

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZIOUZOU



**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**THESE DE DOCTORAT
SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX**

Présentée par

Zakia Ait Elhadj Ali

Intitulée

**Etude de la double ionisation de molécules polyatomiques par impact
d'électrons rapides**

Devant le jury d'examen composé de

Menas Ferhat	Professeur	UMMTO	Président
Kessal Salem	Professeur	USTHB	Rapporteur
Champion Christophe	Professeur	Université de Bordeaux	Co-Rapporteur
Houamer Salim	Professeur	Université de Sétif	Examineur
Mansouri Abdelaziz	Professeur	Université de Sétif	Examineur
Ziane Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Examineur
Oubaziz Dahbia	MCA	UMMTO	Invitée

Soutenue le 01/03/2017

A la mémoire de mon père.

A ma mère.

A ma sœur M alika et son mari Belaid.

A ma sœur Fatiha.

A mon neveu Amar.

A mes nièces Anais et Sofia.

Remerciements

Au terme de ce travail, je remercie mon directeur de thèse Monsieur *Salem Kessal*, professeur à l'université des Sciences et technologie Houari Boumediene (Alger) pour sa disponibilité qui a beaucoup facilité l'aboutissement de cette thèse.

Il m'est très agréable d'adresser mes profonds remerciements à Monsieur *Christophe Champion*, professeur à l'université de Bordeaux pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de co-diriger cette thèse et pour toute l'aide précieuse qu'il a bien voulu apporter pour sa réalisation.

Je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements et ma profonde reconnaissance à Madame *Dahbia Oubaziz*, maitre de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Je la remercie pour sa confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce travail et pour toute l'aide précieuse qu'elle m'a apporté pour sa concrétisation aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. Merci Dahbia pour la main que tu m'as tendue à un moment crucial de ma vie, merci pour ton assistance et tes encouragements sincères et merci pour toutes les choses que tu as bien voulu partager avec moi. Je tiens à te dire que tout ce que nous avons partagé m'est vraiment très cher.

Je remercie très sincèrement Monsieur *Ferhat Menas*, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs : *Abdelaziz Mansouri* et *Salem Houamer* professeurs à l'Université Ferhat Abbas de Sétif ainsi qu'à Monsieur *Abdelhamid Ziane*, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour l'attention qu'ils ont bien voulu apporter à ce travail en acceptant de participer au jury.

J'ai une pensée toute particulière pour Monsieur *Omari Mohand Arezki*, chef du service de la poste graduation (parti en retraite) que je remercie beaucoup pour son aide à régler certains détails administratifs.

Enfin, je ne dirai jamais assez pour témoigner ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma mère qui m'a accompagné jour après jour, avec beaucoup de patience, durant toute la période qu'a pris l'aboutissement de ma thèse, et pour tout le soutien et l'appui que j'ai pu trouver auprès d'elle. Je suis très reconnaissante envers ma sœur Malika pour son aide et son soutien sans faille à toute épreuve. Je regrette tant que mon père ne soit plus parmi nous pour que je puisse partager ce moment avec lui.

Sommaire

Introduction.....	2
--------------------------	----------

Chapitre I : Rappels sur le processus de double ionisation

I.1. Introduction.....	8
I.2. Processus de double ionisation par impact d'électron.....	8
I.3. Notion de sections efficaces.....	9
I.4. Approximation de Born.....	10
I.5. Sections efficaces différentielles.....	11
I.5.1. Sections efficaces simplement différentielles.....	12
I.5.2. Sections efficaces doublement et triplement différentielles.....	13
I.5.3. Sections efficace quadruplement différentielles.....	13
I.5.4. Sections efficaces quintuplement différentielles.....	14
I.6. Mécanismes de la double ionisation.....	14
I.6.1. Mécanisme SO.....	15
I.6.2. Mécanisme TS1.....	16
I.6.3. Mécanisme TS2.....	16
I.7. Conditions cinématiques et géométriques de la double ionisation.....	18
I.7.1. Géométrie coplanaire symétrique.....	18
I.7.2. Géométrie coplanaire asymétrique.....	18
I.7.3. Géométrie non coplanaire symétrique.....	20
I.7.4. Géométrie non coplanaire asymétrique.....	20
I.8. Modèles théoriques pour l'étude de la double ionisation.....	20
I.8.1. Dans le cadre de la première approximation de Born.....	21
I.8.2. Au-delà de la première approximation de Born.....	24
I.9. Importance de la corrélation.....	26
I.10. conclusion.....	27

