2015)
- [43] D. Oubaziz, C. Champion, and H. Aouchiche, *Phys. Rev. A* **88**, 042709 (2013).

I.1 Introduction :

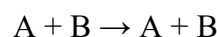
L'ionisation par impact de particules correspond à l'arrachement d'un ou plusieurs électrons de la cible, suite à une collision entre une particule incidente et des électrons liés. On peut distinguer différents types d'ionisation, directe et indirecte, simple et multiple, etc. La simple ionisation par impact d'électrons se produit quand l'ion résiduel quitte le champ de collisions avec une seule charge positive. La double ionisation correspond à l'arrachement de deux électrons de la cible, cette dernière devient un ion doublement chargé dans l'état fondamental ou excité. L'ion peut aussi avoir plusieurs charges positives dues à une ionisation multiple directe, ou indirecte (par exemple via l'effet Auger qui est dû à l'émission d'un deuxième électron par la cible suite à l'ionisation primaire d'une couche interne).

Une collision est un phénomène produit suite à une interaction, plus ou moins instantanée, entre deux ou plusieurs systèmes et qui peut les transformer. Bien que cette définition puisse s'appliquer à n'importe quel type de collision (entre atomes voir planètes), ce qui nous intéresse dans ce travail sont les collisions induites par des particules chargées sur des molécules.

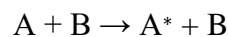
Les collisions typiques impliquent généralement deux particules A et B, où B est la cible considérée fixe et A le projectile en mouvement. Ces collisions entre A et B sont classées en deux types principaux :

- Diffusion élastique : dans ce cas, les deux systèmes ne subissent aucun changement dans leur structure interne, seule la trajectoire de la particule incidente change.

Ce type de collision est exprimé selon l'équation :



- Diffusion inélastique : ici, A et/ou B subissent des changements dans leurs structures internes, ou état quantique. Nous pouvons écrire les équations suivantes :



où (A*, B*) les nouveaux états des particules A et B.

Ce sont justement les processus impliquant des collisions inélastiques, particulièrement l'ionisation d'une cible moléculaire par impact de particules, que nous allons développer au cours de ce travail.

Dans ce processus, nous considérons la double ionisation par impact d'électrons ou de protons d'une cible à plusieurs électrons, H_2O et CH_4 , dont l'état initial est représenté par une fonction d'onde mono-centrique alors que les deux électrons éjectés dans ce processus sont considérés et désignés comme étant les électrons actifs de la cible. La difficulté à étudier ce processus réside dans la complexité de la description des électrons dans la voie de sortie. Dans une première partie de ce chapitre, nous allons développer quelques éléments de la théorie des collisions afin d'aboutir à l'expression explicite de la section efficace quintuplement différentielle nécessaire à la description de la double ionisation et, dans une deuxième partie, nous allons analyser les mécanismes réactionnels de la double ionisation.

Finalement, nous allons décrire les différents modèles qui ont été proposés pour étudier le double continuum de la double ionisation.

I.2 Processus de double ionisation

La réaction de double ionisation consiste à arracher deux électrons d'une cible atomique ou moléculaire pour qu'elle devienne doublement chargée, si elle était neutre initialement. Ce type de réaction peut se faire par impact de photons, d'ions, de positrons, d'électrons ou encore de protons.

I.2.1 Réaction ($e, 3e$)

Lors des réactions de double ionisation par impact de particules chargées, la voie de sortie est caractérisée par l'émergence de trois particules. La notation ($e, 3e$) se réfère à une collision doublement ionisante par impact d'électrons, où les trois électrons dans la voie finale sont détectés en coïncidence. Ces expériences sont difficiles à réaliser car les événements de triple coïncidence sont faibles, surtout en les comparant à ceux de la double coïncidence ($e, 2e$) correspondant à une simple ionisation. Les premières expériences ($e, 3e$) ont été menées par Lahmam-Bennani et *al.*[1-2] pour mesurer les sections efficaces quintuplement différentielles de la double ionisation de l'argon. Depuis, la voie est devenue ouverte pour de nouvelles recherches permettant la description du processus de double ionisation [3-4].

I.2.2 Conditions cinématiques

Dans une collision inélastique de type ($p_i, 2e + p_d$), la particule incidente p_i caractérisée par des paramètres cinématiques (énergie E_i et impulsion \vec{k}_i relatif au centre de masse de la cible) entre en collision avec une cible atomique ou moléculaire supposée au repos. Après la collision, on détecte en coïncidence trois particules : la particule incidente diffusée avec une énergie E_d et un vecteur d'onde \vec{k}_d dans une direction définie par l'angle polaire θ_d et l'angle azimutal φ_d ainsi que les deux électrons éjectés de la cible e_1 et e_2 caractérisés par leurs

énergies, leurs quantités de mouvement, les angles polaires et azimutaux respectifs (E_1 , \vec{k}_1 , θ_1 et φ_1) et (E_2 , \vec{k}_2 , θ_2 et φ_2) (voir la figure (I.1) où sont illustrés ces différents paramètres). Les vecteurs d'onde \vec{k}_i , \vec{k}_d , \vec{k}_1 et \vec{k}_2 sont associés respectivement aux particules incidente, diffusée et éjectés.

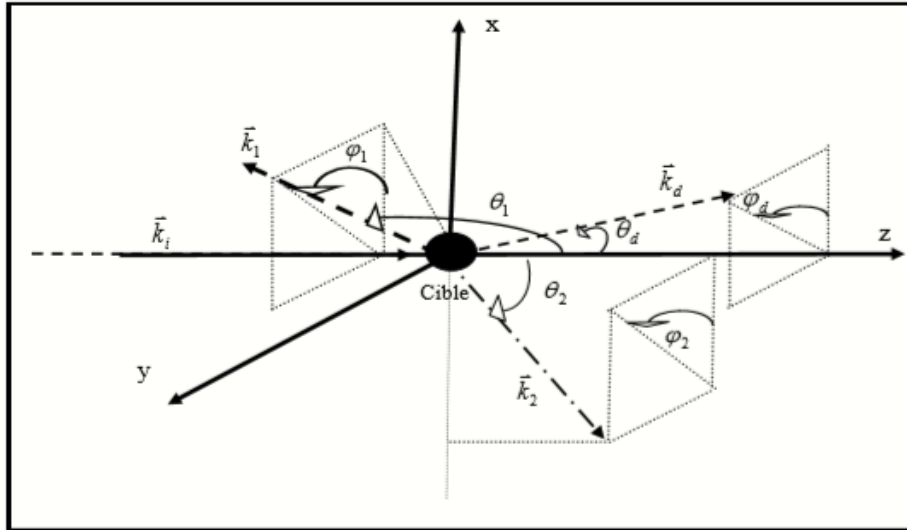
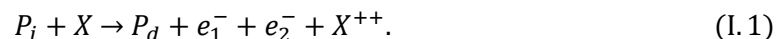


Figure (I.1) Schéma d'une réaction de double ionisation illustrant les différents vecteurs d'onde \vec{k}_i , \vec{k}_d , \vec{k}_1 et \vec{k}_2 associés respectivement à la particule : incidente, diffusée et les deux électrons éjectés.

I.2.3 Eléments théoriques :

La réaction de double ionisation directe d'une molécule X par une particule chargée est schématisée par



On considère ici une particule chargée de charge z_p , de masse μ et de moment initial \vec{k}_i qui ionise une molécule X .

L'état final du système est caractérisé par la particule diffusée de moment \vec{k}_d , de deux électrons éjectés de moment (\vec{k}_1 , \vec{k}_2) et de l'ion résiduel X^{++} .

Ce processus a lieu en tenant compte du fait que la masse du projectile étant très petite devant celle de la cible, le transfert d'énergie cinétique entre la particule incidente et la cible se trouve alors négligeable. Les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement totales sont données par

$$E_i = E_d + E_1 + E_2 + E_{X^{++}} \quad (\text{I.2})$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_{H_2O^{++}} \quad (I.3)$$

où $E_{X^{++}}$ représente le potentiel de la double ionisation de la cible et $\vec{k}_{H_2O^{++}}$ la quantité de mouvement de l'ion résiduel. Nous définissons également le moment de transfert \vec{q} par :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d. \quad (I.4)$$

L'état initial du système est décrit par l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (I.5)$$

où l'hamiltonien \hat{H} du système peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{V} \quad (I.6)$$

Dans cette expression \hat{H}_1 est l'hamiltonien du système en l'absence de toute interaction, \hat{V} est l'interaction entre la particule incidente et la cible. Dans l'état final, l'ion moléculaire X^{++} et les électrons émergents se trouvent à nouveau séparés. L'hamiltonien \hat{H}' du système peut s'écrire alors

$$\hat{H}' = \hat{H}'_1 + \hat{V}' \quad (I.7)$$

où \hat{H}'_1 représente l'hamiltonien du système (ion + deux électrons) en l'absence de toute interaction et \hat{V}' le potentiel d'interaction entre l'ion, la particule diffusée et les deux électrons éjectés.

I.3. Notion de section efficace

La section efficace est définie comme étant la mesure du taux de particules qui ont subi une diffusion déterminée dans l'espace sur le nombre de particules incidentes [5].

Dans un premier temps, on considère un flux F de particules incidentes, de direction parallèle à l'axe (OZ) (figure (I.2)) qui entrent en collision avec N particules cibles. On suppose que la densité des cibles et le flux F sont relativement faibles pour permettre d'éviter les effets de collisions multiples. Hors de portée du faisceau incident et à grande distance de la cible, on dispose un détecteur D mesurant le nombre de particules diffusées N_f par unité de temps, dans une direction (θ, φ) d'un élément d'angle solide $d\Omega$ (figure (I-3)).

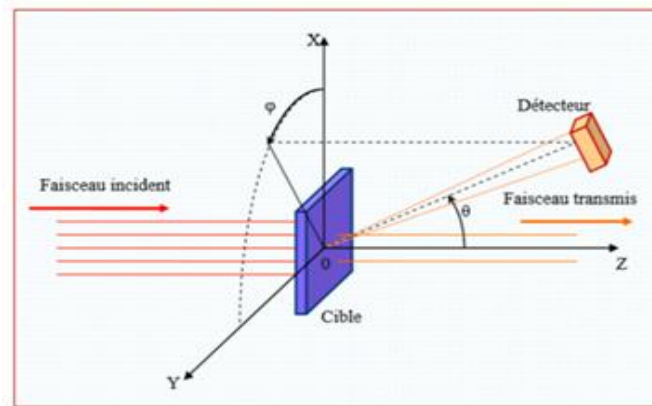


Figure (I.2) Schéma de l'expérience de collision entre des particules incidentes avec une cible atomique ou moléculaire.

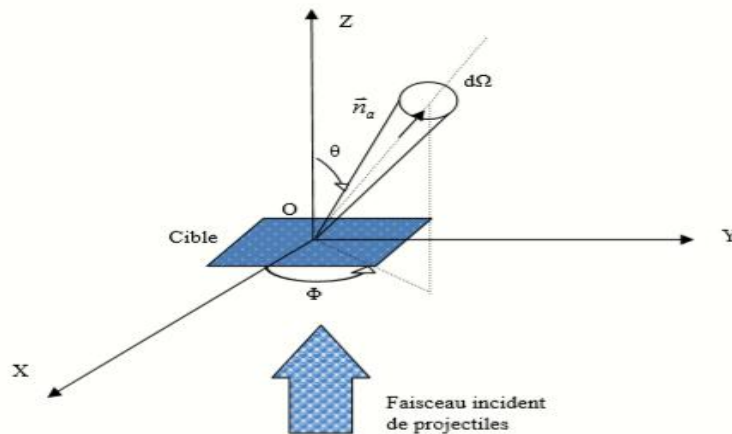


Figure (I.3) Schéma simplifié relatif à la notion de l'angle solide lors du calcul de la section efficace

Le nombre de particules N_f que l'on détecte est proportionnel au nombre de particules cibles N et au flux F des particules incidentes. Le coefficient de proportionnalité noté σ est appelé section efficace et se mesure en m^2

$$\sigma = \frac{N_f}{N \cdot F}. \quad (\text{I. 8})$$

Cette quantité donne une mesure de la probabilité qu'un certain type de réaction se produise. En réalité, lors d'une réaction, seule une fraction des particules émises est mesurée, la détection étant limitée à une fenêtre spatiale $\Delta\Omega$ et une fenêtre énergétique ΔE . La section efficace σ est reliée à la probabilité de transition par unité de temps P_{fi} par la relation :

$$\sigma = \frac{P_{fi}}{F} \quad (\text{I. 9})$$

où P_{fi} est la probabilité de transition par unité de temps d'un état initial d'énergie E_i et d'impulsion \vec{k}_i vers un état final d'énergie E_f et d'impulsion \vec{k}_f . Cette probabilité est reliée à l'élément de la matrice de transition T_{fi} par la relation

$$P_{fi} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) |T_{fi}|^2 F \quad (\text{I.10})$$

où les fonctions δ assurent les conservations de l'énergie totale et de la quantité de mouvement et où T_{fi} représente un élément de la matrice de transition décrivant le passage d'un état initial $|\psi_i\rangle$ vers un état final $|\psi_f\rangle$ donnée par

$$T_{fi} = \langle \psi_f | \hat{T} | \psi_i \rangle. \quad (\text{I.11})$$

tel que \hat{T} est l'opérateur de transition.

En tenant compte de l'expression de la probabilité de transition donnée par l'équation (I.10), la section efficace donnée par l'équation (I.9) devient :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) |T_{fi}|^2. \quad (\text{I.12})$$

Dans le cadre de la première approximation de Born, en utilisant les notations de Dirac, l'amplitude de transition T_{fi} a la dimension d'une longueur, est donnée par l'équation :

$$T_{fi} = \langle \psi_f | \hat{V} | \psi_i \rangle. \quad (\text{I.13})$$

où \hat{V} est le potentiel qui décrit l'interaction entre la particule incidente et la cible.

Dans le processus de double ionisation, l'état initial décrit par la fonction d'onde ψ_i est composé de la particule incidente et de la cible, alors que l'état final qui est décrit par la fonction d'onde ψ_f est composé de quatre particules (deux électrons éjectés, une particule diffusée et un ion résiduel). Il est clair qu'un calcul plus au moins rigoureux de la section efficace nécessite un calcul détaillé de l'amplitude de transition T_{fi} . Pour calculer cette amplitude nous sommes amenés à définir d'une part la fonction d'onde totale décrivant l'état initial du système cible-projectile avant la collision, et d'autre part la fonction d'onde totale décrivant l'état final après la collision.

Comme dans le cas atomique, les calculs nécessitent aussi la connaissance des états liés de la cible moléculaire. Ceux-ci peuvent être construits comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) centrées sur les noyaux des atomes. Le problème à résoudre

consiste à évaluer les intégrales multicentriques qui apparaissent dans le calcul de l'amplitude de transition.

Les résultats obtenus lors d'une expérience de double ionisation sont généralement exprimés en termes de section efficace et l'existence de plusieurs particules dans la voie finale permet de définir plusieurs types de sections efficaces: la section efficace simplement, doublement, triplement, quadruplement et quintuplement différentielles ainsi que la section efficace totale. Les sections efficaces observées sont donc différentielles en énergie et/ou en angle pour les particules incidentes et/ou émises.

La section efficace totale décrit la réaction globale, en tenant compte de toutes les particules sortantes à travers un angle solide Ω , puis intégrées sur tout l'espace. En revanche, les sections efficaces différentielles donnent plus d'informations que la section efficace totale puisque dépendantes de l'énergie des particules, et ou de la direction dans laquelle ces particules sont éjectées ou diffusées. Si, par exemple, nous nous intéressons non seulement à la probabilité d'un certain type d'interaction, mais aussi à la distribution angulaire des particules à l'issue de cette collision, dans ce cas la section efficace différentielle $\sigma_{dif}(\theta, \varphi)$ est définie à partir de la dérivation de la section efficace totale σ_{tot} par :

$$\sigma_{dif} = \frac{d\sigma_{tot}}{d\Omega(\theta, \varphi)} \quad (\text{I. 14})$$

où $\Omega(\theta, \varphi)$ représente l'angle solide correspondant à la direction finale du projectile après la collision.

I.3.1 Section Efficace Simplement Différentielle (SESD)

Dans ce cas, il y a cinq cas à prendre en considération. Parmi ceux-ci, nous distinguons le cas où nous pouvons analyser l'influence de la distribution angulaire de la particule diffusée sur le processus de la double ionisation. Lorsque l'une des particules dans la voie de sortie est détectée sélectivement dans une certaine direction, on parle de section efficace simplement différentielle (SESD) en angle, que l'on note $d\sigma/d\Omega$. Cette quantité contient évidemment une information plus détaillée sur le processus d'ionisation, elle présente un grand intérêt dans l'étude des structures moléculaires. En effet, Tavard [6] a établi pour la première fois en 1966, la relation entre l'énergie totale de la cible et la SESD dans le cas de collisions entre électrons rapides et une cible atomique ou moléculaire. Cette relation a été ainsi utilisée pour mesurer l'énergie de liaison des molécules.

Si l'on s'intéresse aux aspects spectroscopiques de la cible, on définit plutôt une section efficace simplement différentielle en énergie $d\sigma/dE$. Elle est fonction de l'énergie de la particule incidente et de l'énergie de l'un des électrons éjectés après collision. La SEDS caractérise leur distribution énergétique intégrée sur tous les angles. Elle représente ainsi un outil majeur dans l'investigation de divers champs de la physique.

On ne peut pas mesurer directement la SEDS en énergie $d\sigma/dE$, celle-ci est obtenue en intégrant sur tous les angles d'émission de sections efficaces doublement différentielles [7].

I.3.2 Section Efficace Doublement Différentielle (SEDD)

Si, au moment de la détection, on peut avoir l'information sur l'angle d'émission et sur l'énergie de l'électron détecté, on parle alors de section efficace doublement différentielle, notée :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_d dE_1} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 k_1^2 dk_d dk_1 \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 d\vec{k}_2. \quad (I.15)$$

Cette grandeur SEDD est encore plus significative que la SEDS puisqu'elle fournit la distribution en énergie et en angle des particules diffusées ou éjectées après la collision. Même si les particules sont indiscernables, on peut, dans certaines conditions cinématiques, savoir si la particule détectée est diffusée ou éjectée.

Le problème avec les mesures des SEDD est l'incertitude concernant les processus observés, d'une part, et les états ionisés pour une énergie donnée, d'autre part. Les théories utilisées pour décrire les SEDD doivent inclure tous les processus d'ionisation possibles et tous les états pouvant contribuer aux sections efficaces. Pour lever cette incertitude, l'énergie et le moment de transfert doivent être déterminés pour spécifier le processus particulier d'ionisation.

I.3.3 Section Efficace Triplement Différentielle (SETD)

La section efficace sera dite triplement différentielle si les deux électrons de l'état final sont analysés aussi bien suivant leurs directions que leurs énergies respectives.

Dans un processus $(e, 2e)$, c'est cette quantité, dite complètement différentielle, qui fournit le plus de détails sur la dynamique de l'interaction puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques entrant en jeu, à savoir les énergies E_i et E_1 ainsi que les angles solides Ω_d et Ω_1 .

Dans le cas de la double ionisation, l'expression de la SETD est donnée par la relation

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 k_1^2 k_2^2 dk_d dk_1 dk_2 \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2. \quad (I.16)$$

Elle représente la probabilité pour qu'une particule incidente d'énergie E_i et d'impulsion \vec{k}_i , produise après collision avec la cible, deux électrons dans la voie de sortie d'énergies E_1 et E_2 et de quantité de mouvement \vec{k}_1 et \vec{k}_2 , dans les directions Ω_1 et Ω_2 .

I.3.4 Section Efficace Quadruplement Différentielle (SEQD) :

Si l'on ajoute la possibilité d'une détection en énergie de l'un des électrons émergents, on peut déterminer la section efficace quadruplement différentielle en angle et en énergie.

D'après l'égalité $E = \frac{k^2}{2}$ et en utilisant la relation $dE = k dk$ nous pouvons écrire, en partant de l'expression de la section efficace triplement différentielle :

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d dE_d k_1 dE_1 k_2 dE_2 \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2. \quad (I.17)$$

Dans un processus de double ionisation pour lequel l'énergie I^{2+} est connue, la valeur de l'énergie de l'électron incident E_i est choisie et les valeurs des énergies E_d , E_1 et E_2 sont déduites à partir de la relation de conservation de l'énergie. Si le détecteur du premier électron éjecté est réglé sur une valeur donnée E_1 , l'expression de la SEQD s'écrit alors comme

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} = \frac{(2\pi)^4 k_1}{k_i} \int k_d dE_d k_2 dE_2 \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2. \quad (I.18)$$

Cette grandeur nous renseigne sur les distributions énergétiques du premier électron éjecté et des deux électrons détectés dans la voie de sortie. Ce type d'expériences est souvent noté $(e, 3 - 1e)$ où l'un des électrons dans la voie finale n'est pas détecté. Ces expériences sont réalisées pour étudier le principe de double ionisation avec détection de deux électrons en coïncidence après la collision, sans tenir compte du troisième électron.

I.3.5. Section Efficace Quintuplement Différentielle

La section efficace sera dite quintuplement différentielle (5SED), si on ajoute la possibilité de détection en énergie du deuxième électron éjecté, soit E_2 , à travers un angle solide $d\Omega_2$. Elle se rapporte à des collisions du type $(e, 3e)$, pour un processus de double ionisation par impact d'électrons, où les trois particules dans la voie finale sont détectées en coïncidence. Dans un processus $(e, 3e)$, c'est cette quantité, dite complètement différentielle, qui fournit le plus de détails sur la dynamique de l'interaction puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres

cinématiques entrant en jeu, à savoir les énergies : E_d , E_1 et E_2 ainsi que les angles solides Ω_d, Ω_1 et Ω_2 . On la note :

$$\sigma^4 = \frac{d^5\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_d dE_1 dE_2} = (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2 k_d}{k_i} |T_{fi}|^2. \quad (I.19)$$

Cette grandeur représente la probabilité de détecter en coïncidence la particule diffusée dans une direction donnée et les électrons éjectés dans des directions particulières avec des énergies bien définies. Pratiquement, les expériences (e, 3e), sont difficiles à réaliser à cause du faible taux de coïncidence. Pour ce faire, les expérimentateurs [8-9] ont élaboré d'autres types d'expériences appelées, communément (e, 3-1e) dont on a parlé précédemment.

I.4 Approximation de Born

L'approche développée par Born en 1926 [10] est l'une des approximations les plus utilisées pour le calcul des sections efficaces; elle joue un rôle dominant dans l'étude des collisions atomiques. Dans cette approximation, on suppose que le potentiel diffuseur décrivant l'interaction coulombienne du projectile avec les différentes particules de la cible est petit devant l'énergie totale de la cible et celle de la particule incidente qui est très rapide. Par conséquent, le potentiel diffuseur peut être traité comme une perturbation et l'opérateur de diffusion peut alors être exprimé sous forme d'un développement en termes de l'opérateur du potentiel d'interaction. La formulation de Born conduit à un développement en puissance du potentiel, qui peut être interprété comme une série de diffusion multiple dans laquelle le projectile interagit de façon répétitive avec le potentiel V et se propage librement entre deux interactions successives. Cette formulation se traduit par l'expression :

$$T = V + V \cdot \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} \cdot V + V \cdot \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} \cdot V \cdot \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} \cdot V + \dots \quad (I.20)$$

où H représente l'hamiltonien du système en absence de toute interaction et V le potentiel d'interaction entre la cible ionisée, la particule diffusés et les deux électrons éjectés, E_i est l'énergie du système dans son état initial.

Ce développement de l'expression de T est appelé développement de Born aux différents ordres. Nous pouvons remarquer qu'il correspond à un développement en puissances du potentiel d'interaction entre le projectile et la cible. La première approximation de Born consiste alors à ne retenir que le premier terme du développement, c'est-à-dire à négliger la contribution des termes contenant les puissances supérieures à 1, tandis que la seconde approximation de Born équivaut à remplacer T par :

$$T = V + V \cdot \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} \cdot V \quad (\text{I.21})$$

La deuxième approximation de Born est une extension aux termes d'ordre supérieur de l'opérateur de diffusion. Elle tient compte des interactions successives de la particule incidente avec deux électrons de la cible [11].

Finalement, l'ordre correspondant à la série de Born représente le nombre d'interactions de la particule incidente avec la cible ; une fois pour Born I, deux fois pour Born II...etc.

Dans notre travail, nous ne tiendrons compte que du premier terme du développement, négligeant ainsi tous les termes d'ordre supérieur. Ce traitement est valable pour des particules incidentes suffisamment rapides relativement aux électrons de la cible. L'opérateur de transition est remplacé par le terme de perturbation V représentant le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible, l'expression de ce potentiel est donnée sous la forme suivante :

$$V = \frac{-Z}{|\vec{r}_0|} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.22})$$

où \vec{r}_0 est le vecteur position de la particule incidente par rapport au noyau, \vec{r}_j sont les positions de chaque électron "j" de la cible par rapport au noyau, Z est le nombre de charges du noyau de la cible et N est le nombre d'électrons de cible. La relation du potentiel (I.22) sera conservée tout au long de ce travail dans les calculs de sections efficaces.

