MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU

Faculté : Sciences Département : Physique

Thèse de Doctorat es sciences

Spécialité : Physique Option : Interaction rayonnement-matière

> Présentée par Noura IMADOUCHENE

Calcul des sections efficaces des collisions doublement ionisantes

Membres du jury :

Menas	Ferhat	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
Aouchiche	Hocine	Professeur	U.M.M.T.O.	Rapporteur
Bouda	Ahmed	Professeur	U. Bejaïa	Examinateur
Mostefaoui	Toufik	Maître de Conférences A	U. Bejaïa	Examinateur
Nouicer	Khireddine	Professeur	U. Jijel	Examinateur
Ziane	Abdelhamid	Professeur	U.M.M.T.O.	Examinateur

<u>SOMMAIRE</u>

Références		6
Chapitre I	Aspects fondamentaux des collisions double	ement ionisantes
I. 1. Introduction		
I. 2. Description de	e la réaction doublement ionisante	
I. 3. Notion de sect	tion efficace	
I. 4. Approximatio	n de Born et conditions de validité	
I. 4. 1. Prer	nière approximation de Born	14
I. 4. 2. Seco	onde approximation de Born	14
I. 5. Amplitude de	transition	15
I. 6. Sections effica	aces multiplement différentielles	16
I. 6. 1. Sect	ion efficace simplement différentielle	
I. 6. 2. Sect	ion efficace doublement différentielle	
I. 6. 3. Sect	ion efficace triplement différentielle	
I. 6. 4. Sect	ion efficace quadruplement différentielle	17
I. 6. 5. Sect	ion efficace quintuplement différentielle	
I. 7. Mécanismes d	le la double ionisation	
I. 7. 1. Méc	anisme «Shake-Off »	
I. 7. 2. Méc	canisme Two-Step 1 (TS1)	
I. 7. 3. Méc	anisme Two-Step 2 (TS2)	
I. 8. Géométrie d'a	nalyse des processus de double ionisation	
I. 8. 1. Rég	ime symétrique	
I. 8. 1. a)	Géométrie coplanaire symétrique	
I. 8. 1. b)	Géométrie non-coplanaire symétrique	
I. 8. 2. Rég	ime asymétrique	
I. 8. 2. a)	Géométrie coplanaire asymétrique	

D

Ι

G

I. 8. 2. b) Géométrie non coplanaire asymétrique	27
I. 9. Modèles théoriques de la double ionisation	27
I. 9. 1. Méthodes utilisant la première approximation de Born	27
I. 9. 2. Au delà de la première approximation de Born	31
I. 10. Conclusion	32
Références	33

Chapitre II Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

II. 1. Introduction	7
II. 2. Description de la molécule du sulfure d'hydrogène	7
II. 2. 1. Géométrique de la molécule H ₂ S	8
II. 2. 2. Configuration électronique de la molécule H ₂ S	9
II. 2. 3. Energies de liaison électronique dans la molécule H ₂ S	9
II. 3. Description des états dans la molécule H ₂ S 40	0
II. 3. 1. Combinaison linéaire d'orbitales atomiques et approche mono-centrique 42	1
II. 4. Modèle théorique décrivant la double ionisation	1
II. 4. 1. Réaction de double ionisation	2
II. 4. 2. Description des états du système en interaction	2
II. 4. 2. 1. Potentiel d'interaction	2
II. 4. 2. 2. Etat initial	3
II. 4. 2. 2. a) Fonction d'onde mono-centrique de Moccia 44	4
II. 4. 2. 2. b) Fonction d'onde de spin	9
II. 4. 2. 3. Etat final	0
II. 4. 2. 3. a) Fonction d'onde de l'électron diffusé	0
II. 4. 2. 3. b) Fonction d'onde des deux électrons éjectés	0
II. 5. Section efficace quintuplement différentielle	1
II. 5. 1. Expression de l'amplitude de transition	3
II. 5. 1. 1. Cas du singulet	4
II. 5. 1. 2. Cas du triplet	5
II. 5. 2. Développement des différents termes de l'amplitude de transition	6
II. 5. 2. a) Développement du terme d'interaction « $e_i - e_1 \gg I_{e_1}\Big _{j_1 j_2}$	7

ω

Π

G

II. 5. 2. b) Développement du terme d'interaction « $e_i - e_2 \gg I_{e_2}\Big _{j_1 j_2}$	60
II. 5. 2. c) Développement du terme « e_i -Noyau » $I_N \Big _{j_1 j_2}$	62
II. 5. 3. Amplitude de transition pour les états singulets et triplets	63
II. 5. 4. Expression finale de la section efficace quintuplement différentielle	63
II. 6. Section efficace triplement différentielle	64
II. 7. Conclusion	68
Références	70

Chapitre III

Résultats et discussion

III. 1. Introduction	72
III. 2. Configurations spatiales de la cible H ₂ S	73
III. 3. Sections efficaces multiplement différentielles	75
III. 3. 1. Sections efficaces quintuplement différentielles	76
III. 3. 1. 1. Cas de l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$	76
III. 3. 1. 2. Cas de l'orientation (0°, 90°, 0°)	81
III. 3. 1. 3. Cas de l'orientation (0°, 90°, 90°)	
III. 3. 2. Sections efficaces quadruplement différentielles	87
III. 3. 3. Sections efficaces triplement différentielles	91
III. 3. 4. Sections efficaces doublement différentielles	95
III. 3. 5. Les distributions énergétiques	97
III. 4. Conclusion	100
Références	101
Conclusion générale	
Annexe A	105
Annexe B	



Introduction générale

Le processus d'ionisation des cibles atomiques ou moléculaires, par impact de photons ou de particules chargées (électrons, protons, ions, ...), représente l'un des moyens les plus pertinents pour sonder la structure de la matière. Les études théoriques et expérimentales concernant ce processus apportent une large contribution à la compréhension des mécanismes réactionnels et des interactions fondamentales dans plusieurs domaines de la physique, tels que, la physique des plasmas [1], la physique atmosphérique [2], la biophysique [3, 4]...

Les premières expériences d'ionisation par impact d'électrons ont été réalisées par Langmuir et Jones [5] sur différents atomes et molécules (Hg, N₂, H₂, etc.) et par Rudberg [6] sur la molécule N₂. Ces auteurs ont analysé, plus particulièrement, la dépendance des sections efficaces totales en fonction de l'énergie incidente. En 1932, Hughes et Mc. Millan [7] ont pu mesurer les distributions angulaires et énergétiques dans le cas de la diffusion élastique et inélastique de l'atome d'argon. Auparavant, Bethe [8] avait effectué les premiers calculs quantiques portant sur les sections efficaces. Par la suite, Massey et Mohr [9] ont établi les fondements théoriques du calcul de la section efficace de diffusion dans le cadre de la première approximation de Born.

En 1969, Ehrhardt *et al.* [10] et Amaldi *et al.* [11] ont réalisé les premières expériences de simple ionisation, baptisées (*e*, 2*e*), qui utilisent la technique de détection en coïncidence des électrons diffusé et éjecté. Dans ce type d'expériences, les énergies et les directions d'éjection des deux électrons émergents issus d'une même interaction sont bien déterminées. Ces auteurs ont étudié, dans le cadre d'une géométrie coplanaire asymétrique (Ehrhart *et al.*) et symétrique (Amaldi *et al.*), la distribution angulaire des électrons sortants lors de l'ionisation de l'atome d'hélium [10] et des atomes de carbone d'un film mince [11].

Par ailleurs, la première expérience de double ionisation, dite (e, 3e), utilisant la technique de détection en coïncidence des trois électrons émergents - le diffusé et les deux éjectés - a été réalisée par Lahmam-Bennani en 1989 [12] sur l'atome d'hélium. Elle fût suivie par d'autres sur les gaz rares comme le krypton [13], l'argon [14, 15, 16] et le néon [17]. Cependant, le faible taux de coïncidence, qui constitue l'inconvénient majeur de ces

expériences, a contraint les expérimentateurs à proposer la technique, dite (e, 3-1e), où, seuls deux électrons sont détectés en coïncidence, soit l'électron diffusé avec l'un des deux éjectés ou les deux éjectés simultanément.

Les études théoriques du processus de double ionisation ont débuté avec Geltman [18], puis suivis successivement par les travaux de Mittelman [19], Byron et Joachain [20] et Kang *et al.* [21]. Ces travaux ont été communément consacrés à l'étude de la double ionisation par impact d'électrons de l'atome d'hélium. Cependant, les auteurs ont été confrontés à la difficulté de décrire la corrélation entre les deux électrons éjectés dans la voie finale. A titre d'exemple, Geltman [18] a décrit les deux électrons éjectés par des ondes coulombiennes et a imposé à ces mêmes électrons de sortir dans des directions opposées. Par la suite, plusieurs travaux sur la double ionisation de l'hélium ont succédé, nous mentionnons ceux de Dal Cappello et Le Rouzo [22], Berakdar et Klar [23], Gupta et Srivastava [24] et Srivastava *et al.* [25].

Dans un processus de double ionisation, il est important de décrire les mécanismes réactionnels responsables d'une telle collision afin de bien mener les calculs. A ce propos, Carlson et Krause [26] ont pu identifier trois mécanismes essentiels – dits shake-off, twostep 1 et two-step 2 – sur lesquels nous revenons en détails dans le chapitre I. Du point de vue théorique, de nombreux modèles ont été établis pour la description de la double ionisation en tenant compte de la corrélation des électrons du double continuum. Dans le cadre de la première approximation de Born, le modèle BBK [27] appliqué à la double ionisation de l'hélium [28, 29] introduit trois fonctions d'onde de Coulomb. Deux coulombiennes décrivant, chacune, l'interaction mutuelle entre chacun des deux électrons éjectés avec l'ion résiduel et une troisième décrivant la répulsion entre ces deux électrons eux-mêmes. Ce modèle a été amélioré par Dal Cappello et al. [30] en introduisant un modèle dit 2CGW (de l'anglais : Two Coulomb Wave Gamow), où la corrélation entre les deux électrons éjectés eux-mêmes est décrite par le facteur de Gamow. Notons, aussi, le modèle des ondes distordues indiquant la présence de distorsion dans les fonctions d'onde de l'électron incident et de ceux dans la voie de sortie [31]. Ce modèle a prouvé, également, ses limites car il reste toujours une approximation du premier ordre en termes de la série de Born. Mentionnons, enfin, le modèle des ondes coulombiennes introduit par Byron et Joachain [32, 20], où, les deux électrons éjectés sont décrits par des ondes coulombiennes non corrélées. Par la suite, ce modèle a été amélioré par Dal Cappello et Le Rouzo [33] en tenant compte de la corrélation entre les électrons éjectés par l'introduction des ondes coulombiennes à charges effectives variables dépendant des angles d'éjection.

Dans le cadre de la deuxième approximation de Born, plusieurs auteurs ont utilisé le modèle 2CWG sur des cibles atomiques [34- 36] et moléculaires [37].

Enfin, notons le modèle 6C utilisé par Malchareck *et al.* [38, 39], qui va au-delà de la deuxième approximation de Born, où, la fonction d'onde finale est un produit de six fonctions d'onde coulombiennes.

Il est à noter que les travaux théoriques concernant la double ionisation des molécules, objet de ce modeste travail, restent rares comparativement à ceux réalisés sur des atomes, étant donnée la difficulté liée à la description du double continuum multicentrique. Citons, par exemple, les travaux de Serov *et al.* [40] utilisant la méthode "Time Dependent Scaling" (TDS), de Chuluunbaatar *et al.* [41] introduisant la fonction d'onde à deux centres appelée "Two Centre Continuum Wave function" (TCC) et de Mansouri *et al.* [37] traitant les réactions (*e*, 3*e*) et (*e*, 3-1*e*) induites sur la molécule H₂ en utilisant le modèle 2CWG dans le cadre de la seconde approximation de Born. Par ailleurs, en 2011, Dal Cappello *et al.* [42] ont étudié la double ionisation de la molécule d'eau dans le cadre de la deuxième approximation de Born.

Récemment, dans le cadre de la première approximation de Born, Oubaziz *et al.* [43] et Aouchiche *et al.* [44] ont respectivement étudié la double ionisation de la molécule d'eau et du chlorure d'hydrogène dans l'approche 2CWG. Nous proposons, dans ce travail, de l'appliquer à la molécule H₂S de forme géométrique identique à celle de H₂O. Le choix de cette molécule est basé sur les divers domaines d'applications, tels que, la recherche médicale [45-47], la chimie [48-50], l'astrophysique [51-58], etc. En effet, H₂S induit des effets cardio-protecteurs [46, 47] et joue un rôle positif dans le système cardiovasculaire [45]. En chimie, différentes études [48-50] ont conclu que H₂S est une source potentielle de production d'hydrogène considérée actuellement comme une source importante d'énergie. Par ailleurs, à l'état vapeur, H₂S est utilisé dans la synthèse des semi-conducteurs comme le sulfure de tungstène (WS₂) [59]. De plus, le mélange des gaz H₂, N₂ et H₂S est utilisé dans le processus de nitrocarburation aux plasmas [60]. Cependant, H₂S est considéré comme polluant de l'atmosphère terrestre et est à l'origine des processus corrosifs des métaux [61, 62]. En outre, ce gaz peut se trouver à l'état naturel dans les gaz volcaniques [63, 64], dans le gaz naturel [65, 66], dans les nuages interstellaires [54], dans l'atmosphère de Venus [55] et Jupiter

[56,57] et dans les matières organiques en état de décomposition [67]. En astrophysique, les télescopes modernes ont permis d'observer la molécule H_2S à des fréquences de l'ordre du Téra-hertz [52], en particulier dans les nuages moléculaires [61]. La présence de H_2S peut être aussi due à l'activité humaine telle que, le traitement des eaux [69], la gazéification du charbon [70] et le raffinage du pétrole [71].

L'ionisation de la molécule H₂S par impact d'électrons a fait l'objet de plusieurs investigations, qu'elles soient théoriques ou expérimentales. Du point de vue théorique, Khare et al. [72] ont développé une approche semi-empirique pour calculer les sections efficaces d'ionisation directe et d'ionisation dissociative des molécules H₂S, NH₃ et H₂O pour des énergies incidentes comprises entre le seuil d'ionisation et 10 keV. Dans une autre étude, Kim et al. [73] ont reporté les sections efficaces totales (SETs) de onze molécules (CS, CS₂, COS, CH₄, H₂S, NH₃, NO₂, N₂O, O₃, S₂ et SO₂) pour des énergies comprises entre le seuil d'ionisation et 1 keV, en utilisant le modèle dit "Binary Encounter Beth". Kumar et al. [2] ont calculé la SET de quelques molécules atmosphériques (H₂S, N₂O et CO₂) dans la gamme d'énergie variant du seuil jusqu'à 10 MeV, en combinant les modèles de Kim et al. [73] et de Saksena [74]. Récemment, Vinodkumar et al. [75] ont reporté les SETs pour les molécules H₂S, PH₃, HCHO et HCOOH avec des énergies incidentes variant du seuil jusqu'à 2 keV, en utilisant le formalisme dit "Improved Complex Scattering Potential-ionization contribution (ICSP-ic)" [76]. Du point de vue expérimental, Figuet-Fayard et al. [77] ont mesuré, les sections efficaces de double ionisation directe pour des énergies incidentes comprises entre 250 et 2200 eV. De même, Rieke et Prepejchal [78] ont mesuré les SETs en utilisant une technique dite "gas-filled-counter" pour des énergies allant de 0,1 à 2,7 MeV. Par la suite, Belić et Kurepa [79] ont mesuré les SETs à partir de 13 eV jusqu'à 100 eV en utilisant la technique de l'ionisation électronique dite "Electron ionization", or, Rao et Srivastava [80] ont reporté les mêmes données pour des énergies allant du seuil jusqu'à 1000 eV en utilisant la technique de temps-de-vol, dite "Time-Of-Flight (TOF) and a Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)". Plus tard, Lindsay et al. [81] ont mesuré les SETs par la technique appelée "Time-Of-Flight Mass Spectrometer (TOFQMS)" couplée avec un détecteur sensible à la position pour des énergies incidentes allant de 16 à 1000 eV. Enfin, Douglas et al. [82] ont combiné cette dernière (TOFQMS) à la technique dite "Two-Dimensional (2D) Ion Coïncidence'' pour mesurer les SETs à des énergies comprises entre 30 et 200 eV.

Dans le présent travail, nous déterminerons les sections efficaces multiplement différentielles de double ionisation par impact d'électrons de la molécule du sulfure d'hydrogène. L'objectif principal étant, d'une part, l'étude de l'effet d'orientation de la cible moléculaire sur les sections efficaces, quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles et d'autre part, l'identification des mécanismes réactionnels impliqués dans ce type de collisions. Le plan de ce manuscrit, contenant une introduction, trois chapitres et une conclusion, est comme suit. Dans le premier chapitre, nous présentons les notions de base de la théorie des collisions nécessaires à l'étude de l'ionisation double. Dans le second chapitre, nous développons l'approche, utilisée dans ce travail, basée sur la première approximation de Born pour déterminer l'amplitude de transition. Par la suite, nous développons les expressions des sections efficaces multiplement différentielles (quintuplement, quadruplement, triplement et doublement). Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons et analysons l'ensemble des résultats obtenus. Différentes sections efficaces en fonction de l'orientation de la cible, des angles d'éjections et de diffusion sont interprétées de manière cohérente et argumentée. Les mécanismes réactionnels Shake-Off et Two-Step 1 de la double ionisation sont également identifiés et analysés. Nous finirons, par une conclusion, où les résultats essentiels du présent travail sont résumés.

Références

- [1] K. Bartschat. J. Phys. D Appl. Phys. 46 (33), 334004 (2013).
- [2] Y. Kumar, N. Tiwari, M. Kumar and S. Tomar, *Indian J. Pure & App. Phys.* 48, 621 (2010).
- [3] Y. Zheng, D. J. Hunting, P. Ayotte and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **100** (19), 198101 (2008).
- [4] E. Alizadeh, A. G. Sanz, G. García and L. Sanche, J. Phys. Chem. Lett. 4, 820 (2013).
- [5] J. J. Langmuir and T. Jones, *Phys. Rev.* **31**, 357 (1928).
- [6] E. Rudberg, Proc.Roy.Soc.A 129, 628 (1930).
- [7] A. L. Hughes and J. H. McMillen, Phys. Rev. 39, 585 (1932).
- [8] H. A. Bethe, Ann. Phys. Lpz 5, 325 (1930).
- [9] H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. A 140, 613 (1933).
- [10] H. Ehrhardt, M. Schulz, T. Tekaat and K. William, Phys. Rev. Lett. 22, 89 (1969).
- [11] U. Amaldi, A. Egidi, R. Marconero and G. Pizella, Rev. Sci. Instrum. 40, 1001 (1969).
- [12] A. Lahmam-Bennani, C. Dupré and A. Duguet, Phys. Rev. Lett. 63, 1582 (1989).
- [13] A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, A. M. Grisogono and M. Lecas, J. Phys. B 25, 2873 (1992).
- [14] A. Duguet, and A. Lahmam-Bennani, Z. Phys. D 23, 383 (1992).
- [15] B. El Marji, C. Schröter, A. Duguet, A. Lahmam-Bennani, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B* **30**, 3677 (1997).
- [16] C. C. Jia, A. Lahmam Bennani, A. Duguet, L. Avaldi , M. Lecas and C. Dal Cappello, J. Phys. B 35, 1103 (2002).
- [17] C. Schröter, B. El Marji, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B* **31**, 131 (1998).
- [18] S. Geltman, Phys. Rev. 102, 171 (1956).
- [19] M. H. Mittleman, Phys. Rev. Lett. 16, 498 (1966).
- [20] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, Phys. Rev. 164, 1 (1967).
- [21] I. J. Kang, W. C. Henneberger and W. D. Flod, J. Phys. B 1, 524 (1968).
- [22] C. Dal Cappello and H. Le Rouzo, Phys. Rev. A 43, 1395 (1991).
- [23] J. Berakdar and H. Klar, J. Phys. B 26, 4219 (1993).
- [24] S. Gupta and M. K. Srivastava, Phys. Rev. A 52, 2083 (1995).
- [25] M. K. Srivastava, S. Gupta and C. Dal Cappello, Phys. Rev. A 53, 4104 (1996).
- [26] J. A. Carlson and M. O. Krause, Phys. Rev. A 140, 1057 (1965).

- [27] M. Brauner, J. S. Briggs and H. Klar, J. Phys. B 22, 2265 (1989).
- [28] B. Joulakian, C. Dal Cappello and M. Brauner, J. Phys. B 25, 2863 (1992).
- [29] P. Lamy, C. Dal Cappello, B. Joulakian and C. Le Sech, J. Phys. B 27, 3559 (1994).
- [30] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, J. Physique IV 3, 125 (1993).
- [31] J. W. Cooper and R. W. Van Boeyen, J. Phys. B 37, L77 (2004).
- [32] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, Phys. Rev. Lett. 16, 1139 (1966).
- [33] C. Dal Cappello and H. Le Rouzo, Phys. Rev. A 43, 1395 (1991).
- [34] C. Dal Cappello, R. El Mkhanter and P. A. Hervieux, Phys. Rev. A 57, R693 (1998).
- [35] R. El Mkhanter and C. Dal Cappello, J. Phys. B 31, 301 (1998).
- [36] M. Grin, C. Dal Cappello, R. EL Mkhanter and J. Rasch, J. Phys. B 33, 131 (2000).
- [37] A. Mansouri, C. Dal Cappello, S. Houamer, I. Charpentier and A. Lahmam-Bennani,
- J. Phys. B 37, 1203 (2004).
- [38] A. W. Malcherek and J. J. Briggs, J. Phys. B 30, 4419 (1997).
- [39] A. W. Malcherek, J. M. Rost and J. S. Briggs, Phys. Rev. A 55, R3979 (1997).
- [40] V. Serov, V. Derbov, B. Joulakian and S. Vinitsky, Phys. Rev. A 75, 012715 (2007).
- [41] O. Chuluunbaatar, B. Joulakian, I. V. Puzynin, K. Tsookhuu and S. I. Vinitsky,
- J. Phys. B 41, 015204 (2008).
- [42] C. Dal Cappello, C. Champion, I. Kada and A. Mansouri, *Phys. Rev. A* 83, 062716 (2011).
- [43] D. Oubaziz, H. Aouchiche and C. Champion, Phy. Rev. A 83, 012708 (2011).
- [44] H. Aouchiche, S. Mokrani, M. A. Quinto and C. Champion, *Int. J. Mass Spectrom.* **379**, 64 (2015).
- [45] Y. H. Liu, M. Lu, L. F. Hu, P.T. H. Wong, G. D. Webb and J. S. Bian, *Antioxi. Redox Signal.***17**, 141 (2012).
- [46] D. Johansen, K. Ytrehus and G. F. Baxter, Basic Res. Cardiol. 101, 53 (2006).
- [47] J.W. Elrod, J. W. Calvert, J. Morrison, J. E. Doeller, D. W. Kraus, L. Tao, X. Jiao,
- R. Scalia, L. Kiss, C. Szabo, H. Kimura, C. W. Chow and D. J. Lefer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A. **104**, 15560 (2007).
- [48] E. A. Fletcher, J. E. Noring and J. P. Murray, Inter. J. Hydrogen Ener. 9, 587 (1984).
- [49] S. Ouali, S. Chader, M. Belhamel and M. Benziada, Inter. J. Hydrogen Ener. 36, 4103 (2011).
- [50] E. Linga Reddy, V. M. Biju and C. Subrahmanyam, Appl. Energ. 95, 87 (2012).
- [51] A. A. A. Azzam, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, M. A. Martin-Drumel and O. Pirali,



J. Quant. Spect. Rad. Trans. 130, 341 (2013).

[52] K. Justtanont, T. Khouri, M. Maercker, J. Alcolea, L. Decin, H. Olofsson, F. L. Schöier,
V. Bujarrabal, A. P. Marston, D. Teyssier, J. Cernicharo, C. Dominik, A. de Koter, G.
Melnick, K. M. Menten, D. Neufeld, P. Planesas, M. Schmidt, R. Szczerba and R. Waters, *Astron. Astrophys.* 537, A144 (2012).

[53] V. Wakelam, A. Castets, C. Ceccarelli, B. Lefloch, E. Caux and L. Pagani, *Astron. Astrophys.* **413**, 609 (2004).

- [54] P. Thaddeus, M. L. Kutner, A. A. Penzias, R. W. Wilson and K. B. Jefferts, *Astrophys. J.***176**, L73 (1972).
- [55] J. H. Hoffman, R. R. Hodges, T. M. Donahue and M. B. McElroy, *J. Geo. Phys. Res.* 85, 7882 (1980).
- [56] K. S. Noll, M. A. McGrath, L. M. Trafton, S. K. Atreya, J. J. Cadwell, H. A. Weaver,
- R. V. Yelle, C. Barnet and S. Edgington, Science 267, 1307 (1995).
- [57] R. V. Yelle and M. A. McGrath, *Icarus* 119, 90 (1996).
- [58] J. Crovisier, D. Despois, D. Bockelée-Morvan, P. Colom and G. Paubert, *Icarus* **93**, 246 (1991).
- [59] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut and G. Hodes, *Nature* **360**, 444 (1992).
- [60] C. Ruset, A. Bloyce and T. Bell, Surf. Eng. 11, 308 (1995).
- [61] D. Rolle, H. Kalfa and H. E. Buhler, Werk. Kor. 44, 1 (1993).
- [62] Y. Elsayed, M. Seredych, A. Dallas and T. J. Bandosz, Chem. Eng. J. 155, 594 (2009).
- [63] G. Hoshyaripour, M. Hort and B. Langmann, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, Q07004 (2012).
- [64] G. Chiodini, L. Marini and M. Russo, Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2129 (2001).
- [65] Z. Jianwen, L. Da and F. Wenxing, P. Engen. 26, 1878 (2011).
- [66] A. de Angelis, Appl. Catal. B: Environmental 113–114, 37 (2012).
- [67] S. F. Watts, Atmos. Environ. 34, 761 (2000).

[68] V. Wakelam, A. Castets, C. Ceccarelli, B. Lefloch, E. Caux and L. Pagani, *Astron. Astrophys.* **413**, 609 (2004).

- [69] F. Llavador Colomer, H. Espinos Morato and E. Mantilla Iglesias, *J. Air Waste Manage*. *Assoc.* **62**, 758 (2012).
- [70] T. H. Ko, H. Chu, and J. J. Tseng, Chemosphere 64, 881 (2006).
- [71] L. Altaş and H. Büyükgüngör, J. Hazard. Mater. 153, 462 (2008).
- [72] S. P. Khare and W. J. Meath, J. Phys. B 20, 2101 (1987).

- [73] Y. K. Kim, W. Hwang, N. M. Weinberger, M. A. Ali and M. E. Rudd, J. Chem. Phys. 106, 1026 (1997).
- [74] V. Saksena, M. S. Kushwaha and S. P. Khare, *Physica B* 233, 201 (1997).
- [75] M. Vinodkumar, H. Bhutadia, C. Limbachiya and K. N. Joshipura, *Inter. J. Mass Spect.* **308**, 35 (2011).
- [76] M. Vinodkumar, K. Korot and P. C. Vinodkumar, Eur. Phys. J. D 59, 379 (2010).
- [77] F. Fiquet-Fayard, J. Chiari, F. Muller and J. P. Ziesel, J. Chem. Phys. 48, 478 (1968).
- [78] F. F. Rieke and W. Prepejchal, Phys. Rev. A 6, 1507 (1972).
- [79] D. S. Belić and M. V. Kurepa, Fizika 17, 117 (1985).
- [80] M. V. V. S. Rao and S. K. Srivastava, J. Geo. Phys. Res. 98, 13137 (1993).
- [81] B. G. Lindsay, R. Rejoub and R. F. Stebbings, J. Chem. Phys. 118, 5894 (2003).
- [82] K. M. Douglas and S. D. Price, Inter. J. Spect. 303, 147 (2011).

<u>Chapitre I</u>

<u>Aspects fondamentaux des collisions doublement ionisantes</u>

I. 1. Introduction

Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec une cible atomique ou moléculaire, deux types de collisions peuvent être distingués : élastique ou inélastique. Dans le premier cas, la structure interne de la cible ne change pas durant la collision. En revanche, dans le deuxième, la cible subit un changement dans sa structure interne par excitation électronique, ionisation, dissociation, etc.

L'ionisation par impact d'électrons correspond à l'arrachement d'un ou plusieurs électrons de la cible, suite à une collision entre un électron incident et l'un 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 : émission d'un deuxième électron par la cible suite à une ionisation primaire d'une couche interne).

L'objectif de notre travail est le calcul des sections efficaces de double ionisation de cibles moléculaires par impact d'électrons, ainsi, ce chapitre est dédié aux rappels de quelques notions élémentaires de la théorie des collisions. Nous définissons, d'abord, les éléments essentiels à la compréhension du processus de double ionisation comme les concepts de sections efficaces différentielles ou intégrales qui constituent la base de notre travail. Nous verrons, par la suite, l'approximation de Born utilisée dans le calcul de ces sections efficaces, les différents mécanismes impliqués dans la réaction de double ionisation ainsi que les conditions cinématiques y associées. Nous terminerons, enfin, par la présentation des divers modèles théoriques développés dans le contexte de la double ionisation.