Chapitre II : Double ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électron

II.1. Introduction.....	29
II.2. Description de la molécule cible.....	29

II.2.1.Description physique de la molécule cible.....	29
a) La molécule de méthane (CH_4).....	29
b) La molécule d'ammoniac (NH_3).....	30
II.2.2.Etat électronique de la molécule cible.....	32
II.2.3.Fonction d'onde de la cible moléculaire.....	35
II.3.Modèle théorique.....	37
II.3.1.Fonction d'onde de l'état initial.....	37
II.3.2.Fonction d'onde de l'état final.....	37
II.3.3.Expression de la section efficace quintuplement différentielle.....	39
II.3.4.Développement des différents termes de l'amplitude de transition.....	42

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Résultats et discussion.....	50
III.1. Introduction.....	50
III.2. Double ionisation de la molécule CH_4	50
III.2.1. Effet de l'orientation sur les sections efficaces (e , $3e$).....	50
a) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$	51
b) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$	55
c) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$	59
III.2.2. Les SEQD globales pour la molécule CH_4	62
III.2.3. Les SEQD moyennées sur l'orientation de la molécule CH_4	63
III.3. Les SEQD en fonction de l'orientation pour la molécule NH_3	66
a) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$	67
b) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$	70
c) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$	74
d) Les SEQD globales pour la molécule NH_3	77
III.4. Conclusion.....	79
Conclusion générale.....	81
Références bibliographiques.....	83

Introduction

Introduction

L'étude du processus d'ionisation d'atomes ou molécules par impact de particules chargées, particulièrement l'ionisation par impact d'électrons, constitue un volet très important de la physique des collisions. L'analyse des informations qu'apportent ces études joue un rôle essentiel aussi bien pour la compréhension de la structure de la matière que de la dynamique de la collision et présente un intérêt tant fondamental que pratique pour la compréhension de nombreux phénomènes naturels dans plusieurs domaines de la physique, tels que la physique des plasmas (processus de transfert d'énergie au sein de plasmas chauds) et l'astrophysique (rôle essentiel des mécanismes élémentaires d'interaction – ionisation, excitation, capture – qui interviennent lors de la formation d'objets cosmologiques). L'étude de ces processus d'ionisation permet aussi aux sciences biologiques la compréhension des divers mécanismes conduisant au dépôt d'énergie consécutif à l'irradiation de tissus vivants.

Ainsi, au cours des dernières décennies, un effort intense a été consacré aux développements expérimentaux et théoriques pour fournir des bases de données précises en termes de sections efficaces du processus d'ionisation par impact d'électrons pour une série de cibles atomiques et moléculaires. D'un point de vue fondamental, l'étude de la simple et de la double ionisation par impact électronique en fonction des différents régimes cinématiques donne accès à deux aspects d'information : d'un côté, l'information sur la dynamique du processus (interaction cible-projectile, la corrélation électron-électron, interaction post-collision...) et de l'autre côté, l'information sur la structure de la cible en utilisant la méthode EMS (electron momentum spectroscopy).

De nombreuses études théoriques et expérimentales du processus d'ionisation par impact d'électron ont été réalisées sur des cibles atomiques et un intérêt plus croissant pour l'étude de cibles moléculaires est apparu ces dernières années. Certains efforts ont été consacrés pour l'étude des petites molécules diatomiques telles que H_2 et N_2 puis des cibles moléculaires plus complexes telles que H_2O , CH_4 et NH_3 .