I.5 Modèles théoriques de la double ionisation :

Les fonctions d'onde décrivant les électrons du continuum, jouent un rôle important dans l'étude du processus de la double ionisation. En général, dans les processus de la diffusion inélastique, il est fortement conseillé de tenir compte des corrélations entre ces électrons du continuum ainsi que de leur interaction avec la cible moléculaire ou atomique ionisée. Pour définir les sections efficaces multiplement différentielles ou totales, plusieurs modèles descriptifs ont été proposés. Nous mentionnons le modèle des fonctions d'ondes planes, des ondes coulombiennes, des ondes distordues. Certains sont plus utilisés que d'autres grâce à leur simplicité et la qualité des résultats qu'ils donnent.

I.5.1 Modèle des ondes planes

Dans ce modèle, les deux électrons éjectés sont décrits par des ondes planes. On considère que l'interaction coulombienne entre chaque électron éjecté et l'ion résiduel est négligeable. Ce modèle n'est valable que si les deux électrons dans la voie finale s'éjectent avec une très grande énergie. Ce modèle a été utilisé par Neudatchin et al. [12], Smirnov et al. [13] et par

Popov et *al.* [14] afin d'étudier la double ionisation des cibles atomiques et moléculaires à haute énergie. Dans ce cas-là, l'état final de la cible peut s'écrire sous la forme suivante :

$$|\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \frac{(2\pi)^{-3}}{\sqrt{2}} \left| e^{i(\vec{k}_1\vec{r}_1 + \vec{k}_2\vec{r}_2)} \pm e^{i(\vec{k}_2\vec{r}_1 + \vec{k}_1\vec{r}_2)} \right\rangle \quad (\text{I. 23})$$

où les signe « +,- » désignent l'état symétrique et/ou antisymétrique.

Ce modèle ne tient compte ni des interactions coulombiennes entre les deux électrons éjectés et la cible, ni des interactions coulombiennes entre les deux électrons éjectés eux-mêmes. Ce modèle est valide uniquement pour des énergies d'éjection très élevées. Il a toutefois montré ses limites pour des énergies d'éjection faibles et moyennes lorsque les corrélations entre les électrons éjectés deviennent fortes.

I.5.2 Modèle des ondes coulombiennes et 2CW

Ce modèle, connu sous l'acronyme BBK relatif aux trois auteurs qui l'ont proposé la première fois dans le cadre de l'atome d'hydrogène [15], est basé sur une description asymptotique exacte de l'état final de la cible et s'écrit comme le produit de trois ondes coulombiennes (d'où l'autre nom du modèle : 3C). En outre, ce modèle permet de décrire l'interaction mutuelle entre les électrons éjectés, la particule diffusée ainsi que l'ion résiduel.

Les auteurs de ce modèle ont utilisé une fonction d'onde symétrique pour décrire l'état des trois particules dans le continuum d'énergie résultant de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène par impact électronique. Cette fonction a auparavant été proposée, mais sans être appliquée, par Garibotti et *al.* [16] dans le cadre d'un modèle incluant la fonction 3C pour des collisions par impact d'ions. Brièvement, sa principale caractéristique est d'être asymptotiquement ($r \rightarrow \infty$) exact pour le traitement de l'interaction coulombienne à trois corps, entre la particule diffusée, les électrons éjectés et l'ion résiduel. Ce modèle a été repris par plusieurs auteurs pour décrire l'ionisation par impact électronique des gaz rares [5, 17-18], mais également pour étudier la double ionisation de l'hélium [19-20]. Pour ce faire, le problème complexe à N-électrons a été réduit à deux électrons actifs (qui seront éjectés après collision). La fonction BBK s'écrit

$$\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}_1\vec{r}_1} C(\alpha_1, \vec{k}_1, \vec{r}_1) e^{i\vec{k}_2\vec{r}_2} C(\alpha_2, \vec{k}_2, \vec{r}_2) C(\alpha_{12}, \vec{k}_{12}, \vec{r}_{12}) \quad (\text{I. 24})$$

Où le facteur de Coulomb est défini par

$$C(\alpha, \vec{k}, \vec{r}) = e^{\pi Z/2k} \Gamma(1 - i\alpha) {}_1F_1(i\alpha, l, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (\text{I. 25})$$

où $\Gamma(1 - i\alpha)$ et ${}_1F_l(a, b, c)$ représentent respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique confluyente [21].

Dans l'expression (I.24), on a :

$$\alpha_1 = \frac{Z}{k_1}, \alpha_2 = \frac{Z}{k_2}, \alpha_{12} = \frac{Z}{k_{12}}, \vec{k}_{12} = \frac{1}{2} (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \text{ et } \vec{r}_{12} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

En 1993, Dal Cappello et ses collaborateurs [22] ont développé une fonction d'onde BBK approximative, dite 2CWG, qui est basée sur deux ondes coulombiennes. Dans ce modèle, l'interaction entre les deux électrons éjectés est représentée par le terme : $e^{-\pi/\vec{k}_{12}} \Gamma(1 - i\pi/\vec{k}_{12})$ qui apparaît suffisant pour exprimer la forte corrélation entre les deux électrons éjectés. Cette fonction, donne un accord assez satisfaisant avec les expériences (e, 2e) et (e, 3e) sur les gaz rares (celles réalisées par L. Bennani et ses collaborateurs [1-2, 23]).

I.5.3 Modèle des ondes distordues (DWBA) :

Cette méthode notée DWBA (de l'anglais distorted wave Born approximation) indique la présence de distorsion dans les fonctions d'onde de la particule incidente et de celles dans la voie de sortie. Le projectile est représenté par une onde distordue qui est calculée dans le potentiel d'échange statique de la cible, tandis que la particule diffusée et les électrons éjectés sont représentés par des ondes distordues calculées dans le potentiel d'échange de l'ion. Les fonctions d'onde distordues utilisées dans ce modèle sont données en détail par Zhang et *al.* [24]. Il est important de noter que, bien qu'il tienne compte de l'interaction des électrons incidents et éjectés, ce modèle est une approximation de premier ordre puisqu'il ne tient compte qu'une seule fois de l'interaction ionisante projectile-cible.

A basse énergie du projectile, le potentiel d'interaction n'est plus négligeable comme dans le cas de l'approximation de Born. Le projectile subit alors l'effet d'un potentiel de distorsion dans les voies d'entrée et de sortie. Ce potentiel représente une interaction de courte portée entre chaque électron entrant ou sortant de la cible dans son état initial et final. Les électrons incident, diffusé et éjectés sont donc représentés par des ondes distordues. Au-delà d'une certaine distance, l'effet de ce potentiel devient pratiquement nul.

Par contre, à une énergie incidente et diffusée très grande, les effets de distorsion et d'échange sont faibles pour les particules incidente et diffusée. Par conséquent, remplacer les ondes distordues correspondant à ces particules par des ondes planes est entièrement justifié, d'où le modèle « plane wave Born approximation » (PWBA) [25].

Signalons que plusieurs versions du modèle DWBA ont été reportées dans la littérature. Par exemple, le modèle hybride DWBA-R qui a été introduit par K. Bartschat et P.G. Burke [26], où l'interaction électron éjecté-ion résiduel est décrite par un formalisme de matrice-R. Dans sa version du premier ordre, l'interaction projectile-cible de ce modèle est dénotée DWB1-RM et DWB2-RM lorsqu'on tient compte de cette interaction au deuxième ordre [27-28]. Une autre version du modèle DWBA a été décrite par Kheifets et *al.* [29]. La prise en compte de l'interaction entre les électrons dans l'état final rend très difficile le calcul de la matrice de transition. Une autre solution pour modéliser cette interaction dans la description de l'état final est de corriger le modèle DWBA par un facteur supplémentaire appelé facteur de Gamow, d'où le nom DWBA-G. Notons que le modèle DWBA est appliqué avec succès par Madison et *al.* [30] sur la molécule H₂.

I.6 Mécanismes de double ionisation

Nous savons déjà que la section efficace s'exprime en fonction des éléments de la matrice de diffusion T qui dépend de l'état initial et de l'état final du système physique en interaction. Des mécanismes d'ordre 1 et 2, au sens de la série de Born, sont décrits et utilisés pour rendre compte des plusieurs hypothèses qui sont proposées par différents auteurs pour expliquer les différents mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation. Parmi les différents mécanismes connus de nos jours, nous distinguons le mécanisme direct et le mécanisme indirect. Le premier consiste en l'éjection de deux électrons de la cible sans aucun réarrangement des électrons liés à la cible. Le processus indirect résulte de l'éjection d'un seul électron suivie de l'éjection d'un deuxième électron.

I.6.1 Mécanisme « Shake-Off »

Le mécanisme « Shake-Off » est un mécanisme de premier ordre qui consiste en une interaction unique de l'électron incident avec la cible qui éjecte alors deux électrons sous l'effet du potentiel V . Le mécanisme a été proposé pour la première fois par R. Tweed [31]. Si l'atome est constitué de N électrons, le potentiel V est donné par l'équation (I.22). Le mécanisme Shake-Off (SO) peut être vu de la manière suivante : l'électron projectile interagit avec un électron de la cible et l'éjecte. Le réarrangement (le phénomène de relaxation) de la cible dû au changement brutal de son potentiel suite à l'éjection du premier électron entraîne l'éjection du deuxième électron (voir figure (I.4)).

Dans le cadre de la première approximation de Born, l'amplitude de transition associée à ce mécanisme est donnée par :

$$T_{so} = -\langle \psi_f \left| \frac{-Z}{|\vec{r}_0|} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_j|} \right| \psi_i \rangle. \quad (I.26)$$

Dans le cas de petites cibles comme l'atome d'hélium, l'expression de V se réduit à trois termes. Par contre, dans le cas de cibles qui contiennent plus de deux électrons, l'expression de V devient plus complexe. Une première étape consiste à se placer dans l'approximation du cœur gelé dans laquelle seule est prise en compte l'interaction de l'électron incident avec les deux électrons éjectés (les deux électrons actifs), c'est l'approximation retenue pour ce travail. L'amplitude de transition s'écrit alors:

$$T_{SO} = -\left\langle \psi_f \left| -\frac{2}{r_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_{0i}} \right| \psi_i \right\rangle \quad (I.27)$$

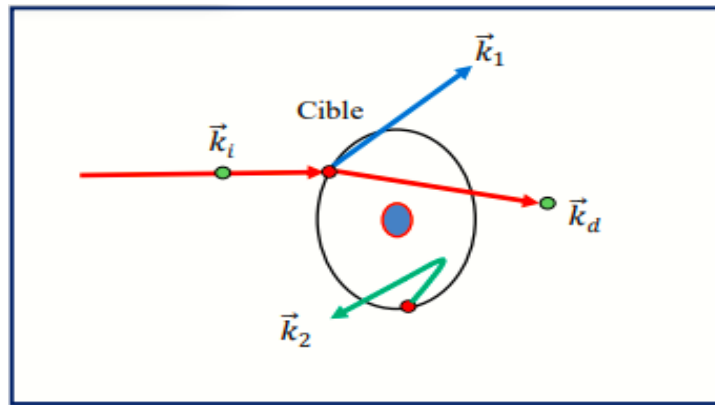


Figure (I.4) Schémas du mécanisme Shake off

I.6.2 Mécanisme Two-Step1 (TS1)

Un autre mécanisme détaillant le processus de double ionisation par impact électronique a été proposé par Carlson et Krause [32]. Dans une première étape du mécanisme, la particule incidente entre en collision avec un électron de la cible moléculaire ou atomique et l'éjecte, ce dernier entre en collision dans une deuxième étape avec un autre électron lié à la cible et l'éjecte aussi. Ce mécanisme est connu sous le nom de Two-Step 1 (TS1).

La figure (I.5) schématise la double ionisation d'une cible atomique ou moléculaire par impact d'électron impliquant le mécanisme Two-Step 1.

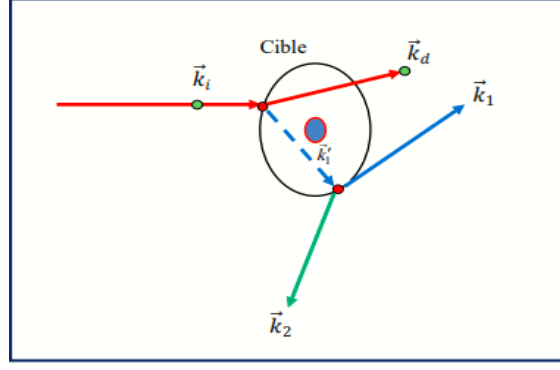


Figure (I-5a) Mécanisme TS1

Ce mécanisme est très bien décrit par Tweed [31] et Popov et al. [14] dans le cas de la double ionisation de l'hélium. L'amplitude de transition T_{TS1} s'écrit:

$$T_{TS1} = -\left(\frac{1}{\pi}\right) \sum_n \int \frac{d\vec{k}'_1}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_1'^2 - k_d^2 - 2I_n)} \langle \psi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_n^+(\vec{k}'_1; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \\ \times \langle \psi_n^+(\vec{k}'_1; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0} \rangle \quad (I.28)$$

Où $\left(\frac{1}{r_{12}}\right)$ et $\left(\frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}}\right)$ sont les potentiels représentant respectivement l'interaction entre les deux électrons de la seconde étape et celle entre l'électron incident et les deux électrons éjectés. L'électron incident et le diffusé sont représentés par des ondes planes. $\langle \psi_n^+ |$ représente le produit des fonctions d'onde décrivant l'ion dans son état excité ainsi que celle de la particule intermédiaire de moment \vec{k}'_1 , qui sort de la cible. I_n est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à la cible.

I.6.3 Mécanisme Two-Step 2 (TS2)

Le mécanisme noté TS2 se déroule aussi en deux étapes comme dans le cas de TS1, mais cette fois-ci, c'est la particule incidente qui interagit successivement avec les deux électrons de la cible pour les éjecter un par un. La figure (I.6) illustre de manière très claire les étapes du mécanisme TS2. Le mécanisme TS2 est classé comme un processus du deuxième ordre de la série de Born. En effet, des travaux très récents menés par Dal Cappello et al. [33] sur la molécule d'eau, dans le cadre de la deuxième approximation de Born, ont permis d'observer des sections efficaces multiples différentielles dues aux mécanismes TS2.

L'amplitude de transition associée à ce type de mécanisme est donnée par

$$\begin{aligned}
T_{TS2} = & \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_n \frac{d\vec{k}'_d}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_d'^2 - k_1^2 - 2I_n)} \langle \psi_f(\vec{k}_2; \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_n^+(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}'_d \vec{r}_0} \rangle \\
& \times \langle \psi_n^+(\vec{k}_1; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}'_d \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \rangle \\
+ & \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_n \frac{d\vec{k}'_d}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_d'^2 - k_2^2 - 2I_n)} \langle \psi_f(\vec{k}_1; \vec{r}_1) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_{01}} \right| \psi_n^+(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}'_d \vec{r}_0} \rangle \\
& \times \langle \psi_n^+(\vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}'_d \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \rangle
\end{aligned} \quad (I.29)$$

\vec{k}'_d est le vecteur d'onde de la particule incidente intermédiaire.

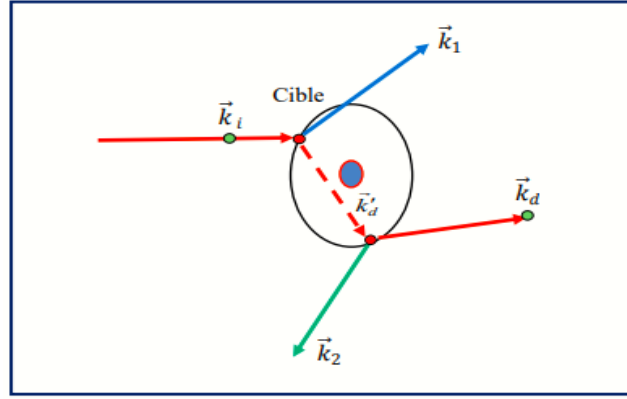


Figure (I.6) Schémas du mécanisme TS2.

I.7 Conditions géométriques de la double ionisation

Nous rappelons, brièvement, dans cette partie, les différents types de géométrie utilisée dans les expériences de la double ionisation. Les sections efficaces multiplement différentielles dépendent d'un grand nombre de paramètres tels que les moments conjugués ($\vec{k}_i, \vec{k}_d, \vec{k}_1$ et \vec{k}_2) et les angles de diffusion et d'éjection ($\theta_d, \theta_1, \theta_2, \varphi_d, \varphi_1, \varphi_2$).

Ces différents paramètres déterminent le type de géométrie que l'expérimentateur peut envisager. La géométrie peut-être symétrique ou asymétrique, coplanaire ou non-coplanaire.

I.7.1. Régime symétrique

Dans ce cas, les deux électrons éjectés sont détectés avec des énergies égales $E_1 = E_2$ mais très faibles devant l'énergie E_d de la particule diffusée $E_1 \ll E_d$ et $E_2 \ll E_d$.

Selon les valeurs des angles azimutaux, on distingue deux types de géométrie : coplanaire si les deux électrons de la cible sont détectés dans le plan de collision et non coplanaire en dehors de ce plan.

a) Géométrie coplanaire symétrique

Dans ce type de géométrie, les deux électrons éjectés sont détectés symétriquement par rapport à la direction d'incidence $\theta_1 = |2\pi - \theta_2|$ et avec des énergies égales $E_1 = E_2$ et très petites devant celle de l'électron diffusé $E_1 \ll E_d$ et $E_2 \ll E_d$.

Les modules de leurs moments conjugués sont aussi égaux $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$ (figure I.7a). La valeur de l'angle azimutal relatif $\phi = |\phi_1 - \phi_2|$ est égale à 0 ou π . Cette géométrie est très utilisée dans les expériences de double ionisation, particulièrement, pour des cibles atomiques telles que le néon [34] et l'hélium [35], où les informations obtenues sont très complètes et suffisantes.

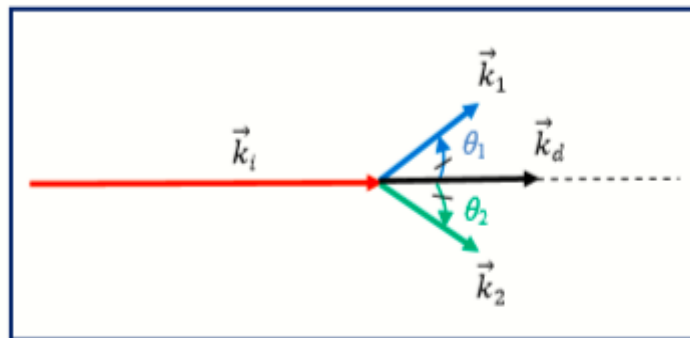


Figure (I.7a) Géométrie symétrique coplanaire

b) Géométrie non-coplanaire symétrique :

Dans ce type de géométrie, les deux électrons éjectés sont détectés dans un espace à trois dimensions. Ces électrons sont éjectés avec des angles polaires égaux $|\theta_1| = |\theta_2|$ et symétriques par rapport à la direction d'incidence, tandis que l'angle relatif azimutal prend les valeurs suivantes : $\phi = |\phi_1 - \phi_2 - \pi|$ (figure (I.7.b)). Cet arrangement a été utilisé par Takahashi et *al.* [36-37] dans des expériences de simple ionisation de la molécule H_2 et par Watanabe et *al.* [38-40] dans des expériences de double ionisation de l'atome d'hélium (He).

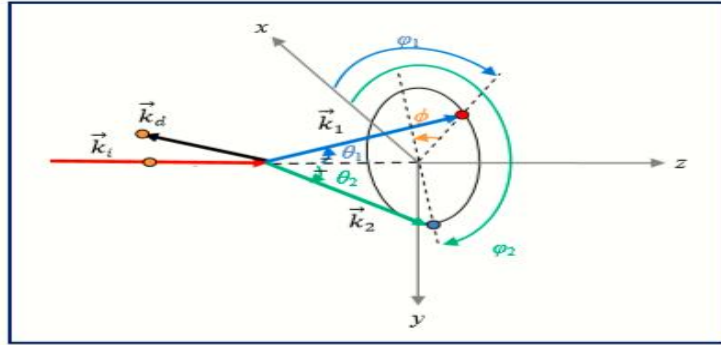


Figure (I.7b) Géométrie non-coplanaire symétrique

I.7.2 Régime asymétrique

Cette géométrie est caractérisée par des énergies d'éjection très faibles et différentes E_2 et E_d de sorte que $E_1 \ll E_d$. Généralement, la particule diffusée, supposée rapide, est détectée sous un angle $\theta_d < 1,5^\circ$. Les deux électrons lents sont éjectés avec des angles polaires variables et différents. Dans ce cas aussi, on distingue une géométrie coplanaire et non coplanaire déterminées par les valeurs des angles azimutaux (ϕ_1 et ϕ_2)

a) Géométrie coplanaire asymétrique

Ce type d'arrangement suppose que les vecteurs d'impulsion ($\vec{k}_i, \vec{k}_d, \vec{k}_1$ et \vec{k}_2) se trouvent dans le plan de collision. Les angles d'éjection sont différents et variables alors que les angles azimutaux ϕ_1 et ϕ_2 prennent les valeurs 0 ou π . Les expériences de collisions répondant à ce type de géométrie utilisent, essentiellement, deux modes d'angles polaires qui sont, brièvement, décrits ci-dessous.

•Mode de l'angle individuel fixé

Ce mode consiste à faire varier l'un des deux angles d'éjection θ_1 ou θ_2 entre 0 et 2π dans le sens trigonométrique tout en fixant le deuxième angle (figure (I.8a)). Ce type de géométrie a été utilisé par Lahmam-Bennani et al. [41] et Kheifets et al. [42] dans le cas particulier de la cible d'hélium.

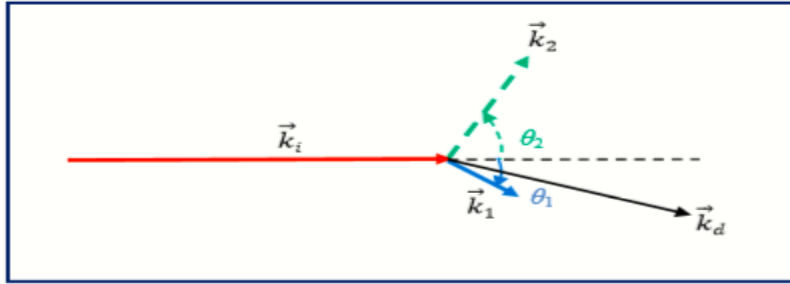


Figure (I.8a) Mode de l'angle individuel fixé θ_1 fixé et θ_2 variable

•Mode de l'angle relatif constant

Dans ce cas, on considère que l'angle relatif $\theta_{12} = |\theta_1 - \theta_2|$ reste toujours constant et les deux angles d'éjection varient (figure (I.8b)). Ce mode a été utilisé par différents auteurs pour mesurer les sections efficaces quintuplement différentielles [4,34,43].

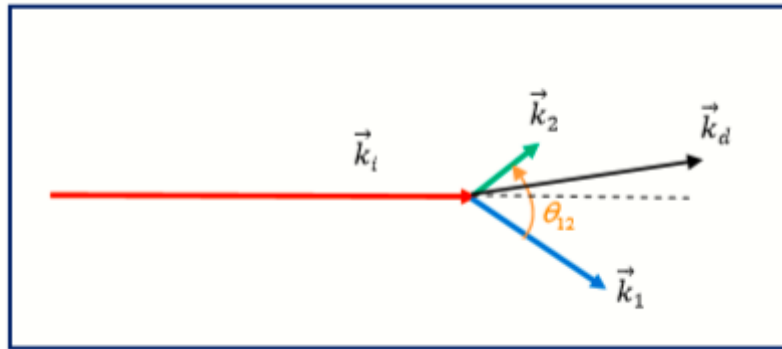


Figure (I.8b) Mode de l'angle relatif constant $\theta_{12} = |\theta_1 - \theta_2|$

b) Géométrie non coplanaire asymétrique

En plus de la condition sur l'énergie d'éjection $E_{(1,2)} \ll E_d$, cette géométrie est caractérisée par la variabilité des angles azimutaux ϕ_1 et ϕ_2 ce qui implique la présence des différents électrons de la voie de sortie dans l'espace (figure (I.8c))

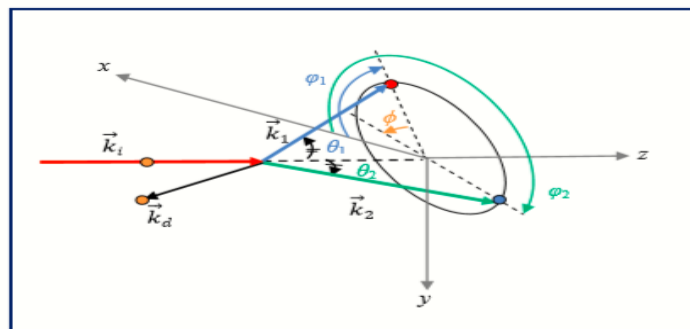


Figure (I.8c) Géométrie asymétrique non coplanaire

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions théoriques nécessaires au processus de double ionisation d'une cible atomique ou moléculaire, et avons également rappelé les différents modèles développés pour la description et l'analyse des calculs. Pour cela, nous avons présenté les différentes fonctions d'onde du continuum (onde plane, onde coulombienne, onde distordue...) en mentionnant leur domaine de validité. On a particulièrement développé le modèle utilisant l'approximation de Born puisque c'est cette approche que nous utilisons dans notre travail.