I. 2. Description de la réaction doublement ionisante

Le processus de double ionisation par impact d'électrons est le résultat de collisions inélastiques d'un faisceau d'électrons monocinétiques avec les électrons de la cible atomique

ou moléculaire. Pour ce faire, considérons la double ionisation d'une cible moléculaire X, par impact d'un électron e_i . La voie d'entrée est composée d'un électron incident d'énergie E_i et d'impulsion \vec{k}_i et d'une cible considérée au repos pour simplifier. Dans notre cas, nous assistons dans la voie de sortie à la diffusion d'un électron, noté e_d , avec une énergie E_d et une impulsion \vec{k}_d , deux électrons éjectés e_1 et e_2 caractérisés par des énergies E_1 et E_2 et des impulsions \vec{k}_1 et \vec{k}_2 respectivement et un ion résiduel X^{2+} doublement chargé. La réaction peut s'écrire sous la forme :

$$e_i + X \longrightarrow X^{2+} + e_d + e_1 + e_2 \tag{I.1}$$

Le processus de double ionisation peut être schématisé comme sur la figure I.1.



Figure I. 1. Schématisation d'une réaction de double ionisation.

L'électron diffusé est détecté avec une énergie E_d dans une direction spatiale définie par l'angle polaire θ_d et l'angle azimutal φ_d .

✓ Conditions cinématiques : Bilan d'énergie et conservation des impulsions

Expérimentalement, les deux électrons éjectés peuvent être détectés en coïncidence avec l'électron diffusé et sont caractérisés par leurs énergies cinétiques E_1 et E_2 , par leurs angles polaires (θ_1 , θ_2) et par leurs angles azimutaux (φ_1 , φ_2), relativement à la direction d'incidence (voir figure I. 2). La masse de la cible étant très grande devant celle de l'électron incident, l'énergie de recul de celle-ci est, par conséquent, négligée. Dans ce cas, le bilan d'énergie donne la relation suivante :

11

$$E_i = E_d + E_1 + E_2 + I^{2+}$$
(I.2)

où, I^{2+} représente l'énergie de double ionisation de la cible telle que :

$$I^{2+} = E_{X^{2+}} - E_X \tag{I.3}$$

où, E_X est l'énergie de l'état fondamental de la cible et $E_{X^{2+}}$ l'énergie d'un état quelconque (fondamental ou excité) de l'ion résiduel doublement ionisé X^{2+} . Le principe de la conservation de la quantité de mouvement donne :

$$\vec{k}_{i} = \vec{k}_{d} + \vec{k}_{1} + \vec{k}_{2} + \vec{K}$$
(I.4)

où, \vec{K} représente la quantité de mouvement de l'ion résiduel. Le vecteur moment de transfert \vec{q} est défini par :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \,. \tag{I.5}$$

Sachant que le moment de recul \vec{K} est négligeable, on écrit :

$$\vec{q} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \tag{I.6}$$

Ce moment correspond à la quantité de mouvement transférée par le projectile aux électrons éjectés lors de la collision.



Figure I. 2. Représentation géométrique des vecteurs d'onde d'une réaction de double ionisation dans le repère (*xyz*) lié à la cible.

I. 3. Notion de section efficace

Considérons un flux monoénergétique et homogène constitué de N_i électrons incidents par unité de temps et par unité de surface. Ces électrons entrent en collision avec une cible composée de *n* particules identiques. Loin de la zone d'interaction, on dispose d'un détecteur permettant de mesurer le nombre N_d d'électrons diffusés par unité de temps, dans une direction (θ, φ) d'un élément d'angle solide $d\Omega$ (voir figure. I. 3).



Figure I. 3. Schéma d'une expérience de collisions entre des particules incidentes et une cible moléculaire.

Dans l'hypothèse d'une seule collision par particule incidente, on définit la section efficace totale, notée σ , par [1] :

$$\sigma = \frac{N_d}{nN_i},\tag{I.7}$$

Elle est mesurée en m^2 . Physiquement, elle représente la surface du flux incident contenant le nombre de particules diffusées par une cible unique.

Le nombre de particules diffusées par unité de temps dans un angle solide $d\Omega$, bien déterminé, représente la section efficace différentielle de diffusion, très souvent, notée $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Pour déterminer son expression, il suffit de faire la différentielle de l'expression (I.7) de la section efficace totale σ par rapport à cet angle solide, il vient :

13

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{nN_i} \frac{dN_d}{d\Omega},\tag{I.8}$$

I. 4. Approximation de Born et conditions de validité

Dans le cadre de notre travail, nous nous proposons de calculer les sections efficaces différentielles dans le cadre de l'approximation, très bien connue, de Born. Afin de ne pas compliquer la lecture de ce manuscrit nous avons rappelé les étapes essentielles de ce calcul en annexe A ; les détails peuvent être trouvés dans différents livres de mécanique quantique. L'ordre introduit dans la série de Born (voir Eq. (A.29), Annexe A) peut représenter le nombre d'interactions du projectile avec la cible. Une fois pour Born 1 (approximation à l'ordre 1), deux fois pour Born 2 (approximation à l'ordre 2), etc. La validité de cette approximation peut-être déterminée en interprétant les différents termes du développement de Born (voir Eq. (A.29), Annexe A). Le terme du premier ordre représente l'interaction unique de l'électron incident avec la cible. Les termes du $n^{ième}$ ordre correspondent à *n* interactions successives du projectile avec les particules composant la cible.

I. 4. 1. Première approximation de Born

La première approximation de Born consiste à ne retenir que le premier terme de l'équation (A.29) de l'annexe A, c'est-à-dire à négliger la contribution des termes d'ordre supérieur à 1. Dans le cas de la simple ionisation, plusieurs auteurs ont rapporté que la première approximation de Born n'est valable que pour des électrons incidents d'énergie suffisamment élevée (de l'ordre du keV) relativement aux électrons de la cible [2-7]. En revanche, dans le cas de la double ionisation, la frontière entre Born 1 et Born 2 n'est pas aussi claire. Toutefois, certaines expériences tendent à montrer qu'aux énergies moyennes (autour de 500 eV), l'approximation Born 1 reste valable pour l'hélium [8, 9].

I. 4. 2. Seconde approximation de Born

A basse énergie, l'électron incident ne peut plus rester insensible aux interactions avec la cible et la première approximation de Born n'est par conséquent plus valable. Le processus est alors décrit comme une double interaction de l'électron incident avec la cible. En notre connaissance, la deuxième approximation de Born fut appliquée pour la première fois par Byron *et al.* [3] et Pathak et Srivastava [10] à l'ionisation de l'atome d'hydrogène, et par Dal Cappello au cas de la double ionisation de la molécule d'eau [11] où les limites et les domaines de validité sont clairement identifiés.



I. 5. Amplitude de transition

La section efficace peut également s'exprimer en fonction de la probabilité de transition par la relation [1] :

$$\sigma = \frac{N_d}{nN_i} = \frac{P_{fi}}{N_i} \tag{I.9}$$

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 donnée par la relation de Fermi [1] :

$$P_{fi} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \left| T_{fi} \right|^2 N_i, \qquad (I.10)$$

où, les fonctions δ assurent les conservations de l'énergie et de l'impulsion, T_{fi} représente un élément de la matrice de transition T, décrivant le passage d'un état initial $|\psi_i\rangle$ vers un état final $|\psi_f\rangle$.

Dans le cadre de la première approximation de Born, l'amplitude de transition T_{fi} s'écrit :

$$T_{fi} = \left\langle \psi_f \left| V \right| \psi_i \right\rangle, \tag{I.11}$$

où, V est le potentiel d'interaction du système collisionnel.

Quant à la deuxième approximation de Born, l'amplitude de transition T_{fi} s'écrit :

$$T_{fi} = \left\langle \psi_f \left| V + VG^+ V \right| \psi_i \right\rangle \tag{I.12}$$

L'approximation de Born à l'ordre n est donnée par [12]

$$T_{fi} = \left\langle \psi_f \left| V + VG^+V + VG^+VG^+V + \dots \right| \psi_i \right\rangle$$
(I.13)

où, G^+ est la fonction de Green sortante (voir Eq. (A.19), Annexe A).

Dans le développement (I.13), la puissance du potentiel V ''va'' jusqu'à l'ordre n.

15

I. 6. Sections efficaces multiplement différentielles

Il existe plusieurs sections efficaces différentielles donnant des informations plus ou moins détaillées sur le processus réactionnel. Les premiers outils théoriques permettant le calcul de ces sections efficaces ont été établis par Bethe [13] et Massey et Mohr [14] qui ont réussi à mettre en œuvre l'essentiel des aspects du processus dans le cadre de l'approximation de Born.

Dans le cas de la double ionisation par impact d'électrons, l'état final du système est formé par un électron diffusé, deux électrons éjectés et un ion résiduel doublement chargé. L'électron incident est diffusé, après la collision, avec une énergie E_d et un moment conjugué \vec{k}_d , tandis que les deux électrons éjectés et l'ion résiduel sont représentés respectivement par leurs énergies E_1 , E_2 et I^{2+} et leurs vecteurs d'onde \vec{k}_1 , \vec{k}_2 et \vec{K} , ce dernier est généralement négligeable. La section efficace totale est alors obtenue par intégration sur toutes les valeurs possibles des quantités de mouvement \vec{k}_d , \vec{k}_1 , \vec{k}_2 et \vec{K} en tenant compte des conditions de conservation de l'énergie totale et de la quantité de mouvement. On obtient :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K})) \left| T_{fi} \right|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \, d\vec{k}_d d\vec{K}.$$
(I.14)

Sachant que l'amplitude de transition T_{fi} est indépendante du moment de recul \vec{K} et que l'intégrale sur la variable $d\vec{K}$ peut être éliminée par les propriétés mathématiques de la fonction δ de Dirac $\left(\int \delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K}))d\vec{K} = 1\right)$, on obtient :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \delta(E_i - E_f) \left| T_{fi} \right|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \, d\vec{k}_d.$$
(I.15)

En réalité, lors d'une réaction, la détection des particules émises est limitée à des valeurs précises d'énergies et d'angles de direction. Les sections efficaces, ainsi observées, sont donc différentielles en énergie et/ou en angle pour les électrons diffusé et/ou éjectés. Les sections efficaces différentielles donnent plus d'informations que la section efficace totale puisqu'elles dépendent des énergies des particules et des directions de diffusion et d'éjections.

I. 6. 1. Section efficace simplement différentielle

Si un des trois électrons dans la voie de sortie est détecté dans une certaine direction, on parle, dans ce cas, de section efficace simplement différentielle en angle, que l'on note $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Si, par exemple, on s'intéresse à l'électron diffusé détecté sous un angle solide $d\Omega_d$, en utilisant la relation $d\vec{k_d} = k_d^2 dk_d d\Omega_d$, on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 \, dk_d \, \delta(E_i - E_f) \left| T_{fi} \right|^2 d\vec{k_1} d\vec{k_2} \,. \tag{I.16}$$

La section efficace simplement différentielle présente un grand intérêt dans l'étude des structures atomiques ou moléculaires. En effet, dans le cas de collisions entre électrons rapides et cibles atomiques ou moléculaires, la relation entre l'énergie totale de la cible et la section efficace simplement différentielle a été bien expliquée par Tavard [15], elle permet ainsi de mesurer l'énergie de liaison des molécules

I. 6. 2. Section efficace doublement différentielle

Si en plus de l'électron diffusé, on peut détecter un des électrons éjectés, en choisissant celui d'indice 1, par exemple, émis dans la direction $d\Omega_1$, on mesure alors la section efficace

doublement différentielle, notée $\frac{d^2\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1}$, et dont l'expression est :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_d \, d\Omega_1} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 \, k_1^2 \, dk_d \, dk_1 \, \delta(E_i - E_f) \left| T_{fi} \right|^2 d\vec{k}_2 \tag{I.17}$$

I. 6. 3. Section efficace triplement différentielle

On obtient la section efficace triplement différentielle décrivant la probabilité de détecter les électrons diffusé e_d et éjectés e_1 et e_2 , respectivement dans les directions $d\Omega_d$, $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ par la relation :

$$\frac{d^{3}\sigma}{d\Omega_{d} d\Omega_{1} d\Omega_{2}} = \frac{(2\pi)^{4}}{k_{i}} \int k_{d}^{2} dk_{d} k_{1}^{2} dk_{1} k_{2}^{2} dk_{2} \delta(E_{i} - E_{f}) \left| T_{fi} \right|^{2}$$
(I.18)

I. 6. 4. Section efficace quadruplement différentielle

Si en plus de l'information précédente, on peut connaître l'énergie des électrons émergents, on définit, dans ce cas, une section efficace différentielle en énergie et en direction, notée

 $\frac{d\sigma}{d\Omega dE}$. En utilisant la relation dE = kdk qui découle de l'égalité $E = \frac{k^2}{2}$ (u. a.), nous

réécrivons l'Eq. (I.18) comme suit :

$$\frac{d^{3}\sigma}{d\Omega_{d}d\Omega_{1}d\Omega_{2}} = \frac{(2\pi)^{4}}{k_{i}} \int k_{d} \, dE_{d} \, k_{1} \, dE_{1} \, k_{2} \, dE_{2} \, \delta(E_{i} - E_{f}) \left| T_{fi} \right|^{2} \tag{I.19}$$

Dans un processus d'ionisation où, 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 des conditions de conservation.

Si le détecteur du premier électron éjecté est réglé sur une valeur donnée E_1 , de moment k_1 , nous pouvons donner l'expression de la section efficace quadruplement différentielle comme suit :

$$\frac{d^{4}\sigma}{d\Omega_{d}d\Omega_{1}d\Omega_{2}dE_{1}} = \frac{(2\pi)^{4}k_{1}}{k_{i}}\int k_{d}dE_{d}k_{2}dE_{2}\delta(E_{i}-E_{f})\left|T_{fi}\right|^{2},$$
(I.20)

Cette grandeur fournit les distributions en énergie du premier électron éjecté et en angles des deux électrons éjectés et de l'électron diffusé après la collision. Elle est attribuée à des réactions du type (e, 3-1e) où deux électrons de la voie de sortie sont détectés en coïncidence, et le troisième électron non détecté peut être dans n'importe quelle direction.

I. 6. 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 électronique, où les trois électrons dans la voie finale sont détectés 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

18

$$\Omega_d, \ \Omega_1 \text{ et } \Omega_2. \text{ On la note } \frac{d^5\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2}$$

$$\frac{d^{5}\sigma}{d\Omega_{d}d\Omega_{1}d\Omega_{2}dE_{1}dE_{2}} = \frac{(2\pi)^{4}k_{d}k_{1}k_{2}}{k_{i}}\left|T_{fi}\right|^{2},$$
(I.21)

Elle représente la probabilité de détecter en coïncidence l'électron diffusé dans une direction donnée et les électrons éjectés dans des directions particulières et avec des énergies données.

Pratiquement, les expériences (e, 3e), sont difficiles à réaliser à cause du faible taux de coïncidence. Pour ce faire, les expérimentateurs [16-21] ont élaboré d'autres types d'expériences appelées, communément (e, 3-1e) dont on a parlé précédemment.

I. 7. Mécanismes de la double ionisation

Carlson et Krause [22] ont suffisamment étudié le problème des différents mécanismes impliqués dans la double ionisation de cibles atomiques par impact d'électrons. Ils ont alors établi une classification des différents mécanismes en fonction de leurs étapes et nombre d'interactions avec l'électron projectile. Le premier mécanisme, dit Shake-Off (SO), se produit en une seule étape et une seule interaction, où, un premier électron est extrait suite à une collision avec l'électron incident ; le deuxième électron est éjecté par un changement brusque du potentiel. Le deuxième mécanisme, dit Two-Step 1 (TS1), se déroule en deux étapes et une seule interaction avec l'électron projectile. En effet, l'électron incident entre en collision avec un électron lié qui sera éjecté. Ce dernier entre en collision, une autre fois, avec un deuxième électron lié pour l'éjecter aussi. Le dernier mécanisme, dit Two-Step 2 (TS2), se déroule aussi en deux étapes mais en deux interactions avec l'électron projectile. En d'autres termes, dans une première étape, l'électron incident entre en collision avec un électron lié pour l'éjecter. Dans une deuxième étape, l'électron diffusé intermédiaire entre en collision avec un deuxième électron lié pour l'éjecter. Notons que dans un travail récent portant sur la molécule d'eau, il a été montré que ce dernier mécanisme (TS2) ne peut être observé que dans le cadre de la deuxième approximation de Born [11]. Ainsi, nous pouvons inclure les termes représentant les trois processus (SO, TS1 et TS2) dans l'expression de la section efficace quintuplement différentielle dans le cadre de la deuxième approximation de Born [23, 24] :

$$\frac{d^{5}\sigma}{d\Omega_{d}d\Omega_{1}d\Omega_{2}dE_{1}dE_{2}} = \frac{k_{d}k_{1}k_{2}}{k_{i}}\left|T_{SO} + T_{TS1} + T_{TS2}\right|^{2}$$
(I.22)

Les amplitudes de transition T_{SO} , T_{TS1} et T_{TS2} sont données par El Mkhanter et Dal Cappello [23] dans le cadre d'un travail portant sur la double ionisation de l'atome d'hélium.

I. 7. 1. Mécanisme "Shake Off"

Le mécanisme SO peut-être considéré comme un processus du premier ordre au sens du développement de Born puisqu'il se produit en une seule interaction de l'électron projectile avec un électron de la cible. Cette interaction s'accompagne d'un changement brusque du potentiel électronique de la cible. Ainsi, un deuxième électron de la cible est éjecté par relaxation (voir figure I. 4).



Figure I. 4. Illustration du processus Shake off (SO).

L'amplitude de transition T_{SO} associée à ce mécanisme dans le cas de la double ionisation de l'hélium est donnée par [23] :

$$T_{SO} = \left(-\frac{e^{i\vec{q}.\vec{r}_0}}{2\pi}\right) \left\langle \psi_f^- \right| - \frac{2}{r_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_{0i}} |\psi_i\rangle,$$
(I.23)

où, $\psi_i(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\psi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentent, respectivement, les états initial et final du système en interaction et \vec{q} le moment de transfert.

I. 7. 2. Mécanisme Two-Step 1 (TS1)

Le mécanisme TS1, se produisant en deux étapes, est un autre processus du premier ordre dans le sens de la série de Born puisqu'il se déroule en une seule interaction « projectilecible ». Dans la première étape, l'électron incident entre en collision avec un électron de la cible pour l'éjecter. Ce dernier entre en collision, dans une deuxième étape, avec un deuxième électron de la cible pour l'éjecter aussi (voir figure I. 5) et laisser un ion résiduel doublement chargé.





Figure I. 5. Processus Two-Step 1 (TS1).

Ce mécanisme est très bien décrit par Tweed [24] et Popov *et al.* [25]. Dans le cas de la double ionisation de l'hélium, l'amplitude de transition T_{TS1} s'écrit comme suit [23] :

$$T_{TS1} = \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_{n} \int \frac{d\vec{k}_{1}'}{(2\pi)^{3} (k_{i}^{2} - k_{1}'^{2} - k_{d}^{2} - 2I_{n})} \left\langle \psi_{f}^{-} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{n}^{+} \right\rangle \\ \times e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}_{0}} \left\langle \psi_{n}^{-} \left| \frac{-2}{r_{0}} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_{i} \right\rangle,$$
(I.24)

où, I_n est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'ion He⁺ dans son état fondamental (n = 1) ou excité (n > 1) et $\psi_n^{\pm}(\vec{k_1}'; \vec{r_1}, \vec{r_2})$ représente le produit d'une fonction d'onde coulombienne décrivant l'état de l'électron éjecté intermédiaire, de moment $\vec{k_1}$ et d'une fonction d'onde décrivant l'ion He⁺ dans son état fondamental ou excité.

$$\psi_n^{\pm}(\vec{k}_1';\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Big[\varphi_c^{\pm}(\vec{k}_1',\vec{r}_1)\varphi_n(\vec{r}_2) + \varphi_c^{\pm}(\vec{k}_1',\vec{r}_2)\varphi_n(\vec{r}_1) \Big]$$
(I.25)

avec

$$\varphi_{c}^{+}(\vec{k},\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\left(2\pi\right)^{3/2}} e^{\frac{\pi Z}{2k}} \Gamma(1-i\frac{Z}{k}) {}_{1}F_{1}(i\frac{Z}{k},1,i(kr-\vec{k}\vec{r})), \qquad (I.26)$$

Dans l'expression de T_{TS1} , donnée par l'équation (I.24), le terme suivant :

$$e^{i\vec{q}.\vec{r}_{0}}\left\langle\psi_{n}^{-}\left|\frac{-2}{r_{0}}+\frac{1}{r_{01}}+\frac{1}{r_{02}}\right|\psi_{i}\right\rangle\tag{I.27}$$



correspond à une simple ionisation de l'ion He⁺ dans son état fondamental (n = 1), ou à une simple ionisation avec excitation simultanée de l'ion He⁺ (n > 1). Le premier électron éjecté, décrit, ici, par une onde coulombienne $\varphi_c(\vec{k}'_1, \vec{r}_1)$, entre en collision avec un autre électron de la cible qui sera lui aussi éjecté. Cette seconde étape est représentée par le terme [23] :

$$\left\langle \Psi_{f}^{-} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{n}^{+} \right\rangle \tag{I.28}$$

Il est à noter que l'électron incident et le diffusé sont représentés, dans ce cas, par des ondes planes.

I. 7. 3. Mécanisme Two-Step 2 (TS2)

Ce mécanisme en deux étapes est différent du processus précédent (TS1) dans le sens que l'électron incident entre en collision avec un électron de la cible pour l'éjecter et par suite l'électron diffusé intermédiaire (incident), lui-même, entre en collision avec un autre électron lié pour l'éjecter (voir figure I.6). Étant donné, le nombre de collisions que subit l'électron projectile, ce mécanisme 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.* [11] sur la molécule d'eau, dans le cadre de la deuxième approximation de Born, ont permis d'observer des sections efficaces multiplement différentielles dues aux mécanismes TS2.



Figure I. 6. Illustration du processus Two-Step 2 (TS2).

Par ailleurs, l'amplitude de transition T_{TS2} correspondante est donnée, pour l'atome d'hélium, par [23] :

où, \vec{k}'_d est le vecteur d'onde de l'électron incident intermédiaire et où la fonction d'onde de coulomb $\varphi(|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|)$ est donnée par :

$$\varphi(|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|) = \exp(\frac{-\pi \,\chi_{12}}{2}) \times \Gamma(1 - i \cdot \chi_{12}) \quad \text{avec} \quad \chi_{12} = \frac{1}{\left|\vec{k}_1 - \vec{k}_2\right|} \tag{I.30}$$

L'amplitude T_{TS2} représente les interactions successives de l'électron incident avec la cible ionisée. Le terme :

$$e^{i(\vec{k}_{i}-\vec{k}_{d}').\vec{r}_{0}} \left\langle \psi_{n}^{-} \left| \frac{-2}{r_{0}} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_{i} \right\rangle$$

$$avec \ j = 1 \ ou \ 2$$
(I.31)

correspond (comme dans le cas du processus TS1) à une simple ionisation (n = 1) ou à une simple ionisation avec excitation simultanée (n > 1). Après cette étape, l'électron diffusé intermédiaire (incident) subit une deuxième collision avec un autre électron lié et l'éjecte. Cette deuxième étape peut-être décrite par :

$$e^{i(\vec{k}_d' - \vec{k}_d).\vec{r}_0} \left\langle \psi_f^- \left| \frac{1}{r_{0j}} \right| \varphi_n \right\rangle \tag{I.32}$$

où, *j*=1 ou 2.

I. 8. Géométrie d'analyse des processus de 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 $(\vec{k}_i, \vec{k}_d, \vec{k}_1 \text{ et } \vec{k}_2)$ et les angles de diffusion et d'éjection $(\theta_d, \theta_1, \theta_2, \varphi_d, \varphi_1 \text{ et } \varphi_2)$. Ces différents paramètres déterminent le type de géométrie que l'expérimentateur peut envisager. Il est évident que la géométrie peut-être symétrique ou asymétrique, coplanaire ou non-coplanaire.

I. 8. 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 l'électron diffusé $(E_1 \ll E_d \text{ et } E_2 \ll E_d)$. 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.

I. 8. 1. 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 $(E_1 \ll E_d \text{ et } E_2 \ll E_d)$. Les modules de leurs moments conjugués sont aussi égaux $(|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|)$ (cf figure I. 7). 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 [26] et l'hélium [27], où les informations obtenues sont très complètes et suffisantes.



Figure I. 7. Géométrie symétrique coplanaire.

I. 8. 1. 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 $\phi = |\phi_1 - \phi_2 - \pi|$ (cf figure I. 8). Cet arrangement a été utilisé par Takahashi *et al.* [28, 29] dans des expériences de simple ionisation de la molécule H₂ et par Watanabe *et al.* [30, 31, 32] dans des expériences de double ionisation de l'atome d'hélium (He).



Figure I. 8. Géométrie symétrique non-coplanaire.

I. 8. 2. Régime asymétrique

Cette géométrie est caractérisée par des énergies d'éjection très faibles et différentes $(E_1 \ll E_d \ et \ E_2 \ll E_d)$. Généralement, l'électron diffusé, supposé rapide, est détecté 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).

I. 8. 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 collisions. 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. 9. a). Ce type de géométrie a été utilisé par Lahmam-Bennani *et al.* [27] et Kheifets *et al.* [33] dans le cas particulier de la cible d'hélium.



Figure I. 9. a) 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. 9. b). Ce mode a été utilisé par différents auteurs pour mesurer les sections efficaces quintuplement différentielles [26, 34-37].



Figure I. 9. b) Mode de l'angle relatif constant : $|\theta_1 - \theta_2| = \text{constante.}$



I. 8. 2. b) Géométrie non-coplanaire asymétrique

Ce type de géométrie est caractérisé par des moments conjugués différents (énergies différentes) et des angles polaires également différents. Les électrons, dans la voie de sortie, sont détectés dans tout l'espace. L'angle relatif azimutal prend la valeur $\phi = |\varphi_1 - \varphi_2 - \pi|$ (voir figure I. 10).



Figure I. 10. Géométrie non-coplanaire asymétrique.

I. 9. Modèles théoriques de la double ionisation

Comme nous l'avons souligné, plus haut, la 5SED est une grandeur essentielle pour la compréhension du processus de double ionisation car elle contient l'information la plus détaillée sur les mécanismes réactionnels de la collision. Cependant, ce processus s'est vu heurté à la difficulté de décrire le double continuum constitué par les deux électrons éjectés. A cet effet, diverses méthodes théoriques ont été élaborées par les chercheurs. Certaines sont développées dans le cadre de la première approximation de Born alors que d'autres utilisent le terme du deuxième ordre du développement de Born. Pour mieux comprendre la suite de notre travail, nous présentons, succinctement, les modèles les plus utilisés.

I. 9. 1. Méthodes utilisant la première approximation de Born

Nous présentons, brièvement, le principe des différents modèles théoriques utilisés en soulignant leurs avantages et inconvénients.

• Modèle des ondes planes ou PWBA (Plane Wave Born Approximation)

Ce modèle considère que les électrons participant à la réaction de double ionisation sont décrits par des ondes planes [38, 39], ne tenant pas compte de toutes formes d'interactions (électron-électron, électron-noyau). Cette approche ne peut être appliquée que dans le cas où, les électrons incident, diffusé et éjectés possèdent de grandes énergies permettant ainsi de négliger les interactions coulombiennes entre les charges électriques. Or, les expériences ont montré que, souvent, l'électron diffusé prend la majeure partie de l'énergie, contrairement aux électrons éjectés qui sont lents et interagissent entre eux et avec l'ion résiduel. Ainsi, le modèle des ondes planes montre bien ses limites, toutes fois, pour les électrons incident et diffusé ayant des énergies importantes, il est toujours possibles d'associer des ondes planes.

• Modèle « des ondes distordues » (DWBA)

Le modèle des ondes distordues, dans le cadre de l'approximation de Born au premier ordre, notée DWBA (Distorted Wave Born Approximation), indique la présence de distorsion dans les fonctions d'onde de l'électron incident et de ceux dans la voie de sortie. Le détail de ces fonctions d'onde est donné par Zhang *et al.* [40]. Cependant, bien que ce modèle tienne compte de l'interaction des électrons libres avec les électrons de la cible, il reste toujours une approximation du premier ordre, puisqu'il ne tient compte qu'une seule fois de l'interaction ionisante 'projectile-cible'. Quand l'énergie incidente est basse, le projectile subit l'effet d'un potentiel de distorsion de courte portée, avant et après la collision avec la cible. Au-delà d'une certaine distance, l'effet de ce potentiel s'annule. Au contraire, à une énergie incidente très grande, les effets de distorsion et d'échange deviennent très faibles pour les électrons par des ondes planes.

Notons que ce modèle a été utilisé par Zhang *et al.* [40] dans le cas d'une simple ionisation de l'atome d'argon et du néon et par Cooper et Van Boeyen dans le cas de la double ionisation de l'argon [41].