Ainsi, l'étude de la dynamique de la collision électron- CH_4 et électron- NH_3 est devenue un champ croissant d'exploration comprenant l'environnement [1-3], l'astrophysique [4] (le méthane et l'ammoniac étant des composants importants de certaines atmosphères planétaires) et même des considérations médicales, la molécule de méthane étant habituellement considérée comme la composante la plus simple de nombreuses structures organiques. Par conséquent, une quantité importante de travaux théoriques et expérimentaux

peut être trouvée dans la littérature portant sur la détermination des sections efficaces associées au processus d'ionisation de ces molécules par impact d'électrons. On peut citer les sections efficaces totales d'ionisation rapportées par Rapp et Englander- Golden [5], Scharm *et al.* [6], Orient et Srivastava [7] et par Tian et Vidal [8]. Des sections efficaces doublement différentielles ont été mesurées pour la molécule de méthane impactée par un faisceau d'électrons d'énergie 350eV [9], ainsi que des sections efficaces triplement différentielles pour une simple ionisation de l'orbitale externe $1t_2$ et de l'orbitale interne $2a_1$ du méthane à des énergies intermédiaires et faibles [10-13]. Sur le plan théorique, Jain et Baluja [14] et Joshipura *et al.* [15,16] ont examiné un grand nombre de cibles dont le CH_4 et NH_3 . Dans leurs travaux, les auteurs ont rapporté des sections efficaces calculées en utilisant le formalisme optique complexe. Les résultats obtenus ont montré un bon accord avec les données expérimentales disponibles. Des sections efficaces triplement différentielles ont été calculées par Champion *et al.* dans le cadre de la première approximation de Born avec ondes distordues (DWBA) pour NH_3 et CH_4 [17,18]. Citons aussi l'étude expérimentale comparée à une étude théorique présentée dans [19] sur ces deux molécules.

La double ionisation d'atomes et molécules est aujourd'hui essentiellement étudiée au moyen de techniques de détection multiples en coïncidence. La technique dite (e,3e) se réfère à une expérience de double ionisation par impact d'électron dans laquelle l'électron diffusé et les deux électrons éjectés sont détectés en coïncidence et sélectionnés en énergie et en direction. Cette approche a été prouvée pour être l'outil le plus sophistiqué pour une étude complète de la dynamique du processus de double ionisation d'atomes et de molécules par impact électronique. Dans de telles expériences, l'électron incident et l'électron diffusé ont une grande énergie (typiquement supérieure à 5keV) par rapport aux énergies des deux électrons éjectés (moins de 200 eV) [20].

Toutefois, ces expériences restent essentiellement limitées à des cibles atomiques telles que les gaz rares. Ainsi, les premières expériences (e,3e) ont été réalisées sur l'argon [21], le néon [22], le krypton [23], et l'hélium [24, 25]. Pour les cibles moléculaires, ces expériences restent rares et pour la majeure partie limitée à des expériences (e,3-1e), c'est à dire des expériences où un seul des deux électrons éjectés est détecté en coïncidence avec l'électron diffusé [26] ou bien les deux électrons éjectés sont détectés en coïncidence. Citons les travaux récents de Li *et al.* sur l'azote moléculaire (N_2) [27, 28] traitant à la fois des expériences (e,3-1e) et (e, 3e). Jones et al. [29] ont rapporté des données pour la molécule H_2O où de manière similaire aux expériences H_2 rapportés par Lahmam-Bennani *et al.* [26], des expériences (e,3-1) ont été

réalisées pour des électrons incidents de 2055eV. L'étude de Elmir [19] a porté sur la double ionisation ($e,3-1 e$) de la couche externe $1t_2$ de CH_4 .

Plusieurs approches théoriques ont été développées pour interpréter les observations expérimentales du processus d'ionisation par impact d'électron. On peut citer le modèle (CCC) (Convergent Close Coupling) utilisé avec succès par Lahmam Bennani *et al.* [30] pour prédire les distributions angulaires pour l'hélium et le modèle J-matrice utilisé par Zaystev *et al.* [31]. Enfin, citons la première approximation de Born avec onde plane (PWBA) qui est jusqu'à présent le seul modèle théorique utilisé pour le traitement de la double ionisation de cibles lourdes. Dans cette approche, les deux électrons éjectés sont décrits en termes d'ondes coulombiennes avec un facteur de Gamow pour tenir compte de la répulsion entre eux. L'électron incident et l'électron diffusé sont décrits avec des fonctions d'ondes planes.