Les différents mécanismes (SO, TS1 et TS2) impliqués dans le processus de double ionisation par impact de particules chargées sont brièvement rappelés, ainsi que les différentes géométries utilisées par les expérimentateurs.

Références bibliographiques

- [1] Lah. Bennani A, Dupré C and Duguet A, Phys. Rev. Lett. **63**, 1582 (1989).
- [2] Lah. Bennani A, Duguet A, Grisogono A. M and Lecas M, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 2873 (1992).
- [3] Marji B. El, Schröter C, Duguet A, L Bennani A, Lecas M J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys **30**, 3677 (1997).
- [4] Jha L. K, Santosh K, Roy O. P and Kumar P, Phys. Scr. **77**, 015304 (2008).
- [5] C. J. Joachain, « QuantumCollision Theory », Elsevier Science Publishing Company (1984).
- [6] C. Tavad, Cahiers phys. **20**, 397 (1966).
- [7] H. Ehrhardt, M. Schulz, T. Tekaas and K. William, Phys. Rev. Lett. **22**, 89 (1969).
- [8] A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, S. Roussin, J. Phys. B **35**, L59 (2002).
- [9] D. B. Jones, N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, J. Phys. Conf. Ser. **194**, 052026 (2009).
- [10] M. Born, Z. Phys. **38**, 803 (1926).
- [11] C. Dal Cappello, R. El Mkhater, P.A. Hervieux, Phys. Rev. A **57**, R693 (1998)
- [12] Neudatchin V, Smirnov , Pavlitchenkov Phys. Lett. A **64**, 31 (1977).
- [13] Smirnov Pavlitchenkov Levin Neudatchin J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys **11**, 3587 (1978)
- [14] Popov. Dal Cappello, Joulakian Kuzmina, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys **27**, 1599 (1994).
- [15] M. Brauner, J.S. Briggs and H. Klar, J. Phys. B **22**, 2265 (1989).
- [16] Garibotti G and Miraglia J E, Phys. Rev. A **21**, 572 (1980).
- [17] C. Dal Cappello, H. Hda and A.C. Roy, Phys. Rev. A **51**, 3735 (1995).
- [18] S. Jones and D. H. Madison, Phys. Rev. Lett. **91**, 073201 (2003).
- [19] Joulakian, C. Dal Cappello and M. Brauner, J. Phys. B **25**, 2863 (1992).
- [20] P. Lamy, C. Dal Cappello, B. Joulakian and C. Le Sech, J. Phys. B **27**, 3559 (1994).
- [21] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of mathematical function* "New York: Dover", (1972).
- [22] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, J. Physique IV **3**, 125 (1993).
- [23] F. Catoire, E. M. Staicu Casagrande, M. Nekkab, C. Dal Cappello, K. Bartschat and A. Lahmam-Bennani, J. Phys. B **39**, 2827 (2006).

- [24] X. Zhang, Whelan, Walters, Allan, Bickert, W. Hink J. Phys. B **25**, 4325 (1992).
- [25] Dal Cappello C, Tavard C, L-Bennani A, Dal Cappello M .C, J. Phys. B **17**, 4557 (1984).
- [26] Bartschat K. and Burke P. G, J. Phys. B **20**, 3191(1987).
- [27] Reid R H G, Bartschat K and Raeker A, J. Phys. B **31**, 563 (1998)
- [28] Reid R H G, Bartschat K and Raeker A, J. Phys. B **33**, 5261 (2000)
- [29] Kheifets A S, Naja, S Casagrande and L-Bennani A, J. Phys. B **41**, 145201 (2008)
- [30] Madison Don H, Al-Hagan Ola, J. Atom Mol. Opt. Phys. B **24**, 367180 (2010).
- [31] R. Tweed, Z. Phys. D **23**, 109 (1992)
- [32] J. A. Carlson and M. O. Krause, Phys. Rev. A **140**, 1057 (1965).
- [33] Dal Cappello, C. Champion, I. Kada and A. Mansouri, Phys. Rev. A **83**, 062716 (2011).
- [34] C. Schröter, B. El Marji, L-Bennani, A. Duguet, M. Lecas . J. Phys. B **31**, 131 (1998).
- [35] D. Oshawa, Y. Sato, Y. Okada, V. P. Shevelko Phys. Rev. A **72**, 062710 (2005).
- [36] M. Takahashi, Y. Khajuria and Y. Udagawa, Phys. Rev. A **68**, 042710 (2003)
- [37] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, N. Karamaya, Y. Udagawa and J. H. D. Eland, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **141**, 83 (2004).
- [38] N. Watanabe, Y. Khajuria, M. Takahashi, Y. Udagawa, P. S. Vinitzky, Yu. V. Popov, and K. A. Kouzakov, Phys. Rev. A **72**, 032705 (2005).
- [39] N. Watanabe, M. Takahashi, K. A. Kouzakov V. Popov, Phys. Rev. A **75**, 052701 (2007)
- [40] N. Watanabe, Y. Khajuria and Y. Udagawa, Phys. Rev. A **77**, 032725 (2008).
- [41] A. L-Bennani, I. Taouil, A. Duguet, M. Lecas, L. Avaldi J. Berakdar, Phys. Rev. A **59**, 3548 (1999).
- [42] A. Kheifets, I. Bray, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet and I. Taouil, J. Phys. B **32**, 5047 (1999).
- [43] R. Choubisa , G. Porohit and K. K. Sud, J. Phys. B **36**, 1731 (2003).

II.1 Introduction

Le processus de collision inélastique, et plus particulièrement l'ionisation des molécules par impact de particules chargées, est un problème dont la description théorique est très compliquée, étant donné le nombre important de corps composant le système en interaction. Différents modèles théoriques ont été utilisés pour l'étude de la double ionisation. Ces modèles traduisent le choix de la représentation des états initial et final du système en interaction, et par conséquent l'ordre des corrélations intervenant dans les voies d'entrée et de sortie. Des exemples sur les modèles les plus utilisés ont été mentionnés dans le chapitre précédent. Nous rappelons dans cette section le modèle 2CWG que nous utiliserons dans notre étude de la double ionisation des molécules d'eau et de méthane.

L'étude est effectuée dans le cadre de la première approximation de Born, celle-ci étant adéquate pour la description des collisions induites par des particules chargées à grande vitesse d'impact. Avant interaction, on considère que la particule incidente et la cible sont très éloignées l'une de l'autre, leur interaction peut être alors prise comme nulle. Après interaction, on se retrouve avec un système formé de quatre particules : l'ion résiduel, un projectile diffusé et deux électrons éjectés. Pour décrire ce système, nous utiliserons le modèle BBK approximé (2CWG). Ce modèle théorique a été développé par Grin et ses collaborateurs [1] dans lequel l'état final est décrit par deux fonctions d'onde coulombiennes « couplées » par un facteur de Gamow qui permet de tenir compte de la répulsion entre ces deux électrons éjectés. Ce modèle a déjà été utilisé afin d'étudier la double ionisation de quelques gaz rares (He, Ne, Ar) [2]. Dans ce travail précisément, cette approche nous permettra de déterminer les sections efficaces totale en fonction de l'orientation moléculaire ainsi que les sections efficaces totales moyennées sur toutes les orientations de la molécule cible.

Notons que dans le cadre de la double ionisation de cibles multicentriques, les deux électrons éjectés peuvent provenir d'une même orbitale moléculaire ou bien de deux orbitales distinctes. Pour le cas de la molécule d'eau ces deux possibilités seront prises en compte dans notre travail. Tandis que, pour la double ionisation de la molécule CH_4 nous allons considérer uniquement le processus simple correspondant au cas où les deux électrons proviennent d'une même orbitale moléculaire.

Les effets d'échange entre la particule incidente et les électrons actifs de la cible ainsi que ceux entre la particule diffusée et les deux électrons éjectés sont complètement ignorés du fait que nous avons considéré des particules incidentes et diffusées très rapides par rapport aux électrons éjectés.

II.2 Description de la cible moléculaire

II.2.1 Description de la molécule d'eau

En chimie fondamentale la molécule d'eau est produite par la réaction :



A l'équilibre thermodynamique, l'expérience montre que la molécule d'eau est de géométrie coudée, d'angle de liaison H-O-H = 105°, avec une longueur de liaison de 95.8 pm et de moment dipolaire égal à 1.85 D [3]. La géométrie de la molécule selon le modèle VSEPR est de Type AX₂E₂.

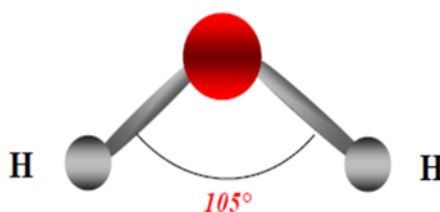


Figure (II 1) représentation géométrique de la molécule H₂O

La configuration électronique de l'état fondamental est déterminée par la théorie MO-LCAO, (Molecular Orbital - Linear Combinaison of Atomic Orbitals) basée sur la construction d'orbitales moléculaires avec une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de tous les atomes qui composent la molécule [4]. D'après cette théorie, la meilleure fonction d'onde décrivant la molécule d'eau est obtenue en créant une composition d'orbitales hybrides par des combinaisons linéaires des orbitales atomiques 1s de l'Hydrogène et des trois orbitales 1s, 2s et 2p de l'Oxygène. Ces orbitales sont nommées orbitale hybride 2sp³. En utilisant les propriétés de symétrie de H₂O dictées par la théorie des groupes, les dix électrons de l'état fondamental sont distribués sur cinq orbitales moléculaires selon la configuration : (1a₁)²(2a₁)²(1b₂)²(3a₁)²(1b₁)² [5]. Les énergies nécessaires pour ioniser chacune de ces orbitales sont données respectivement par : 558.5, 32.2, 18.5, 14.7, 12.6 (eV) [4, 6].

Le processus de double ionisation peut être réalisé en éjectant deux électrons provenant de la même couche ou bien de deux couches différentes. En effet, quand les deux électrons proviennent de deux orbitales différentes la molécule d'eau se trouve soit dans un état triplet de spin ou bien dans un état singulet de spin. Les énergies de double ionisation de la molécule d'eau pour tous les états finaux considérés sont reportées sur le tableau II.1.

Orbitales Moléculaires	Etat de multiplication	Données théoriques [7]	Données expérimentales [8]
$1b_1^{-2}$	Singulet	39.7	41.3
$3a_1^{-2}$	Singulet	44.4	46.1
$1b_2^{-2}$	Singulet	52.2	53.2
$2a_1^{-2}$	Singulet	83.3	82.2
$3a_1^{-1}1b_1^{-1}$	Singulet	41.3	41.3
	Triplet	38.6	39.1
$1b_2^{-1}1b_1^{-1}$	Singulet	44.9	46.1
	Triplet	43.0	-
$2a_1^{-1}1b_1^{-1}$	Singulet	63.9	64.6
	Triplet	57.1	57.8
$1b_2^{-1}3a_1^{-1}$	Singulet	47.1	46.1
	Triplet	44.9	-
$2a_1^{-1}3a_1^{-1}$	Singulet	65.2	67.5
	Triplet	58.8	57.8
$2a_1^{-1}1b_2^{-1}$	Singulet	70.3	72.2
	Triplet	63.9	-

Tableau II.1 : Energies de la double ionisation des différents états de la molécule d'eau

II.2.2 Description de la molécule de méthane CH₄

La molécule de méthane est le prototype parfait de la molécule AH₄ tétraédrique, de type (AX₄E₀) (Figure (II.2)). Les atomes H occupent les sommets du tétraèdre tandis que l'atome C occupe le centre. Cette structure est formée par quatre liaisons covalentes σ équivalentes. L'angle formé par les liaisons H-C-H est de 109,47° et la liaison C-H a pour longueur 2.08 (u. a).

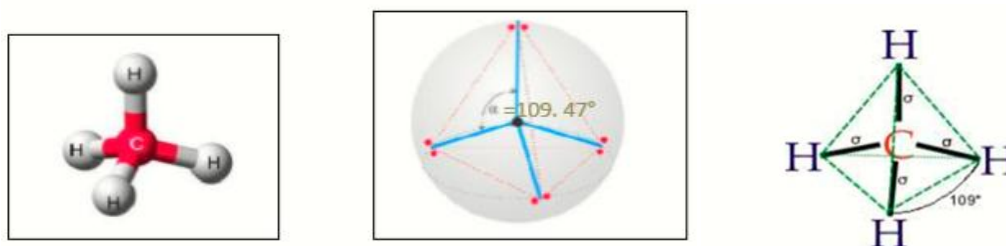


Figure (II.2) Structure de la molécule CH_4 et disposition tétraédrique des quatre atomes d'hydrogène autour du carbone.

La molécule de méthane est constituée de cinq orbitales moléculaires (ramenées à trois du fait de la dégénérescence) contenant chacune deux électrons. Sa configuration électronique est alors donnée par [9]: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_{2z})^2(1t_{2x})^2(1t_{2y})^2$. Les énergies nécessaires pour ioniser chacune de ces orbitales sont respectivement : 304.49, 25.03, et 13.61 (eV).

Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné plus haut, pour le cas de la molécule de méthane nous considérons le cas de la double ionisation où les deux électrons sont issus de la même orbitale moléculaire. Donc, la molécule se trouve dans un état singulet de spin et les énergies nécessaires de double ionisation est de 40.5 eV pour la première orbitale qui est trois fois dégénérée et 60.9 eV pour l'orbitale $(2a_1)$ [10].

II.2.3 Etat électronique de la molécule cible

Dans la présente étude, l'état fondamental des dix électrons de la molécule H_2O et CH_4 est décrit par Moccia (1964) [6, 9] qui exprime la fonction d'onde moléculaire par des fonctions de type Slater [11] toutes centrées sur une origine commune, qui coïncide avec le noyau de l'atome d'oxygène pour la molécule d'eau, et avec le noyau de l'atome de carbone pour la molécule de méthane. Ainsi, les 10 électrons de l'état fondamental sont distribués entre cinq fonctions mono-centriques équivalant aux cinq orbitales moléculaires $(1b_1, 3a_1, 1b_2, 2a_1$ et $1a_1)$ pour la molécule H_2O et $(1t_{2x}, 1t_{2y}, 1t_{2z}, 2a_1$ et $1a_1)$ pour la molécule CH_4 . Ces différentes fonctions sont calculées par un programme numérique pour plusieurs positions arbitraires de l'électron en utilisant plusieurs bases différentes. Conformément au principe de minimisation de l'énergie de l'état fondamental, la base qui donne une valeur minimale de l'énergie totale est alors sélectionnée. La fonction d'onde moléculaire ainsi obtenue dans l'approche dite « SCF-LCAO » est très précise et reproduit de manière satisfaisante les principales caractéristiques de la molécule considérée, telles que le premier potentiel d'ionisation (IP) et les paramètres géométriques de la molécule (tableaux II.2 et II.3). En outre, Champion et ses collaborateurs [12] ont testé la validité de ces fonctions sur la molécule H_2O en utilisant les

expériences de type EMS (Electron Momentum Spectroscopy) [13] et ont conclu à ses capacités.

	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
μ (u.a.)	0.820	0.728
IP (u.a.)	0.495	0.463
$O-H$ (u.a.)	1.814	1.810
$H-H$ (u.a.)	2.907	2.873
\widehat{HOH}	106.5°	104.5°

Tableau II.2 : Les grandeurs caractéristiques de la molécule H_2O (celles calculées par Moccia et celles issues de l'expérience [14])

	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
IP (u.a.)	0.5042	0.4774
$C-H$ (u.a.)	2.08	2.067
$H-H$ (u.a.)	2.402	2.379
\widehat{HCH}	109.47°	109.47°

Tableau II.3 : Les grandeurs caractéristiques de la molécule CH_4 celles calculées par Moccia et celles issues de l'expérience)

II.2.4. Fonction d'onde mono-centrique de Moccia

Dans le cadre d'une base mono-centrique, la fonction d'onde de chaque orbitale moléculaire « j » de la molécule cible s'écrit sous la forme

$$v_j(\vec{r}) = \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} a_{j\bar{k}} \Phi_{n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 2})$$

Où $N_{at}(j)$ est le nombre de fonctions de type Slater utilisé dans le développement de la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire et $a_{j\bar{k}}$ le poids de chaque composante atomique réelle.

$\Phi_{n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(\vec{r})$ représente la fonction de base de type Slater et s'écrit comme suit:

$$\Phi_{n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(\vec{r}) = R_{n_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(r) S_{l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}(\hat{r}) \quad (\text{II. 3})$$

où la partie radiale $R_{n_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(r)$ est donnée par :

$$R_{n_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(r) = \frac{(2\xi_{j\bar{k}})^{n_{j\bar{k}} + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{j\bar{k}})!}} r^{n_{j\bar{k}} - 1} e^{-\xi_{j\bar{k}} r} \quad (\text{II. 4})$$

Les nombres quantiques ($n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}$) ainsi que les différents coefficients ($a_{j\bar{k}}, \xi_{j\bar{k}}$) calculés par Moccia [6, 9] sont reportés dans des tableaux II.4 et II.5, respectivement, pour la molécule CH₄ et pour la molécule H₂O.

Dans l'équation (II.3) $S_{l_{j\bar{k}} m_{j\bar{k}}}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques solides réelles. Leur expression en fonction des harmoniques sphériques complexes [15] est :

$$\begin{cases} S_{l_{j\bar{k}} m_{j\bar{k}}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{j\bar{k}}}{2|m_{j\bar{k}}|}\right)^{1/2} \left\{ Y_{l_{j\bar{k}} -|m_{j\bar{k}}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{j\bar{k}}} \left(\frac{m_{j\bar{k}}}{|m_{j\bar{k}}|}\right) Y_{l_{j\bar{k}} |m_{j\bar{k}}|}(\hat{r}) \right\} & \text{si } m_{j\bar{k}} \neq 0 \\ S_{l_{j\bar{k}}}(\hat{r}) = Y_{l_{j\bar{k}}}(\hat{r}) & \text{si } m_{j\bar{k}} = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 5})$$

Les fonctions d'onde moléculaires, déterminées par Moccia [6, 9] correspondent à une orientation bien particulière de la molécule dans l'espace. Donc, l'état moléculaire est représenté par une fonction d'onde définie dans un repère lié à la molécule. Alors que, l'interaction collisionnelle est étudiée dans le référentiel du laboratoire. Pour décrire les fonctions d'ondes de la molécule dans le référentiel du laboratoire, nous devons introduire l'opérateur de rotation qui est caractérisé par les angles d'Euler (α, β, γ) [16].

Ainsi pour une orientation donnée, la fonction d'onde de la molécule cible, en fonction des angles d'Euler est donnée dans le repère du laboratoire par

$$v_j(\vec{r}, \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}}(r) \sum_{\mu=-l_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}} D_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) S_{l_{j\bar{k}}}^{\mu}(\hat{r}) \quad (\text{II. 6})$$

où $f_{j\bar{k}}(r) = a_{j\bar{k}} R_{n_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(r)$

et $D_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de rotation donnée sous la forme

$$D_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im_{j\bar{k}}\alpha} d_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\beta) e^{-i\mu\gamma} \quad (\text{II. 7})$$

Dans l'expression (II.7) $d_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\beta)$ est donné par la formule de Wigner [17] :

$$d_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}} = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^t \frac{\sqrt{(l_{j\bar{k}}+\mu)!(l_{j\bar{k}}-\mu)!(l_{j\bar{k}}+m_{j\bar{k}})!(l_{j\bar{k}}-m_{j\bar{k}})!}}{(l_{j\bar{k}}+\mu-t)!(l_{j\bar{k}}-m_{j\bar{k}}-t)!t!(t-\mu+m_{j\bar{k}})!} \cdot \xi^{2l_{j\bar{k}}+\mu-m_{j\bar{k}}-2t} \cdot \eta^{2t-\mu+m_{j\bar{k}}} \quad (\text{II. 8})$$

Avec $\begin{cases} \xi = \cos(\beta/2) \\ \eta = \sin(\beta/2) \end{cases}$ et (t) un entier prenant toutes les valeurs compatibles avec la définition des différentes factorielles.

Dans ces conditions, la fonction d'onde décrivant la molécule en fonction des harmoniques sphériques complexes est donnée par [18]:

$$v_j(\vec{r}, \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{k=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}}(r) \sum_{\mu=-l_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}} \Delta_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{j\bar{k}}}^{\mu}(\hat{r}) \quad (\text{II. 9})$$

Où les matrices de rotation $\Delta_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)$ sont données par les équations (II.10) et (II.11) respectivement pour la molécule CH_4 et H_2O ;

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{D_{\mu, -m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk}, 1} \\ &+ i \frac{D_{\mu, -m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk}, -1(-3)} \text{ pour } j = 1t_{2y} \\ \Delta_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{D_{\mu, -m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk}, 1(3)} \quad (\text{II. 10}) \\ &+ i \frac{D_{\mu, -m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk}, -1} \text{ pour } j = 1t_{2x} \\ \Delta_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) &= i \frac{D_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, -m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk}, -2} + i D_{\mu, m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \delta_{m_{jk}, 0} \text{ autrement} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \text{ pour l'orbitale } 1b_1 \\ \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= i \frac{D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \text{ pour l'orbitale } 1b_2 \quad (\text{II. 11}) \\ \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{j\bar{k}}, 2} + D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \delta_{m_{j\bar{k}}, 0} \text{ autrement} \end{aligned}$$

n	l	m	ξ	$1a_1$	$2a_1$	$1t_{2z}$	$1t_{2x}$	$1t_{2y}$
1	0	0	9.500	0.05838	0.00877			
1	0	0	5.500	0.93837	-0.21248			
2	0	0	1.500	0.07150	0.98204			
4	0	0	2.000	-0.03310	0.05076			
4	0	0	3.000	-0.03118	-0.01799			
7	3	-2	2.900	0.00039	0.14254			
4	2	-2	2.400			-0.06691		
4	2	-2	1.900			0.32775		
2	1	0	1.373			1.25998		
3	1	0	2.950			-0.05762		
4	1	0	2.950			-0.26738		
7	3	0	2.900			-0.08695		
4	2	-1	2.400				-0.06694	
4	2	-1	1.900				0.32784	
2	1	1	1.373				1.25996	
3	1	1	2.950				-0.05760	
4	1	1	2.950				-0.26740	
7	3	1	2.900				0.05331	
7	3	3	2.900				-0.06875	
4	2	1	2.400					-0.06694
4	2	1	1.900					0.32785
2	1	-1	1.373					1.25996
3	1	-1	2.950					-0.05760
4	1	-1	2.950					-0.26740
7	3	-1	2.900					0.05331
7	3	-3	2.900					0.06875

Tableau II.4 : les nombres quantiques ($n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}$) et les différents coefficients ($a_{j\bar{k}}, \xi_{j\bar{k}}$) inclus dans les combinaisons linéaires des orbitales atomique nécessaires à la description de l'état de la molécule CH_4 .

n	l	m	ξ	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
1	0	0	12.600	0.05167	0.01889	-0.00848		
1	0	0	7.450	0.94656	-0.25592	0.08241		
2	0	0	2.200	-0.01708	0.77745	-0.30752		
2	0	0	3.240	0.02497	0.09939	-0.04132		
2	0	0	1.280	0.00489	0.16359	0.14954		
2	1	0	1.510	0.00107	0.18636	0.79979		
2	1	0	2.440	-0.00211	-0.00835	0.00183		
2	1	0	3.920	0.00275	0.02484	0.24413		
3	2	0	1.600	0.00000	0.00695	0.05935		
3	2	0	2.400	0.00000	0.00215	0.00396		
3	2	2	1.600	-0.00000	-0.06403	-0.09293		
3	2	2	2.400	0.00003	-0.00988	0.01706		
4	3	0	1.950	-0.00004	-0.02628	-0.01929		
4	3	2	1.950	-0.00008	-0.05640	-0.06593		
2	1	-1	1.510				0.88270	
2	1	-1	2.440				-0.07083	
2	1	-1	3.920				0.23189	
3	2	-1	1.600				0.25445	
3	2	-1	2.400				-0.01985	
4	3	-1	1.950				0.04526	
4	3	-3	1.950				-0.06381	
2	1	1	1.510					0.72081
2	1	1	2.440					0.11532
2	1	1	3.920					0.24859
3	2	1	1.600					0.05473
3	2	1	2.400					0.00403
4	3	1	1.950					0.00935
4	3	3	1.950					-0.02691

Tableau II.5 : Les nombres quantiques ($n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}$) et les différents coefficients ($a_{j\bar{k}}, \xi_{j\bar{k}}$) inclus dans les combinaisons linéaires des orbitales atomique nécessaires à la description de l'état de la molécule H_2O .

II.3 Description des états du système en interaction

Avant d'introduire les différentes fonctions d'onde décrivant le système collisionnel avant et après l'interaction, nous allons définir le potentiel d'interaction entre la cible moléculaire et la particule incidente.

II.3.1 Potentiel d'interaction

Le potentiel d'interaction V entre la molécule cible et le projectile s'écrit :

$$V = \pm \frac{Z}{|\vec{r}_0|} \mp \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 12})$$

où, Z est la charges du noyau, le signe (+) pour le cas de double ionisation par impact de protons et le signe (-) pour le cas d'électrons, \vec{r}_0 est le vecteur position de l'électron ou du proton incident par rapport au noyau de l'atome le plus lourd de la molécule. Tandis que $|\vec{r}_0 - \vec{r}_j|$ est la distance entre $j^{\text{ème}}$ de l'électron de la cible et le noyau de l'atome centrale.