• Modèle « Brauner, Briggs et Klar » (BBK)

Ce modèle est proposé pour la première fois dans le cadre de l'ionisation simple de l'atome d'hydrogène par Brauner, Briggs et Klar [42] d'où le nom de BBK. Il 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 un autre nom du modèle : 3C. Deux fonctions coulombiennes décrivant, chacune, l'interaction mutuelle entre chacun des deux électrons éjecté et diffusé avec le noyau et une troisième fonction coulombienne représentant la répulsion entre ces deux électrons eux-mêmes. Brièvement, la principale caractéristique de la fonction coulombienne est d'être asymptotiquement exacte pour le traitement de l'interaction coulombienne à trois corps, entre les électrons éjecté et diffusé et l'ion résiduel. Ce modèle, appliqué à la double ionisation de l'hélium [43, 44], a montré ses capacités pour le calcul des sections efficaces quintuplement différentielles du double continuum. La fonction BBK s'écrit [42] :

$$\psi_{f}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_{1}\vec{r}_{1}} e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_{1}} \Gamma(1-i\alpha_{1})_{1}F_{1}(i\alpha_{1},1,-i(k_{1}r_{1}+\vec{k}_{1}\vec{r}_{1}))$$

$$\times \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_{2}\vec{r}_{2}} e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_{2}} \Gamma(1-i\alpha_{2})_{1}F_{1}(i\alpha_{2},1,-i(k_{2}r_{2}+\vec{k}_{2}\vec{r}_{2}))$$

$$\times e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_{12}} \Gamma(1-i\alpha_{12})_{1}F_{1}(i\alpha_{12},1,-i(k_{12}r_{12}+\vec{k}_{12}\vec{r}_{12}))$$
(I.33)

où, $\Gamma(1-i\alpha)$ et ${}_{1}F_{1}(a,b,c)$ représentent, respectivement, les fonctions gamma et hypergéométrique confluente [45]. Dans l'expression précédente (Eq. (I. 33)), on a :

$$\alpha_{1,2} = -\frac{Z}{k_{1,2}}, \ \alpha_{12} = \frac{1}{2k_{12}}, \ \vec{k}_{12} = \frac{1}{2}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \text{ et } \vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2.$$
 (I.34)

La principale limitation de ce modèle est que son extension à des cibles autres que l'hélium est problématique, du fait que le terme d'interaction entre les deux électrons rend difficile le calcul de l'amplitude de transition. Pour remédier à ce problème, Dal Cappello et ses collaborateurs [46] ont développé une fonction d'onde BBK approximative, basée sur la description des électrons éjectés par deux ondes coulombiennes. Dans ce modèle, l'interaction

entre les deux électrons est représentée par le terme $e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_{12}}\Gamma(1-i\alpha_{12})$ qui ne dépend pas de \vec{r}_{12} . Cette nouvelle proposition rend les calculs beaucoup plus simples sans pour autant perdre l'aspect physique de la répulsion coulombienne entre les deux électrons du continuum. Cette méthode, notée 2CWG, a permis d'obtenir des résultats satisfaisant comparés aux expériences de simple et de double ionisation sur les gaz rares [47-49]. Notons, finalement, qu'étant donné son succès, ce modèle a été utilisé par plusieurs auteurs [50-52].

• Modèle des ondes coulombiennes

Ce modèle, introduit initialement par Byron et Joachain [53, 54], considère que les deux électrons éjectés sont décrits par des ondes coulombiennes non corrélées. De plus, tout effet d'écran entre ces deux électrons a été ignoré, ce qui implique que la charge 'vue' par chaque électron est celle de l'ion résiduel (Z = 2). Ce modèle a été, par la suite, amélioré par Dal Cappello et Le Rouzo [55] en tenant compte de la corrélation entre les électrons éjectés par l'introduction des ondes coulombiennes à charges effectives variables dépendant des angles d'éjection. Cette étude est conditionnée par l'orthogonalité des fonctions d'onde initiale et finale de la cible. Ces charges effectives sont, en quelque sorte, des paramètres ajustables qui doivent satisfaire la condition de Peterkop [56] donnée par :

$$\frac{Z_1}{k_1} + \frac{Z_2}{k_2} = \frac{2}{k_1} + \frac{2}{k_2} - \frac{1}{\left|\vec{k_1} - \vec{k_2}\right|},\tag{I.35}$$

où, les charges effectives Z_1 *et* Z_2 se calculent en utilisant la formule de Rudge [57] et Schulz [58] :

$$Z_1 = 2 - \frac{k_1 (k_1^2 - \vec{k_1} \vec{k_2})}{\left| \vec{k_1} - \vec{k_2} \right|^3}$$
(I.36)

$$Z_2 = 2 - \frac{k_2 (k_2^2 - \vec{k}_2 \vec{k}_1)}{\left| \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \right|^3}.$$
 (I.37)

En s'appuyant sur la méthode des ondes planes, ce modèle a fait l'objet d'une étude portant sur la double ionisation de l'hélium à grande énergie [25], où, la contribution des mécanismes à deux étapes dans le cadre de la seconde approximation de Born a été introduite et analysée.

• Modèle «Convergent Close Coupling »

La méthode CCC (Convergent Close Coupling) a été introduite initialement par Massey et Mohr [14] qui ont donné un formalisme général pour traiter les processus d'excitation vers les états atomiques discrets. Cette approche consiste à évaluer les éléments de la matrice de transition par la résolution de l'équation de Lippmann Schwinger dans le cas d'un système à trois corps. Ce modèle, purement numérique, n'a jamais été utilisé avec des termes d'ordres supérieurs au premier développement de Born [59], mais développé successivement par

différents auteurs, en particulier, dans le cas de la double ionisation de l'hélium [33, 60, 61] et de la simple ionisation du lithium [62].

I. 9. 2. Au delà de la première approximation de Born

• Seconde approximation de Born

Comme nous l'avons, précédemment, précisé (paragraphe I.4.2), la deuxième approximation de Born permet de décrire les interactions successives que subit le projectile lors de sa collision avec les électrons de la cible [63, 51]. Ces interactions sont à la base des effets secondaires apparaissant dans la distribution angulaire, en particulier, la brisure de symétrie autour de la direction du moment de transfert, qui se traduit par la présence d'un processus à deux étapes TS2 [23, 63]. Une situation similaire, utilisant la deuxième approximation de Born [64], a été observée dans le cas de simple ionisation à basse énergie d'impact électronique. En effet, la charge incidente ayant une très faible vitesse au voisinage de la cible a le temps d'interagir plus d'une fois.

Dans le cas de la double ionisation, la prise en compte du deuxième terme de la série de Born montre un temps de calcul très long. Ainsi, plusieurs auteurs ont utilisé le modèle 2CWG sur des cibles atomiques [63, 51, 23, 65] et moléculaires [66]. Notons, aussi, que des calculs impliquant le modèle BBK jusqu'au deuxième terme de Born, développés par Ancarani [67], ont montré une légère différence avec ceux menés dans le cadre de la première approximation de Born.

• Modèle 6C

Le modèle 6C utilisé par Malchareck *et al.* [68, 69] est considéré comme une extension du modèle BBK. En effet, la fonction d'onde finale est un produit de six fonctions d'onde coulombiennes décrivant l'électron diffusé et les deux électrons éjectés en tenant compte de leur interaction avec le noyau, ainsi que toutes les interactions entre les trois électrons dans la voie de sortie. Les quatre particules, dans la voie finale, sont traitées comme étant identiques, c'est-à-dire que ce modèle va au-delà de la deuxième approximation de Born. Le temps de calcul, dans le cadre de ce modèle, est considérable puisqu'il faut évaluer numériquement une intégrale à neuf dimensions. Les résultats obtenus par cette méthode dans le cas de la double ionisation de la cible d'hélium [70-72] sont en très bon accord avec les données expérimentales [20, 27, 73].

Par ailleurs, El Azzouzi *et al.* [72] ont proposé de remplacer les 3 coulombiennes régissant les répulsions entre les électrons de la voie de sortie par trois facteurs de Gamow et ce pour réduire le temps de calcul. Les auteurs ont appliqué ce nouveau modèle, noté A6C, dérivant du modèle 6C au cas de la double ionisation de l'hélium sous une énergie incidente de 601 eV. Ainsi, les résultats obtenus dans le cadre de la deuxième approximation de Born sont en bon accord avec les données expérimentales pour des distributions angulaires allant de 310° à 340°, alors que ceux du modèle A6C avec des charges effectives variables sont en bon accord avec les données expérimentales dans la gamme des distributions angulaires allant de 225° à 305°.

I. 10. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les outils nécessaires à la compréhension du processus de double ionisation par impact d'électrons d'une cible moléculaire, notamment les notions de sections efficaces multiplement différentielles utilisées dans la suite de notre étude. Après avoir rappelé le développement de Born, nous avons introduit l'amplitude de transition dont l'expression mathématique est déterminée en tenant compte du nombre d'interactions du projectile avec la cible moléculaire. Nous avons, également, décrit les mécanismes principaux de la double ionisation se déroulant en une seule étape SO et en deux étapes TS1 et TS2. Les conditions cinématiques et géométriques (coplanaire et non-coplanaire, symétrique et antisymétrique) caractérisant ce processus ont aussi fait l'objet du chapitre. Pour finir, nous avons rappelé brièvement les différents modèles théoriques utilisés pour la description de la double ionisation en soulignant leurs avantages et leurs insuffisances.

Le modèle théorique que nous avons utilisé dans ce travail, permettant de bien décrire l'ionisation double de la molécule du sulfure d'hydrogène et de calculer les sections efficaces multiplement différentielles, fera l'objet du chapitre suivant.
Références

- [1] M. L. Goldberger and K. M. Watson '*Collision Theory*' John Wiley and Sons, New York (1967).
- [2] H. Ehrhardt, M. Fischer and K. Jung, Z. Phys. A 304, 119 (1982).

[3] F. W. Jr. Byron, and C. J. Joachain and B. Piraux, J. Phys. B 13, L673 (1980).

- [4] M. J. Brother and R. A. Bonham, J. Phys. B 17, 4235 (1984).
- [5] A. Lahmam-Bennani, H. F. Wellenstein, C. Dal Cappello and A. Duguet, J. Phys. B 17, 3159 (1984).
- [6] A. Lahmam-Bennani, L. Avaldi, E. Fainelli and G. Stefani, J. Phys. B 21, 2145 (1988).
- [7] M. Chérid, A. Duguet and A. Lahmam-Bennani, J. Phys. B 20, L187 (1987).
- [8] A. Lahmam-Bennani, F. Catoire, A. Duguet and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* 71, 26701 (2005).

[9] A. Dorn, A. Kheifets, C. D. Schröter, C. Höhr, G. Sakhelashvili, R. Moshammer, J. Lower and J. Ullrich, *Phys. Rev. A* 68, 12715 (2003).

- [10] A. Pathak and M. K. Srivastava, J. Phys. B 14, L773 (1981).
- [11] C. Dal Cappello, C. Champion, I. Kada and A. Mansouri, *Phys. Rev. A* **83**, 062716 (2011).
- [12] M. Born, Z. Phys. 37, 863 (1926).
- [13] H. A. Bethe, Ann. Phys. Lpz 5, 325 (1930).
- [14] H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. A 140, 613 (1933).
- [15] C. Tavard, Cahiers phys. 20, 397 (1966).
- [16] A. Lahmam-Bennani, H. Ehrhardt, C. Dupré and A. Duguet, J. Phys. B 24, 3645 (1991).
- [17] C. Dupré, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet : Meas. Sci. Technol. 2, 327 (1996).
- [18] A. Duguet, and A. Lahmam-Bennani, Z. Phys. D 23, 383 (1992).
- [19] B. El Marji, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet and T. J. Reddish, J. Phys. B 29, L157 (1996).
- [20] A. Lahmam-Bennani, A. Duguet and S. Roussin, J. Phys. B 35, L59 (2002).
- [21] J. Berakdar, Phys. Rev. A 53, 2281 (1996).
- [22] J. A. Carlson and M. O. Krause, Phys. Rev. A 140, 1057 (1965).
- [23] R. El Mkhanter and C. Dal Cappello, J. Phys. B 31, 301 (1998).
- [24] R. J. Tweed, Z. Phys. D 23, 309 (1992).

[25] Yu. V. Popov, C. Dal Cappello, B. Joulakian and N. M. Kuzmina, J. Phys. B 27, 1599 (1994).

[26] C. Schröter, B. El Marji, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B* **31**, 131 (1998).

[27] A. Lahmam-Bennani, I. Taouil, A. Duguet, M. Lecas, L. Avaldi and J. Berakdar, *Phys. Rev. A* **59**, 3548 (1999).

[28] M. Takahashi, Y. Khajuria and Y. Udagawa, Phys. Rev. A 68, 042710 (2003).

[29] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, N. Karamaya, Y. Udagawa and J. H. D. Eland, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).

[30] N. Watanabe, Y. Khajuria, M. Takahashi, Y. Udagawa, P. S. Vinitsky, Yu. V. Popov, O. Chuluunbaatar and K. A. Kouzakov, *Phys. Rev. A* **72**, 032705 (2005).

[31] N. Watanabe, M. Takahashi, Y. Udagawa, K. A. Kouzakov and Yu. V. Popov, *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007).

[32] N. Watanabe, Y. Khajuria and Y. Udagawa, Phys. Rev. A 77, 032725 (2008).

[33] A. Kheifets, I. Bray, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet and I. Taouil, *J. Phys. B* 32, 5047 (1999).

[34] B. El Marji, C. Schröter, A. Duguet, A. Lahmam-Bennani, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B* **30**, 3677 (1997).

[35] I. Taouil, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet and L. Avaldi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4600 (1998).

[36] A. Dorn, R. Moshammer, C. D. Schröter, T. J. M. Zouros, W. Schmitt, H. Kollmus,

R. Mann and J. Ullrich, Phys. Rev. Lett. 82, 2496 (1999).

[37] R. Choubisa, G. Porohit and K. K. Sud, J. Phys. B 36, 1731 (2003).

[38] Yu. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov, V. G. Levin and V. G. Neudatchin, *J. Phys. B* **11**, 3587 (1978).

[39] V. G. Neudatchin, Y. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov and V. G. Levin, *Phys. Lett. A* 64, 31 (1977).

[40] X. Zhang, C. T. Whelan, H. J. R. Walters, R. J. Allan, P. Bickert, W. Hink and S. Schönberger, *J. Phys. B* **25**, 4325 (1992).

[41] J. W. Cooper and R. W. Van Boeyen, J. Phys. B 37, L77 (2004).

[42] M. Brauner, J. S. Briggs and H. Klar, J. Phys. B 22, 2265 (1989).

[43] B. Joulakian, C. Dal Cappello and M. Brauner, J. Phys. B 25, 2863 (1992).

[44] P. Lamy, C. Dal Cappello, B. Joulakian and C. Le Sech, J. Phys. B 27, 3559 (1994).

[45] M. Abramowitz and I. A. Stegun, "Hundbook of mathematical function", New York : Dover, (1972).

- [46] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, J. Physique IV 3, 125 (1993).
- [47] F. Catoire, E. M. Staicu Casagrande, M. Nekkab, C. Dal Cappello, K. Bartschat and
- A. Lahmam-Bennani, J. Phys. B 39, 2827 (2006).
- [48] A. Lahmam-Bennani, C. Dupré and A. Duguet, Phys. Rev. Lett. 63, 1582 (1989).
- [49] A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, A. M. Grisogono and M. Lecas, J. Phys. B 25, 2873 (1992).
- [50] H. Hda, C. Dal Cappello and J. Langlois, Z. Phys. D 29, 25 (1994).
- [51] C. Dal Cappello, H. Hda and A. C. Roy, *Phys. Rev. A* 51, 3735 (1995).
- [52] P. Lamy, B. Joulakian, C. Dal Cappello and A. Lahmam-Bennani, J. Phys. B 29, 2315 (1996).
- [53] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, Phys. Rev. Lett. 16, 1139 (1966).
- [54] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, Phys. Rev. A 164, 1 (1967).
- [55] C. Dal Cappello and H. Le Rouzo, *Phys. Rev. A* 43, 1395 (1991).
- [56] R. K. Peterkop, Opt. Spectros. 13, 87 (1962).
- [57] M. Rudge, Rev. Mod. Phys. 40, 564 (1968).
- [58] M. Schultz, J. Phys. B 6, 2580 (1973).
- [59] J. Berakdar, A. Lahmam-Bennani and C. Dal Cappello, Phys. Rep. 374, 91 (2003).
- [60] A. Kheifets, I. Bray, J. Berakdar and C. Dal Cappello, J. Phys. B 32, L15 (2001).
- [61] A. Kheifets and I. Bray, Phys. Rev. A 69, 050701 (R) (2004).
- [62] I. Bray, J. Beck and C. Plottke, J. Phys. B 32, 4309 (1999).
- [63] C. Dal Cappello, R. El Mkhanter and P. A. Hervieux, Phys. Rev. A 57, R693 (1998).
- [64] F. W. Jr. Byron, C. J. Joachain and B. Piraux, Phys. Rev. Lett. 9, 427 (1983).
- [65] M. Grin, C. Dal Cappello, R. EL Mkhanter and J. Rasch, J. Phys. B 33, 131 (2000).
- [66] A. Mansouri, C. Dal Cappello, S. Houamer, I. Charpentier and A. Lahmam-Bennani,
- J. Phys. B 37, 1203 (2004).
- [67] L. U. Ancarani, T. Montagnese and C. Dal Cappello, Phys. Rev. A 70, 012711 (2004).
- [68] A. W. Malcherek and J. J. Briggs, J. Phys. B 30, 4419 (1997).

[69] A. W. Malcherek, J. M. Rost and J. S. Briggs, Phys. Rev. A 55, R3979 (1997).

[70] S. Jones and D. H. Madison, *Phys. Rev. Lett.* 91, 073201 (2003).

[71] R. J. Gotz, M. Walter and J. J. Briggs, J. Phys. B 36, L77 (2003).

[72] S. Elazzouzi, C. Dal Cappello, A. Lahmam-Bennani and F. Catoire, J. Phys. B 38, 1391 (2005).

[73] A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, C. Dal Cappello, H. Nebdi and B. Piraux, *Phys. Rev. A* 67, 010701 (2003).

Chapitre II

<u>Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du</u> <u>sulfure d'hydrogène</u>

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous entamons la description détaillée de la méthode de calcul des sections efficaces multiplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S par impact d'électrons rapides. Notre modèle est essentiellement basé sur la **première approximation de** Born - valable à moyenne et grande énergie d'incidence - utilisant le développement en ondes partielles [1, 2, 3]. Le système en interaction, dans la voie d'entrée est composé d'un électron incident rapide et d'une cible au repos. Dans la voie de sortie, le système inclut un électron diffusé, deux éjectés et l'ion résiduel. L'état initial du système est décrit par un produit d'une fonction d'onde plane représentant l'électron incident et d'une fonction d'onde monocentrique, décrivant l'état fondamental de la molécule, déterminée par Moccia [4]. Dans l'état final, l'électron rapide diffusé est représenté par une onde plane, les deux électrons éjectés par deux fonctions d'onde coulombiennes traduisant les interactions individuelles avec l'ion résiduel. Tandis que la répulsion entre ces deux électrons est prise en compte par l'introduction du facteur bien connu de Gamow [5]. De plus, l'utilisation de l'approximation du « cœur gelé » (Frozen core) a permis de réduire le nombre de corps en interaction et ne considérer que les deux électrons actifs de la cible. Notons que notre modèle a été testé avec succès sur les molécules H₂O [1, 2] et HCl [3]. Nous proposons, ici, de l'appliquer à la molécule H₂S qui présente une forme géométrique identique à celle de H₂O, mais plus lourde. Avant de détailler le modèle théorique, nous rappelons d'abord quelques propriétés de la molécule étudiée.

II. 2. Description de la molécule du sulfure d'hydrogène

Nous décrivons, en premier lieu, la géométrie de la molécule du sulfure d'hydrogène, ensuite nous donnerons sa configuration électronique et les différentes énergies d'ionisation de ses orbitales moléculaires.



II. 2. 1. Géométrique de la molécule H₂S

La molécule de sulfure d'hydrogène présente une structure géométrique coudée, tétraédrique de type AX_2E_2 (figure II.1), caractérisée par un angle au sommet H-S-H de 92,12° [6], une longueur de liaison H-S de 1,336 Å [6] et un moment dipolaire électrique de 0,97 Debye [7]. Cette molécule est constituée d'un atome central (le soufre) et possède deux directions de liaisons avec les atomes d'hydrogène : deux doublets liants et deux doublets non liants (figure II.2).



Figure II. 1. Géométrie coudée (en forme de "V") de la molécule H_2S .



Figure II. 2. Disposition tétraédrique des quatre doublets d'électrons autour de l'atome du soufre.

II. 2. 2. Configuration électronique de la molécule H₂S

Les dix-huit électrons de cette molécule sont répartis sur neuf orbitales moléculaires contenant, chacune, deux électrons. A l'équilibre thermodynamique, l'état fondamental de la molécule H₂S a la configuration électronique décrite comme suit : $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2 (4a_1)^2 (2b_2)^2 (5a_1)^2 (2b_1)^2$.

II. 2. 3. Énergies de liaison électronique dans la molécule H₂S

Dans le cas de la simple ionisation, correspondant à l'arrachement d'un seul électron d'une orbitale moléculaire, les énergies d'ionisation de chaque orbitale moléculaire sont données dans le tableau II.1 pour les différentes orbitales.

Orbitales Moléculaires	Énergies d'ionisation (u. a.) [4]	Énergies d'ionisation (eV) [4]
$2b_1^{-1}$	0,3506	9,5363
$5a_1^{-1}$	0,4543	12,3569
$2b_2^{-1}$	0,5307	14,4350
$4a_1^{-1}$	0,9403	25,5761
$1b_1^{-1}$	6,6318	180,3849
$3a_1^{-1}$	6,6350	180,4720
$1b_2^{-1}$	6,6362	180,5046
$2a_1^{-1}$	9,0798	246,9705
$1a_1^{-1}$	92,4785	2515,4152

Tableau II. 1. Énergies d'ionisation, en u. a. et en eV, des neuf orbitales moléculaires
de H_2S .

Dans le cas du processus de double ionisation, c'est-à-dire extraction de deux électrons de la même orbitale ou de deux orbitales moléculaires différentes, les valeurs des énergies des quatre orbitales les plus externes sont reportées dans le tableau II.2. Notons que, dans ce cas, l'éjection des deux électrons d'une même orbitale conduit à un état moléculaire singulet alors que leur éjection à partir de deux orbitales différentes laisse la molécule dans un

état singulet ou triplet. Ces deux derniers états sont bien sûr très proches en énergie, comme le montre le tableau II.2.

Orbitales Moléculaires	Multiplicité de l'état	Énergies d'ionisation double (eV)
$2b_1^{-2}$	Singulet	30,63 [8]
$5a_1^{-2}$	Singulet	36,45 [8]
$2b_2^{-2}$	Singulet	41,62 [8]
$4a_1^{-2}$	Singulet	63,42 [8]
5 a ⁻¹ 2 b ⁻¹	Triplet	32,61 [9]
$5a_1 \ 2b_1$	Singulet	34,23 [9]
24 ⁻¹ 24 ⁻¹	Triplet	35,57 [9]
$2b_2$ $2b_1$	Singulet	36,47 [9]
	Triplet	43,25 [9]
$4a_1 \ 2b_1$	Singulet	51,73 [9]
4 a ⁻¹ 2 b ⁻¹	Triplet	50,16 [9]
$4a_1 \ 2b_2$	Singulet	56,38 [9]
4 -1 - -1	Triplet	47,28 [9]
$4a_1 5a_1$	Singulet	51,33 [9]
$2b_2^{-1}5a_1^{-1}$	Triplet	38,36 [9]
	Singulet	40,20 [9]

Tableau II. 2. Énergies d'ionisation double de la molécule H_2S , dans les différentsétats de H_2S^{2+} .

Après avoir présenté la molécule H_2S du point de vue géométrique et électronique, nous passons à la description des états liés des orbitales moléculaires.

II. 3. Description des états dans la molécule H₂S

L'une des méthodes les plus efficaces pour la description des états moléculaires est la méthode dite LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) ou CLOA (combinaison

linéaire des orbitales atomiques) en français. Cette dernière est utilisée par Moccia [4] pour décrire les états de la molécule H_2S .

II. 3. 1. Combinaison linéaire d'orbitales atomiques et approche mono-centrique

La méthode de calcul des sections efficaces multiplement différentielles (SEMD), objet de ce chapitre, nécessite une description adéquate des états liés de la molécule. Ces derniers sont construits par la méthode bien connue basée sur les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, baptisée par les chercheurs MO-LCAO de l'anglais : Molecular Orbital-Linear Combinaison of Atomic Orbitals [10]. Les interactions entre les différentes charges des électrons liés compliquent la résolution du problème. Ainsi, l'utilisation des fonctions de Slater devient incontournable. Moccia [4] a développé un calcul basé sur cette approche pour déterminer les fonctions d'onde moléculaires de plusieurs molécules dont H₂S. Chacune des neuf orbitales moléculaires est décrite par l'intermédiaire d'une fonction de type Slater centrée sur le noyau le plus lourd (le soufre dans ce cas). Ces fonctions d'onde moléculaires considérées dans l'approche SCF-LCAO (Self Consistent Field-Linear Combination of Atomic Orbitals) reproduisent de manière satisfaisante les données expérimentales (voir le tableau II.3).

Paramètres de la molécule H ₂ S	Valeurs expérimentales	Valeurs théoriques
Angle H-S-H (deg)	92,12 [6]	91,95 [8]
Potentiel d'ionisation (eV)	10,457 [7]	9,536 [4]
Liaison S-H (Å)	1,336 [6]	1,339 [8]
Moment dipolaire µ (u.a.)	0,382 [11]	0,385 [12]

Tableau II. 3. Comparaison entre les valeurs théoriques et l'expérimentales des grandeurscaractéristiques de la molécule H2S.

II. 4. Modèle théorique décrivant la double ionisation

Le modèle théorique, que nous développons pour décrire le processus de double ionisation, repose essentiellement sur la première approximation de Born [13]. La validité de ce modèle est justifiée puisque l'énergie utilisée de l'électron incident, par conséquent, celle de

l'électron diffusé aussi sont suffisamment grandes. Ainsi, nous pouvons donc négliger toute forme de corrélation entre l'électron projectile et ceux de la cible moléculaire.

II. 4. 1. Réaction de double ionisation

Un électron incident e_i d'énergie E_i et d'impulsion \vec{k}_i entre en collision avec une cible moléculaire H₂S supposée au repos. La réaction de double ionisation peut-être schématisée comme suit :

$$e_i + H_2 S \rightarrow H_2 S^{2+} + e_d + e_1 + e_2,$$
 (II.1)

où, H_2S^{2+} est l'ion résiduel doublement ionisé. e_d , e_1 et e_2 sont respectivement les électrons diffusé, éjecté (1) et éjecté (2); leurs énergies sont données par E_d , E_1 et E_2 et leurs impulsions par \vec{k}_d , \vec{k}_1 et \vec{k}_2 respectivement. Dans la voie de sortie, les électrons e_d , e_1 et e_2 sont repérés par leurs angles polaires θ_d , θ_1 et θ_2 et par leurs angles azimutaux φ_d , φ_1 et φ_2 , respectivement, par rapport à la direction d'incidence O_Z (voir figure I. 2, Chapitre I).

II. 4. 2. 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 l'électron incident.

II. 4. 2. 1. Potentiel d'interaction

Le potentiel d'interaction V entre la molécule H₂S et le projectile s'écrit :

$$V = -\frac{Z_S}{r_0} - \frac{Z_{H_1}}{\left|\vec{r_0} - \vec{R}_{SH_1}\right|} - \frac{Z_{H_2}}{\left|\vec{r_0} - \vec{R}_{SH_2}\right|} + \sum_{i=1}^{18} \frac{1}{\left|\vec{r_0} - \vec{r_i}\right|},\tag{II.2}$$

où, $Z_S = 16$ est le nombre de charge du noyau *S*, $Z_{H_1} = Z_{H_2} = 1$ est celui des atomes *H*. R_{SH_1} et R_{SH_2} représentent les longueurs de liaison *S*-*H* ($R_{SH_1} = R_{SH_2} = 1.336$ Å [6]) et \vec{r}_0 et \vec{r}_i sont respectivement les vecteurs position de l'électron incident et du $i^{\text{ème}}$ électron de la cible par rapport au noyau de l'atome le plus lourd de la molécule, c'est-à-dire l'atome du soufre.

_		M
9	42	

Chapítre II Processus de la double íonísatíon appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

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 devient une nécessité.

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'Eq. (II.2) se réduit à :

$$V = -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r_0} - \vec{r_1}|} + \frac{1}{|\vec{r_0} - \vec{r_2}|}$$
(II.3)

 \vec{r}_1 et \vec{r}_2 sont respectivement les vecteurs position des deux électrons actifs (1) et (2), par rapport au noyau du soufre. Nous reviendrons, par la suite, sur le potentiel d'interaction entre les deux électrons éjectés qui n'est pas introduit dans l'Eq. (II.3).