Ce modèle a été utilisé pour la description de la forme (mais non l'amplitude) de la distribution angulaire des premières expériences ($e,3e$) par Lahmam Bennani *et al.* [32] en particulier pour une énergie incidente élevée. Les auteurs ont expliqué les écarts dans ce modèle par le manque de contributions du mécanisme de second ordre qui devrait être pris en compte, et qui n'est que partiellement introduit dans l'approximation de Born avec ondes distordues (DWBA) [32] via l'utilisation d'une onde distordue (qui prend en compte l'interaction entre l'électron diffusé et l'ion résiduel) pour décrire l'électron diffusé. Cependant, même ce modèle plus sophistiqué ne parvient pas à reproduire les données expérimentales surtout pour un faible moment de transfert [33].

La double ionisation de cibles moléculaires par impact d'électrons a fait l'objet de nombreuses études théoriques. La littérature rapporte des travaux sur la molécule H_2O basés sur la première approximation de Born. Le premier a été proposé par Kada *et al.* [34], l'étude ayant porté sur la double ionisation de l'orbitale moléculaire $1b_1$ de la molécule H_2O par impact électronique de 1 keV dans une géométrie coplanaire en utilisant le modèle 3C. Des sections efficaces quintuplement différentielles ont été calculées. De même, Mansouri *et al.* [35] ont traité le cas des quatre orbitales moléculaires ($1b_1$, $3a_1$, $1b_2$ et $2a_1$) de la molécule H_2O dans le cadre de l'approximation de Born avec ondes planes (PWBA) avec le modèle A3C. Les auteurs ont rapporté des sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'angle polaire d'éjection pour un impact électronique de 1 keV. Plus récemment, Champion *et al.* [36, 37] ont rapporté une étude détaillée axée sur la double ionisation de la molécule d'eau dans le cadre de la première approximation de Born et ont souligné une forte dépendance de la section efficace quintuplement différentielle en fonction de l'orientation de la cible moléculaire. Une étude de la double ionisation de la molécule H_2 dans le cadre de la

deuxième approximation de Born a été rapportée par Mansouri *et al.* [38] qui ont étudié les réactions $(e,3e)$ et $(e,3-1e)$ induites sur la molécule H_2 en utilisant le modèle 2CWG dans le contexte de la seconde approximation de Born ; et Chuluumbaatar *et al.* [39] qui ont utilisé la fonction d'onde à deux centres appelée "Two Centre Continuum Wavefunction".

Différents mécanismes ont été proposés pour décrire le processus de double ionisation induite par un impact d'électron, parmi lesquels on distingue essentiellement trois mécanismes directs / indirects [40]: le mécanisme Shake-Off (SO), le mécanisme à deux étapes 1 (TS1) et le mécanisme à deux étapes 2 (TS2). Le processus SO fait référence à une seule interaction entre l'électron incident et un électron de la cible [41] conduisant à l'éjection d'un premier électron. Cette première ionisation est alors suivie d'un processus de relaxation due à la variation brusque du potentiel de la cible ce qui provoque par conséquent l'éjection d'un second électron. Il n'y a eu qu'une seule interaction entre l'électron incident et la cible: le mécanisme SO est alors classé comme un mécanisme à une seule étape. Le mécanisme TS1 consiste en une première interaction entre l'électron incident et un électron de la cible comme dans le cas du mécanisme SO. Cependant, dans ce cas, le premier électron éjecté interagit avec un autre électron de la cible et l'éjecte. Deux interactions sont alors impliquées dans le cas du mécanisme TS1 qui peut néanmoins être bien décrit dans le cadre de la première approximation de Born [41]. Pour le mécanisme à deux étapes (TS2), l'électron incident interagit successivement avec deux électrons différents de la cible et les éjecte l'un après l'autre. Le mécanisme TS2 est un processus de second ordre qui ne peut être décrit que dans la cadre de la deuxième approximation de Born.

La double ionisation de la molécule CH_4 induite par impact électronique n'a été jusqu'à présent que rarement étudiée. On peut citer les mesures $(e,3-1e)$ se référant à des sections efficaces quadruplement différentielles récemment rapportées par Staicu Casagrande *et al.* [42] dans une géométrie coplanaire pour des valeurs de moment de recul intermédiaires et grandes. Dans leur travail, les auteurs ont comparé leurs observations avec les prédictions théoriques fournies par le modèle 3C où les deux électrons éjectés et l'électron diffusé sont décrits au moyen de fonctions d'onde coulombiennes. Une étude de la double ionisation de la molécule CH_4 a été aussi reportée dans [19], comprenant une étude théorique et des mesures $(e,3-1e)$.