Les expressions de potentiel d'interaction, en fonction des distances inter-particules, sont données ci-dessous respectivement pour la molécule H_2O et CH_4 :

$$V = \pm \frac{8}{r_0} \pm \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{O-H_1}|} \pm \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{O-H_2}|} \mp \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 13})$$

$$V = \pm \frac{6}{r_0} \pm \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{C-H_1}|} \pm \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{C-H_2}|} \pm \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{C-H_3}|} \pm \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{C-H_4}|} \mp \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 14})$$

où $R_{C-H_1} = R_{C-H_2} = R_{C-H_3} = R_{C-H_4} = 2.08$ (u. a) représentent les longueurs de liaisons C-H et $R_{O-H_1} = R_{O-H_2} = 1.81$ (u. a) représentent les longueurs de liaisons O-H.

Dans le cas de petites cibles comme l'atome d'hélium, l'expression de V se réduit à trois termes. En revanche, lorsque les cibles contiennent plusieurs électrons, l'expression du potentiel devient plus complexe et le recours à des approximations reste incontournable.

Dans le cadre de l'approximation du cœur gelé, nous considérons, à cet effet, que seulement deux électrons de la cible, dits électrons actifs participent à la collision, les autres sont considérés comme spectateurs et n'interviennent pas dans le processus d'ionisation. Dans ce cas, seule la charge de l'ion résiduel intervient, ainsi, le potentiel d'interaction donné par l'équation (II.12) se réduit à :

$$V = \pm \frac{2}{|\vec{r}_0|} \mp \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} \mp \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} \quad (\text{II. 15})$$

II.3.2 Description de l'état initial

Lors de l'exposition d'une cible moléculaire, considérée au repos et dans son état fondamental, par une particule appartenant à un faisceau mono-énergétique d'énergie E_i et de moment conjugué \vec{k}_i , les particules sont diffusées en communiquant une partie de leur énergie cinétique à la cible. Le système en interaction est composé, dans la voie d'entrée, de la particule incidente rapide et d'une molécule cible décrite dans le repère du laboratoire. Par conséquent, nous pouvons décrire notre système de collision dans la voie d'entrée comme étant un produit d'une fonction d'onde plane $\phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0)$ représentant la particule incidente et d'une fonction d'onde mono-centrique $\varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ décrivant l'état fondamental de la molécule cible.

La fonction d'onde qui décrit l'état initial sera notée $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)$:

$$|\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)\rangle = |\Phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \times \varphi_i^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}\rangle |S(1, 2)\rangle \quad (\text{II. 16})$$

L'onde plane décrivant le comportement de la particule incidente, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0}. \quad (\text{II. 17})$$

Dans l'équation (II.16), $|S(1, 2)\rangle$ est la fonction d'onde de spin des deux électrons actifs (1) et (2) (nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe II.3.4).

L'état fondamental de la molécule cible est décrit par la fonction $\varphi_i^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ qui est composée de deux fonctions mono centriques de Moccia [6,9] symétriques ou antisymétriques et s'écrit comme suit :

$$\varphi_i^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \frac{v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \pm v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \quad (\text{II. 18})$$

où le signe (+) correspond à une fonction symétrique et le signe (-) à une fonction antisymétrique. La fonction d'onde $v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)$ est donnée sous forme d'un produit de deux fonctions monocentriques de Moccia :

$$v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) = v_{j_1}(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_{j_2}(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II. 19})$$

Les indices j_1 et j_2 se réfèrent aux deux orbitales ionisées. Si $j_1 = j_2$ les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale alors que si $j_1 \neq j_2$ les deux électrons sont éjectés de deux orbitales différentes.

II.3.3 Description de l'état final

Dans l'état final, le système est constitué de l'ion résiduel et de trois particules émergentes : une particule diffusée et deux électrons éjectés.

a) Fonction d'onde de la particule diffusée

La particule diffusée est décrite par une fonction d'onde plane $\Phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0)$:

$$\Phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \quad (\text{II. 20})$$

où \vec{k}_d est le vecteurs d'onde de la particule diffusée.

b) Fonction d'onde des électrons éjectés

Dans notre étude, les deux électrons éjectés sont décrits par un produit de deux fonctions d'onde coulombiennes. Si l'on note $\varphi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ la fonction d'onde finale des deux électrons éjectés, on écrit:

$$\varphi_f^\pm(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1)] \quad (\text{II. 21})$$

Ces deux fonctions d'onde peuvent conserver leur signe ou en changer lors d'une permutation des coordonnées des deux électrons éjectés, c'est-à-dire que les fonctions d'onde associées sont symétriques dans le premier cas et, ou antisymétriques dans le second cas (voir la section II.3.4).

$\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est le produit de deux fonctions coulombiennes, soit

$$\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \quad (\text{II. 22})$$

où $\varphi_c(\vec{k}, \vec{r})$ est la fonction d'onde coulombienne décrivant le mouvement de l'électron éjecté dans le potentiel coulombien de la molécule cible

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} e^{\frac{\pi}{2}\eta} \Gamma(l + i\eta) {}_1F_1(i\eta, l, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (\text{II. 23})$$

où $\Gamma(l + i\eta)$ est la fonction gamma d'Euler complexe et $F_1(i\eta, l, -i(kr + \vec{k}\vec{r}))$ la fonction hypergéométrique confluyente [19]. η représente le paramètre de Sommerfeld qui est défini comme le rapport entre la charge du noyau, vue par l'électron éjecté (charge effective) et la norme de son vecteur d'onde [20]. La charge effective peut être fixe et égale à la valeur de la charge de l'ion résiduel ou bien dépendre des vecteurs d'onde : \vec{k}_d , \vec{k}_1 et \vec{k}_2 (comme dans les travaux de Berakdar [21] et de Zhang [22] sur la simple ionisation ou bien ceux d'ELazzouzi et al. [23] sur la double ionisation). Dans ce travail, nous considérons que la valeur de la charge effective Z est fixe et égale à 2.

Dal Cappello et Joulakian[24] ont montré que l'effet le plus important de l'interaction post-collisionnelle est contenu dans le facteur de normalisation de la fonction de Coulomb, dit facteur de Gamow. Leur résultat montre que ce dernier est suffisant pour expliquer la forte corrélation. Kheifets et ses collaborateurs [25] ont aussi normalisé les sections efficaces par un terme de corrélation entre les deux électrons éjectés qui est introduit dans nos expressions via le facteur de Gamov $\Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ défini par :

$$\Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \Gamma\left(1 - i \frac{1}{(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)}\right) \exp\left(\frac{-\pi}{2(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)}\right) \quad (\text{II. 24})$$

Ce facteur est capable d'expliquer la répulsion qui existe entre des électrons lents ayant des vitesses voisines [26]. Lorsque la différence entre les vitesses des électrons éjectés devient importante (l'un des électrons devenant très rapide devant l'autre) l'interaction répulsive entre eux devient négligeable et le facteur répulsif de Gamow tend vers 1.

La fonction d'onde finale représentant les deux électrons éjectés et la particule diffusée s'écrit :

$$|\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = |\phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0) \times \varphi_f^\pm(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle |S(1.2)\rangle \times \Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (\text{II. 25})$$

II.3.4 Fonction d'onde de spin

L'électron possède un spin $S = 1/2$ et, selon son orientation le long de l'axe magnétique (OZ), cet électron peut avoir un moment magnétique $m_s = \pm 1/2$. L'application des lois de l'addition des moments cinétiques conduit, pour les deux électrons actifs de la molécule cible, à deux

états dont le spin total peut être donné par $S=0$ état singulet ou $S=1$ état triplet. Selon les règles de la mécanique quantique, ce dernier état peut prendre trois valeurs de m_s qui sont $(0, \pm 1)$ alors que le singulet prend ($m_s=0$) comme valeur unique.

Les fonctions d'onde de spin peuvent être symétriques ou antisymétriques. Si la fonction d'onde de spin est symétrique, il faut associer une fonction d'onde orbitale antisymétrique, si la fonction d'onde de spin est antisymétrique nous joindrons une fonction d'onde orbitale symétrique. En résumé, les fonctions d'onde de spin $S_{Triplet}(1,2)$ associées à l'état triplet s'écrivent :

$$S_{Triplet}(1,2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & \text{pour } m_s = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) & \text{pour } m_s = 0 \\ \beta(1)\beta(2) & \text{pour } m_s = -1 \end{cases} \quad (\text{II. 26})$$

Par ailleurs la fonction d'onde de spin $S_{Singulet}(1,2)$ associée à l'état singulet peut s'écrire :

$$S_{Singulet}(1,2) = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} \quad \text{pour } m_s = 0 \quad (\text{II. 27})$$

Alors, la fonction d'onde qui décrit la molécule cible dans l'état initial correspond, respectivement à un état triplet et à un état singulet peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\varphi_{S_i}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \Big|_{j_1 j_2} = \frac{v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) + v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot S_{Singulet}(1,2) \quad (\text{II. 28})$$

$$\varphi_{T_i}^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \Big|_{j_1 j_2} = \frac{v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) - v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \cdot S_{Triplet}(1,2) \quad (\text{II. 29})$$

De plus, les fonctions d'onde qui décrivent l'interaction d'échange entre les deux électrons éjectés correspond à un état triplet et à un état singulet sont données, respectivement par les équations (II.30) et (II.31)

$$\varphi_{S_f}^+(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \cdot S_{Singulet}(1,2) \quad (\text{II. 30})$$

$$\varphi_{T_f}^-(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \cdot S_{Triplet}(1,2) \quad (\text{II. 31})$$

Notons que dans le cas où les deux électrons sont éjectés de la même orbitale moléculaire ($j_1=j_2$), le principe de Pauli impose des valeurs de m_s différentes aux deux électrons. On aura ainsi un seul état singulet dans la voie d'entrée et par conséquent dans la voie de sortie

II.4 Section efficace quintuplement différentielle

Dans le cadre de la première approximation de Born, la section efficace quintuplement différentielle associée à l'éjection de deux électrons issus d'une même orbitale moléculaire (ou de deux orbitales différentes) de la molécule cible orientée est donnée en fonction des angles d'Euler par :

$$\sigma_{j_1 j_2}^{(5)} = \frac{d\sigma_{j_1 j_2}^{(5)}}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} m_p^2 |T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}^2 \quad (\text{II. 32})$$

où m_p est la masse de la particule incidente.

Dans ce qui suit, nous développons les sections efficaces de double ionisation par impact d'électrons. Quant à celles de la double ionisation par impact de protons, il suffit de prendre en considération la masse du proton dont la valeur dans le système atomique est de 1836.15 u.a et l'expression du potentiel d'interaction correspondante donnée par l'équation (II.15).

La matrice de transition T_{fi} pour une orientation donnée de la molécule s'écrit sous la forme

$$T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V | \Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II. 33})$$

où les fonctions $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)$ et $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les fonctions d'onde décrivant le système respectivement dans son état initial et son état final.

En portant les expressions des fonctions d'onde de l'état initial et final données par les équations (II.16) et (II.25), ainsi que l'expression du potentiel (II.15) dans l'expression de l'amplitude de transition (II.33), on obtient $T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ qui s'écrit :

$$\begin{aligned} T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} &= \langle \Phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0) \varphi_f^\pm(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} \right| \Phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \\ &\times \varphi_i^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} \rangle \times \Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \end{aligned} \quad (\text{II. 34})$$

Avant d'introduire les fonctions d'onde précédemment citées, nous allons apporter une réduction supplémentaire en effectuant l'intégration sur les coordonnées d'espace de la

particule incidente. La détermination explicite des termes de l'amplitude de transition nécessite le calcul des intégrales de Bethe [27].

II.4.1 Réduction de Bethe des intégrales de base

$$I_{Bethe} = \left\langle e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \right| e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle \quad (\text{II. 35})$$

Cette intégrale se ramène à

$$I_{Bethe} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \quad (\text{II. 36})$$

où $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ représente la quantité de mouvement transférée à la molécule cible par la particule incidente.

Dans le cas particulier où la variable \vec{r}_i n'intervient pas, c'est-à-dire $|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|$ tend vers r_0 , l'intégrale devient simplement :

$$\left\langle e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_0} \right| e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle = \frac{4\pi}{q^2} \quad (\text{II. 37})$$

L'utilisation de l'intégrale de Bethe sur tout l'espace de coordonnées r_0 dans les intégrales permet donc d'écrire $T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ sous la forme réduite

$$T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{1}{2\pi^2 q^2} \left\langle \varphi_f^\pm(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| U \right| \varphi_i^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \right\rangle_{j_1 j_2} \times \varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (\text{II. 38})$$

où l'opérateur U désigne une nouvelle forme du potentiel, défini comme :

$$U = -2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_1} + e^{i\vec{q}\vec{r}_2} \quad (\text{II. 39})$$

II.4.2 Expression de l'amplitude de transition

L'expression de l'amplitude de transition $T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ donnée par l'équation (II.38) peut être décomposée en deux termes le premier noté $T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ correspond à l'état singulet de spin et le deuxième terme noté $T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ correspond à l'état triplet de spin:

$$T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} + T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} \quad (\text{II. 40})$$

où

$$T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{1}{2\pi^2 q^2} \left\langle \varphi_{S_f}^\pm(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| U \right| \varphi_{S_i}^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \right\rangle_{j_1 j_2} \times \varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (\text{II.41})$$

et

$$T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{1}{2\pi^2 q^2} \left\langle \varphi_{T_f}^\pm(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| U \right| \varphi_{T_i}^\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \right\rangle_{j_1 j_2} \times \varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (\text{II.42})$$

a) Cas du singulet

Si les deux électrons ont des spins antiparallèles, la seule fonction d'onde correspond à un état antisymétrique singulet ($S = 0$ et $m_s = 0$) des deux électrons (voir Eq. (II. 27)). Dans ce cas, la fonction d'onde orbitale est symétrique par échange.

En considérant les équations (II.28) et (II.30), l'amplitude de transition donnée par l'équation (II.41) s'écrit:

$$T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{4\pi^2 q^2} \left\{ \begin{array}{l} \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \\ + \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \\ + \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \\ + \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \end{array} \right\} \quad (\text{II. 43})$$

On appelle amplitudes de double ionisation directe les termes $D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2}$ et $D(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|_{j_1 j_2}$

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} = \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II. 44})$$

$$D(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|_{j_1 j_2} = \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II. 45})$$

Et les amplitudes d'échange les termes $E_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2}$ et $E_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2}$

$$E_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} = \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II.46})$$

$$E_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} = \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1) | U | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II.47})$$

Un simple changement de variables permet de voir que les deux termes directs sont égaux ainsi que les deux termes d'échange. L'expression de l'amplitude de transition singulet est alors donnée par :

$$T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{2\pi^2 q^2} \left(D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} + E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} \right) \quad (\text{II. 48})$$

b) Cas du triplet

Si les spins des deux électrons sont parallèles, la fonction d'onde de spin est symétrique avec ($S=1$ et $m_s = -1, 0$ ou 1). Pour cet état triplet, trois cas distincts sont alors possibles (voir Eq. (II.26)). La fonction d'onde orbitale dans ce cas est antisymétrique et les fonctions d'onde initiale et finale sont données, respectivement par les Eqs. (II.29) et (II.31).

En introduisant les Eqs. (II.29) et (II.31) dans l'Eq. (II.42), l'amplitude de transition pour un état triplet s'écrit :

$$T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{2\pi^2 q^2} \left(D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} - E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} \right) \quad (\text{II. 49})$$

L'amplitude de transition nécessaire à l'évaluation des sections efficaces quintuplement différentielles pour la double ionisation est alors donnée par la relation :

$$|T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}^2 = (|T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}^2 + 3 \times |T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}^2) \quad (\text{II. 50})$$

L'expression de la section efficace quintuplement différentielle est donnée :

$$\sigma_{j_1 j_2}^{(5)} = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} (|T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}^2 + 3 \times |T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}^2) \quad (\text{II. 51})$$

II.4.3 Développement des différents termes de l'amplitude de transition

Dans ce qui suit, nous développons de façon explicite le terme direct $D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2}$. Quant au terme d'échange, nous le déduirons directement à partir de l'expression du terme direct.

Ainsi, en substituant l'équation (II.39) dans (II.44), l'expression du terme direct devient :

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} = \left\langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| -2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_1} + e^{i\vec{q}\vec{r}_2} \right| v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \right\rangle \quad (\text{II. 52})$$

Le terme direct peut être réécrit sous la forme :

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|_{j_1 j_2} = (D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} + D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} + D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}) \quad (\text{II. 53})$$

où

$$D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | e^{i\vec{q}\vec{r}_1} | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II. 54})$$

$$D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | e^{i\vec{q}\vec{r}_2} | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II. 55})$$

et

$$D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = -2 \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | v_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (\text{II. 56})$$

où, les termes $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ et $D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ correspondent aux interactions individuelles de l'électron incident avec les deux électrons actifs (1) et (2) respectivement. Le terme $D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ caractérise l'interaction du projectile avec le noyau de la molécule cible.

❖ **Développement du terme $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$:**

En introduisant dans l'équation (II.54) les fonctions d'onde mono-centriques de Moccia ainsi que les fonctions colombiennes exprimées respectivement par les relations (II.19) et (II.22), le terme $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ s'écrit sous la forme :

$$D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) v_{j_1}(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) v_{j_2}(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) e^{i\vec{q}\vec{r}_1} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.57})$$

Pour évaluer cette intégrale, nous avons exprimé les fonctions d'onde coulombiennes et la fonction d'onde plane via leur développement en ondes partielles, ce qui nous permet d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{1}{kr} \sqrt{2/\pi} i^l e^{-i\sigma_l} F_l(k, r) Y_l^{*m}(\hat{k}) Y_l^m(\hat{r}) \\ e^{i\vec{q}\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi i^l j_l(q, r) Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_l^m(\hat{r}) \end{array} \right. \quad (\text{II.58})$$

où $F_l(k, r)$ est la fonction d'onde coulombienne sphérique d'ordre l , $j_l(q, r)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l et σ_l le déphasage coulombien défini par :

$$\sigma_l = \text{arg} \Gamma(l + 1 + i\eta) \quad (\text{II.59})$$

On introduit ensuite l'expression de la fonction d'onde mono centrique (donnée par la relation (II.9) dans l'équation (II.57) et en tenant compte des relations (II.58) le terme $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ devient :

$$\begin{aligned} D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} &= \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\times \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \sqrt{2/\pi} i^{-l_1} e^{i\sigma_{l_1}} \frac{F_{l_1}(k_1, r_1)}{k_1 r_1} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) \\ &\times \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-l_2}^{+l_2} \sqrt{2/\pi} i^{-l_2} e^{i\sigma_{l_2}} \frac{F_{l_2}(k_2, r_2)}{k_2 r_2} Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) \\ &\times \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi i^l j_l(q, r_1) Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_l^m(\hat{r}_1) \\ &\times \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} f_{j_1 \bar{k}_1}(r_1) \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{j_1 \bar{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \\ &\times \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} f_{j_2 \bar{k}_2}(r_2) \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{j_2 \bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) \end{aligned} \quad (\text{II.60})$$

On remplace $d\vec{r}$ par son expression $d\vec{r} = r^2 dr d\hat{r}$ avec $d\hat{r} = \sin\theta d\theta d\varphi$. L'expression du terme $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ devient alors :

$$\begin{aligned}
D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} &= \sum_{\bar{k}_1=1}^{Nat(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{\bar{k}_2=1}^{Nat(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\times \sum_{l=0} \sum_{l_1=0} \sum_{l_2=0} \sum_{m=-l_1} \sum_{m_1=-l_1} \sum_{m_2=-l_2} \frac{8}{k_1 k_2} i^{l-l_1-l_2} e^{i(\sigma_{l_1} + \sigma_{l_2})} Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\
&\times \int dr_1 r_1 j_l(q, r_1) F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j_1 \bar{k}_1}(r_1) \int dr_2 r_2 F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j_2 \bar{k}_2}(r_2) \quad (\text{II. 61}) \\
&\times \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_l^m(\hat{r}_1) Y_{l_1 \bar{k}_1}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_2 \bar{k}_2}^{\mu_2}(\hat{r}_2)
\end{aligned}$$

Dans cette expression, les deux dernières intégrales peuvent être calculées respectivement à l'aide de la relation reliant les harmoniques sphériques aux coefficients de Clebsch-Gordan et de la relation d'orthogonalité.

$$\begin{cases} \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_l^m(\hat{r}_1) Y_{l_1 \bar{k}_1}^{\mu_1}(\hat{r}_1) = (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_1 \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \\ \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_2 \bar{k}_2}^{\mu_2}(\hat{r}_2) = \delta_{\mu_2, m_2} \delta_{l_2, l_{j_2 \bar{k}_2}} \end{cases} \quad (\text{II. 62})$$

où $\hat{l} = (2l + 1)$ et $\begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix}$ représente le produit des symboles « 3j » respectivement reliés aux coefficients de Clebsch-Gordan $\langle l_1 l 0 0 | l_{j_1 \bar{k}_1} 0 \rangle$ et $\langle l_1 l -m_1 m | l_{j_1 \bar{k}_1} \mu_1 \rangle$.

Le terme $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ peut s'écrire donc sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} &= \frac{8}{k_1 k_2} \sum_{\bar{k}_1=1}^{Nat(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{l, l_1, m, m_1} i^{l-l_1} e^{i\sigma_{l_1}} Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) \\
&\times X_{j_1 \bar{k}_1}^{l, l_1}(k_1) \cdot (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_1 \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 63}) \\
&\times \sum_{\bar{k}_2=1}^{Nat(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) i^{-l_{j_2 \bar{k}_2}} e^{i\sigma_{l_{j_2 \bar{k}_2}}} Y_{l_{j_2 \bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{k}_2) X_{j_2 \bar{k}_2}^{l_{j_2 \bar{k}_2}}(k_2)
\end{aligned}$$

Les intégrales radiales $X_{j_1 \bar{k}_1}^{l, l_1}(k_1)$ et $X_{j_2 \bar{k}_2}^{l_{j_2 \bar{k}_2}}(k_2)$ sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{j_1 \bar{k}_1}^{l_1 l_1} (k_1) = \int dr_1 r_1 j_l(q, r_1) F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j_1 \bar{k}_1}(r_1) \\ X'_{j_2 \bar{k}_2}^{l_2 l_2} (k_2) = \int dr_2 r_2 F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j_2 \bar{k}_2}(r_2) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(II. 64)} \\ \text{(II. 65)} \end{array}$$

En appliquant les règles de sélection régissant les coefficients de Clebsch-Gordan, il vient $m = m_1 - \mu_1$. Le terme $D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ peut donc s'écrire :

$$D_1(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \quad \text{(II. 66)}$$

avec

$$\begin{aligned} \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) &= \frac{8}{k_1 k_2} \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} (\alpha, \beta, \gamma) \sum_{l, l_1, m, m_1} i^{l-l_1} e^{i\sigma_{l_1}} Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) \\ &\times X_{j_1 \bar{k}_1}^{l_1 l_1}(k_1) \cdot (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_1 \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \text{(II. 67)}$$

et

$$\prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) = \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} (\alpha, \beta, \gamma) i^{-l_{j_2 \bar{k}_2}} e^{i\sigma_{l_{j_2 \bar{k}_2}}} Y_{l_{j_2 \bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{k}_2) X'_{j_2 \bar{k}_2}^{l_{j_2 \bar{k}_2}}(k_2) \quad \text{(II. 68)}$$

❖ Développement du terme $D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$

De la même manière on peut calculer le terme $D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$, soit

$$D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) v_{j_1}(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) v_{j_2}(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) e^{i\vec{q}\vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{(II. 69)}$$

qui prend la forme

$$\begin{aligned} D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} &= \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} (\alpha, \beta, \gamma) \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} (\alpha, \beta, \gamma) \\ &\times \sum_{l=0} \sum_{l_1=0} \sum_{l_2=0} \sum_{m=-l_1} \sum_{m_1=-l_1} \sum_{m_2=-l_2} \frac{8}{k_1 k_2} i^{l-l_1-l_2} e^{i(\sigma_{l_1}+\sigma_{l_2})} Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\ &\times \int dr_2 r_2 j_l(q, r_2) F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j_2 \bar{k}_2}(r_2) \int dr_1 r_1 F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j_1 \bar{k}_1}(r_1) \\ &\times \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_l^m(\hat{r}_2) Y_{l_2}^{\mu_2}(\hat{r}_2) \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_1}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \end{aligned} \quad \text{(II. 70)}$$

On applique ensuite les relations d'orthogonalité et les règles de sélection sur les coefficients de Clebsch-Gordan, on écrit :

$$D_2(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \quad (\text{II. 71})$$

où

$$\begin{aligned} \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) &= \frac{8}{k_1 k_2} \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} (\alpha, \beta, \gamma) \sum_{l, l_2, m, m_2} i^{l-l_2} e^{i\sigma_{l_2}} Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\ &\times X_{j_2 \bar{k}_2}^{l, l_2}(k_2) (-1)^{m_2} \sqrt{\frac{l_2 l_{j_2 \bar{k}_2}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_2 & l & l_{j_2 \bar{k}_2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l & l_{j_2 \bar{k}_2} \\ -m_2 & m_2 - \mu_2 & \mu_2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II. 72})$$

et

$$\prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) = \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} (\alpha, \beta, \gamma) i^{-l_{j_1 \bar{k}_1}} e^{i\sigma_{l_{j_1 \bar{k}_1}}} Y_{l_{j_1 \bar{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{k}_1) X_{j_1 \bar{k}_1}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(k_1) \quad (\text{II. 73})$$