II. 4. 2. 2. État initial

Dans la voie d'entrée, le système en interaction est constitué d'un électron incident e_i rapide et d'une molécule H₂S au repos. L'état initial $\{e_i + H_2S\}$ peut être décrit par le produit d'une fonction d'onde plane décrivant le comportement du projectile et d'une fonction d'onde mono-centrique déterminée par Moccia [4] modélisant l'état fondamental de la molécule H₂S. Dans ce cas, la fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r}_i, \vec{r}_i, \vec{r}_i)$ représentant l'état initial s'écrit :

e cas, la fonction d'onde
$$\Psi_i(r_0, r_1, r_2)$$
 représentant i état initial s'écrit.

$$\Psi_{i}(\vec{r}_{0},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = \Phi_{i}(\vec{k}_{i},\vec{r}_{0}) \times \varphi_{j_{1}j_{2}}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) \times \chi(1,2)$$
(II.4)

où, $\chi(1,2)$ est la fonction d'onde de spin des deux électrons actifs (1) et (2) sur laquelle nous reviendrons en détails dans le paragraphe (II. 4. 2. 2. b). La fonction $\Phi_i(\vec{k_i}, \vec{r_0})$ représente l'onde plane décrivant le comportement de l'électron incident :

$$\Phi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0},$$
(II.5)

où, \vec{k}_i est le vecteur d'onde de l'électron incident. La fonction $\varphi_{j_1j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ décrit le comportement des deux électrons actifs des orbitales j_1 et j_2 , elle s'exprime par l'intermédiaire



de deux fonctions $\mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2})$ et $\mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r_2}, \vec{r_1})$:

$$\varphi_{j_1 j_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \equiv \left[\varphi_{j_1 j_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2})\right]^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \pm \mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r_2}, \vec{r_1})\right), \quad (\text{II.6})$$

Les fonctions $\left[\varphi_{j_1j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})\right]^{\pm}$ peuvent être symétriques (signe +) ou antisymétriques (signe -). La fonction $\mathcal{G}_{j_1j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})$ s'exprime sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde monocentriques de Moccia associée chacune à un électron actif dans l'orbital moléculaire j_1 ou j_2 :

$$9_{j_1 j_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \upsilon_{j_1}(\vec{r_1}) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r_2}), \qquad (II.7)$$

Les indices j_1 et j_2 correspondant aux deux orbitales ionisées, ainsi si $j_1 = j_2$, les deux électrons sont éjectés de la même orbitale, en revanche si $j_1 \neq j_2$, les deux électrons proviennent de deux orbitales différentes.

II. 4. 2. 2. a) Fonction d'onde mono-centrique de Moccia

La construction d'orbitales moléculaires présente beaucoup de difficultés, étant donné le nombre de centres existants. Ces derniers introduisent un nombre important de variables dans les équations intégro-différentielles. Ainsi, nous nous retrouvons dans une situation où la résolution des équations intégro-différentielles est quasiment impossible. Souvent, dans le cas où la résolution est possible, le temps de calcul est très long. Ainsi, Moccia a proposé une approche qui consiste à utiliser des fonctions d'onde mono-centriques. Il est plus judicieux donc de faire coïncider ce centre unique avec le noyau le plus lourd de la molécule. Moccia exprime la fonction d'onde $v_j(\vec{r})$ de l'orbitale moléculaire «j» sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitale atomique $\Phi_{n_k d_k, m_{k'}}^{\xi_{k'}}(\vec{r})$ de type Slater :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k'=1}^{N_{at}(j)} a_{jk'} \cdot \Phi_{n_{jk'}l_{jk'}m_{jk'}}^{\xi_{jk'}}(\vec{r}), \qquad (II.8)$$

où, $N_{at}(j)$ est le nombre d'orbitales atomiques, introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire et $a_{jk'}$ est le poids statistique de chaque composante $\Phi_{n_{jk'}l_{jk'}m_{jk'}}^{\xi_{jk'}}(\vec{r})$. Chaque fonction atomique $\Phi_{n_{jk'}l_{jk'}m_{jk'}}^{\xi_{jk'}}(\vec{r})$ se décompose comme suit :



$$\Phi_{n_{jk'}l_{jk'}m_{jk'}}^{\xi_{jk'}}(\vec{r}) = R_{n_{jk'}}^{\xi_{jk'}}(r) \cdot S_{l_{jk'}m_{jk'}}(\hat{r}), \qquad (\text{II.9})$$

La partie radiale, $R_{n_{k'}}^{\xi_{k'}}(r)$, est développée sur une base de fonctions bien connues de Slater :

$$R_{n_{jk'}}^{\xi_{jk'}}(r) = \frac{\left(2\xi_{jk'}\right)^{n_{jk'}+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\left(2n_{jk'}\right)!}} r^{n_{jk'}-1} e^{-\xi_{jk'}\cdot r}$$
(II.10)

et $S_{l_{jk'}m_{jk'}}(\hat{r})$ est la partie angulaire exprimée au moyen d'harmoniques sphériques solides réelles qui s'écrivent en fonction des harmoniques sphériques complexes [14] sous la forme :

$$S_{l_{jk'}m_{jk'}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{jk'}}{2|m_{jk'}|}\right)^{1/2} \left\{ Y_{l_{jk'}-|m_{jk'}|}(\hat{r}) + \left(-1\right)^{m_{jk'}} \left(\frac{m_{jk'}}{|m_{jk'}|}\right) Y_{l_{jk'}|m_{jk'}|}(\hat{r}) \right\} \text{ si } m_{jk'} \neq 0$$

$$S_{l_{jk'}0}(\hat{r}) = Y_{l_{jk'}0}(\hat{r}) \qquad \text{ si } m_{jk'} = 0$$

$$(\text{II.11})$$

où, $Y_{l_{jk'}|m_{jk'}|}(\hat{r}), Y_{l_{jk'}-|m_{jk'}|}(\hat{r})$ et $Y_{l_{jk'}0}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques complexes.

Les différents coefficients $(a_{jk'}, \xi_{jk'})$ ainsi que les nombres quantiques $(n_{jk'}, l_{jk'}, m_{jk'})$, caractéristiques des orbitales atomiques utilisés dans la combinaison linéaire des orbitales moléculaires [4], sont reportés dans le tableau II. 3.

	1	1					1
n	l	т	ζ	$4a_1$	$5a_1$	$2b_1$	$2b_2$
1	0	0	22,000	-0,00883	0,00376		
1	0	0	14,000	0,08887	-0,03557		
2	0	0	5,800	-0,25742	0,10334		
3	0	0	1,570	1,68263	-0,77626		
4	0	0	1,570	-0,79082	0,58199		
3	2	0	1,400	0,05284	0,07191		
4	2	0	1,400	0,00296	0,04363		
3	2	2	1,400	0,08534	-0,06688		
4	2	2	1,400	0,00059	-0,04804		
2	1	0	5,770	0,04530	-0,18020		
3	1	0	1,560	0,25711	1,12623		
4	1	0	1,560	0,00487	-0,19336		
4	3	0	1,250	0,01735	-0,00382		
4	3	2	1,250	0,07711	-0,09829		
3	2	1	1,400			0,04089	
4	2	1	1,400			0,02367	
2	1	1	5,770			-0,20468	
3	1	1	1,560			1,33720	
4	1	1	1,560			-0,35642	
4	3	1	1,250			0,02383	
4	3	3	1,250			-0,03296	
3	2	-1	1,400				-0,26447
4	2	-1	1,400				-0,11659
2	1	-1	5,770				0,17206
3	1	-1	1,560				-1,05167
4	1	-1	1,560				0,13665
4	3	-1	1,250				-0,13359
4	3	-3	1,250				0,06997

Chapítre II Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

Tableau II. 3. Liste des coefficients et des nombres quantiques inclus dans les combinaisonslinéaires d'orbitales atomiques constituant les orbitales moléculaires de H2S [4].

Les fonctions d'onde moléculaires, déterminées par Moccia [4] dans le repère associé à la molécule et utilisées dans ce travail, sont données pour une orientation de la molécule bien précise dans l'espace du laboratoire. La réalité physique est que les molécules sont en rotation permanente dans cet espace. Pour tenir compte de ce phénomène additionnel, nous devons introduire l'opérateur de rotation, que nous devons appliquer sur la fonction d'onde décrivant l'état initial de la molécule cible pour assurer le passage d'un repère à l'autre. Pour ce faire, nous avons rappelé en Annexe B, le détail de calcul.

La fonction d'onde précédente (Eq. (II.8)) doit être, ainsi, modifiée en appliquant la matrice de rotation $D_{\mu,m_{k'}}^{l_{k'}}(\alpha,\beta,\gamma)$ comme suit (voir Annexe B) :

$$\upsilon_{j}(\vec{r}) = \sum_{k'=1}^{N_{at}(j)} f_{jk'}(r) \sum_{\mu=-l_{jk'}}^{+l_{jk'}} D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) S_{l_{jk'}}^{\mu}(\hat{r}),$$
(II.12)

avec

$$f_{jk'}(r) = \sum_{\nu=1}^{N_{al}(j)} a_{j\nu} R_{n_{j\nu}}^{\xi_{j\nu}}(r) . \delta_{\lambda_{j\nu}, l_{jk'}} . \delta_{\mu_{j\nu}, m_{jk'}}$$
(II.13)

où, \hat{r} représente l'angle solide du vecteur position et α , β , γ sont les angles d'Euler habituels introduits dans la matrice de rotation $D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)$. Cette dernière peut être donnée sous la forme :

$$D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-im_{jk'}\alpha} d_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\beta) e^{-i\mu\gamma}, \qquad (\text{II.14})$$

où, $d_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\beta)$ est donnée par la formule de Wigner [15] :

$$d_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\beta) = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^{t} \frac{\sqrt{(l_{jk'} + \mu)!(l_{jk'} - \mu)!(l_{jk'} + m_{jk'})!(l_{jk'} - m_{jk'})!}}{(l_{jk'} + \mu - t)!(l_{jk'} - m_{jk'} - t)!t!(t - \mu + m_{jk'})!} \xi^{2l_{jk'} + \mu - m_{jk'} - 2t} \cdot \eta^{2t - \mu + m_{jk'}}$$
(II.15)

avec, $\xi = \cos \frac{\beta}{2}$ et $\eta = \sin \frac{\beta}{2}$

où, t est un entier prenant toutes les valeurs compatibles avec la définition des différentes factorielles.



Chapítre II Processus de la double íonísatíon appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

Pour l'orbitale $2b_1$, le tableau (II.3) indique que le nombre quantique *l* du moment cinétique orbital prend les valeurs 1, 2 et 3, au moment où le nombre quantique du moment magnétique *m* (valeur propre de la projection L_z du moment cinétique total *L* sur l'axe *z*) prend les valeurs 1 et 3. Ces dernières étant positives et impaires, le système d'équations (II.11) conduit, pour l'orbitale $2b_1$, de la molécule H₂S, à l'équation suivante :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k'=1}^{N_{at}(j)} f_{jk'}(r) \sum_{\mu=-l_{jk'}}^{l_{jk'}} \left(\frac{D_{\mu,-m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) - D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \right) Y_{l_{jk'}}^{\mu}(\hat{r}), \tag{II.16}$$

Pour l'orbitale $2b_2$, le tableau (II.3) indique que *l* prend les valeurs 1, 2 et 3 et *m* prend les valeurs -1 et -3. Ces dernières étant négatives et impaires, le système d'équations (II.11) conduit, pour l'orbitale $2b_2$, à l'égalité suivante :

$$\upsilon_{j}(\vec{r}) = \sum_{k'=1}^{N_{at}(j)} f_{jk'}(r) \sum_{\mu=-l_{jk'}}^{l_{jk'}} \left(i \frac{D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) + D_{\mu,-m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \right) Y_{l_{jk'}}^{\mu}(\hat{r}), \tag{II.17}$$

Pour les orbitales $5a_1$ et $4a_1$, le tableau (II.3) indique que *l* prend les valeurs 0, 1, 2 et 3 et *m* prend les valeurs 0 et 2. Pour les orbitales $5a_1$ et $4a_1$, on trouve :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k'=1}^{N_{al}(j)} f_{jk'}(r) \sum_{\mu=-l_{jk'}}^{l_{jk'}} \left(\frac{D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) + D_{\mu,-m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk'},2} + D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) \cdot \delta_{m_{jk'},0} \right) Y_{l_{jk'}}^{\mu}(\hat{r}).$$
(II.18)

Les fonctions d'onde moléculaires obtenues, dans le cadre de cette méthode basée d'une part sur le principe du champ auto-consistant (SCF : Self Consistent Field) et d'autre part sur la méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques sont suffisamment précises. En effet, Champion *et al.* [16] ont testé la validité de ces fonctions sur la molécule H₂O en utilisant les expériences de type EMS (Electron Momentum Spectroscopy) [17] et ont conclu à ses capacités.

Après avoir déterminé les fonctions d'ondes spatiales à partir des fonctions d'ondes de Moccia, nous introduisons, maintenant, l'effet d'interaction du spin entre les deux électrons actifs de la cible.

48

II. 4. 2. 2. b) Fonction d'onde de spin

Nous détaillons, dans ce paragraphe, la fonction d'onde de spin $\chi_T(1,2)$ introduite dans l'équation (II.4). Chaque électron (actif) de spin s=1/2 possède deux états possibles notés, $|+\rangle$ ou $|-\rangle$, associés respectivement aux valeurs propres $m_s = +1/2$ ou -1/2. On distingue donc quatre états pour l'ensemble des deux spins, notés $|+,+\rangle$, $|+,-\rangle$, $|-,+\rangle$ et $|-,-\rangle$. On construit, à partir de ces états, quatre nouveaux états indépendants classés selon leur symétrie, c'est-à-dire leur comportement quand on échange les spins des deux électrons. On distingue alors deux cas possibles :

i) Les trois états symétriques doivent être inchangés quand on permute les électrons (1) et (2) :

$$\begin{cases} |\chi_T\rangle \equiv |+,+\rangle = |1,1\rangle \\ |\chi_T\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [|+,-\rangle + |-,+\rangle] = |1,0\rangle \\ |\chi_T\rangle \equiv |-,-\rangle = |1,-1\rangle \end{cases}$$
(II.19)

Les trois états constituent les états **triplets** de spin total S = 1, dont les nombres quantiques associés aux projections S_z sur l'axe O_z sont $m_s = +1$, 0 ou -1. Puisque, dans ce cas, la fonction d'onde de spin $\chi_T(1,2)$ est symétrique, la fonction d'onde orbitale $\left[\varphi_{j_1 j_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2})\right]^-$ doit être antisymétrique par échange des deux électrons et s'écrit :

$$\left[\varphi_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right]^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - \vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1)\right) \chi_T(1,2)$$
(II.20)

ii) L'état antisymétrique doit changer son signe lorsqu'on échange les électrons (1) et (2) :

Dans ce cas, la fonction d'onde de spin correspond à un état antisymétrique **singulet** (S = 0 et $m_s = 0$) et s'écrit :

$$|\chi_{s}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|+,-\rangle - |-,+\rangle \right] = |0,0\rangle.$$
(II.21)

La fonction d'onde orbitale $\left[\varphi_{j_1,j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})\right]^+$ doit être alors symétrique par permutation des deux électrons et s'écrit :

$$\left[\varphi_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right]^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + \vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1) \right) \chi_S(1,2)$$
(II.22)



Finalement, la fonction d'onde initiale pour l'état singulet et l'état triplet est donnée par :

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle \cdot \left| \left[\varphi_{j_1 \, j_2} \right]^+ \right\rangle + \left| \Phi_i \right\rangle \cdot \left| \left[\varphi_{j_1 \, j_2} \right]^- \right\rangle \tag{II.23}$$

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.

Après avoir décrit le système en interaction dans son état initial, nous introduisons la description de l'état final. Nous décrivons, maintenant, les fonctions d'ondes associées aux trois particules de la voie de sortie.

II. 4. 2. 3. État final

L'état final du système est composé d'un électron diffusé, de deux électrons éjectés (1) et (2) et de l'ion résiduel doublement chargé.

II. 4. 2. 3. a) Fonction d'onde de l'électron diffusé

Plusieurs expériences ont montré que le projectile sort de la zone d'interaction avec une grande énergie, il est donc correct de le représenter par une onde plane $\Phi_d(\vec{k}_d, \vec{r}_0)$ telle que :

$$\Phi_d(\vec{k}_d, \vec{r}_0) = \frac{1}{\left(2\pi\right)^{3/2}} e^{i\vec{k}_d\vec{r}_0}, \qquad (\text{II.24})$$

où, \vec{k}_d et \vec{r}_0 représentent respectivement le vecteur d'onde et le vecteur position de l'électron diffusé.

II. 4. 2. 3. b) Fonction d'onde des deux électrons éjectés

Les deux électrons éjectés sortent de la zone de collisions avec des énergies modérées ; l'interaction avec l'ion résiduel est donc fortement ressentie. Dans ce cas, les deux particules sont décrites par un produit de deux fonctions d'onde coulombiennes $\varphi_c(\vec{k_1}, \vec{r_1})$ et $\varphi_c(\vec{k_2}, \vec{r_2})$, auxquelles on doit rajouter la fonction d'onde de spin $\chi(1,2)$. La fonction d'onde spatiale doit être symétrisée, dans le cas d'un état singulet et antisymétrisée dans le cas d'un état triplet. Si on note la fonction spatiale $\Phi_{2c}(\vec{k_1}, \vec{k_2}, \vec{r_1}, \vec{r_2})$, on écrit :



$$\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2), \qquad (II.25)$$

avec $\varphi_c(\vec{k_1}, \vec{r_1})$ est la fonction d'onde coulombienne donnée par [15] :

$$\varphi_{c}(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{\frac{\pi}{2}\eta} \Gamma(1+i\eta) {}_{1}F_{1}(-i\eta,1,-i(kr+\vec{k}\vec{r})), \qquad (\text{II.26})$$

où, $\Gamma(1+i\eta)$ est la fonction gamma d'Euler complexe et ${}_{1}F_{1}(-i\eta, 1, -i(kr + \vec{kr}))$ la fonction hypergéométrique confluente [18]. Le coefficient de Sommerfeld η représente le rapport entre la charge du noyau "vue" par l'électron éjecté (charge effective) et le module de son vecteur d'onde [19]. Ce terme se calcule par la même méthode développée par Brothers et Bonham [19]. Dans ce travail, nous considérons que la valeur de la charge effective Z est fixe et vaut 2.

En procédant de la même façon que précédemment pour décrire l'interaction d'échange entre les deux électrons éjectés, on obtient l'expression de la fonction d'onde orbitale $\varphi_f^{\mp}(\vec{k_1}, \vec{k_2}, \vec{r_1}, \vec{r_2})$ correspondant, respectivement à un état triplet :

$$\varphi_{\bar{f}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(\varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) - \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_2) \Big) \times \chi_T(1, 2).$$
(II.27)

et à un état singulet

$$\varphi_f^+(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(\varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) + \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_2) \Big) \times \chi_S(1, 2).$$
(II.28)

La fonction d'onde finale représentant l'électron diffusé et les deux électrons éjectés s'écrit :

$$\left\langle \Psi_{f} \right| = \left\langle \Phi_{d} \right| \cdot \left\langle \varphi_{f}^{+} \right| + \left\langle \Phi_{d} \right| \cdot \left\langle \varphi_{f}^{-} \right|$$
(II.29)

Après avoir explicité le potentiel d'interaction ainsi que les différentes fonctions d'ondes décrivant les états initial et final du système, nous abordons le calcul analytique des sections efficaces multiplement différentielles de la molécule du sulfure d'hydrogène.

II. 5. Section efficace quintuplement différentielle

Dans le cadre de la première approximation de Born (PAB), nous déterminons l'expression de la section efficace quintuplement différentielle (5SED) de double ionisation par impact d'électrons de la molécule du sulfure d'hydrogène. L'expression de la 5SED peut s'écrire [voir Chapitre I, Equation (I.21), page 18] :



$$\sigma_{j_1 j_2}^{(5)}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_d, E_1, E_2) = \frac{d^5 \sigma_{j_1 j_2}}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_d dE_1 dE_2}$$

$$= (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2 k_d}{k_i} \left| T_{fi} \right|_{j_1 j_2}^2,$$
(II.30)

où, Ω_d , Ω_1 et Ω_2 sont, respectivement, les angles solides de l'électron diffusé et des deux électrons éjectés 1 et 2. E_1 et E_2 sont les énergies cinétiques des électrons (1) et (2). Les indices j_1 et j_2 désignent les orbitales moléculaires ionisées et T_{fi} représente l'amplitude de transition de l'état initial vers l'état final et définie comme suit :

$$T_{fi}\Big|_{j_1 j_2} = \left\langle \Psi_f \left| V \right| \Psi_i \right\rangle, \tag{II.31}$$

où, $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les fonctions d'onde décrivant les états initial et final, respectivement, du système en interaction.

Notons que dans les expressions établies précédemment, nous n'avons pas pris en considération l'interaction entre les deux électrons éjectés. Nous introduisons, ainsi, dans l'expression de la section efficace quintuplement différentielle, le facteur de Gamow g_{Gamow} qui traduit la répulsion entre ces deux électrons éjectés ayant des énergies voisines [20]. Ce facteur ne dépendant que des énergies d'éjection est donné par [5] :

$$\left|g_{Gamow}\right|^{2} = \frac{2\pi v}{(e^{2\pi v} - 1)}$$
(II.32)

où, $v = \frac{1}{\left|\vec{k_1} - \vec{k_2}\right|}$. Lorsque les énergies d'éjection ne sont pas proches, la répulsion devient

négligeable et le facteur de Gamow tend ici vers un.

Ainsi, en introduisant la corrélation des deux particules éjectées, l'expression de la 5SED devient :

$$\sigma^{(5)}{}_{j_1 j_2}(\Omega_d, \Omega_1, \Omega_2, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2) = (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2 k_d}{k_i} \frac{2\pi \nu}{(e^{2\pi\nu} - 1)} \left| T_{fi} \right|^2_{j_1 j_2}$$
(II.33)

Notons, pour finir, que notre approche que l'on peut baptiser 2CWG (de l'anglais : Two Coulomb Wave Gamow) a été utilisée, dans le cadre de la première approximation de



Born, pour l'étude de la double ionisation de la molécule d'eau [1, 2, 21] et du chlorure d'hydrogène [3]. Elle fut aussi appliquée dans le cas de la double ionisation de l'hélium par El Mkhanter et Dal Cappello [22] et de l'hydrogène par Mansouri *et al.* [23] mais cette fois dans le cadre de la deuxième approximation de Born.

II. 5. 1. Expression de l'amplitude de transition

En introduisant les Eqs (II.3), (II.23) et (II.29) dans l'expression de l'amplitude de transition (Eq. II.31), on obtient :

$$T_{fi}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \left\langle \Phi_{d} \left| \left. \left\langle \varphi_{f}^{+} \right| - \frac{2}{r_{0}} + \frac{1}{\left| \vec{r}_{0} - \vec{r}_{1} \right|} + \frac{1}{\left| \vec{r}_{0} - \vec{r}_{2} \right|} \right| \Phi_{i} \right\rangle \left| \left[\varphi_{j_{1}j_{2}} \right]^{+} \right\rangle + \left\langle \Phi_{d} \left| \left. \left\langle \varphi_{f}^{-} \right| - \frac{2}{r_{0}} + \frac{1}{\left| \vec{r}_{0} - \vec{r}_{1} \right|} + \frac{1}{\left| \vec{r}_{0} - \vec{r}_{2} \right|} \right| \Phi_{i} \right\rangle \left| \left[\varphi_{j_{1}j_{2}} \right]^{-} \right\rangle,$$
(II.34)

En utilisant la relation de Bethe [24] donnée par :

$$I_{Bethe} = \int \frac{e^{i\vec{q}\,\vec{r}_0}}{\left|\vec{r}_0 - \vec{r}_i\right|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\,\vec{r}_i} \tag{II.35}$$

où, le vecteur $\vec{q} = \vec{k_i} - \vec{k_d}$ est le moment de transfert, l'expression de l'amplitude de transition devient :

$$T_{f\bar{i}}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{2\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{f}^{+} \Big| -2 + e^{i\bar{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\bar{q}\vec{r}_{2}} \left| \left[\varphi_{j_{1}j_{2}} \right]^{+} \right\rangle + \frac{1}{2\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{f}^{-} \Big| -2 + e^{i\bar{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\bar{q}\vec{r}_{2}} \left| \left[\varphi_{j_{1}j_{2}} \right]^{-} \right\rangle.$$
(II.36)

L'expression de l'amplitude de transition $T_{fi}\Big|_{j_1j_2}$ peut être ainsi décomposée en deux termes, le premier noté $T_S\Big|_{j_1j_2}$ correspondant à l'état singulet et le deuxième noté $T_T\Big|_{j_1j_2}$ correspondant à l'état triplet :

$$T_{f\bar{i}}\Big|_{j_1j_2} = T_S\Big|_{j_1j_2} + T_T\Big|_{j_1j_2}$$
(II.37)

avec

$$T_{S}|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{2\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{f}^{+} \left| -2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \right| \left[\varphi_{j_{1}j_{2}} \right]^{+} \right\rangle$$
(II.38)

et

$$T_{T}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{2\pi^{2} q^{2}} \Big\langle \varphi_{f}^{-} \Big| -2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \Big[\varphi_{j_{1}j_{2}} \Big]^{-} \Big\rangle.$$
(II.39)



En considérant les Eqs. (II.22) et (II.28), l'amplitude de transition $T_S|_{j_1j_2}$ donnée par l'Eq. (II.38) s'écrit :

$$T_{S}|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\{ \left(\left\langle \varphi_{c_{1}} \right| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \right| + \left\langle \varphi_{c_{1e}} \right| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2e}} \right| \right) \left(-2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \right) \right. \\ \left. \times \left(\left| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle + \left| \vartheta_{j_{2e}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{1e}} \right\rangle \right) \left\langle \chi_{S_{i}} \left| \chi_{S_{f}} \right\rangle \right\} \right\}$$
(II.40)

 $\chi_{S_i}(1,2)$ est la fonction d'onde de spin des deux électrons actifs de la cible dans l'état initial, et $\chi_{S_f}(1,2)$ est la fonction d'onde de spin des deux électrons éjectés dans l'état final.

II. 5. 1. 1. Cas du singulet

Dans le cas de l'état singulet, les deux électrons actifs ont des spins anti-parallèles, avec un état antisymétrique, l'expression (II.21) donne :

$$\left\langle \chi_{S_{f}} \left| \chi_{S_{i}} \right\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{2} \left[\left\langle +, - \left| - \left\langle -, + \right| \right] \left[\left| +, - \right\rangle - \left| -, + \right\rangle \right] \right] = 1$$
(II.41)

En développant l'Eq. (II.40), l'amplitude de transition correspondant à un état singulet peut se mettre sous la forme :

$$T_{S}|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c_{1}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \right| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c_{1}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \right| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \vartheta_{j_{2e}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{1e}} \right\rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c_{1e}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2e}} \right| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c_{1e}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2e}} \right| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \vartheta_{j_{2e}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{1e}} \right\rangle \right. \right.$$
(II.42)

On désigne par amplitudes de double ionisation directe les termes suivants :

$$I|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c_{1}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \right| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle \right. \right. \right.$$

$$\left. D\right|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c_{1e}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2e}} \right| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \vartheta_{j_{2e}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{1e}} \right\rangle \right.$$
(II.43)

et par amplitudes d'échange les expressions ci-dessous :

54

$$E\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c_{1}} \Big| \cdot \Big\langle \varphi_{c_{2}} \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{G}_{j_{2e}} \Big\rangle \cdot \Big| \mathcal{G}_{j_{1e}} \Big\rangle$$

$$G\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c_{1e}} \Big| \cdot \Big\langle \varphi_{c_{2e}} \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{G}_{j_{1}} \Big\rangle \cdot \Big| \mathcal{G}_{j_{2}} \Big\rangle$$
(II.44)

En considérant les Eqs. (II.20) et (II.27), l'amplitude de transition $T_T|_{j_1j_2}$ donnée par l'Eq. (II.39) s'écrit :

$$T_{T}|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\{ \left(\left\langle \varphi_{c_{1}} \right| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \right| - \left\langle \varphi_{c_{1e}} \right| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2e}} \right| \left(-2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\right) \right. \right. \\ \left. \left(\left| \mathcal{G}_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \mathcal{G}_{j_{2}} \right\rangle - \left| \mathcal{G}_{j_{2e}} \right\rangle \cdot \left| \mathcal{G}_{j_{1e}} \right\rangle \right) \left\langle \chi_{T_{i}} \left| \chi_{T_{f}} \right\rangle \right\} \right\}.$$

$$(II.45)$$

II. 5. 1. 2. Cas du triplet

Dans le cas de l'état triplet, les deux électrons actifs sont décrits par des états symétriques, les expressions (II.19) donnent :

$$\left\langle \chi_{T_{f}} \middle| \chi_{T_{i}} \right\rangle = \left[\left\langle +, + \middle| + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left\langle +, - \middle| + \left\langle -, + \right| \right) + \left\langle -, - \right| \right] \right] \\ \times \left[\left| +, + \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| +, - \right\rangle + \left| -, + \right\rangle \right) + \left| -, - \right\rangle \right]$$

$$= 3$$
(II.46)

En introduisant l'Eq. (II.46) dans (II.45), il vient :

$$T_{T}|_{j_{1}j_{2}} = \frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \langle \varphi_{c_{1}}|.\langle \varphi_{c_{2}}|-2+e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}}+e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}|\vartheta_{j_{1}}\rangle.|\vartheta_{j_{2}}\rangle -\frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \langle \varphi_{c_{1}}|.\langle \varphi_{c_{2}}|-2+e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}}+e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}|\vartheta_{j_{2e}}\rangle.|\vartheta_{j_{1e}}\rangle -\frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \langle \varphi_{c_{1e}}|.\langle \varphi_{c_{2e}}|-2+e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}}+e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}|\vartheta_{j_{1}}\rangle.|\vartheta_{j_{2}}\rangle +\frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \langle \varphi_{c_{1e}}|.\langle \varphi_{c_{2e}}|-2+e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}}+e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}|\vartheta_{j_{2e}}\rangle.|\vartheta_{j_{1e}}\rangle.$$
(II.47)

Les particules (électrons), mises en jeu, dans notre travail étant des fermions, nous devons donc appliquer le principe d'indiscernabilité des particules. On déduit, ainsi, des Eqs. (II.43) et (II.44) que les deux premiers termes sont égaux $(I|_{j_1j_2} = D|_{j_2j_1})$ et que les deux derniers sont aussi égaux entre eux $(E|_{j_1j_2} = G|_{j_2j_1})$.