❖ Développement du terme $D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$:

Enfin, le terme $D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ s'écrit comme :

$$D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = -2 \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) v_{j_1}(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) v_{j_2}(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II. 74})$$

En tenant compte des Eqs. (II.19) et (II.58), il vient

$$\begin{aligned} D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} &= -2 \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}} (\alpha, \beta, \gamma) \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{l_{j_2 \bar{k}_2}} (\alpha, \beta, \gamma) \\ &\times \sum_{l_1=0} \sum_{l_2=0} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \frac{2}{\pi k_1 k_2} i^{-l_1-l_2} e^{i(\sigma_{l_1} + \sigma_{l_2})} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\ &\times \int dr_2 r_2 F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j_2 \bar{k}_2}(r_2) \int dr_1 r_1 F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j_1 \bar{k}_1}(r_1) \\ &\times \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_2 \bar{k}_2}^{\mu_2}(\hat{r}_2) \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_1 \bar{k}_1}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \end{aligned} \quad (\text{II. 75})$$

avec

$$\int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_2 \bar{k}_2}^{\mu_2}(\hat{r}_2) = \delta_{l_2, l_{j_2 \bar{k}_2}} \delta_{m_2, \mu_2} \quad (\text{II. 76})$$

$$\int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_1 \bar{k}_1}^{\mu_1}(\hat{r}_1) = \delta_{l_1, l_{j_1 \bar{k}_1}} \delta_{m_1, \mu_1} \quad (\text{II. 77})$$

Enfin, on obtient

$$D_3(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2} = -\frac{4}{\pi} \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \quad (\text{II. 78})$$

L'expression du terme directe $D(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ prend la forme :

$$D(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \left[\prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) - \frac{4}{\pi} \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right] \quad (\text{II.79})$$

L'expression du terme d'échange $E(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ est reliée au terme directe par la relation suivante

$$E(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = D(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_2 j_1} \quad (\text{II.80})$$

Donc,

$$E(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \left[\prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) - \frac{4}{\pi} \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right] \quad (\text{II.81})$$

II.4.4 Expression de l'amplitude de transition pour les états singulets et triplets

Prenant en considération les équations (II.79) et (II.81), l'expression de l'amplitude de transition pour les états singulets donnée par l'équation (II.48) où les deux électrons sont éjectés de deux orbitales différentes s'écrit :

$$T_S(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{2\pi^2 q^2} \left\{ \begin{array}{l} \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\ + \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\ + \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ + \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ - \frac{4}{\pi} \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\ - \frac{4}{\pi} \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \end{array} \right. \quad (\text{II.82})$$

En tenant compte des équations (II.79) et (II.81) l'amplitude de transition, impliquant l'état triplet, donnée par l'Eq. (II.49) s'écrit sous la forme suivante :

$$T_T(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2} = \frac{\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{2\pi^2 q^2} \left\{ \begin{array}{l} \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\ - \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\ + \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ - \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ - \frac{4}{\pi} \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\ + \frac{4}{\pi} \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \end{array} \right. \quad (\text{II.83})$$

En substituant les équations (II.82) et (II.83), dans l'expression de la section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation donnée par l'équation (II.51), où les deux électrons sont éjectés de deux orbitales différentes, on trouve :

$$\sigma_{j_1 j_2}^{(5)}(\alpha, \beta, \gamma) = C \times \left\{ \begin{array}{l} \left| \begin{array}{l} \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ \times \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ + \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) - \frac{4}{\pi} \left(\prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \right. \\ \left. \times \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right) \end{array} \right|^2 \\ +3 \left| \begin{array}{l} \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) - \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ \times \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ - \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) - \frac{4}{\pi} \left(\prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \right. \\ \left. \times \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) - \prod_{j_2}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_{j_1}''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right) \end{array} \right|^2 \end{array} \right. \quad (\text{II.84})$$

où

$$C = \frac{4}{q^4} \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \left(\Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \right)^2$$

Dans le cas où les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale moléculaire l'équation (II.84) s'écrit :

$$\sigma_j^{(5)} = C \times \left[\prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right. \\ \left. \times \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) - \frac{4}{\pi} \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right]^2 \quad (\text{II. 85})$$

Dans ce dernier cas, la section efficace associée à l'état du triplet est négligeable : c'est une collision singulet. De plus, tout effet d'échange dans la voie initiale est négligeable.

II.5 Section efficace triplement différentielle

L'intégration de la section efficace quintuplement différentielle sur les angles solides $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ des deux électrons éjectés e_1 et e_2 , nous permet d'obtenir la section efficace triplement différentielle pour une orientation spatiale (α, β, γ) bien déterminée de la molécule cible. Dans ce contexte, pour bénéficier des règles de sélection des harmoniques sphériques nous avons remplacé le facteur de Gamov par une expression approximative donnée par Defrance et *al.*

[28]

$$G_G(k_1, k_2) = \begin{cases} \frac{2\pi}{k_1} \frac{e^{-2\pi/k_1}}{1 - e^{-2\pi/k_1}} & \text{si } k_1 > k_2 \\ 0 & \text{si } k_1 = k_2 \\ \frac{2\pi}{k_2} \frac{e^{-2\pi/k_2}}{1 - e^{-2\pi/k_2}} & \text{si } k_2 > k_1 \end{cases} \quad (\text{II. 86})$$

L'expression de la section efficace triplement différentielle est donnée par :

$$\frac{d^3\sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{d\Omega_d dE_1 dE_2} = \iint \frac{d^5\sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} d\hat{k}_1 d\hat{k}_2 \quad (\text{II. 87})$$

où $d\hat{k} = \sin\theta d\theta d\varphi$

En prenant en compte les propriétés d'orthonormalisation des harmoniques sphériques donnée par :

$$\int Y_l^m(k) Y_l^{*m}(k) = \delta_{l,l} \delta_{m,m} \quad (\text{II. 88})$$

Ainsi, nous pouvons écrire l'expression de la section efficace triplement différentielle de la double ionisation d'une molécule cible comme suit :

$$\sigma_{j_1 j_2}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) = C * \left\{ \begin{array}{l} \left[\sum_{j_1=1}^5 \sum_{j_2 \neq j_1}^5 [I_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_2) + I_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_1) + \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_1) \right. \\ \times I_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) + I_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_2) + \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_1) \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_2) + \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_1) \\ \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_2) + 2Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) H_{j_2 j_2}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_2)) + 2Re(\hat{I}'_{j_2 j_1}(k_2) \\ \times I_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) + 2Re(H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) H_{j_1 j_2}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_2)) \\ \left. - \frac{1}{\pi} (Re(H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}'_{j_2 j_2}(k_2)) + Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_2))) \right) \\ + 2 (Re(I_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}'_{j_1}(k_1)) + H_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) H_{j_2 j_1}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_1)) \\ - \frac{1}{\pi} (Re(H_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}'_{j_1 j_2}(k_1)) + Re(H_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_1))) \\ - \frac{1}{\pi} (Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}_{j_2}(k_1)) + Re(H_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_1(\hat{k}_2))) \\ - (Re(H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}'_{j_2 j_1}(k_1)) + Re(H_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}'_{j_1 j_2}(k_2))) \\ \left. 2Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) H_{j_2 j_2}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_1)) + Re \hat{I}'_{j_2 j_1}(k_1) \hat{I}'_{j_1 j_2}(k_2) \right] \\ 3 \left[\sum_{j_1=1}^5 \sum_{j_2 \neq j_1}^5 [I_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_2) + I_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_1) + \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_1) \right. \\ \times I_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) + I_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_2) + \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_1) \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_2) + \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_1) \\ \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_2) + 2Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) H_{j_2 j_2}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_2)) - 2Re(\hat{I}'_{j_2 j_1}(k_2) \\ \times I_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) - 2Re(H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) H_{j_1 j_2}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_2)) \\ \left. + \frac{1}{\pi} (Re(H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}'_{j_2 j_2}(k_2)) - Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_{j_2}(\hat{k}_2))) \right) \\ - 2 (Re(I_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}'_{j_1}(k_1)) + H_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) H_{j_2 j_1}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_1)) \\ + \frac{1}{\pi} (Re(H_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}'_{j_1 j_2}(k_1)) - Re(H_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}_{j_1}(\hat{k}_1))) \\ - \frac{1}{\pi} (Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}_{j_2}(k_1)) + Re(H_{j_2 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}_1(\hat{k}_2))) \\ + (Re(H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) \hat{I}'_{j_2 j_1}(k_1)) + Re(H_{j_2 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) \hat{I}'_{j_1 j_2}(k_2))) \\ \left. 2Re(H_{j_1 j_1}(\alpha, \beta, \gamma, k_2) H_{j_2 j_2}^*(\alpha, \beta, \gamma, k_1)) - Re \hat{I}'_{j_2 j_1}(k_1) \hat{I}'_{j_1 j_2}(k_2) \right] \end{array} \right. \quad (II. 89)$$

où

$$\begin{aligned}
I_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) &= \frac{8}{\pi q^2 k_1^2} \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{l, l_1, m, m_1} i^l Y_l^* m(\hat{q}) \Delta_{m_1-m, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) X_{j_1 \bar{k}_1}^{l, l_1}(k_1) \sqrt{\frac{\hat{I}_1 \hat{I}_{j_1 \bar{k}_1}}{4\pi}} \\
&\times \begin{pmatrix} l_1 & l & l_{j_1 \bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_{j_1 \bar{k}_1} \\ -m_1 & m & m_1 - m \end{pmatrix} \sum_{\bar{k}'_2=1}^{N_{at}(j_2)} \sum_{l', m'} i^{-l'} Y_{m'}^{l'}(\hat{q}) \Delta_{m_1-m', m_{j_2 \bar{k}'_2}}^{*l_{j_2 \bar{k}'_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\times \sqrt{\frac{\hat{I}'_1 \hat{I}_{j_2 \bar{k}'_2}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l' & l_{j_2 \bar{k}'_2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l' & l_{j_2 \bar{k}'_2} \\ -m_1 & m' & m_1 - m' \end{pmatrix} \quad (II. 90)
\end{aligned}$$

$$H_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma, k_1) = \frac{8}{\pi q^2 k_1^2} \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)} \sum_{\bar{k}_2}^{N_{at}(j_2)} \sum_{l, m, m_1} i^l Y_l^{*m}(\hat{q}) \Delta_{m_1-m, m_{j_1 \bar{k}_1}}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) X_{j_1 \bar{k}_1}^{l, l_{j_2 \bar{k}_2}}(k_1) X_{j_2 \bar{k}_2}^{l, l_{j_2 \bar{k}_2}}(k_1) \\ \times (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_{j_2 \bar{k}_2} \hat{l}_{j_1 \bar{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{j_2 \bar{k}_2} & l & l_{j_1 \bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{j_2 \bar{k}_2} & l & l_{j_1 \bar{k}_1} \\ -m_1 & m & m_1 - m \end{pmatrix} \Delta_{m_1-m, m_{j_2 \bar{k}_2}}^{*l_{j_2 \bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II. 91})$$

$$\hat{I}_j(k) = \frac{2}{\pi^3} \frac{1}{q^2 k^2} \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} \left(\hat{X}_{j \bar{k}}^{l_{j \bar{k}}}(k) \right)^2 \quad (\text{II. 92})$$

et

$$\hat{I}'_{j_1 j_2}(k) = \frac{2}{\pi^3} \frac{1}{q^2 k^2} \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)} \sum_{\bar{k}'_2}^{N_{at}(j_2)} \hat{X}_{j_1 \bar{k}_1}^{l_{j_1 \bar{k}_1}}(k) \hat{X}_{j_2 \bar{k}'_2}^{l_{j_2 \bar{k}'_2}}(k) \delta_{m_{j_1 \bar{k}_1}, m_{j_2 \bar{k}'_2}} \quad (\text{II. 93})$$

II.6. Section efficace totale

Pour obtenir la section efficace totale en fonction de l'orientation, nous avons intégré numériquement l'équation (II.89) sur l'angle solide Ω_d de la particule diffusée et sur les énergies d'éjection E_1 et E_2 . De plus, pour aller au-delà de la première approximation de Born, la particule diffusée est considérée comme une particule se trouvant dans le champ coulombien du noyau - dont la charge est vue par les électrons éjectés - et traitée par une fonction d'onde coulombienne approximative [29].

$$\sigma^T(\alpha, \beta, \gamma) = \int_{d\Omega_d} \int_0^{E_{1max}} \int_0^{E_{2max}} \frac{d^3\sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{d\Omega_d dE_1 dE_2} \cdot |f(k_d)|^2 d\Omega_d dE_1 dE_2 \quad (\text{II. 94})$$

où

$$|f(k_d)|^2 = \frac{2\pi Z^*}{k_d} \frac{1}{1 - e^{2\pi Z^*/k_d}} \quad (\text{II. 95})$$

avec

$$Z^* = \begin{cases} 0 & \text{si } k_d > k_1, k_2 \\ 1 - k_d/k_1 & \text{si } k_2 < k_d < k_1 \\ 1 - k_d/k_2 & \text{si } k_1 < k_d < k_2 \\ 2 - k_d/k_1 - k_d/k_2 & \text{si } k_d < k_1, k_2 \end{cases} \quad (\text{II. 96})$$

Notons que, dans l'équation (II.94) les limites supérieures de l'intégrale E_{1max} et E_{2max} sont définis par [29] : $E_{1max} = E_i - I^{++}$ et $E_{2max} = E_{1max} - E_1$

En fin, la section efficace totale (SET) moyennée sur toutes les orientations de la molécule cible est obtenue par intégration sur les angles d'Euler en utilisant les propriétés de la réduction de deux matrices de rotation.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le formalisme mathématique du processus de double ionisation des molécules H_2O et CH_4 orientées dans l'espace, pour calculer les sections efficaces quintuplement, triplement différentielles et les sections efficaces totales. Dans un premier temps, nous avons déterminé les fonctions d'onde nécessaires à la description du système dans les états initial et final. Le système dans son état initial est composé d'un projectile incident décrit par une onde plane et d'une cible moléculaire au repos décrite par une fonction d'onde mono-centrique donnée par Moccia. Dans l'état final, nous avons introduit le modèle à deux fonctions d'onde coulombiennes prenant en considération l'interaction des électrons éjectés avec l'ion résiduel. De plus, les effets de corrélation entre les deux électrons éjectés dans le continuum sont pris en compte via l'introduction du facteur de Gamow. Finalement, nous avons développé les différents éléments de la matrice de transition des termes directs et d'échange qui servent aux calculs des sections efficaces de double ionisation de la molécule d'eau et celle de méthane. Nous avons également discuté les différentes approximations permettant la simplification des calculs analytiques.

Dans le chapitre suivant, nous introduisons les résultats obtenus à l'aide de la méthode de calcul développée dans ce chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Grin M, C. Dal Cappello, R. El Mkhater Rasch, *J. Phys. B: At. Mol Opt. Phys.* **33**, 131 (2000).
- [2] F. Catoire, E. M. Staicu Casagrande, M. Nekkab, C. Dal Cappello, K. Bartschat and A. Lahmam-Bennani, *J. Phys. B* **39**, 2827 (2006).
- [3] David Lide R, *Handbook of chemistry and physics*, CRC, 89, juin 2008, 16^e éd, 2736 p. (ISBN 142006679X et 978-1420066791), p. 9-50
- [4] McQuarrie and J. D. Simon, "Chimie physique : Approche Moléculaire ", Ed. DUNOD, Paris (2000).
- [5] R G Mortimer, *Physical Chemistry*, Harcourt Academic Press, 2Ed (année)
- [6] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2187 (1964).
- [7] F. Tarantelli, A. Tarantelli and A. Sgamelloti, *J. Chem. Phys.* **83**, 4683 (1985).
- [8] H Siegbahn, L Asplund et P Kelfve, *Chem. Phys. Lett.* **35**, (1975)
- [9] R.Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2164 (1964)
- [10] U.T.Raheja, F.A. Rajgara, C. Badrinathan, D. Mathur, *J. Phys. B* **19** (1986)
- [11] Slater J. C, *Quantum Theory of Atomic Structure. Vol. 2*, McGraw-Hill, New-York, (1960).
- [12] C. Champion, C. Dal Cappello, S. Houamer, and A. Mansouri, *Phys. Rev. A.* **73**, 012717 (2006).
- [13] A. O. Bawagan, C. E. Brion, E. R. Davidson and D. Feller, *Chem. Phys.* **113**, 19 (1987).
- [14] W. Meyer, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New Yourk), Vol. 3, p.442 (1977).
- [15] H. Trygve, P. Jorgensen and J. Olsen, "*In Molecular Electronic-Structure Theory*", John Wiley and Sons, New York (2000).
- [16] D. Oubaziz, thèse de Doctorat, UMMTO (2011).
- [17] Messiah A, *Mécanique quantique*, Ed. Dunod Vol. 2 (1974).
- [18] Champion C, Hanssen J, and Hervieux P. A, *Phys. Rev. A* **72**, 059906E (2005).
- [19] A. W. Malcherek and J. J. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 44119 (1997).
- [20] M. J. Brothier and R. A. Bonham, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 4235 (1984).
- [21] J. Berakdar, *Phys. Rev. A* **53**, 2316 (1996).
- [22] S. Zhang, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3545 (2000).
- [23] S. Elazzouzi, C. Dal Cappello, A. L. Bennani and F. Catoire, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1391 (2005).
- [24] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, *J. Physique.* **3**, 125 (1993).

- [25] Anatoli Kheifets, Igor Bray, A Lahmam-Bennani, A Duguet and I Taouil. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 5047 (1999).
- [26] H. Hda, C. Dal Cappello and J. Langlois, *Z. Phys. D* **29**, 25 (1994).
- [27] H. A. Bethe, *Ann. Phys. Lpz* **5**, 325 (1930).
- [28] P. Defrance, T. M. Kereselidze, I. L. Noselidze, and M. F.Tzulukidze, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 4957 (2001).
- [29] E. Bahati, H. Cherkani-Hassani, P. Defrance, J.J. Jureta, T. Kereselidze, Z. Machavariani, I. Noselidze, *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1261 (2005)

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus dans notre travail portant sur le calcul des sections efficaces totales de la double ionisation de molécules polyatomiques de type AH_n par impact d'électrons et/ou de protons, notre étude portant particulièrement sur la molécule d'eau et de méthane. Ce chapitre présente deux parties : la première consiste à étendre l'étude réalisée sur les sections efficaces quintuplement différentielles de méthane en fonction de l'orientation [1], le but étant, de souligner que l'orientation moléculaire reste toujours cruciale lorsque des sections efficaces moins différentielles sont étudiées en particulier en terme des sections efficaces totale comme déjà observé dans le cas de simple et double ionisation de la molécule d'eau [2, 3]. La deuxième partie a pour but, d'une part, d'étendre l'étude réalisée sur les sections efficaces totales de la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons [4] à la même molécule par impact de protons et, d'autre part, de cerner les différents mécanismes réactionnels mis en œuvre lors du processus de double ionisation.

III.2. Etude de la double ionisation de la molécule CH_4 par impact d'électrons

Cette partie est consacrée à l'étude de la double ionisation de la molécule CH_4 orientée par impact d'électrons. En premier lieu, nous rappelons les résultats obtenus sur les sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule de méthane [1] par impact d'électron, et en second lieu nous présentons les résultats des sections efficaces totale en fonction de l'orientation de méthane par impact d'électron. On ne tiendra compte que du processus simple qui correspond au cas où les deux électrons sont éjectés à partir de la même orbitale moléculaire.

III.2.1 Sections efficaces quintuplement différentielles (SEQD) de méthane

Deux orientations particulières ont été rapportées, à savoir celles qui sont décrites au moyen des triplets d'angles d'Euler $(0, 0, 0)$ et $(0, \pi/2, 0)$ voir Figure (III.1). Dans la première configuration, deux atomes d'hydrogène de la molécule CH_4 sont situés dans le plan yz (les deux autres étant à l'arrière-plan), tandis que dans le deuxième cas, ces deux atomes d'hydrogène se situent dans le plan xz . Dans toutes les configurations étudiées ici, le vecteur d'onde de l'électron incident \vec{k}_i demeure colinéaire à l'axe z , le plan xz étant le plan de collision.

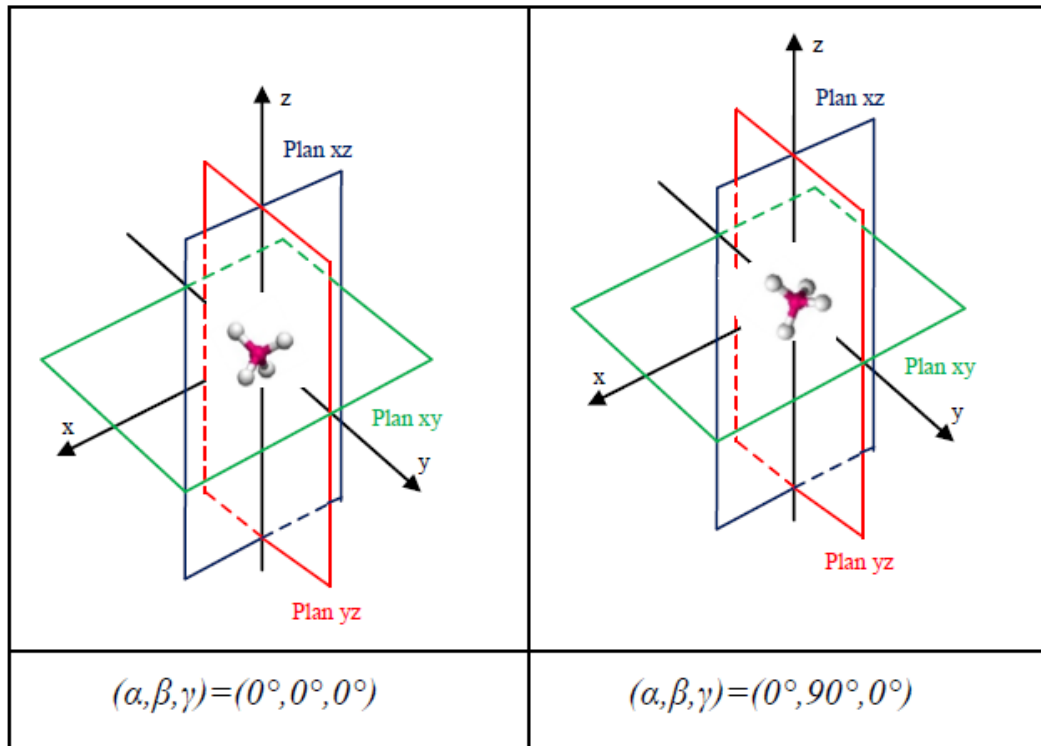


Figure (III.1) Représentation schématique des deux orientations étudiées.

a) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$

Nous rapportons les sections efficaces quintuplement différentielles de la double ionisation d'une molécule de méthane orientée [1], en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 pour un angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$, et ce pour une géométrie coplanaire (les trois électrons sont détectés dans le plan de diffusion défini par les angles $(\varphi_d = \varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ)$). La cinématique étudiée est similaire à celle rapportée dans des travaux antérieurs réalisés sur la double ionisation de la molécule d'eau [5, 6] avec une énergie incidente $E_i = 1\text{keV}$ et un partage d'énergie égale entre les deux électrons éjectés, à savoir, $E_1 = E_2 = 10\text{eV}$.

Sur la figure (III.2.a), nous présentons les SEQD obtenues pour l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$; principalement régie par la composante atomique $2p_x$. La distribution angulaire de ces sections efficaces présente quatre structures de maxima qui sont clairement observés. Un premier s'étend entre $\theta_1 = 10^\circ$ et $\theta_1 = 130^\circ$ (avec θ_2 compris entre $\theta_2 = 225^\circ$ et $\theta_2 = 350^\circ$) et un deuxième caractérisé par un maximum plus prononcé situé à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_q + 100^\circ = 100^\circ, \theta_q - 100^\circ = 260^\circ)$ et qui s'étend de $\theta_1 = 65^\circ$ jusqu'à $\theta_1 = 155^\circ$ (et de $\theta_2 = 200^\circ$ à $\theta_2 = 290^\circ$) avec $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$. Les deux autres groupes étant simplement obtenus par symétrie aux deux premiers par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Le premier groupe correspond à

une diffusion vers l'avant (éjection dans la direction du moment de transfert) et le deuxième groupe correspond à une diffusion vers l'arrière (éjection dans la direction opposée au moment de transfert). Ceci est la signature du mécanisme TS1 au cours duquel l'électron incident entre en collision avec un électron de la cible qui est alors éjecté le long de la direction du moment de transfert ou dans la direction opposée. Dans une deuxième étape, ce premier électron éjecté entre en collision avec un second électron de la cible et l'éjecte lors d'une collision "quasi-élastique" caractérisée par une forte répulsion électrostatique conduisant alors à un angle supérieur à 90° . Les deux groupes comprennent des valeurs proches de celles trouvées lors de l'étude sur la double ionisation de la molécule d'eau orientée pour l'orbitale $1b_1$ qui est principalement gouvernée par l'orbitale atomique $2p_{+1}$ [5].