Ainsi, l'expression de l'amplitude de transition de l'état singulet se simplifie :

$$T_{S}\big|_{j_{1}j_{2}} = 2\Big[I\big|_{j_{1}j_{2}} + E\big|_{j_{1}j_{2}}\Big].$$
(II.48)

De même, l'amplitude de transition correspondant à l'état triplet se simplifie :

$$T_T \Big|_{j_1 j_2} = 3 \times 2 \Big[I \Big|_{j_1 j_2} - E \Big|_{j_1 j_2} \Big].$$
(II.49)

Ainsi, l'amplitude totale de transition $\left|T_{fi}\right|_{j_1j_2}^2$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \left| T_{fi} \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} &= \left[\left| T_{S} \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} + 3 \times \left| T_{T}' \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} \right] \\ \text{avec} \quad T_{T}' \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} &= 2 \left[I \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} - E \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} \end{aligned}$$
(II.50)

En substituant l'Eq. (II.50) dans (II.33), on obtient la section efficace quintuplement différentielle :

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(5)} = (2\pi)^{4} \frac{k_{d}k_{1}k_{2}}{k_{i}} \frac{2\pi\nu}{(e^{2\pi\nu} - 1)} \left[\left| T_{S} \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} + 3 \times \left| T_{T}^{\prime} \right|_{j_{1}j_{2}}^{2} \right].$$
(II.51)

Notons que dans le cas où les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale $(j_1 = j_2)$, les Eqs. (II.43) et (II.44) montrent que $(I|_{j_1j_1} = E|_{j_1j_1})$, c'est-à-dire $T_T|_{j_1j_1} = 0$, d'où l'expression de la section efficace quintuplement différentielles :

$$\sigma_{j_{j_{i}j_{i}}}^{(5)} = (2\pi)^{4} \frac{k_{d}k_{1}k_{2}}{k_{i}} \frac{2\pi\nu}{(e^{2\pi\nu}-1)} \left|T_{S}\right|_{j_{i}j_{i}}^{2}.$$
 (II.52)

Cette dernière ne fait pas intervenir des états triplets.

Dans la suite de cet exposé, nous développons les différents termes introduits dans l'expression de la section efficace quintuplement différentielle pour retrouver la forme finale qui permet d'entamer les calculs numériques.

II. 5. 2. Développement des différents termes de l'amplitude de transition

Nous développons, dans cette partie, les termes directs et d'échange obtenus dans le paragraphe (II.5.1.1). L'expression du terme direct $I|_{j_1j_2}$ peut se décomposer en trois termes selon leur origine physique :



Chapítre II Processus de la double íonísatíon appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$I|_{j_1 j_2} = \frac{1}{4\pi^2 q^2} \left(I_{e_1} \Big|_{j_1 j_2} + I_{e_2} \Big|_{j_1 j_2} + I_N \Big|_{j_1 j_2} \right)$$
(II.53)

avec

$$I_{e_{1}}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \left\langle \varphi_{c_{1}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \left| e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{1}} \left| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \right| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle \right\rangle$$

$$I_{e_{2}}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \left\langle \varphi_{c_{1}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \left| e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{2}} \right| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle \right\rangle$$

$$I_{N}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \left\langle \varphi_{c_{1}} \left| \cdot \left\langle \varphi_{c_{2}} \left| - 2 \right| \vartheta_{j_{1}} \right\rangle \cdot \left| \vartheta_{j_{2}} \right\rangle \right\rangle$$
(II.54)

où, les termes $I_{e_1}\Big|_{j_1j_2}$ et $I_{e_2}\Big|_{j_1j_2}$ correspondent aux interactions individuelles de l'électron incident avec chacun des électrons actifs (1) et (2) respectivement. Le terme $I_N\Big|_{j_1j_2}$ traduit l'interaction du projectile avec le noyau de la cible considérée.

II. 5. 2. a) Développement du terme d'interaction « $e_i - e_1 \gg I_{e_1} \Big|_{i_1 i_2}$

La forme intégrale du terme $I_{e_1}\Big|_{j_1j_2}$ (voir Eq. (II.54)), correspondant à l'interaction du projectile avec l'électron éjecté 1, s'écrit :

$$I_{e_1}\Big|_{j_1 j_2} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \upsilon_{j_1}(\vec{r}_1) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r}_2) \ e^{i\vec{q}\vec{r}_1} \ d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$
(II.55)

Nous développons en ondes partielles, la fonction d'onde plane $e^{i\vec{q}\vec{r_1}}$ ainsi que les fonctions d'onde coulombiennes $\varphi_c^*(\vec{k_1},\vec{r_1})$ et $\varphi_c^*(\vec{k_2},\vec{r_2})$ comme suit :

$$e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi \, i^{l} j_{l}(qr_{1}) Y_{l}^{*m}(\hat{q}) Y_{l}^{m}(\hat{r}_{1}), \qquad (\text{II.56})$$

et

$$\begin{cases} \varphi_{c}^{*}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1}) = \sum_{l_{1}=0}^{\infty} \sum_{m_{1}=-l_{1}}^{+l_{1}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} (i)^{-l_{1}} e^{i\sigma_{l_{1}}} \frac{F_{l_{1}}(k_{1},r_{1})}{k_{1}r_{1}} Y_{l_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) Y_{l_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) \\ \varphi_{c}^{*}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) = \sum_{l_{2}=0}^{\infty} \sum_{m_{2}=-l_{2}}^{+l_{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} (i)^{-l_{2}} e^{i\sigma_{l_{2}}} \frac{F_{l_{2}}(k_{2},r_{2})}{k_{2}r_{2}} Y_{l_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) Y_{l_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) \end{cases}$$
(II.57)

où, $j_l(qr)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l, $F_l(k,r)$ la fonction d'onde coulombienne sphérique d'ordre l, et σ_l le déphasage coulombien donné par [15] :

$$\sigma_l = \arg \Gamma(l+1+\frac{i}{k}) \tag{II.58}$$



En substituant, dans l'Eq. (II.55), les fonctions d'onde mono-centriques $\upsilon_{j_1}(\vec{r_1})$ et $\upsilon_{j_2}(\vec{r_2})$ par leurs expressions données par les Eqs. (II.16), (II.17) et (II.18) et en tenant compte des Eqs. (II.56) et (II.57), le terme $I_{e_1}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ s'écrit :

$$\begin{split} I_{e_{1}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \iint d\vec{r}_{1}d\vec{r}_{2} \\ &\times \sum_{l_{1}=0}^{\infty} \sum_{m_{1}=-l_{1}}^{+l_{1}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{-l_{1}} e^{i\sigma_{l_{1}}} \frac{F_{l_{1}}(k_{1},r_{1})}{k_{1}r_{1}} Y_{l_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) Y_{l_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) \\ &\times \sum_{l_{2}=0}^{\infty} \sum_{m_{2}=-l_{2}}^{+l_{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{-l_{2}} e^{i\sigma_{l_{2}}} \frac{F_{l_{2}}(k_{2},r_{2})}{k_{2}r_{2}} Y_{l_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) Y_{l_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) \\ &\times \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi i^{l} j_{l}(qr_{1}) Y_{l}^{*m}(\hat{q}) Y_{l}^{m}(\hat{r}_{1}) \\ &\times \sum_{k_{1}'=1}^{N_{m}} f_{j_{l}k_{1}'}(r_{1}) \sum_{\mu_{1}=-l_{j_{k}k_{1}'}}^{l_{j_{k}k_{1}'}} \mathcal{A}_{\mu_{1},m_{j_{k}k_{1}}}^{l_{j_{k}k_{1}'}}(\alpha,\beta,\gamma) Y_{l_{j_{k}k_{1}}'}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) \\ &\times \sum_{k_{2}'=1}^{N_{m}(j_{2})} f_{j_{2}k_{2}'}(r_{2}) \sum_{\mu_{2}=-l_{j_{2}k_{2}'}}^{l_{j_{2}k_{2}'}} \mathcal{A}_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}'}}^{l_{j_{2}k_{2}'}}(\alpha,\beta,\gamma) Y_{l_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}). \end{split}$$
(II.59)

où, les opérateurs Δ sont liés aux matrices de rotation et donnés par :

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) &= \frac{D_{\mu,-m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) - D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \quad \text{pour l'orbitale } 2b_1, \\ \Delta_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) &= i. \frac{D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) + D_{\mu,-m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \quad \text{pour l'orbitale } 2b_2, \\ \Delta_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) &= \frac{D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) + D_{\mu,-m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \cdot \delta_{m_{jk'},2} \\ &+ D_{\mu,m_{jk'}}^{l_{jk'}}(\alpha,\beta,\gamma) \cdot \delta_{m_{jk'},0} \quad \text{pour les orbitales } 5a_1 \text{ et } 4a_1. \end{aligned}$$

En remplaçant les vecteurs $d\vec{r_1}$ et $d\vec{r_2}$ par leurs expressions respectives $r_1^2 dr_1 d\hat{r_1}$ et $r_2^2 dr_2 d\hat{r_2}$ où, $d\hat{r_1} = \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$ et $d\hat{r_2} = \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$, l'expression (II.59) du terme $I_{e_1}(\alpha, \beta, \gamma)\Big|_{j_1 j_2}$ devient :

2	58	

Chapítre II Processus de la double íonísatíon appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$\begin{split} I_{e_{1}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \sum_{k_{1}'=1}^{N_{al}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-l_{j_{1}k_{1}}}^{l_{j_{1}k_{1}}} \mathcal{A}_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{l_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{k_{2}'=1}^{N_{al}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-l_{j_{2}k_{2}}}^{l_{j_{2}k_{2}}} \mathcal{A}_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{l_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) \\ &= \sum_{l=0}^{\sum} \sum_{l_{1}=0} \sum_{l_{2}=0} \sum_{m=-l} \sum_{m_{1}=-l_{1}} \sum_{m_{2}=-l_{2}} \frac{8}{k_{1}k_{2}} i^{l-l_{1}-l_{2}} e^{i(\sigma_{l_{1}}+\sigma_{l_{2}})} Y_{l}^{*m}(\hat{q}) Y_{l_{1}}^{m}(\hat{k}_{1}) Y_{l_{2}}^{m}(\hat{k}_{2}) \quad (\text{II.61}) \\ &\int dr_{1}r_{1} j_{l}(qr_{1}) F_{l_{1}}(k_{1},r_{1}) f_{j_{1}k_{1}'}(r_{1}) \int dr_{2}r_{2} F_{l_{2}}(k_{2},r_{2}) f_{j_{2}k_{2}'}(r_{2}) \\ &\int d\hat{r}_{1} Y_{l_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) Y_{l}^{m}(\hat{r}_{1}) Y_{l_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) \int d\hat{r}_{2} Y_{l_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) Y_{l_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}). \end{split}$$

Rappelons que les harmoniques sphériques doivent être orthonormées conformément à :

$$\int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_{j_2k_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) = \delta_{\mu_2,m_2} \delta_{l_2,l_{j_2k_2}}$$
(II.62)

Le calcul des deux dernières intégrales de l'expression (II.61) s'effectue, respectivement, à l'aide de la relation d'orthonormalisation (Eq. (II.62)) et de la relation reliant les harmoniques sphériques aux coefficients de Clebsch-Gordan [15] :

$$\int d\hat{r}_{1} Y_{l_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) Y_{l}^{m}(\hat{r}_{1}) Y_{l_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) = (-1)^{m_{1}} \sqrt{\frac{\hat{l} \hat{l}_{1} \hat{l}_{j_{1}k_{1}'}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{1} & l & l_{j_{1}k_{1}'} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{1} & l & l_{j_{1}k_{1}'} \\ -m_{1} & m & \mu_{1} \end{pmatrix}.$$
(II.63)

avec $\hat{l} = 2l + 1$.

Désignons par $X_{j_1k'_1}^{l,l_1}(k_1)$ et $\hat{X}_{j_2k'_2}^{l_{j_2k'_2}}(k_2)$, les deux intégrales radiales de l'Eq. (II.61) :

$$X_{j_{1}k_{1}'}^{l, l_{1}}(k_{1}) = \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} j_{l}(qr_{1}) F_{l_{1}}(k_{1}, r_{1}) f_{j_{1}k_{1}'}(r_{1})$$

$$\hat{X}_{j_{2}k_{2}'}^{l_{j_{2}k_{2}'}}(k_{2}) = \int_{0}^{\infty} dr_{2} r_{2} F_{l_{2}}(k_{2}, r_{2}) f_{j_{2}k_{2}'}(r_{2}),$$
(II.64)

En considérant les Eqs. (II.62), (II.63) et (II.64), le terme $I_{e_1}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ prend la forme suivante :

$$\begin{split} I_{e_{1}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \frac{8}{k_{1}k_{2}} \sum_{k_{1}'=1}^{N_{at}'(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-l_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}} \Delta_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{l,l_{1},m,m_{1}} i^{l-l_{1}} e^{i\sigma_{l_{1}}} Y_{l}^{*m}(\hat{q}) Y_{l_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) X_{j_{1}k_{1}'}^{l,l_{1}}(k_{1}) \\ &\times (-1)^{m_{1}} \sqrt{\frac{l\hat{l}_{1}\hat{l}_{j_{1}k_{1}'}}{4\pi}} \left(\begin{array}{ccc} l_{1} & l & l_{j_{1}k_{1}'} \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} l_{1} & l & l_{j_{1}k_{1}'} \\ -m_{1} & m & \mu_{1} \end{array} \right) \\ &\times \sum_{k_{2}'=1}^{N_{at}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-l_{j_{2}k_{2}'}}^{l_{j_{2}k_{2}'}} \Delta_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}'}}^{l_{j_{2}k_{2}'}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-l_{j_{2}k_{2}'}} e^{i\sigma_{l_{j_{2}k_{2}'}}} Y_{l_{j_{2}k_{2}'}}^{\mu_{2}}(\hat{k}_{2}) \hat{X}_{j_{2}k_{2}'}^{l_{j_{2}k_{2}'}}(k_{2}), \end{split}$$
(II.65)

En appliquant les règles de sélection sur les symboles 3j de Wigner [15] :

$$\begin{aligned} l_{1} + l + l_{j_{1}k'_{1}} & \text{doit être pair} \\ \left| l - l_{j_{1}k'_{1}} \right| &\leq l_{1} \leq \left| l + l_{j_{1}k'_{1}} \right| \\ -m_{1} + m + \mu_{1} &= 0 \end{aligned}$$
(II.66)

le terme $I_{e_1}(\alpha, \beta, \gamma)\Big|_{j_1 j_2}$ peut s'écrire sous la forme :

$$I_{e_{1}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \prod_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2})$$
(II.67)

avec

$$\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}) = \frac{8}{k_{1}} \sum_{k_{1}'=1}^{N_{at}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-l_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}} \mathcal{A}_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{l,l_{1},m_{1}} i^{l-l_{1}} e^{i\sigma_{l_{1}}} Y_{l}^{*m_{1}-\mu_{1}}(\hat{q}) Y_{l_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) X_{j_{1}k_{1}'}^{l,l_{1}}(k_{1})$$

$$\times (-1)^{m_{1}} \sqrt{\frac{l\hat{l}_{1}\hat{l}_{j_{1}k_{1}'}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{1} & l & l_{j_{1}k_{1}'} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{1} & l & l_{j_{1}k_{1}'} \\ -m_{1} & m_{1}-\mu_{1} & \mu_{1} \end{pmatrix}$$
(II.68)

et

$$\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) = \frac{1}{k_2} \sum_{k_2'=1}^{N_{at}(j_2)} \sum_{\mu_2=-l_{j_2k_2'}}^{l_{j_2k_2'}} \Delta^{l_{j_2k_2'}}_{\mu_2,m_{j_2k_2'}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-l_{j_2k_2'}} e^{i\sigma_{l_{j_2k_2'}}} Y_{l_{j_2k_2'}}^{\mu_2}(\hat{k}_2) \hat{X}_{j_2k_2'}^{l_{j_2k_2'}}(k_2).$$
(II.69)

II. 5. 2. b) Développement du terme d'interaction « $e_i - e_2 \gg I_{e_2} \Big|_{i_1 i_2}$

En procédant de la même façon, on peut calculer, le terme $I_{e_2}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ représentant l'interaction de l'électron incident avec l'électron éjecté 2. Soit :

$$I_{e_2}\Big|_{j_1 j_2} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \upsilon_{j_1}(\vec{r}_1) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r}_2) \ e^{i\vec{q}\vec{r}_2} \ d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \tag{II.70}$$

En introduisant les relations (II.16), (II.17), (II.18), (II.57) ainsi que le développement en ondes partielles de l'onde plane $e^{i\vec{q}\vec{r}_2}$:

$$e^{i\vec{q}\vec{r}_2} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi \, i^l \, j_l \left(qr_2\right) Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_l^m(\hat{r}_2), \tag{II.71}$$

l'expression du terme $I_{e_2}|_{j_1j_2}$ devient :

_		A
9	60	

Chapítre II Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$\begin{split} I_{e_{2}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \sum_{k_{1}'=1}^{N_{at}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-l_{j_{1}k_{1}}}^{l_{j_{1}k_{1}}} \mathcal{A}_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{l_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{k_{2}'=1}^{N_{at}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-l_{j_{2}k_{2}}}^{l_{j_{2}k_{2}}} \mathcal{A}_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{l_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) \\ &= \sum_{l=0}^{\sum} \sum_{l_{1}=0}^{\sum} \sum_{l_{2}=0}^{\sum} \sum_{m=-l}^{\sum} \sum_{m_{1}=-l_{1}}^{\sum} \sum_{m_{2}=-l_{2}}^{\frac{8}{k_{1}k_{2}}} i^{l-l_{1}-l_{2}} e^{i(\sigma_{l_{1}}+\sigma_{l_{2}})} Y_{l}^{*}m(\hat{q}) Y_{l_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) Y_{l_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) \\ &= \int dr_{2}r_{2}j_{l}(qr_{2})F_{l_{2}}(k_{2},r_{2})f_{j_{2}k_{2}'}(r_{2}) \int dr_{1}r_{1}F_{l_{1}}(k_{1},r_{1})f_{j_{1}k_{1}'}(r_{1}) \\ &\int d\hat{r}_{2}Y_{l_{2}}^{*}m_{2}(\hat{r}_{2})Y_{l}^{m}(\hat{r}_{2})Y_{l_{j_{2}k_{2}'}}^{m}(\hat{r}_{2})\int d\hat{r}_{1}Y_{l_{1}}^{*}m_{1}(\hat{r}_{1})Y_{l_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}). \end{split}$$
(II.72)

D'après les propriétés des harmoniques sphériques, on a :

$$\int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_l^m(\hat{r}_2) Y_{l_{j_2k_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) = (-1)^{m_2} \sqrt{\frac{\hat{l} \, \hat{l}_2 \hat{l}_{j_2k_2'}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_2 & l & l_{j_2k_2'} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l & l_{j_2k_2'} \\ -m_2 & m & \mu_2 \end{pmatrix}$$
(II.73)

et la relation d'orthormalisation permet d'écrire :

$$\int d\hat{r}_{1} Y_{l_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) Y_{l_{j_{l}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) = \delta_{\mu_{1},m_{1}} \delta_{l_{1},l_{j_{l}k_{1}}}, \qquad (II.74)$$

De plus, les règles de sélection sur le symbole 3*j* de Wigner exigent que :

$$\begin{aligned} l_{2} + l + l_{j_{2}k'_{2}} & \text{so it pair} \\ \left| l - l_{j_{2}k'_{2}} \right| & \leq l_{2} \leq \left| l + l_{j_{2}k'_{2}} \right| \\ m &= m_{2} - \mu_{2}. \end{aligned}$$
(II.75)

En tenant compte des Eqs. (II.64), (II.73), (II.74) et (II.75), on obtient :

$$I_{e_2}(\alpha, \beta, \gamma)\Big|_{j_1 j_2} = \prod_{j_2} (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_2}) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_1}), \quad (\text{II.76})$$

où,

$$\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) = \frac{8}{k_{2}} \sum_{k_{2}'=1}^{N_{at}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-l_{j_{2}k_{2}}}^{l_{j_{2}k_{2}'}} \binom{d_{j_{2}k_{2}}}{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}} (\alpha,\beta,\gamma) \sum_{l,l_{2},m_{2}} i^{l-l_{2}} e^{i\sigma_{l_{2}}} Y_{l}^{*m_{2}-\mu_{2}}(\hat{q}) Y_{l_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) X_{j_{2}k_{2}}^{l,l_{2}'}(k_{2}) \times (-1)^{m_{2}} \sqrt{\frac{l\hat{l}_{2}\hat{l}_{j_{2}k_{2}'}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{2} & l & l_{j_{2}k_{2}'} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{2} & l & l_{j_{2}k_{2}'} \\ -m_{2} & m_{2}-\mu_{2} & \mu_{2} \end{pmatrix}$$
(II.77)

et

$$\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}) = \frac{1}{k_{1}} \sum_{k_{1}'=1}^{N_{at}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-l_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}} \mathcal{A}_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-l_{j_{1}k_{1}'}} e^{i\sigma_{l_{j_{1}k_{1}'}}} Y_{l_{j_{1}k_{1}'}}^{\mu_{1}}(\hat{k}_{1}) \hat{X}_{j_{1}k_{1}'}^{l_{j_{1}k_{1}'}}(k_{1}).$$
(II.78)

_		4
9	61	

 \frown

II. 5. 2. c) Développement du terme « e_i -Noyau » $I_N|_{j_i j_j}$

Le terme traduisant l'interaction de l'électron incident avec le noyau de la molécule cible, s'écrit (voir Eq. (II.54)) :

$$I_{\rm N}\big|_{j_1 j_2} = -2 \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \upsilon_{j_1}(\vec{r}_1) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r}_2) \ d \ \vec{r}_1 d \ \vec{r}_2$$
(II.79)

En tenant compte des Eqs. (II.16) (II.17), (II.18) et (II.57), il vient :

$$\begin{split} I_{N}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} &= -2\sum_{k_{1}'=1}^{N_{at}(j_{1})}\sum_{\mu_{1}=-l_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}} \mathcal{A}_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}'}}^{l_{j_{1}k_{1}'}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{k_{2}'=1}^{N_{at}(j_{2})}\sum_{\mu_{2}=-l_{j_{2}k_{2}'}}^{l_{j_{2}k_{2}'}} \mathcal{A}_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}'}}^{l_{j_{2}k_{2}'}}(\alpha,\beta,\gamma) \\ &\sum_{l_{1}=0}\sum_{l_{2}=0}\sum_{m_{1}=-l_{1}}\sum_{m_{2}=-l_{2}}\frac{2}{\pi k_{1}k_{2}}i^{-l_{1}-l_{2}}e^{i\left(\sigma_{l_{1}}+\sigma_{l_{2}}\right)}Y_{l_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1})Y_{l_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) \\ &\int dr_{2}r_{2}F_{l_{2}}(k_{2},r_{2})f_{j_{2}k_{2}'}(r_{2})\int dr_{1}r_{1}F_{l_{1}}(k_{1},r_{1})f_{j_{1}k_{1}'}(r_{1}) \\ &\int d\hat{r}_{2}Y_{l_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2})Y_{l_{j_{2}k_{2}'}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2})\int d\hat{r}_{1}Y_{l_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1})Y_{l_{j_{1}k_{1}'}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) \end{split}$$
(II.80)

L'introduction des Eqs. (II.62), (II.74) et (II.64) dans l'expression (II.80), conduit à :

$$I_{\rm N}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2} = -\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)$$
(II.81)

En remplaçant les trois termes $I_{e_1}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$, $I_{e_2}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ et $I_N(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ par leurs expressions (Eqs. (II.67), (II.76) et (II.81)) dans l'Eq. (II.53), on obtient l'expression finale du terme direct $I(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ introduit dans les Eqs. (II.48) et (II.49) :

$$I(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big[\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) + \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}}) \Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) \\ - \frac{4}{\pi} \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) \Big].$$
(II.82)

On peut relier le terme direct $I(\alpha,\beta,\gamma)|_{j_1j_2}$ au terme d'échange $E(\alpha,\beta,\gamma)|_{j_1j_2}$ (voir Eqs. (II.43) et (II.44) par la relation de Peterkop [25] :

$$E(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{\dot{h}\dot{h}} = I(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{\dot{h}\dot{h}}$$
(II.83)

En tenant compte de l'Eq. (II.82), le terme d'échange s'écrit :



Chapítre II Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$E(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}}\Big[\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) + \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) \\ -\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})\Big].$$
(II.84)

II. 5. 3. Amplitude de transition pour les états singulets et triplets

En introduisant les expressions (II.82) et (II.84) dans l'Eq. (II.48), on trouve l'expression de l'amplitude de transition pour les états singulets, où les deux électrons sont éjectés de deux orbitales différentes $(j_1 \neq j_2)$:

$$T_{S}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{2}{4\pi^{2}q^{2}} \begin{bmatrix} \Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) \\ +\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) \\ +\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) \\ +\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) \\ -\frac{4}{\pi}(\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2})) \\ +\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2})) \end{bmatrix}$$
(II.85)

De même, l'amplitude de transition pour les états triplets donnée par l'Eq. (II.49), s'obtient en tenant compte des Eqs. (II.82) et (II.84) :

$$T_{\rm T}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2} = 3\frac{2}{4\pi^2 q^2} \begin{vmatrix} \Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) \\ +\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) \\ -\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) \\ -\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) \\ -\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) \\ -\frac{4}{\pi}(\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)) \end{vmatrix}$$
(II.86)

II. 5. 4. Expression finale de la section efficace quintuplement différentielle

La section efficace quintuplement différentielle de double ionisation par impact d'électrons sur une cible moléculaire, dont l'orientation est donnée par (α , β , γ), se retrouve en substituant les Eqs. (II.85) et (II.86) dans (II.51) :



Chapítre II Processus de la double íonísatíon appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(5)}\left(\Omega_{d}, E_{1}, E_{2}\right) = \frac{c}{4\pi^{4}q^{4}} \left| \begin{array}{c} \Pi_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) + \Pi_{j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \\ + \Pi_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) + \Pi_{j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) \\ - \frac{4}{\pi} \left(\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) + \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \right) \right|^{2}$$
(II.87)

$$+3\frac{c}{4\pi^{4}q^{4}}\left|\begin{array}{c}\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})+\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\\-\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})-\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})\\-\frac{4}{\pi}\left(\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})-\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\right)\right|^{2}$$

avec

$$c = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \times \frac{2\pi\nu}{(e^{2\pi\nu} - 1)},$$
 (II.88)

Dans le cas particulier où les deux électrons liés sont éjectés de la même orbitale moléculaire $(j_1 = j_2)$, seuls subsisteront les états de multiplicité singulet, puisque les différentes orbitales moléculaires sont pleines avant et après la double ionisation. Dans ce cas, l'expression du terme $T_s(\alpha, \beta, \gamma)|_{j,j_1}$ (Eq. (II.85)) se réduit à :

$$T_{S}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{1}} = \frac{2}{4\pi^{2}q^{2}} \begin{bmatrix} 2\{\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) \\ +\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) \\ -\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{1}})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_{2}}) \} \end{bmatrix}$$
(II.89)

En remplaçant l'expression (II.89) dans l'Eq. (II.52), on trouve l'expression de la section efficace quintuplement différentielle :

$$\sigma_{j_{1}}^{(5)}(\Omega_{d}, E_{1}, E_{2}) = \frac{c}{\pi^{4}q^{4}} \Big| \Pi_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) + \Pi_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \\ - \frac{4}{\pi} \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1}) \hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}) \Big|^{2}.$$
(II.90)

II. 6. Section efficace triplement différentielle

La section efficace triplement différentielle (SETD) s'obtient par simple intégration de la 5SED donnée par l'Eq. (II.51) sur les angles solides $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ des deux électrons éjectés pour une orientation donnée (α , β , γ) de la molécule dans l'espace :



$$\sigma_{j_1j_2}^{(3)}(\Omega_d, E_1, E_2) = \frac{d^3 \sigma_{j_1j_2}(\alpha, \beta, \gamma)}{d\Omega_d dE_1 dE_2} = \iint \frac{d^5 \sigma_{j_1j_2}(\alpha, \beta, \gamma)}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} d\Omega_1 d\Omega_2$$
(II.91)