Sur la figure (III.2.b) nous reportons les SEQD de l'orbitale moléculaire $1t_{2z}$, où l'on observe clairement deux lobes de maxima (deux autres lobes apparaissent et sont déduits par symétrie comme indiqué ci-dessus). Tous ces maxima sont caractérisés par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180^\circ$ et approximativement sont du même ordre de grandeur. Ils se réfèrent donc au mécanisme Schake off (SO), caractérisé par un premier électron éjecté le long de la direction du moment de transfert (ou dans le sens opposé) conduisant à un réarrangement électronique ultérieur de la cible qui provoquerait l'éjection d'un deuxième électron de la cible dans la direction opposée à la première (émission due au recul de la cible après la première éjection). Ce résultat est similaire à celui trouvée dans le cas de la double ionisation de la molécule d'eau orientée pour l'orbitale moléculaire $3a_1$ principalement régie par l'orbitale atomique $2p_0$ [5].

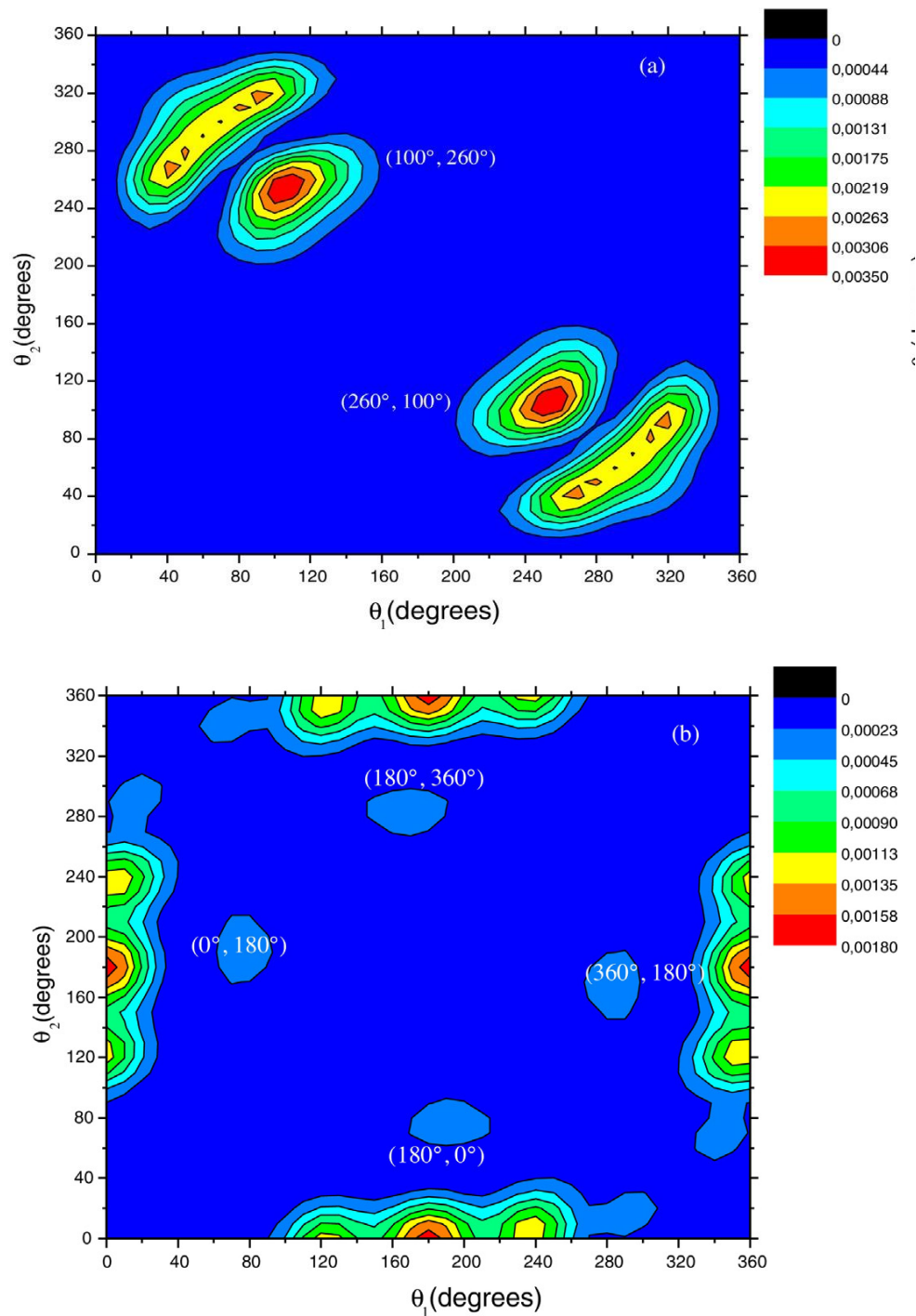


Figure (III.2) SEQD pour la double ionisation de la molécule de méthane orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i=1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d=0^\circ$. a) orbitale $1t_x$; b) orbitale $1t_z$.

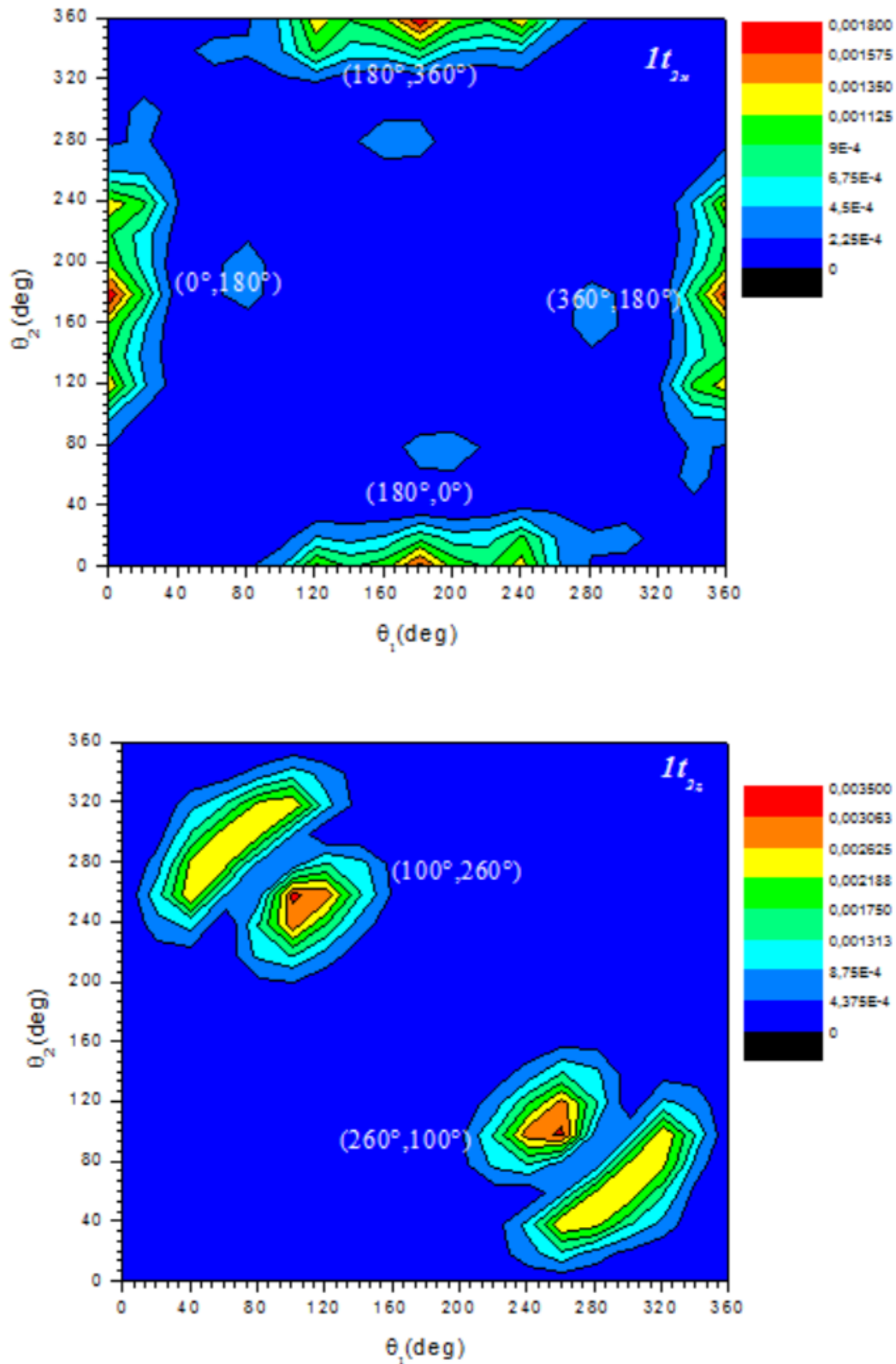
b) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, \pi/2, 0)$

Lorsqu'une rotation est appliquée à la cible moléculaire, le rôle joué par les différentes orbitales moléculaires est modifié conduisant à une translation (déplacement) ou disparition des maxima observés ci-dessus. Rappelons que les orbitales moléculaires $1t_{2x}$, $1t_{2z}$ et $1t_{2y}$ sont principalement régies par les composantes atomiques $2p_{+1}$, $2p_0$ et $2p_{-1}$, respectivement (notés P_x , P_z et P_y dans ce qui suit, puisqu'elles sont colinéaires aux axes moléculaires x , z et y ; respectivement). Les sections efficaces obtenues pour les différentes orientations considérées de la cible peuvent être expliquées par l'orientation prise par les différentes orbitales moléculaires impliquées dans la collision.

Pour la configuration $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, \pi/2, 0)$, on peut résumer la transformation par

$$R_0(0, 90^\circ, 0): \begin{cases} P_x \rightarrow P_z \\ P_y \rightarrow P_y \\ P_z \rightarrow P_x \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Dans ces conditions, il apparaît clairement que les SEQDs de l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$ (initialement alignée avec l'axe des abscisses) (Figure 3a) présente un comportement « P_z » qui était caractéristique de l'orbitales moléculaire $1t_{2z}$ dans le cas de l'orientation de la cible correspondant à $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$ (figure (III.2b)). les SEQD correspondant étant caractéristiques d'un mécanisme Shake-Off. De même, l'orbitale moléculaire $1t_{2z}$ (initialement colinéaire à l'axe z) présente un comportement " P_x ". Les SEQD correspondant (Figure (III.3b)) soulignent une signature du mécanisme TS1 similaire à celui rapporté dans la Figure (III.2a) pour l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$.



Figure(III.3) SEQD pour la double ionisation de la molécule de méthane orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, \pi/2, 0)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 ou l'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. a) orbitale $1t_{2z}$; b) orbitale $1t_{2x}$

III.2.2 Sections efficaces totales en fonction de l'orientation (SET) de CH₄

Nous étudions dans cette partie l'influence de l'orientation de la cible moléculaire sur les sections efficaces totale de double ionisation de la molécule CH₄ par impact d'électrons. Nous avons sélectionné des orientations particulières de la molécule de méthane cible, à savoir celles déduites de l'orientation initiale de la cible $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$ avec une rotation d'angle β autour de l'axe y (avec une gamme allant de 0 à π) en gardant $\alpha=\gamma=0$. L'orientation initiale de la cible correspond à deux atomes d'hydrogène de la molécule CH₄ qui sont situés dans le plan yz et les deux autres sont à l'arrière-plan. Ces différentes configurations notées $R_y(0, \beta, 0)$; dans toutes les géométries étudiées, le moment incident \vec{k}_i reste colinéaire à l'axe z .

L'étude des effets de l'orientation sur le processus de double ionisation d'une molécule orientée nécessite la détermination de chaque contribution moléculaire. Ainsi, nous représentons l'évolution des sections efficaces totale de la DI de CH₄ lorsque les deux électrons sont éjectés de même orbitale (nommées $(1t_{2x})^{-2}$, $(1t_{2y})^{-2}$, $(1t_{2z})^{-2}$, et $(2a_1)^{-2}$) en fonction de l'angle d'Euler β .

Dans ces conditions, nous rapportons successivement dans la suite l'évolution des sections efficaces totales, pour les quatre orbitales de la molécule de méthane, en fonction de l'angle β et pour différentes énergies incidente. Dans le but de comparer l'évolution des SET en fonction de l'angle β nous avons normalisé ces dernières pour une valeur de $\beta=0$.

a) Cas de l'orbitale $1t_{2x}$

L'orbitale moléculaire de $1t_{2x}$, principalement régie par une orbitale atomique $2p_{+1}$, est colinéaire à l'axe moléculaire x . Cette orbitale sera notée P_x dans ce qui suit. Ainsi, l'application de la rotation $R_y(0, \beta, 0)$ sur l'orbitale $1t_{2x}$ signifie de passer d'une configuration initiale où l'orbitale est alignée avec l'axe x à une configuration finale (dénotée P_z dans la suivante) où l'orbitale est parallèle à l'axe z , comme le montre l'équation (III.1).

Sur la Figure (III.4a) nous rapportons les sections efficaces totales obtenues pour l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$. Une influence évidente de l'orientation d'orbital sur le processus d'ionisation peut être observé, en particulier, en amplitude. Ainsi, il apparaît clairement qu'à faible énergie ($E_i < 200$ eV), les sections efficaces totales présentent un maximum lorsque l'orbitale impactée est colinéaire à l'axe du faisceau incident (l'axe z) i.e; $\beta = \pi/2$. Tandis que pour les énergies incidentes au-dessus de 200 eV ($E_i > 200$ eV), le maximum de sections efficaces totales est observé pour $\beta = 0$ i.e lorsque l'orbitale $1t_{2x}$ est perpendiculaire à l'axe du faisceau incident. Ce comportement est interprété par des considérations géométriques. En effet, à faibles énergies, l'électron incident est sensible à l'orientation de l'orbitale impactée et le processus de

la double d'ionisation est privilégié lorsque l'orbitale est alignée suivant la direction de l'électron incident révélant alors une réflexion directe des distributions anisotropiques de la densité électronique de l'orbitale moléculaire impactée. Par contre quand l'énergie de l'électron augmente, le processus de la double ionisation est dominant lorsque l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$ est perpendiculaire au faisceau incident (c'est-à-dire lorsque l'amplitude de section efficace est le plus élevé), ce qui répond aux observations faites par C. Champion et R. D. Rivarola [2] qui ont rapporté une augmentation des sections efficaces totales dans les configurations perpendiculaires pour l'ionisation simple de la molécule d'eau orientée par impact d'électrons. Cette caractéristique particulière est clairement mise en évidence sur la figure (III.4b) où la variation du rapport $\sigma(0, \beta, 0)/\sigma(0, 0, 0)$ en fonction de l'angle β est rapportée pour diverses énergies d'incidence.

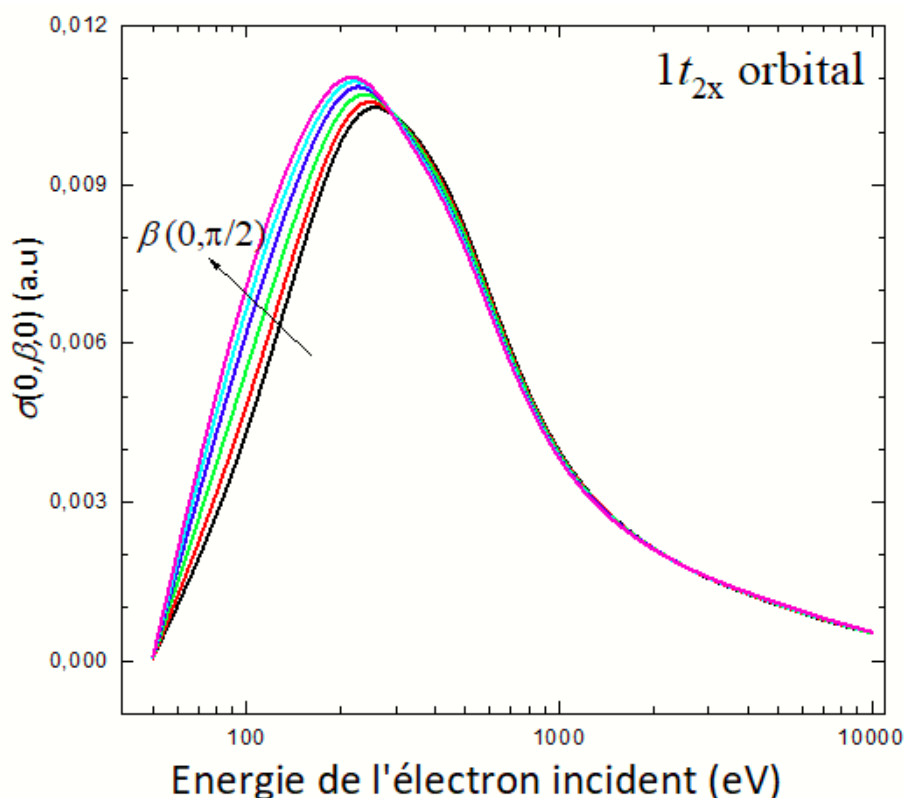


Figure (III.4a) Variation des sections efficaces totales de la (DI) de l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$ en fonction de l'énergie incidente et pour des orientations de l'angle β allant de $(0$ à $\pi)$.

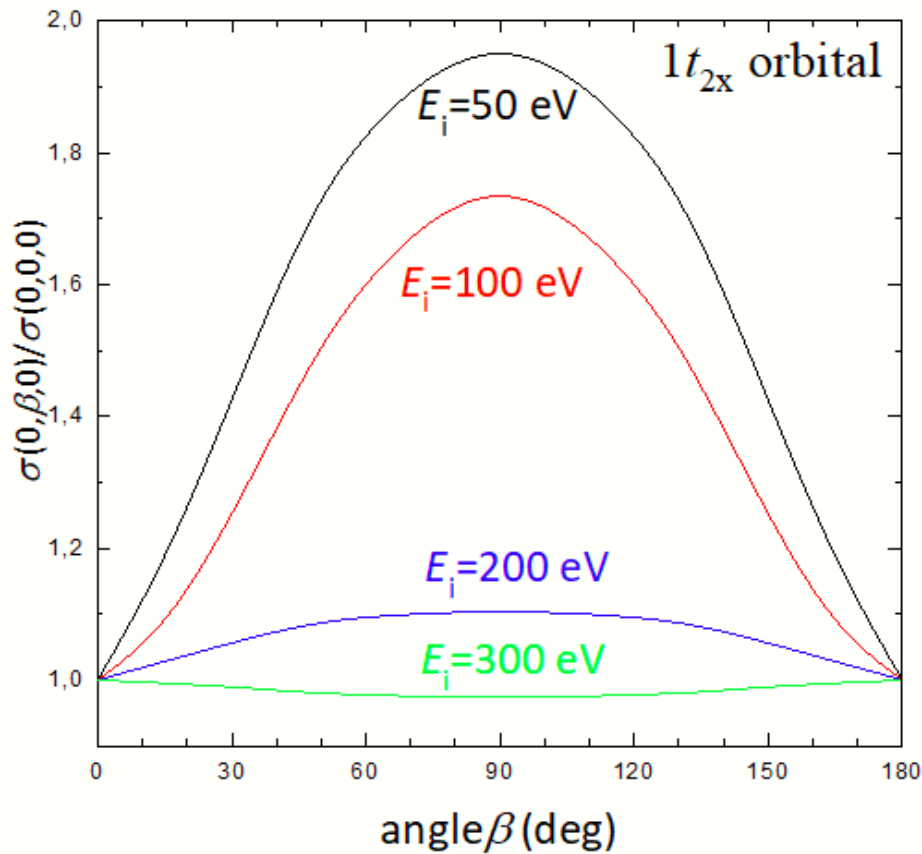


Figure (III.4b) Variation des sections efficaces totales de la DI de l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$ en fonction de l'angle β pour différentes énergies. La courbe est normalisée à $\beta=0$.

b) Cas de l'orbitale $1t_{2z}$

Considérant maintenant l'orbitale $1t_{2z}$ (voir la figure (III.5a)) dont la composante principale est $2p_0$, i.e. une orbitale de type P_z , nous observons la tendance inverse. En effet, suite de la rotation $R_y(0, \pi/2, 0)$ rapportée dans équation (III.1) selon laquelle l'orbitale P_z devient P_x , l'orbitale $1t_{2z}$ -initialement alignée avec le faisceau incident- devient maintenant perpendiculaire à la direction de l'électron incident (i.e. $\beta=\pi/2$). Ainsi, à faible énergie d'incidence ($E_i < 200$ eV) les sections efficaces totales présentent des maxima situés en $\beta=0$ pour une orientation orbitale parallèle au faisceau incident tandis que lorsque l'énergie de l'électron incident dépasse 200 eV ($E_i > 200$ eV), les sections efficaces totales sont dominées par l'alignement perpendiculaire au faisceau incident ($\beta= \pi /2$).

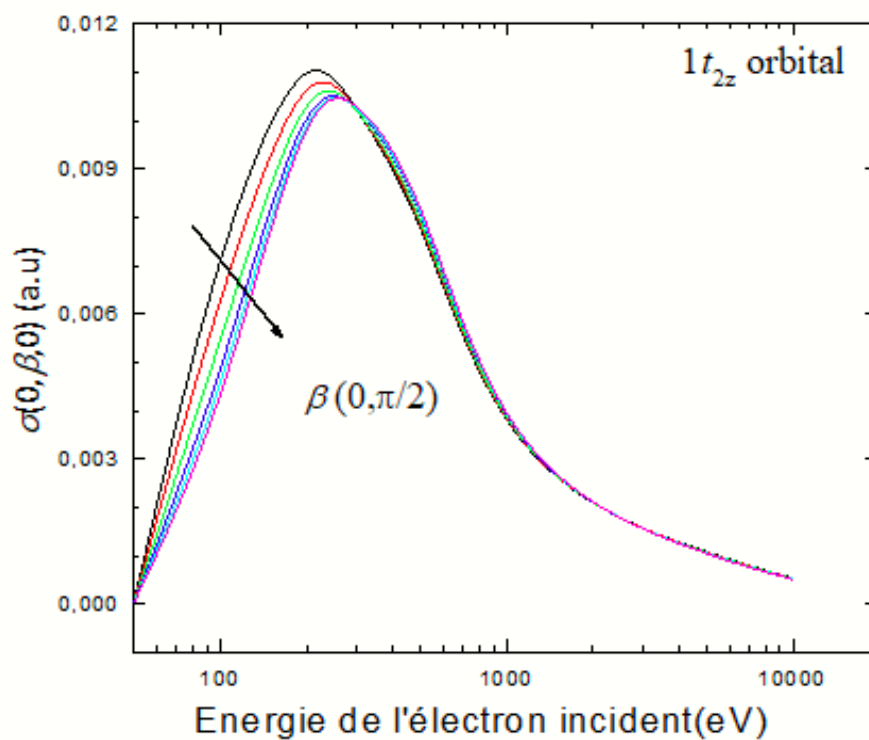


Figure (III.5a) Variation des sections efficaces totales de la (DI) de l'orbitale moléculaire $1t_{2z}$ en fonction de l'énergie d'incidence et pour des orientations de l'angle β allant de $(0 \text{ à } \pi)$.

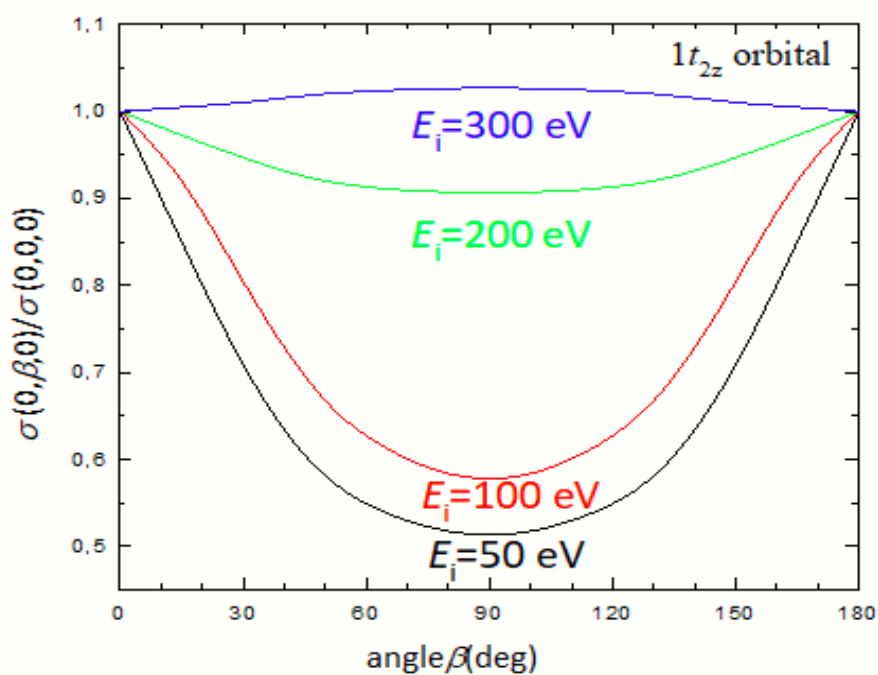


Figure (III.5b) Variation des sections efficaces totales de la DI de l'orbitale moléculaire $1t_{2z}$ en fonction de l'angle β pour différentes énergies. Les courbes sont normalisées à $\beta=0$.

c) Cas de l'orbitale $1t_{2y}$

Sur la figure (III.6a), nous rapportons le résultat obtenu pour l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ régie principalement par une orbitale $2p_{-1}$ et donc notée P_y . Dans ce cas, il est clair que la rotation $R_y(0, \beta, 0)$ ne changera pas l'orientation de l'orbitale moléculaire, qui reste alors alignée sur l'axe y (voir Eq. III.1).

d) Cas de l'orbitale $2a_1$

Une observation similaire a également été réalisée pour l'orbitale moléculaire $2a_1$ principalement régie par la composante sphérique $2s$. Par conséquent, les résultats des sections efficaces totales de la double ionisation montrent une isotropie évidente par rapport à l'orientation moléculaire figure (III.6b).

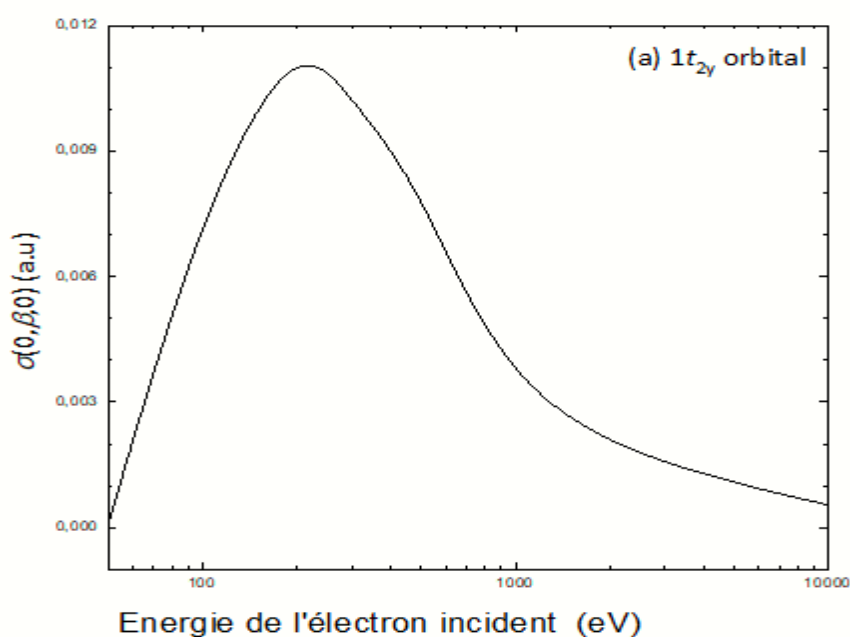


Figure (III.6a) Variation des sections efficaces totales de la DI de l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ pour des orientations particulières définies par l'angle β allant de 0 à π

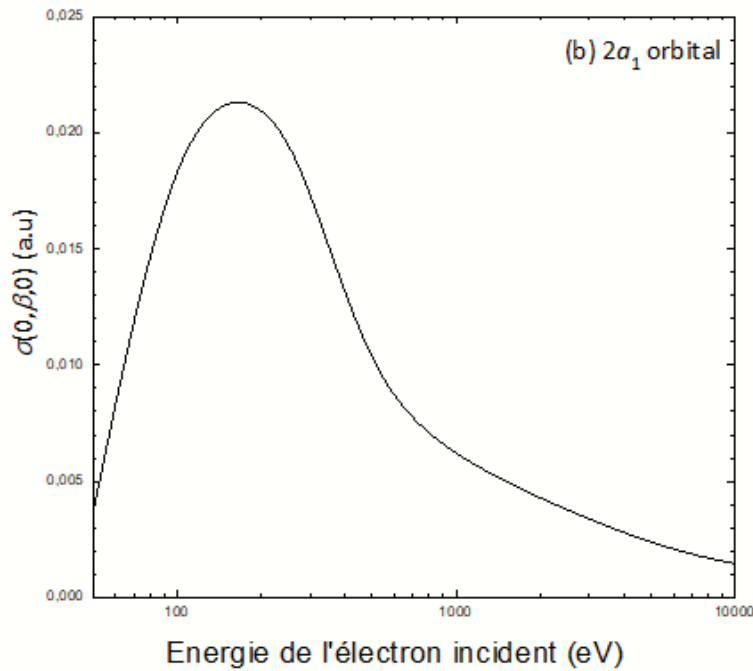


Figure (III.6b) Variation des sections efficaces totales de la DI de l'orbitale moléculaire $2a_1$ pour des orientations particulières définies par l'angle β allant de 0 à π

III.3. Etude de la double ionisation de la molécule H_2O par impact de protons

Dans cette partie, nous présentons les résultats des sections efficaces totale et partielles comparées aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. De plus, une étude des sections efficaces de fragmentation est rapportée pour des énergies d'impact allant de 300 keV à 10 MeV.

III.3.1. Sections efficaces totales

Sur la figure (III. 7), nous rapportons la section efficace totale de double ionisation de la molécule d'eau en fonction de l'énergie du proton incident. En l'absence de données expérimentales dans l'eau, les prédictions théoriques actuelles sont comparées à une large série de mesures pour la cible iso-électronique de néon [7-9]. Les résultats obtenus sont considérés en bon accord avec l'expérience et la théorie. Dans ce contexte, les seules approches théoriques sont celles de Gervais et *al.* [10], où des sections efficaces de l'ionisation multiple ont été extraites de probabilités dépendant des paramètres d'impact calculées avec le modèle CDW-EIS ainsi que l'étude récente de Murakami et *al.* [11] où des sections efficaces de multi-ionisation (capture et ionisation) ont été calculées par l'utilisation de la méthode du générateur de base non perturbateur. Nous observons que nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux fournis par les deux théories disponibles pour des

énergies de protons inférieures à environ 1MeV, montrant une surestimation évidente de l'expérience avec le Néon (Ne) d'un facteur 2. Pour des énergies plus élevées, nos résultats montrent asymptotiquement une surestimation d'un facteur de 5 à 10MeV, contrairement aux résultats CDW-EIS [10], qui montrent un très bon accord.

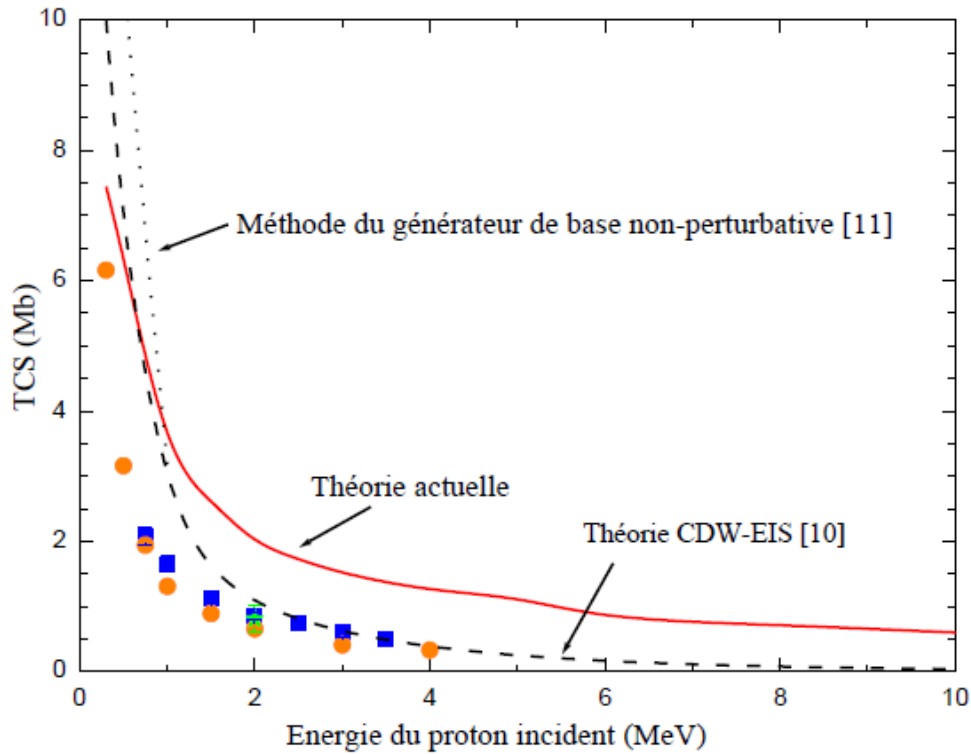


Figure (III. 7) Section efficace totale pour la DI de l'eau par impact de protons (en Mb). Comparaison entre nos résultats actuels (ligne solide) et les calculs théoriques existants dans l'eau (calculs CDW-EIS [10] (ligne discontinue) et résultats de Murakami et al. [11] (ligne pointillée)) ainsi que les données expérimentales de néon tirées de diverses sources (cercles [7], carrés [8] et étoiles [9]).

Les molécules d'eau doublement ionisées sont très instables et se dissocient rapidement suite à l'émission des deux électrons, ce qui donne diverses combinaisons d'éjection de ces deux électrons. Ainsi, sur la figure (III. 8a) nous avons représenté l'évolution des sections efficaces totales de la DI pour deux électrons éjectés de même orbitale moléculaire - nommées $(1b_1)^{-2}$, $(3a_1)^{-2}$, $(1b_2)^{-2}$ et $(2a_1)^{-2}$ ou bien impliquant deux électrons éjectés de deux orbitales différentes, on note $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$, $(1b_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$, $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$, $(3a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$, $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$, $(1b_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$. Notons que, la double ionisation de l'orbitale moléculaire la plus interne $1a_1$ n'est pas considérée car sa contribution est négligeable. Nous observons que toutes les orbitales moléculaires présentent le même comportement décroissant par rapport à l'énergie incidente. En outre, la figure (III. 8b) montre que le processus de DI correspondant à l'éjection d'électrons provenant de deux orbitales moléculaires différentes sont prédominants sur toute

la gamme énergétique. Plus précisément, nous obtenons une contribution totale de l'ordre de 85% (somme de toutes les contributions indiquées par les lignes rouges) avec des amplitudes quasi-identique pour toutes les orbitales considérées. Par conséquent, il semble claire que l'éjection de deux électrons d'une même orbitale moléculaire reste négligeable quelle que soit l'orbitale considérée.

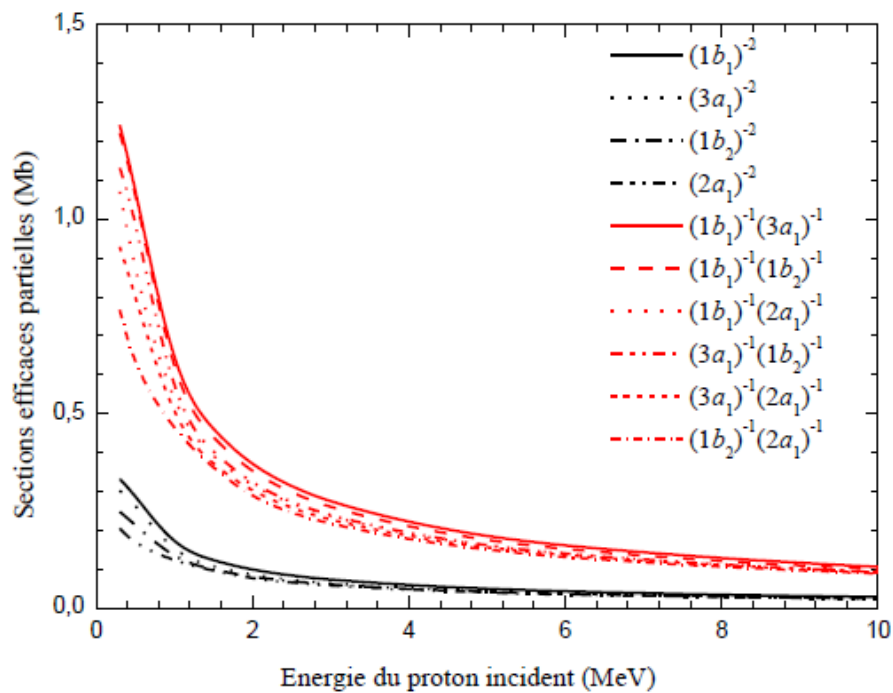


Figure (III. 8a) Sections efficaces partielles et totales lors du processus de la double ionisation des molécules d'eau par des protons, avec énergies d'impact allant de 0,3 à 10 MeV.

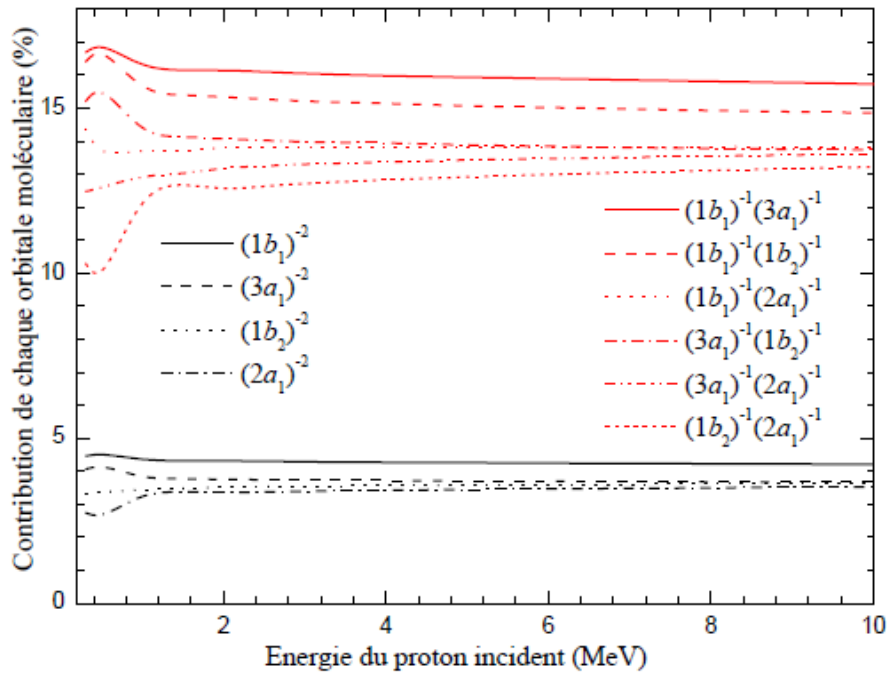


Figure (III. 8b) Contribution de chaque orbitale moléculaire au processus de double ionisation

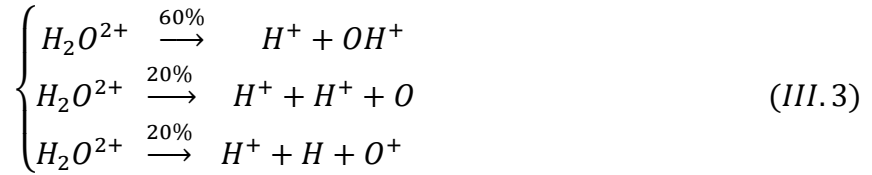
III.3.2. Sections efficaces de fragmentation

Sur le plan expérimental, les processus de multi-ionisation sont généralement analysés en termes de fragmentation. À cet égard, les auteurs définissent généralement la section efficace de la DI comme étant la somme de la section efficace de la double ionisation pure $\sigma_{0,2}$ et la section efficace de la DI de transfert $\sigma_{1,1}$ tel que :

$$\sigma_D \equiv \sigma_{0,2} + \sigma_{1,1} \quad (\text{III. 2})$$

Cependant, à haute énergie, Murakami et ses collaborateurs [11] ont signalé que la section efficace totale correspondante au processus $\sigma_{1,1}$ était très petite, généralement inférieure à $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ pour $E_i = 500 \text{ keV}$, c'est-à-dire très faible par rapport à $\sigma_{0,2}$ ce qui permet de supposer que : $\sigma_D \cong \sigma_{0,2} \cong \sigma_D^{\text{ionis}}$ à condition que l'énergie du proton incident soit supérieure à 500 keV.

En outre, pour exprimer les sections efficaces partielles pour la production de fragments d'ions dans le processus de double ionisation, à savoir les ions $\text{OH}^+ + \text{H}^+$, $\text{O}^+ + \text{H}^+$ et $\text{H}^+ + \text{H}^+$, nous avons utilisé les fractions suggérés par Murakami et al. [11] à savoir :



qui conduit aux définitions suivantes :

$$\begin{cases} \sigma_{H^+-OH^+} = 0.6\sigma_D \cong 0.6\sigma_D^{ioniz} \cong 0.6\sigma_{0.2} \\ \sigma_{H^+-O^+} = 0.2\sigma_D \cong 0.6\sigma_D^{ioniz} \cong 0.2\sigma_{0.2} \\ \sigma_{H^+-H^+} = 0.2\sigma_D \cong 0.2\sigma_D^{ioniz} \cong 0.2\sigma_{0.2} \end{cases} \quad (III.4)$$

Par conséquent, nos calculs sont comparés aux données expérimentales rapportées par Tavares et *al.* [12] pour les ions $OH^+ + H^+$ et $O^+ + H^+$ ainsi que celles données par Werner et *al.* [13] pour les fragments $H^+ + H^+$. De plus, les descriptions actuelles de la fragmentation des ions $OH^+ + H^+$ et $O^+ + H^+$ sont comparées aux calculs fournis par Gulyas et *al.* [14], Mukarami et *al.* [11, 15-16] ainsi que les prédictions semi-empiriques tirées de Tavares et *al.* [12].

À cet égard, rappelons d'abord que dans un processus de double ionisation, il est important de décrire les deux mécanismes réactionnels responsables d'une telle collision: i) un processus d'ionisation directe, qui correspond à l'interaction directe du projectile avec les électrons cibles qui conduit à l'éjection vers le continuum d'un ou plusieurs d'entre eux, laissant la cible résiduelle dans un état très excité avec des états vacants dans les couches internes, ii) un deuxième mécanisme, produit une fois le projectile s'éloigne de la cible et à ce moment les lacunes créées seront comblées par les électrons spectateurs de la cible, l'énergie générée au cours de ces cascades étant utilisée pour libérer des photons ou pour produire l'auto-ionisation des électrons liés restant par émission de type Auger. De plus, ajoutons qu'une telle réaction post-collisionnelle peut correspondre soit à une ionisation d'électrons Auger d'une couche interne et/ou d'une sous couche Coster-Kronig. Cependant, il est clair que le processus de double ionisation via le mécanisme direct ou par émission Auger conduira à une configuration de trou à deux valences très similaire comme le soulignent Adoui et *al.* [17]. Dans ce contexte, il a été théoriquement démontré qu'à des vitesses de collision élevées, les processus d'ionisation par émission de type Auger dominent les sections efficaces par rapport aux contribution d'ionisation directe [18]. Plus précisément, les auteurs ont indiqué que le paramètre de Bohr (z/v_i) (où Z et v_i se réfèrent à la charge et à la vitesse du projectile, respectivement) était suffisant pour estimer les conditions physiques dans lesquelles les mécanismes d'émission de type Auger commencent à apporter la contribution principale aux sections efficaces de double ionisation.

Ainsi, le mécanisme direct entre le projectile et la cible peut être décrit exclusivement par trois mécanismes, à savoir le Shake-Off (SO), le Two-Step1 (TS1), et le mécanisme à deux

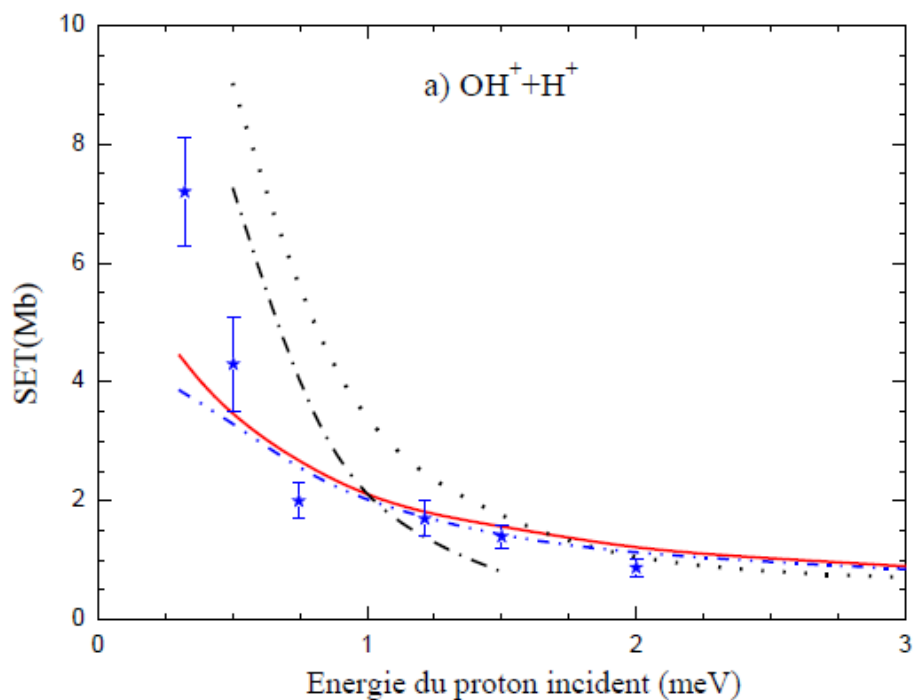
étapes 2 (TS2). Le Mécanisme SO est une interaction unique entre le projectile incident et un électron de la cible, qui conduit à l'éjection d'un premier électron, le second éjecté résultant du processus de relaxation du changement soudain du potentiel d'interaction. En ce qui concerne les mécanismes en deux étapes, nous distinguons le processus TS1 constitué par une première interaction entre le proton incident et la cible conduisant à un premier électron éjecté qui interagit, dans une deuxième étape, avec un autre électron cible et qui entraîne l'éjection d'un deuxième électron. Le processus TS2 prend en compte deux interactions entre le projectile incident et la cible (pour plus de détails, voir le paragraphe I.6).

Il est clair que dans notre approche théorique basée sur la première approximation de Born, le processus de la double ionisation est considéré comme une interaction directe à une seule étape, à savoir le mécanisme SO tandis que dans les autres théories disponibles dans la littérature consacrées à la double ionisation de la molécule d'eau par impact de protons, la description ne considère que le mécanisme TS2 (Murakami et *al.* [11] ainsi que Gulyas et *al.* [14]), le calcul semi-empirique de Tavares et *al.* [12] étant en revanche exclusivement basé sur le processus Auger.

Pour le processus direct double ionisation menant à la fragmentation $\text{OH}^+ + \text{H}^+$ (figure III.9a), nous observons que nos résultats sont en très bon accord avec les prédictions semi-empiriques de type Auger rapportées par Tavares et *al.* [12] (ligne en tiret deux-points) sur toute la gamme d'énergie, tandis que des écarts évidents sont observés avec les calculs TS2 fournis par Murakami et *al.* (ligne tiret-point) et Gulyas et *al.* (ligne pointillée), qui pourraient être interprétés comme une indication que le mécanisme TS2 est dominant dans le régime de faible énergie, généralement en dessous de 0.75 MeV. La contribution de la désexcitation de type Auger est moins évidente dans la gamme d'énergie couverte par la théorie actuelle qui est confrontée aux résultats expérimentaux $E_i < 3 \text{ MeV}$, qui est cohérente avec les conclusions de Tachino et *al.* [18] qui ont signalé que les mécanismes d'émission de type Auger contribuent essentiellement aux sections efficaces de la double ionisation pour $z/v_i \leq 0.3$ pour devenir dominantes à $z/v_i \leq 0.1$ c'est-à-dire pour des énergies $E_i \geq 2.5 \text{ MeV}$. Malheureusement, la limite supérieure de la plage d'énergie couverte par l'expérience disponible est trop faible $E_i \leq 3 \text{ MeV}$ pour justifier cette affirmation. Il est important de noter que, pour des énergies supérieures à environ 750 keV, nos prédictions théoriques correspondent très bien à l'expérience montrant à la fois la forme et l'amplitude, ce qui indique clairement la capacité du mécanisme de double d'ionisation directe (SO) à reproduire les observations expérimentales de la fragmentation $\text{OH}^+ + \text{H}^+$ à des énergies d'impact intermédiaire.

De même, pour la fragmentation $O^+ + H^+$ (figure III.9b), nos résultats montrent un assez bon accord à la fois avec l'expérience et les théories basées sur le mécanisme TS2 fournies par Murakami *et al.* (ligne tiret-point) et Gulyas *et al.* (ligne pointillé) pour des énergies de proton supérieures à 1 MeV.

En ce qui concerne la fragmentation $H^+ + H^+$, les seules sections efficaces expérimentales existantes sont à notre connaissance celles rapportées par Werner *et al.* [13] pour des énergies incidente allant du 100-300 KeV. Ainsi, la figure (III.9c) montre qu'à $E_i = 0.3$ MeV, notre section efficace totale calculée est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-18}$ cm², soit trois fois plus petite que les données expérimentales.