Nous avons, donc, commencé par imposer la valeur unité au facteur de Gamow pour pouvoir profiter des règles de sélection. Par suite, nous intégrons analytiquement l'expression (II.51) sur les deux angles solides $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ des électrons éjectés :

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(3)}(\Omega_{d}, E_{1}, E_{2}) = (2\pi)^{4} \frac{k_{d}k_{1}k_{2}}{k_{i}} \frac{2\pi\nu}{(e^{2\pi\nu} - 1)} \left\{ \iint d\Omega_{1}d\Omega_{2} \left(T_{S}(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right) \left(T_{S}(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right)^{*} + 3 \times \iint d\Omega_{1}d\Omega_{2} \left(T_{T}'(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right) \left(T_{T}'(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right)^{*} \right\}$$
(II.92)

Le développement de cette dernière équation par la simple introduction des expressions des amplitudes de transition $T_S(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ et $T'_T(\alpha, \beta, \gamma)_{j_1 j_2}$ conduit directement à des expressions facilement intégrables en utilisant les propriétés d'orthonormalisation des harmoniques sphériques de type :

$$\int Y_{l}^{m}(\hat{k}) Y_{l}^{*m'}(\hat{k}) d\hat{k} = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$
(II.93)

Ainsi, l'expression de la section efficace triplement différentielle s'écrit :

Chapítre II Processus de la double íonísatíon applíqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(3)} = c \times \begin{cases} \sum_{j_{1}=1}^{Nat(j_{1})} \sum_{j_{2}\geq j_{1}}^{Nat(j_{2})} \left[\mathbf{I}_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}j_{2}}(k_{2}) + \mathbf{I}_{j_{2}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \right] \\ \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{1}) \mathbf{I}_{j_{1}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) + \mathbf{I}_{j_{2}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \\ \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{2}) + \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{2}) + \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{1}) \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{2}) \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) H^{*}_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \right] \\ - 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) H^{*}_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \right] \\ - 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \, \mathbf{Y}_{j_{2}j_{1}}(k_{2}) \right] \\ + \frac{1}{\pi} \left\{ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \, \mathbf{Y}_{j_{2}j_{1}}(k_{2}) \right] \right\} \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{1}) \right] \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \\ + 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \\ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{2}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \\ + \frac{1}{\pi} \left\{ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{2}}(k_{2}) \right] \\ + \operatorname{Re} \left[Y_{j_{1}j_{2}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{2}) \right] \\ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{1}}(\alpha, \beta, \gamma; k_{1}) \, \hat{\mathbf{I}}_{j_{1}}(k_{2}) \right] \\ + \operatorname{Re} \left[Y_{j_{1}j_{2}}(k_{2}) \, Y_{j_{2}j_{1}}(k_{1}) \right] \right]$$

		D
9	66	

Chapítre II Processus de la double íonísatíon applíqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

$$+ 3c \times \left\{ \begin{array}{l} \sum_{j_{1}=1}^{Nat(j_{1})} \sum_{j_{2}\neq j_{1}}^{Nat(j_{2})} \left[\mathbf{I}_{j_{1}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right) + \mathbf{I}_{j_{2}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{1}\right) \right. \\ \left. + \mathbf{I}_{j_{1}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right) + \mathbf{I}_{j_{2}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{2}\right) \right. \\ \left. + \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{2}\right) + \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right) \right. \\ \left. + 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{1}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right)H^{*}_{j_{2}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right)\right] \right. \\ \left. - 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{1}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right)H^{*}_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right)\right] \\ \left. - 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{1}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right] \\ \left. + \frac{1}{\pi}\left\{ + \operatorname{Re}\left[H_{j_{1}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. - \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{1}\right)\right] \right\} \\ \left. - 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. - 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. - 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right)\right] \right] \\ \left. + \frac{1}{\pi}\left\{+\operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right)\right] \right\} \\ \left. + 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right)\right] \right\} \\ \left. + 2\operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right)\right] \right\} \\ \left. + \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right)\right] \right\} \\ \left. + \operatorname{Re}\left[H_{j_{1}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{1}\right)\right] \right\} \\ \left. + \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. + \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. + \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. + \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. - \operatorname{Re}\left[\Upsilon_{j_{1}j_{2}}\left(k_{2}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. - \operatorname{Re}\left[\Gamma_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{1}}\left(k_{2}\right)\right] \right\} \\ \left. - \operatorname{Re}\left[H_{j_{2}j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma;k_{1}\right) \hat{\mathbf{1}}_{j_{2}}\left(k_{2}\right)\right] \right\}$$

où,

$$\hat{I}_{j}(k_{1}) = \frac{8}{\pi^{3}} \frac{1}{q^{2}k_{1}^{2}} \sum_{k=1}^{N_{al}(j)} \left(\hat{X}_{jk}^{l_{jk}}(k_{1})\right)^{2}, \qquad (II.95)$$

_		ß
P	67	

Chapítre II Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

et

$$\Upsilon_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma; k_1) = \frac{2}{\pi^3} \frac{1}{q^2 k_1^2} \sum_{k=1}^{N_{at}(j_1)} \hat{X}_{j_1 k}^{l_{j_1 k}}(k_1) \sum_{k_2'=1}^{N_{at}(j_2)} \hat{X}_{j_2 k_2'}^{l_{j_2 k_2'}}(k_1) \delta_{m_{j_1 k_1}, m_{j_2 k_2'}}.$$
 (II.98)

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un formalisme mathématique permettant la description du modèle théorique et la détermination des sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles de collisions doublement ionisantes par impact d'électrons. Ce modèle est basé sur la description du système en interaction dans le cadre de la première approximation de Born. La voie d'entrée, contenant un électron rapide et une cible moléculaire supposée au repos, est représentée par le produit d'une fonction d'onde plane décrivant la particule incidente et d'une fonction d'onde mono-centrique décrivant la molécule dans son état fondamental. Dans la voie de sortie, composé de trois électrons et d'un ion résiduel, nous avons introduit deux fonctions d'ondes coulombiennes pour modéliser l'interaction des deux électrons éjectés avec l'ion résiduel et une onde plane pour décrire l'électron diffusé. De plus, la répulsion entre les deux particules éjectées est modélisée par l'introduction du facteur de Gamow. Nous avons, également, discuté les différentes approximations permettant la simplification des calculs analytiques. Nous devons, aussi, noter


Chapítre II Processus de la double ionisation appliqué à la molécule du sulfure d'hydrogène

que les sections efficaces quadruplement et doublement différentielles ne peuvent être évaluées analytiquement. Elles sont obtenues par intégration numérique à partir des sections efficaces quintuplement et triplement différentielles, respectivement.

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

Références

[1] C. Champion, D. Oubaziz, H. Aouchiche, Yu. V. Popov and C. Dal Cappello, *Phys. Rev.* A **81**, 032704 (2010).

- [2] D. Oubaziz, H. Aouchiche and C. Champion, Phy. Rev. A 83, 012708 (2011).
- [3] H. Aouchiche, S. Mokrani, M. A. Quinto and C. Champion, *Int. J. Mass Spectrom.* **379**, 64 (2015).
- [4] R. Moccia, J. Chem. Phys. 40, 2186 (1964).
- [5] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, J. Physique IV 3, 125 (1993).
- [6] M. Mills, *Specialist Reports Theoretical Chemistry*, Vol. **1** (The Chemical Society), London, (1974).
- [7] D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", Ed. CRC, Boca Raton, 84th Ed. London, (2004).
- [8] A. Cesar, H. Agren, A. N. Debrito, S. Svensson, L. Karlsson, M. P. Keane, B. Wannberg,P. Baltzer, P. G. Fournier and J. Fournier, *J. Chem. Phys.* 93, 918 (1990).
- [9] J. H. D. Eland, R. F. Fink, P. Linusson, L. Hedin, S. Plogmaker and R. Feifel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 18428 (2011).
- [10] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, "Chimie physique : Approche Moléculaire", Ed. DUNOD, Paris (2000).
- [11] C. Szymytkowski, K. Maciag, Chem. Phys. Lett. 129, 321 (1986).
- [12] M. Gupta and K. L. Baluja, Eur. Phys. J. D 41, 475 (2007).
- [13] M. Born, Z. Phys. 37, 863 (1926).
- [14] H. Trygve, P. Jorgensen and J. Olsen, "*In Molecular Electronic-Structure Theory*", John Wiley and Sons, New York (2000).
- [15] A. Messiah, "Mécanique quantique", Ed. DUNOD, Paris, Vol. 2 (1974).
- [16] C. Champion, J. Hanssen and P. A. Hervieux, Phys. Rev. A 65, 022710 (2002).
- [17] I. E. Mc Carthy and E. Weigold, Rep. Prog. Phys. 54, 789 (1991).
- [18] M. Abramowitz and I. A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", New York : Dover, (1972).

70

- [19] M. J. Brother and R. A. Bonham, J. Phys. B 17, 4235 (1984).
- [20] H. Hda, C. Dal Cappello and J. Langlois, Z. Phys. D 29, 25 (1994).

[21] A. Mansouri, C. Dal Cappello, I. Kada, C. Champion and A. C. Roy, *Phys. Lett. A* **373**, 3151 (2009).

71

- [22] R. El Mkhanter and C. Dal Cappello, J. Phys. B 31, 301 (1998).
- [23] A. Mansouri, C. Dal Cappello, S. Houamer, I. Charpentier and A. Lahmam-Bennani,
- J. Phys. B 37, 1203 (2004).
- [24] H. A. Bethe, Ann. Phys. Lpz 5, 325 (1930).
- [25] R. K. Peterkop, Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR 9, 79 (1960).

Chapitre III

<u>Résultats et discussion</u>

III. 1. Introduction

Après avoir décrit en détails la méthode de calcul, nous reportons, dans ce dernier chapitre, les résultats obtenus sur les sections efficaces multiplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S par impact d'électrons. L'étude est menée, d'une part, sur l'effet de l'orientation spatiale de la cible moléculaire sur les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement, doublement différentielles et les distributions énergétiques des électrons éjectés et, d'autre part, sur les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation. Comme les contributions des orbitales internes sont négligeables, les calculs sont menés sur les quatre orbitales les plus externes de la molécule H_2S , à savoir $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ et pour trois orientations spatiales de la molécule cible, définies par les angles d'Euler habituels (α , β , γ) donnés par (0°, 0°, 0°), (0, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°). La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la variation des sections efficaces quintuplement différentielles en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 des deux électrons éjectés. La deuxième partie est réservée à l'étude des sections efficaces quadruplement différentielles obtenues par intégration numérique des sections efficaces quintuplement différentielles sur l'un des deux angles d'éjection θ_1 ou θ_2 (θ_2 dans notre cas). La troisième partie traite la variation des sections efficaces triplement différentielles en fonction de l'angle de diffusion θ_d , où, nous avons profité des relations d'orthonormalisation pour intégrer analytiquement sur les angles θ_1 et θ_2 . Nous reportons, dans la partie suivante de ce chapitre, les résultats se rapportant aux sections efficaces doublement différentielles (distributions angulaires) obtenues par intégration numérique des sections efficaces triplement différentielles sur l'angle solide de diffusion $\Omega_d(\theta_d)$. Enfin, nous terminons par la présentation et discussion des distributions énergétiques $\sigma(E_1, E_2)$, où, E_1 et E_2 sont les énergies des électrons éjectés.

Dans les différents calculs effectués, sauf exception, nous travaillons avec les conditions cinématiques suivantes : l'énergie cinétique d'impact est $E_i = 1000 \text{ eV}$, les valeurs des énergies d'éjection sont réparties équitablement entre les deux électrons éjectés,

 $E_1 = E_2 = 10$ eV. De plus, nous adoptons dans cette étude une géométrie coplanaire symétrique, soit $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_d = 0^\circ$ avec un angle de diffusion θ_d nul ($\theta_d = 0^\circ$). Notons, que ces mêmes conditions cinématiques ont déjà été utilisées par d'autres auteurs [1, 2, 3] pour l'étude de la double ionisation de la molécule d'eau. Nous donnons, aussi, toutes les interprétations physiques des résultats obtenus afin d'identifier les mécanismes réactionnels pouvant être à l'origine du processus de double ionisation et nous expliquons les effets de l'orientation de la cible par l'orientation de l'orbitale atomique dominant la structure de l'orbitale moléculaire.

III. 2. Configurations spatiales de la cible H₂S

Pour bien cerner la description de l'orientation d'une molécule dans l'espace, nous illustrons sur la figure III.1, les trois orientations spatiales de la molécule H₂S, utilisées dans ce travail : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ}), (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$. H₂S étant en forme de « V » et considérée plane, ainsi dans la première configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, la molécule cible se trouve dans le plan yz et son axe bissecteur coïncide avec l'axe z qui représente aussi la direction d'incidence c'est-àdire parallèle au vecteur d'onde \vec{k}_i (Figure III. 1 (a)). Cependant, dans les deux autres configurations $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$, la cible se situe dans les plans xy et xz respectivement et l'axe bissecteur, dans les deux cas, devient parallèle à l'axe x (Figures III. 1 (b) et III. 1 (c)), c'est-à-dire perpendiculaire à la direction d'incidence (voir l'annexe B pour plus de détails). Notons que pour les trois orientations spatiales étudiées, le vecteur incident \vec{k}_i est toujours parallèle à l'axe magnétique z.



Figure III. 1. Illustration des trois orientations spatiales de la cible moléculaire H₂S selon les valeurs des angles d'Euler (α , β , γ) : (a)- (0°, 0°, 0°), (b) - (0°, 90°, 0°) et (c) - (0°, 90°, 90°).

9 74

III. 3. Sections efficaces multiplement différentielles

Nous présentons, dans cette partie, les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles de double ionisation des quatre orbitales les plus externes de la molécule H₂S en fonction de différents paramètres physiques tels que les angles d'éjection, de diffusion, l'énergie des électrons éjectés et l'orientation spatiale de la cible moléculaire. Pour étudier l'effet de cette orientation, nous verrons qu'il est plus judicieux de connaitre les positions des différentes orbitales atomiques $3p_x$, $3p_z$, $3p_y$ ($3p_1$, $3p_0$ et $3p_{-1}$ respectivement) et 3s gouvernant les orbitales moléculaires $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ respectivement (Figure III. 2). De plus pour simplifier, nous considérons, le cas particulier, où les deux électrons sont éjectés de la même orbitale moléculaire, d'abord avec la même énergie fixe et puis en la faisant varier pour étudier les distributions énergétiques.



Figure III. 2. Représentation des orbitales atomiques dominantes : a) $3p_x$; b) $3p_z$; c) $3p_y$ et d) 3s.



III. 3. 1. Sections efficaces quintuplement différentielles

Les sections efficaces quintuplement différentielles de la double ionisation de la molécule H_2S sont calculées numériquement à l'aide de la loi donnée par l'Eq. (II.90, page 65) du chapitre II pour les quatre orbitales moléculaires les plus externes et ce pour les trois orientations spatiales données par (0°, 0°, 0°), (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°) de la cible moléculaire.

III. 3. 1. 1. Cas de l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$

Nous reportons, dans cette partie, les contributions individuelles à la section efficace quintuplement différentielle (5SED) des quatre orbitales moléculaires externes $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ de la molécule H₂S en fonction des angles d'éjection Ω_1 et Ω_2 (plutôt θ_1 et θ_2 puisque nous considérons une géométrie coplanaire) pour l'orientation (0°, 0°, 0°).

La figure III. 3 montre les différentes contributions individuelles à la 5SED des orbitales moléculaires $2b_1$, $5a_1$ et $4a_1$ pour l'orientation (0°, 0°, 0°) de la cible H₂S.

Notons, dans un premier temps, que les résultats correspondant à l'orbitale moléculaire $2b_2$ n'y sont pas présentés étant donné que la contribution de cette orbitale est négligeable sur toute la gamme angulaire allant de 0° à 360°. Ceci s'explique, aisément, par le fait que l'orbitale atomique dominante $3p_y$ - gouvernant l'orbitale moléculaire $2b_2$ - présente un axe de révolution le long de l'axe y, perpendiculaire au plan de collisions xz (voir Figure III. 2 (c)). Ainsi, l'électron incident, étant dans la direction de l'axe z, passe par le nœud de l'orbitale atomique $3p_y$ et ne l'ionise donc pas.

Notons, par ailleurs, que toutes les 5SEDs obtenues sont, dans ce cas d'orientation spatiale (0°, 0°, 0°), symétriques par rapport aux axes $\theta_1 = \theta_2$ et $\theta_1 = 2\pi - \theta_2$ (Figure III. 3). Par conséquent, nous nous intéressons seulement à la description et à l'analyse d'une partie de chaque figure, l'autre partie étant simplement déduite par simple symétrie par rapport à l'axe considéré $\theta_1 = \theta_2$.

La 5SED correspondant à l'orbitale $2b_1$ (Figure III. 3 (a)) présente quatre structures. La première s'étend de $\theta_1 = 15^{\circ}$ à $\theta_1 = 100^{\circ}$ avec un angle θ_2 allant de 190° à 250° et présente un maximum autour de $\theta_1 = 47,5^{\circ}$ et $\theta_2 = 220^{\circ}$. La deuxième structure s'étend de $\theta_1 = 110^{\circ}$ à $\theta_1 = 170^{\circ}$, avec θ_2 variant de 260° à 350° et présente un maximum aux alentours de $\theta_1 = 137,5^{\circ}$ et $\theta_2 = 310^{\circ}$; deux autres structures s'obtiennent simplement par symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Ces quatre maxima de même intensité sont caractérisés par les égalités $|\theta_1 - \theta_2| = |47, 5^\circ - 220^\circ| = |137, 5^\circ - 310^\circ| = 172, 5^\circ$. Cette valeur peut être considérée proche de 180°, nous pouvons, donc, conclure que l'électron incident interagit avec un électron de la cible pour l'éjecter dans la direction du moment de transfert $(+\vec{q})$ ou dans la direction opposée $(-\vec{q})$ (voir Figure III. 4). L'éjection d'un deuxième électron dans la direction opposée à celle du premier éjecté résulte de la variation brusque du potentiel de la cible suite à l'éjection du premier électron. Nous identifions, ainsi, le mécanisme Shake-Off (SO), où, les deux électrons éjectés partent dans deux directions opposées (quasi-opposées dans notre cas). Une illustration de ce mécanisme est donnée par la figure III. 4 qui indique que l'angle entre les directions des deux électrons éjectés est $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180^\circ$.

Par ailleurs, deux autres maxima avec des amplitudes réduites sont localisés autours $(\theta_1 = 65^\circ, \theta_2 = 295^\circ)$ et $(\theta_1 = 295^\circ, \theta_2 = 65^\circ)$ et caractérisés de par l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| = |65^\circ - 295^\circ| = 230^\circ$. Notons, d'abord, que les valeurs de θ_1 et θ_2 montrent dans ce cas que les deux électrons sont éjectés vers l'avant. De plus, la valeur obtenue pour $|\theta_1 - \theta_2|$ montre que l'angle entre les directions des deux électrons éjectés peut-être donnée par $|360^\circ - 230^\circ| = 130^\circ$, comme le montre la figure III. 5. Cette dernière valeur est cohérente avec celle trouvée par El Marji et al. [4] sur la double ionisation de l'atome isoélectronique d'argon. Les auteurs ont constaté que l'angle entre les deux électrons éjectés était, comme on pouvait s'y attendre, supérieur à 90° à cause de la répulsion coulombienne entre les charges des électrons mis en jeu. Rappelons que dans ce cas, l'éjection des deux électrons se fait vers l'avant dans deux directions symétriques par rapport à la direction du moment de transfert (Figure III. 5). C'est la signature du mécanisme Two-Step 1 (TS1) selon lequel l'électron incident interagit avec un électron lié de la cible et l'éjecte suivant la direction du moment de transfert ($(\vec{q} = \vec{0})$ c'est-à-dire $\theta_{\vec{q}} = 0^\circ$). Le premier électron éjecté entre en collision "quasiélastique" avec un autre électron de la cible entrainant, ainsi, son éjection. Le mécanisme TS1 a été aussi bien identifié dans le cas de la double ionisation de la molécule d'eau [3, 2, 5], en particulier dans le cas de l'orbitale moléculaire $1b_1$, dominée par l'orbitale atomique $3p_x$, c'est-à-dire une orbitale atomique du même type qui gouverne $2b_1$ dans le cas de H₂S (voir Figure III. 2 (a)).



Figure III. 3. Sections efficaces quintuplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S orientée dans la direction (0°, 0°, 0°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. La direction de diffusion est

donnée par $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale moléculaire $2b_1$; b) orbitale moléculaire $5a_1$; c) orbitale moléculaire $4a_1$.



Figure III. 4. Schéma représentant les deux électrons éjectés dans deux directions opposées selon le mécanisme Shake-Off.



Figure III. 5. Schéma représentant les deux directions des deux électrons éjectés vers l'avant et faisant un angle entre elles supérieur à 90° : mécanisme TS1.

La 5SED correspondant à l'orbitale $5a_1$ est reportée sur la figure III. 3 (b) ; elle présente quatre structures. Les maxima des deux premières sont localisés autour de $(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 180^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (180^\circ, 360^\circ)$ et caractérisés par l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| =$ $|0^\circ - 180^\circ| = |180^\circ - 360^\circ| = 180^\circ$; les deux autres pics de même nature sont déduits par simple symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Le mécanisme SO, caractérisé par l'éjection d'un premier électron dans la direction du moment de transfert $(+\vec{q})$ (ou dans la direction opposée $(-\vec{q})$) et le changement brusque du potentiel de la cible conduisant à l'éjection d'un deuxième électron dans la direction $(-\vec{q})$ (ou dans la direction opposée $(+\vec{q})$) est, ici, évident. De plus, nous assistons à un mécanisme en compétition du type TS1 puisque deux autres groupes de maxima sont observés autour de $(\theta_1, \theta_2) = (10^\circ, 235^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (350^\circ, 125^\circ)$ caractérisés par l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| = |10^\circ - 235^\circ| = |350^\circ - 125^\circ| = 225^\circ$; ainsi, l'angle entre les deux directions d'éjection vaut $|360^\circ - 225^\circ| = 135^\circ$. D'après ces données, nous concluons que le premier électron est éjecté vers l'avant sous un angle $\theta_1 = 10^\circ$ ou $\theta_1 = 350^\circ$, alors que le second est éjecté vers l'arrière sous un angle $\theta_2 = 235^\circ$ ou $\theta_2 = 125^\circ$ respectivement. Les deux possibilités sont illustrées sur les figures III. 6 et III.7.



Figure III. 6. Illustration des directions d'éjection vers l'avant et l'arrière des deux électrons actifs : 1^{ère} possibilité.



Figure III. 7. Illustration des directions d'éjection vers l'avant et l'arrière des deux électrons actifs : 2^{ème} possibilité.

ρ	80	

La contribution de l'orbitale $4a_1$ à la 5SED est reportée sur la figure III. 3 (c) où deux maxima sont observés, le premier aux alentours de $(\theta_1 = 0^\circ, \theta_2 = 180^\circ)$ et le second autour de $(\theta_1 = 180^\circ, \theta_2 = 0^\circ)$. Notons, aussi, la présence de deux autres pics moins intenses localisés aux alentours de $(\theta_1, \theta_2) = (50^\circ, 310^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (100^\circ, 260^\circ)$; les autres maxima sont obtenus par simple symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Les valeurs données par la première structure indique que les deux électrons sont éjectés dans deux directions opposées, où, le premier électron est dans la direction $(+\vec{q})$ (ou $(-\vec{q})$) et le deuxième est dans la direction $(-\vec{q})$ (ou $(+\vec{q})$). Nous identifions, ainsi, les caractéristiques du mécanisme SO. Quant à la deuxième structure, les deux électrons sont éjectés vers l'avant (pour l'un) et vers l'arrière (pour l'autre) selon le mécanisme TS1.

III. 3. 1. 2. Cas de l'orientation (0°, 90°, 0°)

Lorsqu'on applique l'opérateur de rotation R_0 (0°, 90°, 0°) à la molécule cible H₂S, cette dernière se déplace pour se retrouver dans le plan *xy* et son axe bissecteur devient parallèle à l'axe *x* (voir Figure III. 1 (b)). En se rappelant que les orbitales moléculaires $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ sont principalement gouvernées par les orbitales atomiques $3p_x$, $3p_z$, $3p_y$ et 3srespectivement, Nous concluons que cette dernière étant sphérique ne subit aucun changement alors que les trois autres subissent, par la rotation R_0 (0°, 90°, 0°), les transformations suivantes :

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ}) : \begin{cases} P_x \to P_z \\ P_y \to P_y \\ P_z \to P_x \end{cases}$$
(III.1)

Dans cette configuration, la contribution de l'orbitale $2b_2$ à la 5SED reste toujours négligeable du fait que l'orbitale atomique $3p_y$ la dominant n'est pas modifiée par cette rotation (voir Eq. (III.1)). Les 5SEDs correspondant aux orbitales $2b_1$, $5a_1$ et $4a_1$ présentent des différences à la fois dans la forme et dans l'amplitude par rapport à celles obtenues dans la première orientation. En effet, la contribution de l'orbitale $2b_1$, reportée sur la figure III. 8 (a), présente quatre maxima intenses, le premier se situe autour de $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_2 = 180^\circ$, le second autour de $\theta_1 = 180^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$ et les deux autres sont obtenus par simple symétrie. Les deux maxima sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| = |0^\circ - 180^\circ| = 180^\circ$. Nous identifions, clairement, le mécanisme réactionnel SO. Il est à noter, aussi, que les résultats obtenus dans la présente orientation pour l'orbitale $2b_1$ (Figure III. 8 (a)) sont identiques à ceux mettant en jeu l'orbitale moléculaire $5a_1$ dans la configuration spatiale (0°, 0°, 0°) (voir Figure III. 3 (b)). Ceci peut facilement s'expliquer par le fait que, dans l'orientation (0°, 0°, 0°), l'orbitale atomique $3p_x$ dominant l'orbitale moléculaire $2b_1$ devient le long de l'axe *z* dans la deuxième configuration (0°, 90°, 0°) (voir Eq. (III.1)).

La 5SED correspondant à l'orbitale moléculaire $5a_1$ est reportée sur la figure III. 8 (b). Dans ce cas, dix groupes de maxima sont observés. Les plus intenses sont localisés aux $(\theta_1, \theta_2) = (30^\circ, 270^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (90^\circ, 330^\circ)$ et sont caractérisés environs de par $|\theta_1 - \theta_2| = 240^\circ$. Dans ce cas, la valeur de l'angle entre les deux directions d'éjection est de 120°. En effet, un électron est éjecté vers l'avant (dans la direction du moment de transfert) et un autre est éjecté dans une direction faisant 270° par rapport à la direction d'incidence ou vice versa, c'est-à-dire, le premier électron est éjecté dans une direction $\theta_1 = 90^\circ$ par rapport à la direction incidente et le deuxième électron dans la direction $\theta_2 = 330^\circ$. Le mécanisme TS1 est clairement identifié, puisque le premier électron est éjecté dans une direction privilégiée et le second est éjecté, durant une collision quasi-élastique, sous un angle supérieur à 90° par rapport au premier éjecté [6]. De plus, trois autres maxima, dont les intensités sont réduites, $(\theta_1, \theta_2) = (35^\circ, 175^\circ), \quad (\theta_1, \theta_2) = (175^\circ, 335^\circ)$ alentours de observés aux sont et $(\theta_1, \theta_2) = (115^\circ, 245^\circ)$. Les deux premiers sont caractérisés par l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| = 140^\circ$, tandis que le troisième par $|\theta_1 - \theta_2| = 130^\circ$. Trois autres structures sont tout simplement déduites par symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Nous sommes, dans ce cas aussi, en présence du mécanisme TS1. Concernant l'orbitale $4a_1$, dont la contribution à la 5SED est reportée sur la figure III. 8 (c), les structures observées présentent des maxima caractérisées par la différence $|\theta_1 - \theta_2| = 180^\circ$. Cette valeur porte la signature du mécanisme réactionnel de double ionisation SO, selon lequel les deux électrons sont éjectés dans deux directions opposées.



Figure III. 8. Sections efficaces quintuplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S orientée dans la direction (0°, 90°, 0°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. La direction de diffusion est donnée par $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale moléculaire $2b_1$; b) orbitale moléculaire $5a_1$; c) orbitale moléculaire $4a_1$.

III. 3. 1. 3. Cas de l'orientation (0°, 90°, 90°)

Lors de l'application de la deuxième rotation R_0 (0°, 90°, 90°) à la cible moléculaire H₂S, l'orbitale atomique 3*s* gouvernant l'orbitale moléculaire 4*a*₁ ne subit aucune modification puisqu'elle est de forme sphérique, alors que les trois autres se transforment de la manière suivante :

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ}) : \begin{cases} P_x \to P_y \\ P_y \to P_z \\ P_z \to P_x \end{cases}$$
(III.2)

Dans cette nouvelle configuration, la molécule se trouve dans le plan xz et son axe bissecteur est toujours le long de l'axe x (voir Figure III. 1 (c)). Les résultats obtenus dans ce dernier cas sont représentés sur la figure III. 9. D'abord, nous constatons, pour la première fois, la disparition de la contribution à la 5SED de l'orbitale moléculaire $2b_1$. Ceci peut s'expliquer aisément par l'orientation de l'orbitale atomique dominante $3p_x$ dans cette nouvelle configuration. En effet, après rotation, l'axe de révolution de l'orbitale $3p_x$ devient perpendiculaire au plan de collisions xz (voir Eq. (III.2)) et l'orbitale est ainsi à l'abri de l'électron incident.

La contribution de l'orbitale moléculaire $5a_1$ à la 5SED est présentée sur la figure III. 9 (a). Cette dernière montre que les positions des maxima sont repérées aux alentours de $(\theta_1, \theta_2) = (110^\circ, 250^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (55^\circ, 305^\circ)$; les autres sont obtenues par simple symétrie. Le premier groupe de maxima est caractérisé par la différence $|\theta_1 - \theta_2| = 140^\circ$ où, les deux électrons sont éjectés vers l'arrière, tandis que le deuxième groupe est caractérisé par l'angle $|\theta_1 - \theta_2| = 250^\circ$ et les deux électrons sont éjectés vers l'avant en faisant un angle de 110° entre eux. Ces caractéristiques montrent clairement la signature du mécanisme réactionnel de type TS1.

Notons, par ailleurs, l'émergence pour la première fois de la contribution de l'orbitale moléculaire $2b_2$ reportée sur la figure III. 9 (b). En effet, l'axe de révolution de l'orbitale atomique dominante $3p_y$ perpendiculaire au plan de collisions dans les deux précédentes configurations, devient, dans cette nouvelle configuration (0°, 90°, 90°), parallèle à l'axe des *z* conformément aux transformations données par l'équation (III.2), c'est-à-dire parallèle au vecteur incident \vec{k}_i . Pour cette contribution, dans cette dernière configuration, la figure montre des maxima qui sont caractérisées par la différence $|\theta_1 - \theta_2| \approx 180^\circ$, privilégiant ainsi le mécanisme SO.

Notons, aussi, une faible contribution du mécanisme TS1 indiqué par la structure dont le maximum est localisé aux alentours de $(\theta_1, \theta_2) = (65^\circ, 295^\circ)$ et caractérisé par la différence $|\theta_1 - \theta_2| = |65^\circ - 295^\circ| = 130^\circ$. Enfin, la contribution de l'orbitale $4a_1$ à la 5SED est reportée sur la figure III. 9 (c). Cette dernière montre que les positions des différents maxima indiquent une différence $|\theta_1 - \theta_2| \approx 180^\circ$; on conclut que le mécanisme SO domine. Ceci peutêtre expliqué par la forme géométrique de l'orbitale atomique dominante 3s - forme sphérique - dont la position ne peut être affectée par les deux rotations précédentes.



Figure III. 9. Sections efficaces quintuplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S orientée dans la direction (0°, 90°, 90°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. La direction de diffusion est donnée par $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale moléculaire $5a_1$; b) orbitale moléculaire $2b_2$; c) orbitale moléculaire $4a_1$.

III. 3. 2. Sections efficaces quadruplement différentielles

Dans ce paragraphe, nous reportons les sections efficaces quadruplement différentielles (4SED) obtenues à l'aide des orbitales moléculaires $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ pour les mêmes orientations de la molécule cible et mêmes conditions cinématiques que précédemment. Les 4SEDs sont obtenues par simple intégration numérique des 5SEDs (Eq. (II.90), page 65) sur l'angle solide Ω_1 ou Ω_2 plutôt θ_1 ou θ_2 (ici θ_2) puisque nous travaillons dans une géométrie coplanaire.

Les contributions individuelles des orbitales $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ de la molécule de sulfure d'hydrogène pour les trois orientations spatiales $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ 90°) considérées sont reportées sur la figure III. 10 (a-d). De manière générale, les 4SEDs sont symétriques par rapport à l'axe $\theta_1 = 180^\circ$ pour les quatre orbitales et pour les trois différentes orientations étudiées. Dans la première configuration (0°, 0°, 0°), la 4SED correspondant à l'orbitale moléculaire $2b_1$ est reportée en ligne continue sur la figure III. 10 (a). Elle présente quatre maxima localisés aux alentours de $\theta_1 = 50^\circ$ et $\theta_1 = 140^\circ$, les deux autres sont obtenus par simple symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = 180^\circ$. Les différentes structures sont dues à la présence d'interférences dues à l'effet de la charge nucléaire. En effet, dans un travail très récent, Champion et al. [3] ont analysé en détails, les différentes formes d'interactions électrostatiques entre l'électron incident et les différentes particules composant la cible moléculaire et ont montré que les interférences sont dues à l'effet de la charge nucléaire de la molécule. Par ailleurs, la figure III. 10 (a) montre, aussi, des zones angulaires, aux alentours de $\theta_1 = 0^{\circ}(360^{\circ})$ et $\theta_1 = 180^{\circ}$, qui sont interdites à l'éjection, en d'autres termes, la molécule ne peut être doublement ionisée avec des électrons éjectés dans ces deux directions. Cette interdiction s'explique évidement par la partie angulaire de la fonction d'onde moléculaire. Ces caractéristiques sont propres à l'orbitale moléculaire $2b_1$ essentiellement gouvernée par l'orbitale atomique $3p_x$ dont l'axe de révolution est colinéaire à l'axe des *x*.

La contribution de l'orbitale moléculaire $5a_1$ à la 4SED montre cinq pics importants localisés aux alentours de $\theta_1 = 0^{\circ}(360^{\circ})$, $\theta_1 = 120^{\circ}(240^{\circ})$ et $\theta_1 = 180^{\circ}$ (voir Figure III. 10 (b), ligne continue). Contrairement au cas de l'orbitale moléculaire $2b_1$ qui présente des régions angulaires d'éjection interdites, l'orbitale moléculaire $5a_1$ montre des taux d'ionisation importants dans ces mêmes régions. Ces observations sont la signature de l'orbitale moléculaire $5a_1$ gouvernée par l'orbitale atomique $3p_z$ dont l'axe de révolution est parallèle à la direction d'incidence z.

Par ailleurs, la contribution de l'orbitale moléculaire $2b_2$ à la 4SED est négligeable et n'apparaît donc pas sur la figure III. 10 (c), puisque l'axe de révolution de l'orbitale atomique $3p_y$ la gouvernant est perpendiculaire au plan de collisions dans la configuration (0°, 0°, 0°) et se trouve ainsi à l'abri de l'électron incident. Enfin, la contribution de l'orbitale moléculaire $4a_1$, principalement gouvernée par l'orbitale atomique 3s, est présentée sur la figure III. 10 (d) (ligne continue). Nous relevons trois maxima situés aux alentours des positions $\theta_1 = 20^\circ$, $\theta_1 = 100^\circ$ et $\theta_1 = 180^\circ$; les plus intenses correspondent au pic binaire et au pic de recul, tandis que le moins prononcé est dû à l'effet de l'interaction avec la charge du noyau (voir Champion *et al.* [3]).

Lorsqu'on fait subir la première rotation R_o (0°, 90°, 0°) à la molécule H₂S, cette dernière vient se positionner dans le plan xy (voir Figure III. 1 (b)). Ainsi, la forme de la contribution à la 4SED de l'orbitale moléculaire $2b_1$ (ligne discontinue sur la figure III. 10 (a)) est inversée par rapport à la courbe obtenue dans la première orientation $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne continue sur la figure III. 10 (a)). En d'autres termes, les maxima observés dans la première orientation deviennent des minima dans la présente orientation et vice versa. Ceci est la signature de l'orbitale atomique dominante $3p_x$ dont l'axe de révolution, dans cette nouvelle configuration, est le long de la direction d'incidence z (voir Eq. (III.1)). Quant à la contribution de l'orbitale $5a_1$ à la 4SED (ligne discontinue sur la figure III. 10 (b)), nous notons une légère diminution en amplitude par rapport à la première contribution. En effet, l'axe de révolution de l'orbitale atomique dominante $3p_z$ devient perpendiculaire à l'axe d'incidence z dans cette nouvelle configuration, alors qu'il était colinéaire à ce dernier dans la première configuration (voir Eq. (III.1)). Par ailleurs, la contribution de l'orbitale moléculaire $2b_2$ à la 4SED reste négligeable, puisque l'orbitale atomique dominante $3p_y$ est toujours perpendiculaire au plan de collisions xz. Par ailleurs, la 4SED correspondant à l'orbitale moléculaire $4a_1$ est reportée sur la figure III. 10 (d) (ligne discontinue). Dans ce cas aussi, les positions des maxima et des minima sont inversées relativement à la première orientation. Notons aussi une diminution d'amplitude, toutefois moins importante que dans les deux cas précédents puisque l'orbitale atomique dominante 3s est de symétrie sphérique et n'est donc pas influencée par la rotation.

Les contributions à la 4SEDs des quatre orbitales $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ obtenues après la dernière rotation R_0 (0°, 90°, 90°) de la molécule H₂S sont reportées sur la figure III. 10 (pointillés). Rappelons d'abord que dans cette nouvelle configuration la molécule se trouve dans le plan xz et son axe bissecteur est le long de l'axe x (Figure III. 1 (c)). De manière générale, les 4SEDs sont différentes en forme et en amplitude de celles obtenues précédemment. Notons, d'abord, l'extinction pour la première fois de la contribution de l'orbitale $2b_1$ à la 4SED, puisque l'orbitale atomique dominante $3p_x$ est perpendiculaire au plan de collisions xz dans cette nouvelle orientation (voir Eq. (III.2)). La 4SED correspondant à l'orbitale $5a_1$ est reportée en pointillés sur la figure III. 10 (b). Nous observons une forme similaire à celle de la précédente configuration (0°, 90°, 0°), puisque l'orbitale atomique dominante $3p_z$ est toujours le long de l'axe x dans les deux configurations (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°). Cependant, les petites différences observées sont dues à l'effet de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène. Il est aussi important de noter que, dans cette nouvelle configuration, la contribution de l'orbitale $2b_2$ à la 4SED est significative (Figure III. 10 (c), pointillés), puisque l'axe de révolution de l'orbitale atomique $3p_v$ n'est plus perpendiculaire au plan de collisions xz mais parallèle à l'axe d'incidence z et ce conformément à l'équation (III.2). Néanmoins, cette contribution montre deux directions d'éjection interdites, aux alentours des positions angulaires $\theta_1 = 90^\circ$ et $\theta_1 = 270^\circ$. Notons que ces deux directions sont perpendiculaires à la direction d'incidence.

Examinons, enfin, la forme de la contribution de l'orbitale moléculaire $4a_1$, reportée sur la figure III. 10 (d), en pointillés. Dans ce cas, certains maxima prennent les positions des minima observés dans la configuration (0°, 90°, 0°) (ligne discontinue sur la figure III. 10 (d)), en revanche, quelques maximas gardent leurs positions initiales, en particulier ceux situés à 20° (340°) et 180°. L'effet de l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène est clairement apparent dans cette nouvelle configuration.



Figure III. 10. Sections efficaces quadruplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S pour les trois orientations : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne continue) ; $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne discontinue) et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$ (pointillés). $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV, $\theta_d = 0^{\circ}$. a) orbitale moléculaire $2b_1$; b) orbitale moléculaire $5a_1$; c) orbitale moléculaire $2b_2$; d) orbital moléculaire $4a_1$.



III. 3. 3. Sections efficaces triplement différentielles

Les sections efficaces triplement différentielles (3SEDs) de double ionisation de la molécule de sulfure d'hydrogène par impact d'électrons sont calculées conformément à l'Eq. (II.91) (page 65, avec $j_1=j_2$). Les contributions individuelles des quatre orbitales les plus externes $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ sont calculées dans les mêmes conditions cinématiques et pour les trois orientations précédentes pour différentes valeurs de l'énergie incidente : 100 eV, 500 eV, 1 keV, 5 keV et 10 keV. Comme nous l'avons déjà mentionné dans nos travaux antérieurs sur la molécule d'eau [7] et la molécule du chlorure d'hydrogène [8], les effets de l'orientation spatiale sur les 3SEDs sont à priori plus visibles à basses plutôt qu'à hautes énergies incidentes. Par conséquent, nous reportons, sur la figure III. 11, les 3SEDs en fonction de l'angle de diffusion θ_d pour une énergie incidente de 100 eV. Notons que pour des raisons de symétrie par rapport à l'axe $\theta_d = 180^\circ$, nous présentons et discutons, ici, que les résultats obtenus pour les valeurs de θ_d appartenant à l'intervalle [0°,180°], l'autre partie pouvant être obtenue par effet miroir.

La contribution de l'orbitale $2b_1$ à la 3SED est présentée sur la figure III. 11 (a) pour les différentes orientations (0°, 0°, 0°) en ligne continue, (0°, 90°, 0°) en ligne discontinue et (0°, 90°, 90°) en pointillés). Nous observons que l'effet de l'orientation est particulièrement présent dans le cas de la configuration (0°, 90°, 0°) à partir de $\theta_d = 75^\circ$ jusqu'à $\theta_d = 145^\circ$, au moment où, il se manifeste dans la deuxième configuration (0°, 90°, 90°) à partir de $\theta_d = 55^\circ$ jusqu'à $\theta_d = 110^\circ$, c'est-à-dire pour une diffusion électronique, en même temps, vers l'avant et vers l'arrière pour les deux rotations de la cible moléculaire. Notons, par ailleurs, qu'aucun effet d'orientation n'est observé dans la direction du moment de transfert ou dans la direction opposée.

Les 3SEDs liées à l'orbitale $5a_1$ sont représentées sur la figure III. 11 (b), où, les effets d'orientation apparaissent dans la gamme angulaire allant de $\theta_d = 0^\circ$ à $\theta_d = 60^\circ$, diffusion vers l'avant uniquement. Quant à la 3SED liée à l'orbitale $2b_2$, cet effet d'orientation reste visible jusqu'à $\theta_d = 90^\circ$ (Figure III. 11 (c)), toujours dans la gamme angulaire concernant la diffusion vers l'avant. Pour la contribution de l'orbitale $4a_1$, dans l'orientation (0° , 0° , 0°), l'effet est perceptible entre $\theta_d = 0^\circ$ et $\theta_d = 70^\circ$ (Figure III. 11 (d)). Par ailleurs, des similitudes sont observées entre les 3SEDs dans le cas des deux

configurations (0°, 0°, 0°) (Figure III. 11 (d), ligne continue) et (0°, 90°, 90°) (Figure III. 11 (d), pointillés) ; l'explication parait évidente. En effet, l'image du recouvrement des orbitales atomiques (H (1s) - S (3s) - H (1s)) "vue" par le vecteur d'onde incident \vec{k}_i est identique dans les deux configurations puisque la molécule H₂S se trouve successivement dans les plans yz et xz. Finalement, notons que, contrairement à la 3SED liée à l'orbitale 4a₁ ne présentant aucun point de croisement, les trois autres 3SEDs (Figures III. 11 (a), 11 (b) et 11 (c)) présentent chacune un point de croisement à un angle θ_d bien déterminé.

Les 3SEDs des quatre orbitales $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ en fonction de l'angle de diffusion θ_d sont représentées sur la figure III. 12 (a-d) pour une énergie incidente de 1000 eV et pour les trois orientations (0°, 0°, 0°) en ligne continue, (0°, 90°, 0°) en ligne discontinue, et (0°, 90°, 90°) en pointillés. De manière globale, hormis pour l'orbitale $2b_1$ (figure III.12 (a)) où on observe une différence, les autres figures III.12 (b), (c) et (d) ne présentent des effets d'orientation que très peu significatifs. Ceci confirme une fois de plus que l'effet de l'orientation moléculaire est plus important aux basses plutôt qu'à hautes énergies incidentes puisque dans ce dernier cas, l'électron incident passe très vite devant la cible sans avoir suffisamment de temps pour ressentir les différents effets.



Figure III. 11. Sections efficaces triplement différentielles de double ionisation de la molécule H₂S pour les trois orientations : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne continue) ; $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne discontinue) et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$ (pointillés). $E_i = 100 \text{ eV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$, $\varphi_d = 0^{\circ}$. a) orbitale moléculaire $2b_1$; b) orbitale moléculaire $5a_1$; c) orbitale moléculaire $2b_2$; d) orbitale moléculaire $4a_1$.



Figure III. 12. Sections efficaces triplement différentielles de double ionisation de la moléculeH₂S pour les trois orientations : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne continue) ; $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ (ligne discontinue) et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$ (pointillés). $E_i = 1000 \text{ eV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$, $\varphi_d = 0^{\circ}$. a) orbitale moléculaire $2b_1$; b) orbitale moléculaire $5a_1$; c) orbitale moléculaire $2b_2$; d) orbitale moléculaire $4a_1$.

III. 3. 4. Sections efficaces doublement différentielles

Les sections efficaces doublement différentielles (2SEDs) de double ionisation de la molécule de sulfure d'hydrogène par impact d'électron sont calculées par simple intégration numérique des 3SEDs, dont l'expression est donnée par l'Eq. (II.91), sur l'angle solide de diffusion Ω_d :

$$\frac{d^{(2)}\sigma(\alpha,\beta,\gamma)}{dE_1 dE_2} = \int \frac{d^{(3)}\sigma(\alpha,\beta,\gamma)}{d\Omega_d dE_d dE_2} d\Omega_d$$
(III.3)

avec $d\Omega_d = \sin \theta_d d\theta_d$ puisque nous travaillons dans une géométrie coplanaire comme nous l'avons déjà souligné. Notons que dans l'Eq. (II.91) du chapitre II, nous avons imposé l'égalité $(j_1=j_2)$ puisque nous calculons pour le cas des deux électrons éjectés de la même orbitale moléculaire j_i .

Les contributions individuelles des quatre orbitales moléculaires $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ obtenues pour les trois orientations spatiales (0°, 0°, 0°), (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°) étudiées dans ce travail sont reportées dans les tableaux III.1 à III.4 pour les mêmes énergies d'éjection, $E_1 = E_2 = 10$ eV et pour différentes énergies incidentes : 100 eV, 500 eV, 1 keV, 5 keV et 10 keV. Pour estimer l'importance des effets relatifs de l'orientation de la cible à différentes valeurs d'énergie d'impact, nous avons reporté entre parenthèses le rapport défini par la quantité :

$$\frac{\left|\sigma^{(2)}(\alpha,\beta,\gamma) - \sigma^{(2)}(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})\right|}{\sigma^{(2)}(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})}$$
(III.4)

De façon générale, les 2SEDs montrent une importante dépendance en fonction de l'orientation pour l'ensemble des orbitales moléculaires et ce quelque soit la valeur de l'énergie incidente. Notons que, l'amplitude de la 2SED est maximale pour les orbitales moléculaires dont les orbitales atomiques dominantes ont leur axe de révolution colinéaire à la direction incidente. Cependant, cette amplitude diminue quand l'axe de révolution des orbitales atomiques est perpendiculaire à la direction incidente. En particulier, pour la contribution de l'orbitale moléculaire $2b_1$ (dominée par l'orbitale atomique $3p_x$), les effets de l'orientation sont plus importants dans l'orientation (0°, 90°, 90°) que dans la configuration (0°, 90°, 0°) excepté pour $E_i = 100$ eV (Tableau III.1). Ceci peut aisément s'expliquer, puisque dans la première et la dernière configuration, l'axe de révolution de l'orbitale est perpendiculaire alors qu'il est parallèle dans la deuxième configuration.

Par ailleurs, à une énergie d'impact $E_i = 1$ keV, l'effet de la dernière orientation est plus visible que celui de la deuxième pour toutes les orbitales. Enfin, pour les orbitales ayant une forme géométrique ''quasi sphérique'' comme l'orbitale $4a_1$ (essentiellement gouvernée par l'orbitale atomique 3s), l'effet de l'orientation de la molécule sur les 2SEDs peut être expliqué par la position du recouvrement des orbitales atomiques (H (1*s*) - S (3*s*) - H (1*s*)) (voir Tableau III.4).

Énergies incidentes	$(0^\circ,0^\circ,0^\circ)$	(0°, 90°, 0°)	(0°, 90°, 90°)
100 eV	0,0022	0,002 (9 %)	0,0024 (9 %)
500 eV	0,00122	0,00121 (0,8 %)	0,00105 (8 %)
1 keV	0,00078	0,00073 (6,4 %)	0,00062 (20,4 %)
5 keV	0,00023	0,00019 (17,4 %)	0,00015 (34,7%)
10 keV	0,000107	0,000087 (18,7 %)	0,000071 (33,6 %)

Tableau III. 1. Effet de l'orientation de la cible sur les sections efficaces doublement différentielles liées à l'orbitale moléculaire $2b_1$, pour des énergies d'éjection $E_1=E_2=10$ eV et différentes énergies incidentes.

Énergies incidentes	(0°, 0°, 0°)	(0°, 90°, 0°)	(0°, 90°, 90°)
100 eV	0,04760	0,0478 (0,4 %)	0,0561 (17,8 %)
500 eV	0,0399	0,0382 (4,3 %)	0,03597 (9,8 %)
1 keV	0,0291	0,0293 (0,7%)	0,0270 (7 %)
5 keV	0,0118	0,0124 (5%)	0,0115 (2,5%)
10 keV	0,00471	0,00514 (10,6%)	0,00466 (0,8%)

Tableau III. 2. Effet de l'orientation de la cible sur les sections efficaces doublement différentielles liées à l'orbitale moléculaire $5a_1$, pour des énergies d'éjection $E_1=E_2=10$ eV et différentes énergies incidentes.



Énergies incidentes	$(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$	(0°, 90°, 0°)	(0°, 90°, 90°)
100 eV	0,0621	0,0450 (27,5%)	0,0456 (26,5 %)
500 eV	0,0462	0,0422 (9,5 %)	0,0423 (8,5 %)
1 keV	0,0337	0,0316 (7,5 %)	0,0308 (8,6 %)
5 keV	0,0143	0,0140 (2 %)	0,0133 (7 %)
10 keV	0,0059	0,0058 (1,7 %)	0,0054 (8,4 %)

Tableau III. 3. Effet de l'orientation de la cible sur les sections efficaces doublement différentielles liées à l'orbitale moléculaire $2b_2$, pour des énergies d'éjection $E_1=E_2=10$ eV et différentes énergies incidentes.

Énergies incidentes	$(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$	(0°, 90°, 0°)	(0°, 90°, 90°)
100 eV	0,0842	0,0638 (24 %)	0,0851 (1 %)
500 eV	0,1146	0,1128 (1,7 %)	0,0823 (28 %)
1 keV	0,0933	0,0964 (3,3 %)	0,0767 (17,8 %)
5 keV	0,0603	0,0632 (4,8 %)	0,0587 (2,7 %)
10 keV	0,0280	0,0302 (7,8 %)	0,0283 (1 %)

Tableau III. 4. Effet de l'orientation de la cible sur les sections efficaces doublement différentielles liées à l'orbitale moléculaire $4a_1$, pour des énergies d'éjection $E_1=E_2=10$ eV et différentes énergies incidentes.

III. 3. 5. Les distributions énergétiques

Nous avons aussi calculé les distributions énergétiques (globales) de la double ionisation de la molécule H₂S en fonction des énergies E_1 et E_2 des deux électrons éjectés et ce pour les trois orientations (0°, 0°, 0°), (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°) étudiées dans ce travail et pour une



énergie incidente de 1000 eV. Les distributions énergétiques sont obtenues par simple intégration numérique des 2DCSs données par l'Eq. (III.3) sur les énergies E_1 et E_2 des deux électrons éjectés, tel que :

$$\sigma_{j_{1j_2}}(\alpha,\beta,\gamma) = \int_0^{E_{1max}} \int_0^{E_{2max}} \frac{d^2 \sigma_{j_{1j_2}}(\alpha,\beta,\gamma)}{dE_1 dE_2} dE_1 dE_2.$$
(III.5)

Les limites supérieures E_{1max} et E_{2max} utilisées lors de l'intégration sont celles proposées par Bahati *et al.* [10] et Defrance *et al.* [11] :

$$E_{1max} = \frac{(E_i - I^{2+})}{2}$$
(III.6)
$$E_{2max} = \frac{(E_i - I^{2+})}{2} - E_1$$

Les distributions énergétiques globales (somme des contributions individuelles des quatre orbitales moléculaires les plus externes) sont reportées sur les figures III. 13 (a), (b) et (c) pour les trois orientations de la cible considérées dans ce travail. De manière générale, nous observons dans la première et la troisième configuration (Figures III. 13 (a) et III. 13 (c)) des amplitudes des distributions énergétiques de même intensité avec une valeur de 140 *u. a.* à des énergies d'éjection $E_1 = E_2 = 0,1 \ eV$, alors que dans la deuxième configuration (Figure III. 13 (b)), l'intensité est de l'ordre de 130 *u. a.* à $E_1 = E_2 = 0,1 \ eV$. Une analyse fine montre que cette différence est due essentiellement au recouvrement des orbitales atomiques H(1s)-S(3s)-H(1s). En effet dans les configurations (0°, 0°, 0°) et (0°, 90°, 90°), ces orbitales sont situées dans les plans *yz* et *xz*, respectivement, contenant l'axe d'incidence. Alors que dans la configuration (0°, 90°, 0°), ces orbitales sont dans le plan *xy* perpendiculaire à l'axe d'incidence et au plan de collisions.



Figure III. 13. Distributions énergétiques de la double ionisation de la molécule H₂S par impact d'électrons de 1 keV pour les trois orientations : (a) $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, (b) $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et (c) $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$.



III. 4. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons reporté les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement, doublement différentielles et les distributions énergétiques du processus de double ionisation par impact d'électrons de la molécule de sulfure d'hydrogène. Trois orientations spatiales de la cible définies par les angles d'Euler, ont été ainsi analysées : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ}), (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$. Nous avons discuté les sections efficaces multiplement différentielles des quatre orbitales externes $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ en considérant le cas particulier où les deux électrons sont issus de la même orbitale puisque la contribution des orbitales internes est négligeables. L'analyse des résultats obtenus a montré une dépendance importante des sections efficaces multiplement différentielles en fonction de l'orientation spatiale de la cible moléculaire. Cette dépendance est facilement expliquée par la position occupée par l'orbitale atomique gouvernant l'orbitale moléculaire impliquée dans le processus de double ionisation.

De plus, nous avons pu identifier, clairement les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation, en l'occurrence, les mécanismes Shake-Off et Two-Step 1 et ce pour les quatre orbitales moléculaires étudiées $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ et les trois orientations analysées dans ce travail. Par ailleurs, dans certains cas particuliers, nous avons observé une compétitivité entre les deux mécanismes SO et TS1 du processus de double ionisation.

		A
9	100	
Г		

Références

[1] A. Mansouri, C. Dal Cappello, I. Kada, C. Champion and A. C. Roy, *Phys. Lett. A* **373**, 3151 (2009).

[2] I. Kada, A. Mansouri, C. Dal Cappello, P. A. Hervieux and A. C. Roy, J. Phys. B 42, 025201 (2009).

[3] C. Champion, D. Oubaziz, H. Aouchiche, Yu. V. Popov and C. Dal Cappello, *Phys. Rev.* A **81**, 032704 (2010).

[4] B. El Marji, C. Schröter, A. Duguet, A. Lahmam-Bennani, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B* **30**, 3677 (1997).

[5] Dal Cappello, A. Haddadou, F. Menas and A. C. Roy, J. Phys. B 44, 015204 (2011).

[6] C. Schröter, B. El Marji, A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B* **31**, 131 (1998).

[7] D. Oubaziz, H. Aouchiche and C. Champion, Phy. Rev. A 83, 012708 (2011).

[8] H. Aouchiche, S. Mokrani, M. A. Quinto and C. Champion, *Int. J. Mass Spectrom.* **379**, 64 (2015).

[9] D. Oubaziz, C. Champion and H. Aouchiche, Phy. Rev. A 88, 042709 (2013).

[10] E. Bahati, H. Cherkani-Hassani, P. Defrance, J. J. Jureta, T. Kereselidze,

Z. Machavariani and I. Noselidze, J. Phys. B 38, 1261 (2005).

[11] P. Defrance, T. M. Kereselidze, I. L. Noselidze and M. F. Tzulukidze, J. Phys. B 34, 4957 (2001).

		4
9	101	
Г		

Conclusion générale

L'étude effectuée au cours de ce travail consiste à déterminer les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement, doublement différentielles et les distributions énergétiques de double ionisation par impact d'électrons de la molécule du sulfure d'hydrogène orientée dans l'espace. Pour ce faire, nous avons développé une approche théorique basée sur la première approximation de Born et les ondes partielles. Dans notre démarche, nous avons utilisé une base de fonctions d'ondes très bien choisie (fonctions d'ondes planes et fonctions d'ondes coulombiennes) pour décrire les états initial et final du système en interaction.

L'analyse des résultats obtenus a montré une dépendance importante des sections efficaces multiplement différentielles en fonction de l'orientation spatiale de la cible moléculaire. Cette dépendance a été facilement expliquée par la position occupée par l'orbitale atomique gouvernant l'orbitale moléculaire impliquée dans le processus de double ionisation. De plus, nous avons pu identifier les différents mécanismes réactionnels qui ont eu lieu au cours de ce processus, en l'occurrence, les mécanismes Shake-Off et Two-Step 1 et ce pour les quatre orbitales moléculaires étudiées $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ et les trois orientations spatiales de la cible moléculaire, $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$, définies par les angles d'Euler habituels.