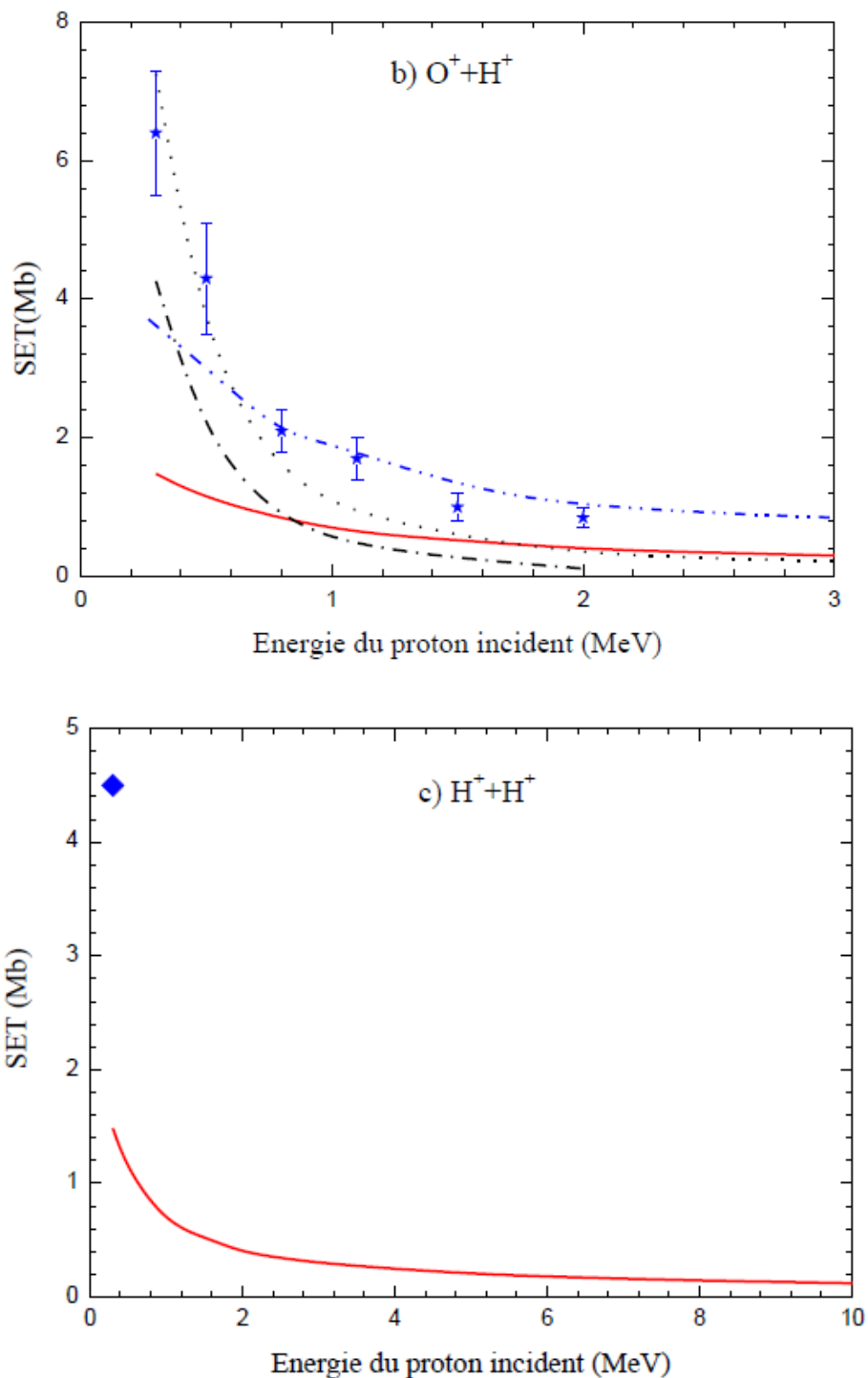


Figure (III.9) Sections efficaces pour les fragments des molécules H_2O doublement ionisées par des protons. Les résultats actuels (ligne continue) ; les calculs de Gulyas et al. [14] (ligne pointillée), Murakami et al. [11] (ligne tiret-point) et les résultats semi-empiriques de Tavares et al. [12] (ligne tiret-deux points). Les expériences de Tavares et al. [12] (étoiles) et de Werner et al. [13] (losange).

III.3.3. Comparaison entre l'ionisation simple et double de H₂O

Sur la figure (III.10), nous comparons la section efficace totale de la double ionisation avec celle de la simple ionisation, cette dernière étant prise à partir des travaux précédents réalisés par Boudrioua et *al.* [19] où les sections efficaces différentielles et totales pour l'ionisation simple de la molécule d'eau par impact de protons dans la gamme d'énergie incidente 0,1-100 MeV ont été calculées dans le cadre de la 1^{ère} approximation de Born. Nous observons clairement que les deux processus de collision présentent un comportement similaire par rapport aux énergies d'impact de proton avec en particulier un rapport de proportionnalité constant $R_2 = \sigma_2/\sigma_1$ d'environ (2 à 3)% tout au long de la gamme d'énergie. Il se trouve que, les résultats de section efficace disponibles dans la littérature sont rares pour les molécules d'eau impactées par les protons. Ainsi, à titre de comparaison, nous rapportons sur la figure III.10 les sections efficaces de double et simple ionisation fournies par Gervais et *al.* [10] pour les protons dans l'eau en phase liquide. Rappelons que dans leur étude, les auteurs ont utilisé l'approche CDW-EIS pour évaluer les sections efficaces de multi-ionisation à partir de probabilités dépendantes des paramètres d'impact, ce qui implique que leur approche ne tient compte que du mécanisme TS2 et, par conséquent, devrait fournir une image précise des processus de double ionisation dans le régime de faible énergie, où le mécanisme TS2 semble être dominant, généralement pour les énergies du proton inférieures à 0.75MeV. À cet égard, la figure (III.10) montre un accord global entre les deux théories pour le cas de la simple ionisation. Toutefois, de fortes divergences apparaissent pour le cas de double ionisation, d'autant plus importantes que l'énergie du proton incident augmente avec, en particulier, un rapport d'environ 15 à 10 MeV. En l'absence de mesures disponibles, il est difficile de vérifier l'exactitude des deux théories.

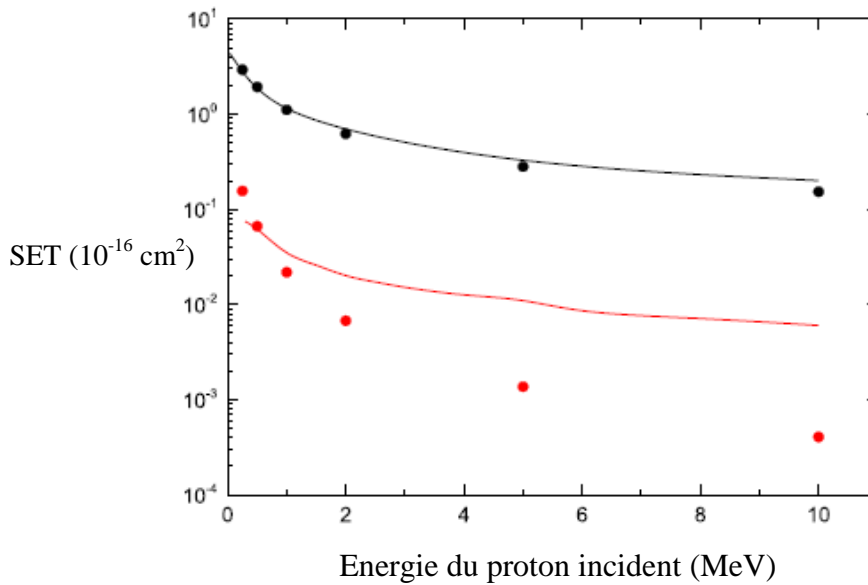


Figure (III.10) Sections efficaces totales de simple ionisation (ligne noire) et double ionisation (ligne rouge) de la molécule d'eau par impact de protons (calculs effectués dans le cadre de la première approximation de Born). Données actuelles fournies par la première approximation de Born (ligne continue) comparées aux résultats CDW-EIS rapportés par Gervais et al. [10] (cercles).

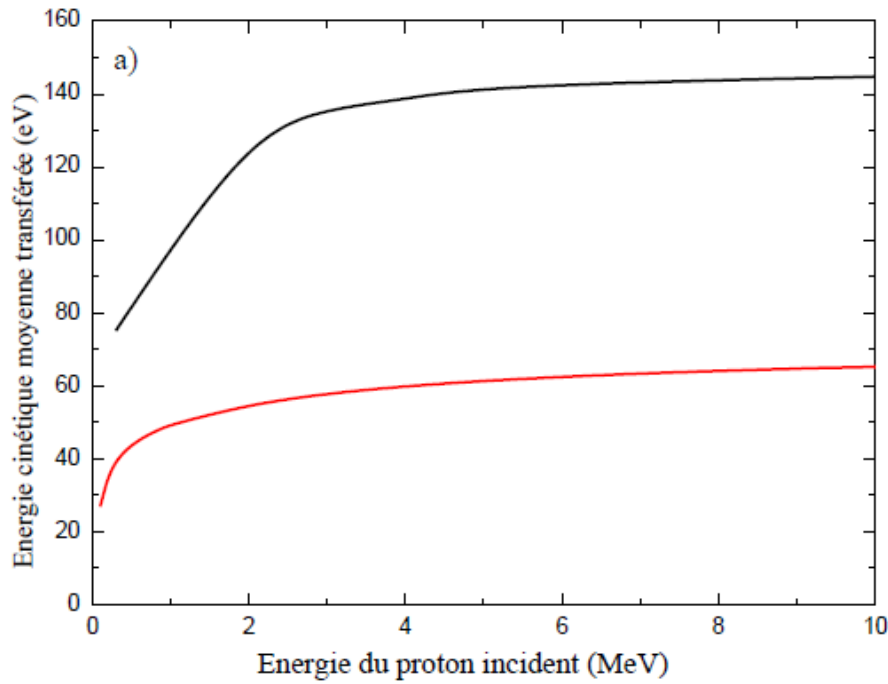
Corrélativement, il nous a semblé pertinent d'étudier la variation de l'énergie moyenne transférée pendant le processus de double ionisation en fonction de l'énergie du proton incident. Ainsi, l'énergie cinétique moyenne transférée en fonctions de l'énergie du proton incident est représentée sur la figure (III.11a), cette dernière étant déduite des sections efficaces simplement différentielles. Les résultats également obtenus indiquent clairement que pour des énergies de protons inférieures à 2 MeV, le transfert d'énergie cinétique moyen augmente linéairement avec l'énergie incidente pour tendre asymptotiquement vers une valeur constante d'environ 145 eV. En absence de données expérimentales, nous avons comparé les valeurs obtenues avec celles rapportées par Champion et al. [20] sur une étude théorique consacrée à l'ionisation simple de la molécule d'eau par impact de protons. Ensuite, nous observons une tendance similaire avec en particulier une valeur asymptotique d'environ 60 eV atteintes à hautes énergies. Plus précisément, le rapport entre la double ionisation et la simple ionisation présente une valeur constante d'environ 1,9 pour $E_i = 2$ MeV et 2,3 pour des énergies incidentes supérieures à 2 MeV.

De même, nous rapportons également sur la figure (III.11b) l'évolution de l'énergie moyenne déposée en fonction l'énergie du proton pour l'ionisation simple et double ionisation de la molécule d'eau. Cette énergie potentielle est calculée à partir de la somme de toutes les

sections efficaces partielle correspondantes $\sigma_{j_1 j_2}$ pondérée par l'énergie de la double ionisation associée $I_{j_1 j_2}^{2+}$:

$$\langle E_{dep} \rangle = \frac{\sum_{j_1=1}^5 \sum_{j_2 \geq j_1}^5 (\sigma_{j_1 j_2} I_{j_1 j_2}^{2+})}{\sum_{j_1=1}^5 \sum_{j_2 \geq j_1}^5 (\sigma_{j_1 j_2})} = \frac{\sum_{j_1=1}^5 \sum_{j_2 \geq j_1}^5 (\sigma_{j_1 j_2} I_{j_1 j_2}^{2+})}{SET} \quad \text{III. 5}$$

Ainsi, pour la double ionisation, nous obtenons une énergie déposée moyenne d'environ 50,5eV sur toute la gamme énergétique contre environ 16.5eV pour l'ionisation simple [20], conduisant à un rapport constant d'environ 3 qui démontre clairement le rôle joué par le processus de la double ionisation dans le modèle de dépôt d'énergie total induit par les protons dans l'eau puis dans le milieu biologique par extension. Notons que ce rapport est à peu près du même ordre de grandeur que le rapport entre l'énergie de la double ionisation et l'énergie de la simple ionisation [4].



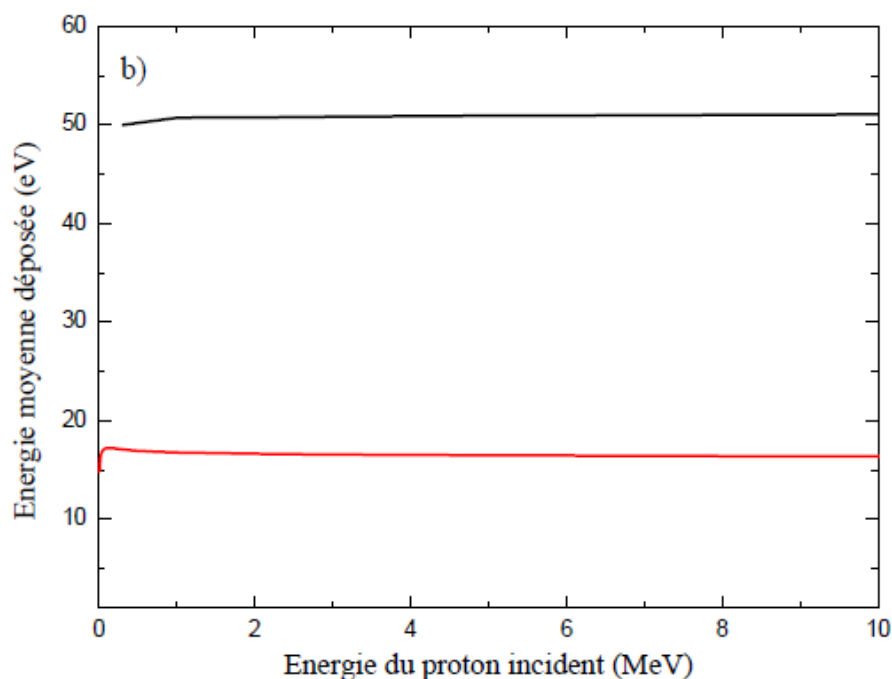


Figure (III.11) Energie moyenne transférée lors de la double et de la simple ionisation de la molécule d'eau par impact de protons (ligne noir et rouge, respectivement). a) Energie cinétique moyenne transférée et b) énergie moyenne déposée.

III.4 Conclusion

Nous avons reporté dans ce chapitre les sections efficaces totales (SET) correspondant à la double ionisation par impact d'électrons et/ou de protons d'une molécule de méthane orientée et d'une molécule d'eau.

Pour le cas de la molécule de méthane, les sections efficaces totales sont calculées en fonction de l'orientation de la molécule cible et nous avons tenu compte que du processus simple correspondant à l'éjection de deux électrons issus de la même orbitale moléculaire. Nous avons clairement souligné une forte dépendance du processus de double ionisation par rapport à l'orientation de la molécule en particulier lorsque ce dernier processus a été étudié orbitale par orbitale. Par ailleurs, lorsque l'on considère les sections efficaces globales totales, c'est-à-dire en additionnant toutes les contributions individuelles de chacune des quatre orbitales moléculaires, les résultats obtenus présentent une anisotropie évidente attribuée à la symétrie élevée de la molécule de méthane.

Dans le présent chapitre, nous avons aussi calculé les sections efficaces partielles et totales pour la double ionisation de la molécule d'eau par impact de protons pour des énergies allant du 300 keV à 10 MeV, en prenant en compte les différentes configurations envisageables dans l'état final. Les sections efficaces totales et partielles sont ensuite comparées aux données

expérimentales et théoriques existantes en considérant les différents états dissociatifs. En l'absence de données expérimentales, les résultats actuels de SET ont été comparés aux calculs rapportés sur la double ionisation de l'eau en phase liquide ainsi que aux données expérimentales pour la cible iso-électronique néon. D'un point de vue général, un accord raisonnable est observé à l'énergie d'impact intermédiaire, à savoir, pour $750 \text{ keV} \leq E_i \leq 2.5 \text{ MeV}$, une surestimation d'un facteur 5 étant observée à des énergies plus élevées.

Nous avons ainsi pu constater que le mécanisme SO est capable de reproduire les observations expérimentales de fragment $\text{OH}^+ + \text{H}^+$ à des énergies d'impact intermédiaires. En outre, nos résultats montrent un très bon accord sur toute la gamme énergétique avec les prédictions semi-empiriques Auger tandis que des écarts évidents sont montrés avec le mécanisme TS2. Par conséquent, il semble clair que le mécanisme TS2 domine dans le régime de faible énergie, généralement en dessous de 0.75 MeV . Pour la double ionisation de fragment $\text{O}^+ + \text{H}^+$, les sections efficaces évaluées montrent un assez bon accord avec les données expérimentales et les calculs TS2 aux énergies d'incidence moyennes et élevées.

Références bibliographiques

- [1] Z. Aitelhadjali, S. Kessal, M.A. Quinto, D. Oubaziz and C. Champion, *Int. J. Mass Spectrom.* **403**, 53 (2016)
- [2] C. Champion, R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **82**, 042704 (2010)
- [3] D. Oubaziz, C. Champion, H. Aouchiche, *Phys. Rev. A* **88**, 042709 (2013)
- [4] D. Oubaziz, M.A. Quinto, C. Champion, *Phys. Rev. A* **91**, 022703 (2015)
- [5] C. Champion, D. Oubaziz, H. Aouchiche, Yu. V. Popov, C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **81**, 032704 (2010).
- [6] D. Oubaziz, H. Aouchiche, C. Champion, *Phys. Rev. A* **83**, 012708(2011)
- [7] R. D. DuBois, L.H. Toburen, M.E. Rudd, *Phys. Rev. A* **29**, 70 (1984)
- [8] E .G. Cavalkanti, G.M. Sigaud, E.C. Montenegro, M.M. Sant'Anna, H. Schmidt-Bocking, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 3937 (2002)
- [9] W .S . Melo, A.C.F. Santos, G.M. Sigaud, E.C. Montenegro, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, L187 (2002)
- [10] B. Gervais, M. Beuve, G.H. Olivera, M.E. Galassi, *Radiat. Phys. Chem.* **75**, 493 (2006)
- [11] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch, H.J. Lüdde, *Phys. Rev. A* **85**, 052704 (2012)
- [12] A. C. Tavares, H. Luna, W. Wolff, E.C. Montenegro, *Phys. Rev. A* **92**, 032714 (2015)
- [13] U. Werner, K. Beckord, J. Becker, H.O. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1962 (1995)
- [14] L. Gulyas, S. Egri, H. Ghavaminia, A. Igarashi, *Phys. Rev. A* **93**, 032704 (2016)
- [15] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch, H.J. Lüdde, *Phys. Rev. A* **85**, 022713 (2012)
- [16] M. Murakami, T. Kirchner, M. Horbatsch, H.J. Lüdde, *Phys. Rev. A* **86**, 022719 (2012)
- [17] L. Adoui et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 075101 (2009)
- [18] C. A. Tachino, M.E. Galassi, R.D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **80**, 014701 (2009)
- [19] O. Boudrioua, C. Champion, C. Dal Cappello, Y.V. Popov, *Phys. Rev. A.* **75**, 022720 (2007)
- [20] C. Champion, M.A. Quinto, J.M. Monti, M.E. Galassi, P.F. Weck, O.A. Fojon, J. Hanssen, R.D. Rivarola, *Phys. Med. Biol.* **60**, 7805 (2015).

Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce travail une série de résultats concernant la double ionisation par impact électronique de la molécule CH_4 , ainsi que la double ionisation par impact de protons de la molécule H_2O .

Le travail théorique avait pour but d'élaborer un modèle capable de décrire les sections efficaces totales de la double ionisation de cibles moléculaires par impact de particules chargées. Dans le cadre de la première approximation de Born de deux ondes coulombiennes couplées avec un facteur de Gamow (2CWG) et du formalisme des ondes partielles, nous avons mis au point un code de calcul permettant d'évaluer les sections efficaces de la double ionisation allant de la section efficace la plus différentielle à la section efficace la plus intégrée (SET). Trois points sont essentiels pour caractériser notre approche théorique : une description précise de l'état initial dans lequel est placée la molécule cible, un choix adéquat de la représentation de l'état final atteint après l'interaction proprement dite (description du double continuum, prise en compte de l'interaction répulsive entre les électrons éjectés...) et enfin la construction de la matrice de transition pour une cible moléculaire à deux électrons actifs en mettant en particulier en évidence les termes directs et d'échange.

Notre travail est composé de trois chapitres essentiels. Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques notions indispensables à l'étude de la réaction de la double ionisation par impact de particules chargées. Nous avons ainsi passé en revue les différents modèles dédiés à l'étude du processus de double ionisation de cibles moléculaires ainsi que le traitement dynamique des états du double continuum. Nous avons également décrit les mécanismes principaux de double ionisation se déroulant en une seule étape appelée « mécanisme Shake-Off » ainsi que les deux mécanismes à deux étapes ; le « mécanisme TS1 » et le « mécanisme TS2 ». A la fin du chapitre, nous avons brièvement rappelé les conditions cinématiques et géométriques (coplanaire et non-coplanaire, symétrique et antisymétrique) caractérisant ce processus.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le modèle théorique mis en œuvre pour le calcul des sections efficaces de double ionisation allant de la plus différentielle à la plus intégrée pour de cibles moléculaires (H_2O et CH_4). L'approche utilisée s'appuie sur un formalisme quantique de développement en ondes partielles en utilisant en particulier des fonctions d'onde mono-centriques pour décrire l'état initial de la cible moléculaire, deux ondes planes pour décrire la particule incidente et la particule diffusée, et deux fonctions coulombiennes couplées par un facteur de Gamow pour décrire les deux électrons éjectés. Nous avons également indiqué que la section efficace totale en fonction de l'orientation est

obtenue par deux intégrales analytiques sur les angles solides des deux électrons éjectés et par trois intégrales numériques, l'une sur l'angle solide de la particule diffusée et deux autres sur l'énergie de deux électrons éjectés de la section efficace quintuplement différentielle. Nous avons également signalé que la section efficace moyennée sur toutes les orientations de la molécule cible est obtenue par intégration analytique de la section efficace totale en fonction de l'orientation sur les angles d'Euler (α, β, γ) .

Nous avons ensuite présenté dans le dernier chapitre les résultats obtenus pour la double ionisation par impact électronique de la molécule de méthane et ceux de la double ionisation par impact protonique de la molécule d'eau.

Dans une première partie de ce dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour la double ionisation de la molécule CH_4 orientée par impact d'électrons. Les résultats sont rapportés en terme de sections efficaces totales pour les électrons éjectés de la même orbitale moléculaire, à savoir les états finaux dénommés $1t_{2x}$, $1t_{2y}$, $1t_{2z}$ et $2a_1$. Des orientations particulières de la molécule de méthane ont été considérées, à savoir celles déduites de l'orientation initiale de la cible $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$ avec une rotation d'angle β autour de l'axe y (avec β allant de 0 à π) en gardant $\alpha = \gamma = 0$. L'analyse des sections efficaces nous a permis de mettre en évidence l'effet de l'orientation sur le processus de double ionisation. Les résultats obtenus montrent que l'effet de l'orientation demeure important même pour les sections efficaces les plus intégrées. Pour chaque orientation, et dans chaque cas, les résultats obtenus s'expliquaient par l'orientation relative de chaque orbitale moléculaire par rapport à la direction de l'électrons incident. Il est important de rappeler que les différences entre la première et la deuxième approximations de Born peuvent être très importantes comme pour H_2O où les prédictions du second approximation de Born ont mis en évidence des sections efficaces non négligeables dans des configurations géométriques spécifiques, alors que les prédictions de premier ordre étaient négligeables. De telles observations n'ont pas été rapportées ici pour la molécule CH_4 qui doivent sans aucun doute être confirmées par des calculs d'ordre supérieur ainsi que par d'autres expériences.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les résultats de sections efficaces totales de la double ionisation d'une molécule d'eau par impact de protons pour une gamme énergétique allant du 300 keV à 10 MeV. Notons que dans ce cas, pour aller au delà de la première approximation de Born, la fonction d'onde du proton diffusé est décrite par une fonction coulombienne approximée en considérant la charge effective vue par le proton incident se trouvant dans le champ du noyau de la cible (dont la charge est définie en fonction de celles des deux électrons éjectés). En l'absence de données expérimentales, les résultats de SET

obtenus sont comparés aux calculs rapportés sur la double ionisation de l'eau liquide ainsi qu'à des données expérimentales pour l'atome de néon. D'un point de vue général, un accord raisonnable est observé à des énergies d'impact intermédiaire. Dans l'objectif de comparer nos prédictions théoriques aux données expérimentales, nos résultats de double ionisation sont analysés en terme de fragmentation. Ainsi, les résultats des SET obtenus pour les différents états dissociatifs montrent que le mécanisme SO est capable de reproduire les données expérimentales pour des énergies d'impact supérieures à 750 keV. De plus, à hautes et intermédiaires énergies d'impact, nos résultats montrent un très bon accord avec les prédictions théoriques existant dans la littérature. De plus, une étude de la dépendance énergétique est rapportée afin d'évaluer le rôle joué par le processus de double ionisation dans l'irradiation des molécules d'eau. Dans ce contexte, nous avons démontré son importance primordiale dans le modèle totale de dépôt d'énergie. Cependant, l'étude actuelle doit être considérée comme prospective et devrait servir à inspirer d'autres études expérimentales et théoriques de la double ionisation de l'eau.

La validité de notre modélisation de la collision particule chargée molécule cible étant établie, il est donc raisonnable d'envisager une application à des molécules plus complexes telles que les composants d'ADN/ARN. Pour cela il suffira d'utiliser des programmes capables de générer des fonctions d'ondes multicentriques de l'état initial de ces molécules, puis de redévelopper ces fonctions sur une base mono-centrique.