Ce travail est scindé en trois chapitres essentiels. Dans le premier, nous avons présenté les notions élémentaires du processus de double ionisation par impact d'électrons d'une cible moléculaire, en particulier, les notions de sections efficaces multiplement différentielles analysées dans ce travail. Nous avons, par la suite, rappelé l'approximation de Born dont le développement au première ordre a été introduit dans l'expression de l'amplitude de transition et par la suite dans les différentes expressions des sections efficaces multiplement différentielles. Nous avons, également, décrit les mécanismes principaux de la double ionisation se déroulant en une seule étape SO et en deux étapes TS1 et TS2. A la fin du chapitre, nous avons, rappelé brièvement les divers modèles théoriques utilisés pour la description de la double ionisation en soulignant leurs avantages et leurs limites. Les



conditions cinématiques et géométriques (coplanaire et non-coplanaire, symétrique et antisymétrique) caractérisant ce processus ont aussi fait l'objet du chapitre.

Après avoir passé en revue les outils nécessaires à la description de la théorie de collision, nous avons décrit en détails, dans le deuxième chapitre, le modèle théorique utilisé dans le cadre de cette étude. Nous avons pu décrire par un formalisme mathématique le modèle théorique permettant la détermination des sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles de collisions doublement ionisantes par impact d'électrons. Ce modèle est basé sur la description du système en interaction dans le cadre de la première approximation de Born. La voie d'entrée, contenant un électron rapide et une cible moléculaire supposée au repos, a été représentée par le produit d'une fonction d'onde plane décrivant la particule incidente et d'une fonction d'onde mono-centrique décrivant la molécule dans son état fondamental. Dans la voie de sortie, composée de trois électrons et d'un ion résiduel, nous avons introduit deux fonctions d'ondes coulombiennes pour modéliser l'interaction des deux électrons éjectés avec l'ion résiduel et une onde plane pour décrire l'électron diffusé. De plus, la répulsion entre les deux particules éjectées a été modélisée par l'introduction du facteur de Gamow. Nous avons, également, discuté les différentes approximations permettant la simplification des calculs analytiques. Nous avons, aussi, indiqué que les sections efficaces quadruplement et doublement différentielles ne peuvent être obtenues que par intégration numérique à partir des sections efficaces quintuplement et triplement différentielles, respectivement.

Après avoir développé le modèle théorique permettant de déterminer les sections efficaces multiplement différentielles, nous sommes passés, dans un troisième et dernier chapitre, à la présentation et à l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus.

Dans ce dernier chapitre, nous avons reporté les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement, doublement différentielles et les distributions énergétiques du processus de double ionisation par impact d'électrons de la molécule de sulfure d'hydrogène. Trois orientations spatiales de la cible ont été ainsi distinguées : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ}), (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$. Nous avons discuté les sections efficaces multiplement différentielles des quatre orbitales externes $2b_1$, $5a_1$, $2b_2$ et $4a_1$ en considérant le cas particulier où les deux électrons sont issus de la même orbitale puisque la contribution des orbitales internes est négligeables. Pour chaque orientation, et dans chaque cas, les résultats obtenus s'expliquaient par l'orientation relative de chaque orbitale moléculaire, et plus particulièrement de la



composante atomique dominant l'orbitale moléculaire considérée. Par ailleurs, l'analyse des sections efficaces quintuplement différentielles, pour les conditions cinématiques étudiées, nous a permis d'identifier, clairement les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation.

L'originalité de ce travail est, en particulier, le choix de la molécule étudiée qui n'est autre que le sulfure d'hydrogène (H₂S). A notre connaissance aucune étude (théorique ou expérimentale), jusqu'à présent, portant sur la double ionisation par impact d'électrons de cette molécule ne se trouve dans la littérature et ce contrairement à d'autres molécules, comme par exemple H₂O et CH₄, qui ont pu bénéficier d'un certain nombre de travaux de recherche.

Par ailleurs, pour raffiner les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche, il serait très intéressant d'inclure les termes du second ordre du développement de Born correspondant au mécanisme TS2 qui semble être insuffisamment ou plutôt pas du tout pris en compte par notre modèle.

Comme perspectives de ce travail, nous envisageons, dans un avenir proche, de déterminer les sections efficaces totales en intégrant sur tout l'espace, c'est-à-dire, sur toutes les orientations possibles de la molécule. Il faut aussi souligner que ce travail ouvre la voie à d'autres études sur la double ionisation par impact de protons, ou de photons, par exemple et sur des molécules du type AH_n possédant un atome central lourd comme PH_3 et SiH₄.

Enfin, pour mieux valoriser nos résultats, nous souhaitons que des expériences sur la double ionisation de molécules soient réalisées dans les meilleurs délais.

۹<u>104</u>
<u>Annexe A</u>

Développement de Born

L'approximation de Born est la base de notre travail pour le calcul des sections efficaces différentielles et intégrales de double ionisation de cible moléculaire. Il est donc important de rappeler, même brièvement, ses différentes étapes. Avant d'introduire ce développement de Born, nous allons définir quelques notions physiques utiles, comme par exemple, l'amplitude de diffusion et la fonction de Green.

Notons aussi que dans cette partie du travail, tous les calculs seront développés dans le système d'unités atomiques (u. a.) pour lequel la masse de l'électron m_e , la constante de Planck divisée par 2π , c'est-à-dire \hbar et la charge élémentaire e de l'électron sont égales à l'unité.

A. 1. Les états stationnaires de diffusion

Considérons un faisceau de particules incidentes qui entrent en collision avec une cible moléculaire ou atomique. Un détecteur est placé loin de la zone d'interaction (voir figure A. 1) dans une direction donnée par l'angle θ bien étudiée. Nous supposerons que les interactions entre les particules incidentes, de type (1), et les particules de la cible, de type (2), peuvent être décrites par l'énergie potentielle V(r), ne dépendant que de la position relative r des deux particules ($r = |\vec{r_1} - \vec{r_2}|$) et de leur charge électrique. Nous sommes, alors, ramenés à l'étude de la diffusion par le potentiel V(r) d'une particule relative de masse réduite μ , où, $\mu = \frac{M.m}{M+m}$, m étant la masse de la particule (1) et M celle de la particule (2).

Nous allons supposer que le potentiel V(r) tend vers zéro plus vite que 1/r lorsque $r \rightarrow \infty$. Notons que cette hypothèse exclut le potentiel Coulombien.





Figure A. 1. Représentation d'une collision entre un faisceau incident et une cible moléculaire.

A. 1. 1. Section efficace différentielle et amplitude de diffusion

Nous proposons de calculer la section efficace différentielle d'une diffusion élastique à partir du courant incident et du courant diffusé (voir Chapitre VIII [1] pour plus de détails). Pour ce faire, nous admettons que le flux N_i des particules incidentes soit proportionnel au flux du vecteur \vec{J}_i , soit :

$$N_i = C \left| \vec{J}_i \right| \tag{A.1}$$

où, \vec{J}_i est le courant de probabilité des particules incidentes, donné par :

$$\vec{J}_{i}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu} \operatorname{Re}\left[-i\psi_{i}^{*}(\vec{r})\vec{\nabla}\psi_{i}(\vec{r})\right]$$
(A.2)

 $\psi_i(\vec{r})$ étant la fonction d'onde décrivant l'électron incident et dont l'expression est celle d'une onde plane :

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$
(A.3)

De même, le nombre de particules diffusées par unité de temps, dans l'angle solide $d\Omega$ est proportionnel au flux du courant diffusé \vec{J}_d , soit :

$$dN_d = C \cdot \left| \vec{J}_d \right| dS \tag{A.4}$$



où, $dS = r^2 d\Omega$ est la surface d'ouverture du détecteur et *r* la distance entre le détecteur et l'origine (qui est en fait le centre de masse des deux particules (1) et (2)). Le courant de probabilité \vec{J}_d des particules diffusées s'exprime par :

$$\vec{J}_{d}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu} \operatorname{Re}\left[-i\psi_{d}^{*}(\vec{r})\vec{\nabla}\psi_{d}(\vec{r})\right]$$
(A.5)

où, la fonction d'onde $\psi_d(\vec{r})$, représentant la particule diffusée, est donnée par [1] :

$$\psi_d\left(\vec{r}\right) = f_k\left(\theta, \varphi\right) \frac{e^{ikr}}{r}.$$
(A.6)

En considérant une cible unique (n=1) dans l'Eq. (I.8), on aura :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N_i} \frac{dN_d}{d\Omega},\tag{A.7}$$

En remplaçant N_i et dN_d par leurs expressions (Eqs. (A.1) et (A.4)) dans l'équation (A.7), on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\left|\vec{J}_{d}\right|}{\left|\vec{J}_{i}\right|} r^{2} = \left|f_{k}\left(\theta,\phi\right)\right|^{2} \tag{A.8}$$

La fonction $f_k(\theta, \varphi)$ est appelée **amplitude de diffusion**. Elle a la dimension d'une longueur et décrit l'anisotropie de la diffusion, c'est à dire la dépendance de l'onde diffusée de la direction (θ, φ) ainsi que de l'énergie [2]. L'expression de $f_k(\theta, \varphi)$ sera donnée sous forme d'une série de plusieurs termes.

Dans le cas d'une collision inélastique, la section efficace différentielle est donnée par l'expression [2] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_d}{k_i} \left| f_k \left(\theta, \varphi \right) \right|^2 \tag{A.9}$$

Dans ce cas $k_d \neq k_i$.

A. 1. 2. Fonction de Green

Dans le but d'obtenir la section efficace différentielle, nous allons résoudre l'équation de Schrödinger décrivant l'évolution d'une particule de masse μ soumise à un potentiel V(r)



$$\left[-\frac{1}{2\mu}\Delta + V(\vec{r})\right]\varphi(\vec{r}) = E_i\varphi(\vec{r})$$
(A.10)

où, $\varphi(\vec{r})$ est la solution de l'équation stationnaire et E_i l'énergie cinétique de la particule incidente avant qu'elle n'atteigne la zone d'action du potentiel V(r). Posons :

$$E_i = \frac{k^2}{2\mu} \tag{A.11}$$

et
$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2\mu} U(\vec{r}),$$
 (A.12)

par conséquent l'équation (A.10) s'écrit :

$$\left[\Delta + k^2\right] \varphi(\vec{r}) = U(\vec{r})\varphi(\vec{r})$$
(A.13)

La solution générale de l'Eq. (A.13) est en fait la somme de deux solutions : l'une en présence du potentiel et l'autre en son absence.

a) La solution homogène $\varphi_0(\vec{r})$ (en l'absence du potentiel) :

En l'absence de potentiel, l'équation (A.13) s'écrit :

$$\left[\Delta + k^2\right] \varphi_0\left(\vec{r}\right) = 0 \tag{A.14}$$

où, $\varphi_0(\vec{r})$ est une onde plane incidente de la forme :

$$\varphi_0(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$
(A.15)

Ceci impose de prendre $\vec{k} = \vec{k}_i$.

b) La solution en présence du potentiel

La solution particulière, en présence du potentiel, correspond à l'équation de l'onde diffusée donnée par [1] :

$$\psi_d\left(\vec{k}, \vec{r}\right) = f_k\left(\theta, \varphi\right) \frac{e^{ik\,r}}{r} \tag{A.16}$$
$$r \to \infty$$



La solution générale de l'équation (A.13) est donnée par la fonction d'onde stationnaire $\varphi(\vec{r})$ [1] :

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int d^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(r') \varphi(\vec{r}')$$
(A.17)

où, $G(\vec{r} - \vec{r}')$ est la fonction de Green, vérifiant l'équation :

$$\left(\Delta + k^2\right)G\left(\vec{r} - \vec{r}'\right) = \delta\left(\vec{r} - \vec{r}'\right) \tag{A.18}$$

La fonction $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ étant la fonction de Dirac.

La solution de l'équation (A.18) peut-être donnée sous la forme :

$$G^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(\pm ik \left| \vec{r} - \vec{r}' \right|)}{\left| \vec{r} - \vec{r}' \right|}$$
(A.19)

 G^+ et G^- sont appelées respectivement « fonction de Green sortante et entrante ».

Pour des positions \vec{r} très éloignées de la cible, c'est-à-dire pour des valeurs de \vec{r} très grandes devant la portée \vec{r}' du potentiel (voir figure A. 2), nous pouvons développer l'expression $|\vec{r} - \vec{r}'|$ sous la forme :

$$\left|\vec{r} - \vec{r}'\right| = \sqrt{r^2 + {r'}^2 - 2\,\vec{r}\,\vec{r}'} \simeq r - \frac{\vec{r}\,\vec{r}'}{r} \simeq r - \vec{u}.\vec{r}'$$
 (A.20)

où, \vec{u} désigne le vecteur unitaire dans la direction de \vec{r} . On en déduit :

$$G^{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') \sim -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp \pm ikr}{r} \exp \pm (-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}')$$

$$r \to \infty \qquad (A.21)$$

où, $\vec{k}_d = k.\vec{u}$ est le vecteur d'onde de la particule diffusé.

_		М
D	109	



Figure A. 2. Représentation du comportement asymptotique.

La forme du comportement asymptotique que l'on veut obtenir impose le choix d'une fonction de Green sortante, $G^+(\vec{r})$. De ce fait, l'équation (A.17) peut se mettre sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik\,r}}{r} \int d^3r' e^{-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}'), \qquad (A.22)$$

$$r \to \infty$$

c'est l'équation « **intégrale de la diffusion** ». On déduit l'expression de l'amplitude de diffusion à partir des Eqs. (A.16) et (A.22) :

$$f_k(\theta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}')$$
(A.23)

En considérant les Eqs. (A.8) et (A.23), la section efficace différentielle de diffusion élastique s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| f_k(\theta, \varphi) \right|^2 = \frac{\mu^2}{4\pi^2} \left| \int d^3 r' e^{-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') \right|^2 \tag{A.24}$$

A. 2. Développement de Born

Nous allons utiliser le formalisme de Born [3] pour déterminer l'expression de l'amplitude de diffusion $f_k(\theta, \varphi)$. Tenant compte de l'Eq. (A.21), l'Eq. (A.22) peut se mettre sous la forme :



$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} + \int d^3r' G^+(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')\varphi(\vec{r}')$$
(A.25)

La résolution de cette dernière se fera par itération, en introduisant un simple changement de notations $(\vec{r} \rightarrow \vec{r}' \text{ et } \vec{r}' \rightarrow \vec{r}'')$. Ce qui permet d'écrire :

$$\varphi(\vec{r}') = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \int d^3 r'' G^+ \left(\vec{r}' - \vec{r}''\right) U\left(\vec{r}''\right) \varphi(\vec{r}'')$$
(A.26)

En remplaçant cette expression dans l'équation (A.25), on obtient :

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{i}\cdot\vec{r}} + \int d^{3}r'G^{+}(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')e^{i\vec{k}_{i}\cdot\vec{r}'} + \int d^{3}r'G^{+}(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')\int d^{3}r''G^{+}(\vec{r}'-\vec{r}'')U(\vec{r}'')\varphi(\vec{r}'')$$
(A.27)

Les deux premiers termes sont connus puisqu'ils contiennent les termes $e^{i\vec{k_i}.\vec{r'}}$ et $e^{i\vec{k_i}.\vec{r'}}$, par contre le troisième est inconnu puisqu'il contient la fonction $\varphi(\vec{r''})$. On peut répéter le même procédé en changeant $(\vec{r} \rightarrow \vec{r''}$ et $\vec{r'} \rightarrow \vec{r'''})$, ce qui donne $\varphi(\vec{r''})$ que l'on injecte à nouveau dans l'équation (A.27). On trouve :

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{i}\cdot\vec{r}} + \int d^{3}r'G^{+}(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')e^{i\vec{k}_{i}\cdot\vec{r}'} + \int d^{3}r'\int d^{3}r''G^{+}(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')G^{+}(\vec{r}'-\vec{r}'')U(\vec{r}')e^{i\vec{k}_{i}\cdot\vec{r}''}
+ \int d^{3}r'\int d^{3}r''\int d^{3}r''G^{+}(\vec{r}-\vec{r}')U(\vec{r}')G^{+}(\vec{r}'-\vec{r}'')U(\vec{r}'')
\times G^{+}(\vec{r}''-\vec{r}''')U(\vec{r}''')\varphi(\vec{r}''')$$
(A.28)

où, les trois premiers termes sont connus ; la fonction inconnue $\varphi(\vec{r}'')$ a été repoussée dans le quatrième terme. On construit ainsi de proche en proche ce qu'on appelle le **développement de Born** de la fonction d'onde stationnaire de diffusion. Si le potentiel est faible, on pourra négliger le dernier terme du développement. Ainsi, il ne restera que les termes connus dans l'Eq. (A.28). Si on reporte $\varphi(\vec{r}')$ dans l'Eq. (A.23), on trouve :

$$f_{k}(\theta,\varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^{3}r' e^{-i\vec{k}_{d}.\vec{r}'} U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_{i}.\vec{r}'} -\frac{1}{4\pi} \int d^{3}r' e^{-i\vec{k}_{d}.\vec{r}'} U(\vec{r}') \int d^{3}r'' G^{+}(\vec{r}'-\vec{r}'') U(\vec{r}'') e^{i\vec{k}_{i}.\vec{r}''} -\frac{1}{4\pi} \iiint d^{3}r' d^{3}r'' e^{-i\vec{k}_{d}.\vec{r}'} U(\vec{r}') G^{+}(\vec{r}'-\vec{r}'') U(\vec{r}'') G^{+}(\vec{r}''-\vec{r}''') U(\vec{r}''') e^{i\vec{k}_{i}.\vec{r}''}$$
(A.29)

Le premier terme de Born, noté f_{B_1} , est donné par :



$$f_{B_1} = \left\langle \psi_f \left| U \right| \psi_i \right\rangle = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{i\vec{q}.\vec{r}'} U\left(\vec{r}'\right)$$
(A.30)

Ce terme est appelé **première approximation de Born** ; il décrit le passage de la particule incidente de son état initial $\psi_i(\vec{k}_i, \vec{r})$ de moment \vec{k}_i vers un état final $\psi_f(\vec{k}_d, \vec{r})$ de moment \vec{k}_d . Dans ce cas, on ne tient compte que d'une seule interaction de la particule incidente avec la cible. Le second terme de la série (A.29), noté f_{B_2} , est donné par :

$$f_{B_2} = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-i\vec{k_d}.\vec{r}'} U(\vec{r}') \int d^3 r'' G^+(\vec{r}'-\vec{r}'') U(\vec{r}'') e^{i\vec{k_i}.\vec{r}''}$$
(A.31)

Dans ce dernier cas, nous avons tenu compte de deux interactions entre la particule incidente et la cible. Ce terme correspond à **la deuxième approximation de Born.**

Références

[1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloé, "Mécanique Quantique", Tome II, Ed. Hermann, Paris (1973).

[2] P. Atkins and R. Friedman, "*Molecular Quantum Mechanics*", Forth Edition, Oxford University Press, New York, USA (2005).

[3] M. Born, Z. Phys. 37, 863 (1926).



<u>Annexe B</u>

Opérateurs de rotation

Les fonctions d'onde décrivant l'état initial de la cible moléculaire, déterminées par Moccia et utilisées dans ce travail, sont données pour une position bien déterminée dans l'espace, c'està-dire, dans un référentiel (Oxyz) lié à la molécule (voir figure B.1). Or, dans la réalité, les vecteurs d'onde que nous utilisons sont définis dans le référentiel du laboratoire (OXYZ) (figure B. 1). Par conséquent, il est nécessaire de ramener ces fonctions et les vecteurs d'ondes dans le repère du laboratoire. Pour ce faire, il suffit d'appliquer l'opérateur de rotation R à la fonction d'onde décrivant l'état initial de la cible. Il est donc judicieux de rappeler quelques notions utiles sur l'opérateur de rotation.

B. 1. Définition d'une rotation : Angles d'Euler

On considère un trièdre direct (*Oxyz*) fixe dans l'espace; l'image dans l'espace (*OXYZ*) de ce trièdre par la rotation R peut être obtenue (figure B. 1), en considérant que la rotation $R_u(\theta)$ fait tourner le système d'un angle θ autour de l'axe *Ou*.

Soit (O, u) un axe - de vecteur unitaire \vec{u} - perpendiculaire au plan (O, z, Z). La rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ est le résultat de trois rotations successives [15] :

- ▶ rotation $R_z(\alpha)$ d'angle α autour de $Oz \rightarrow (Oy \text{ devient } Ou)$
- \succ rotation R_u (β) d'angle β autour de Ou → (Oz devient OZ)
- \succ rotation *R_Z*(γ) d'angle γ autour de *OZ* → (*Ou* devient *OY*)

La rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ s'écrit :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_{Z}(\gamma)R_{\mu}(\beta)R_{\gamma}(\alpha)$$
(B.1)

où, (α, β, γ) sont les angles d'Euler habituels définis comme suit :

$$\alpha = (Oy, Ou), \quad \beta = (Oz, OZ), \quad \gamma = (Ou, OY).$$





Figure B. 1. Représentation des angles d'Euler (α, β, γ) permettant le passage du repère lié à la molécule (*Oxyz*) vers le repère du laboratoire (*OXYZ*).

B. 2. Rotation d'un système physique : Opérateur de rotation

Soit une particule donnée dans un espace à 3 dimensions. Notons par $|\psi\rangle$ un état dynamique donné de cette particule et par $\psi(\vec{r})$ la fonction d'onde le représentant. Soit $|\psi'\rangle$ l'état dynamique obtenu par une rotation R_0 de $|\psi\rangle$ et notons par $\psi'(\vec{r})$ la fonction d'onde correspondante. On a :

$$|\psi'\rangle = R_0 |\psi\rangle$$
 et $\psi'(\vec{r}) = R_0 \psi(\vec{r})$. (B.2)

La valeur de la fonction d'onde initiale $\psi(\vec{r})$ au point r est égale à celle de la fonction d'onde $\psi'(\vec{r}')$ au point r' transformée de r par la rotation R_0 , c'est-à-dire $R_0\vec{r} = \vec{r}'$ et $\vec{r} = R_0^{-1}\vec{r}'$

comme $\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})$, on obtient :

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(R_0^{-1}\vec{r}')$$
 (B.3)

Puisque \vec{r}' est un vecteur quelconque, on peut écrire une forme générale :

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(R_0^{-1}\vec{r})$$
 (B.4)



Dans le cas d'un système à plusieurs particules (cas d'une molécule), on note la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ et on réécrit l'égalité précédente sous la forme :

$$\psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \psi(R_0^{-1} \vec{r}_1, R_0^{-1} \vec{r}_2, ..., R_0^{-1} \vec{r}_N)$$
 (B.5)

La relation (B.4) établit une correspondance linéaire entre $\psi(\vec{r})$ et $\psi'(\vec{r})$. Nous pouvons, ainsi, conclure qu'il existe un opérateur de rotation *R* tel que :

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle. \tag{B.6}$$

Cet opérateur est unitaire car les normes de $\psi(\vec{r})$ et $\psi'(\vec{r})$ sont égales :

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | R^+ R | \psi \rangle = 1$$
 (B.7)

On déduit qu'à toute rotation R_0 d'un système physique donné est associé un opérateur R unitaire et linéaire tel que :

$$RR^+ = R^+R = 1 \tag{B.8}$$

B. 3. Moment cinétique et rotation infinitésimale

La rotation $R_z(\alpha)$ autour de l'axe O_z peut être considérée comme une application qui transforme un point (x, y) du plan, en un autre point (x_1, y_1) du même plan telle que :

$$x_{1} = x \cos \alpha + y \sin \alpha$$

$$y_{1} = -x \sin \alpha + y \cos \alpha$$
(B.9)

En particulier, la rotation infinitésimale $R_{z}(d\alpha)$ d'un angle $d\alpha$ infiniment petit donne :

$$x_{1} = x + dx = x\cos(d\alpha) + y\sin(d\alpha)$$

$$y_{1} = y + dy = -x\sin(d\alpha) + y\cos(d\alpha)$$
(B.10)

En se limitant aux premiers ordres en $d\alpha$ dans le développement de Taylor des fonctions cosinus et sinus, on trouve :

$$dx = x_1 - x = y \, d\alpha$$

$$dy = y_1 - y = -x \, d\alpha$$
(B.11)

Considérons, maintenant, une fonction $\psi(x, y)$ dérivable par rapport à x et y. En utilisant les définitions (B.2) et (B.4), la transformée de la fonction $\psi(x, y)$ par la rotation $R_z(d\alpha)$ est définie comme suit :



$$R_{z}(d\alpha)[\psi(x, y)] = \psi \Big[R^{-1}(d\alpha)(x, y) \Big]$$

= $\psi(x + y \, d\alpha, -x \, d\alpha + y)$
= $\psi(x + dx, y + dy)$
= $\psi(x, y) + \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx + \frac{\partial \psi}{\partial y} \, dy$ (B.12)

En substituant, dans l'Eq. (B.12), dx et dy par leurs expressions données par l'Eq. (B.11), on trouve :

$$R_{z}(d\alpha) \left[\psi(x, y) \right] = \left[1 + d\alpha \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \psi(x, y)$$
(B.13)

La fonction $\psi(x, y)$ étant quelconque, l'opérateur de rotation infinitésimale peut donc se mettre sous la forme :

$$R_{z}(d\alpha) = \left[1 + d\alpha(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y})\right]$$

= $1 - iL_{z}d\alpha$ (B.14)

avec

$$L_{z} = i \left[y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right]$$
(B.15)

L'opérateur de rotation L_z est appelé le générateur infinitésimal du groupe de rotations planes. Puisque toute rotation finie est considérée comme une succession de rotations infinitésimales, elle peut donc s'exprimer en fonction de L_z .

B. 4. Construction de l'opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$

Soit la rotation $R_u(\varphi)$ d'un angle fini φ autour de l'axe (O, u). On a alors :

$$R_{u}(\varphi + d\varphi) = R_{u}(\varphi)R_{u}(d\varphi) = R_{u}(d\varphi)R_{u}(\varphi)$$

$$= (1 - iJ_{u}d\varphi)R_{u}(\varphi)$$
(B.16)

ou encore :

$$\frac{R_u(\varphi + d\varphi) - R_u(\varphi)}{d\varphi} = -iJ_u R_u(\varphi)$$
(B.17)

avec $J_u = \vec{J}.\vec{u}$ la composante suivant l'axe (O, u) du moment cinétique total \vec{J} .



Lorsque $d\varphi$ tend vers zéro, l'expression (B.17) s'écrit comme la dérivée par rapport à φ de l'opérateur de rotation :

$$\frac{d}{d\varphi}R_{u}(\varphi) = -iJ_{u}R_{u}(\varphi) \tag{B.18}$$

On obtient facilement la solution de cette équation différentielle par simple intégration :

$$R_{\mu}(\varphi) = e^{-i\varphi J_{\mu}} \tag{B.19}$$

avec la condition initiale : $R_u(\varphi = 0) = 0$.

Dans ce cas et conformément aux conventions d'écriture de la figure B. 1, l'opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ donné par l'équation (B.1) s'écrit :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\gamma J_Z} e^{-i\beta J_u} e^{-i\alpha J_z}.$$
(B.20)

D'après la loi de transformation des opérateurs [15], nous pouvons exprimer l'opérateur J_u en fonction de J_v :

$$J_{u} = R_{z}(\alpha) J_{y} R_{z}^{+}(\alpha) = e^{-i\alpha J_{z}} J_{y} e^{+i\alpha J_{z}}.$$
 (B.21)

Par la suite, on a :

$$-i\beta J_{u} = e^{-i\alpha J_{z}} (-i\beta J_{y}) e^{+i\alpha J_{z}}.$$
(B.22)

ou sous forme exponentielle :

$$e^{-i\beta J_u} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{+i\alpha J_z}.$$
(B.23)

En substituant cette expression au second membre de l'équation (B.20), il vient :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\gamma J_z} e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y}.$$
(B.24)

De la même façon, J_Z se déduit de J_z par application successive des rotations $R_z(\alpha)$ et $R_u(\beta)$, on obtient finalement :

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}.$$
(B.25)

B. 5. Matrice de rotation

Chaque opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ est représenté par une matrice de rotation à (2 J + 1) dimensions, dépendant de J [15] :

$$R_{m,m'}^{J}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle J, m | R(\alpha,\beta,\gamma) | J, m' \rangle.$$
(B.26)

En substituant $R(\alpha, \beta, \gamma)$ par son expression donnée par l'Eq. (B.25), on obtient :

9<u>117</u>

$$R_{m,m'}^{J}(\alpha,\beta,\gamma) = \left\langle J, m \right| e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z} \left| J, m' \right\rangle.$$
(B.27)

L'expression finale de la matrice de rotation est donnée par :

$$R^{J}_{m,m'}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\,\alpha m}.d^{J}_{m,m'}(\beta).e^{-i\,\gamma m'},$$
(B.28)

où , $d_{m,m'}^J(\beta)$ est donnée par la formule de Wigner [15] :

$$d_{m,m'}^{J}(\beta) = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^{t} \frac{\sqrt{(J+m)!(J-m)!(J+m')!(J-m')!}}{(J+m-t)!(J-m'-t)!t!(t-m+m')!} \cdot (\cos\frac{\beta}{2})^{2J+m-m'-2t} \cdot (\sin\frac{\beta}{2})^{2t-m+m'}$$
(B.29)

où, t est un entier prenant toutes les valeurs compatibles avec la définition des différentes factorielles.

		A
9	118	J