Dans le présent travail, nous étendons l'étude réalisée sur la molécule d'eau [36, 37] pour d'autres cibles moléculaires qui sont CH_4 et NH_3 . Les sections efficaces quintuplement

différentielles sont calculées dans le cadre de la première approximation de Born avec onde plane en fonction de l'orientation de la cible moléculaire. Ensuite, ces SEQDs sont calculées en faisant la moyenne sur toutes les orientations possibles de la cible moléculaire.

Le présent manuscrit, constitué de trois chapitres, est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre nous rappelons quelques notions sur le processus de double ionisation par impact d'électron comme un cas particulier des collisions inélastiques. Nous présentons une description du processus de double ionisation, de la section efficace de diffusion, de l'approximation de Born utilisée dans cette étude et l'approche de la matrice de diffusion pour aboutir à l'expression de la section efficace multiplement différentielle. Nous donnons aussi une description des différents mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation et nous terminons ce chapitre par un rappel sur les différents modèles théoriques utilisés dans le cadre de l'approximation de Born pour l'étude de la double ionisation.

Le chapitre II est consacré à la description du modèle théorique utilisé pour l'étude de la double ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électron. Les états initial et final du système en interaction sont explicitement décrits. L'électron incident est décrit par une onde plane alors qu'une fonction mono centrique de Moccia va représenter les électrons liés à la cible moléculaire. L'état final est décrit par le modèle 2CWG. Nous avons par ailleurs développé l'expression de la section efficace quintuplement différentielle.

Dans le chapitre III nous donnons une discussion des résultats de calcul des sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'orientation pour la molécule CH_4 et NH_3 ainsi que des sections efficaces quintuplement différentielles moyennées sur l'orientation pour la molécule CH_4 . Les résultats obtenus sont interprétés de façon classique, à l'aide des mécanismes réactionnels de la double ionisation.

Nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I

Rappels sur le processus de double ionisation

I.1. Introduction

Nous donnons dans ce chapitre introductif les définitions et les principes de base de la théorie des collisions. Le but principal de l'étude théorique du processus de collision est la modélisation de la dynamique des systèmes en interaction, permettant ainsi l'interprétation des observations expérimentales. Les résultats des expériences de collisions s'expriment au moyen de quantités, appelées sections efficaces, reliées directement au comportement asymptotique des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger. La connaissance de l'expression explicite de la section efficace différentielle est nécessaire à la description du processus de double ionisation.

Les premiers calculs de sections efficaces ont été effectués au cours des années trente [43, 44] en utilisant l'approximation de Born au premier ordre. Plus tard, ces calculs ont été améliorés en décrivant plus précisément l'état final et l'état initial [45, 46]. La grande difficulté de ces descriptions est la prise en compte des comportements asymptotiques dans un potentiel coulombien où plusieurs particules sont en interaction. Par la suite, il a été possible d'introduire les mécanismes plus complexes ; de deuxième ordre par exemple ; pour rendre compte de certains résultats expérimentaux [47, 48].

I.2. Processus de double ionisation par impact d'électron

Le processus de double ionisation par impact d'électron noté usuellement (e,3e) est dû à la collision d'un faisceau incident d'électrons monocinétiques d'énergie E_i et d'impulsion $\vec{k}_i$, avec les électrons d'une cible atomique ou moléculaire que nous noterons X. L'électron incident est diffusé dans une direction spatiale définie par l'angle polaire θ_d et l'angle azimutal φ_d . L'électron diffusé est détecté avec une énergie E_d et une quantité de mouvement $\vec{k}_d$. Les deux électrons éjectés dans le continuum de l'ion résiduel sont détectés en coïncidence avec l'électron diffusé et sont caractérisés par leurs énergies cinétiques E_1 et E_2 ; leurs quantités de mouvement $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ et par leurs directions d'éjection $\Omega_1 (\theta_1, \varphi_1)$ et $\Omega_2 (\theta_2, \varphi_2)$ relativement à la direction d'incidence.

On peut alors définir le processus de double ionisation par la réaction suivante



où X^{2+} désigne l'ion résiduel et e_i^- , e_d^- , e_1^- et e_2^- représentent respectivement les électrons incident, diffusé et éjectés. Le processus de la double ionisation peut être représenté par le schéma de la figure I.1.

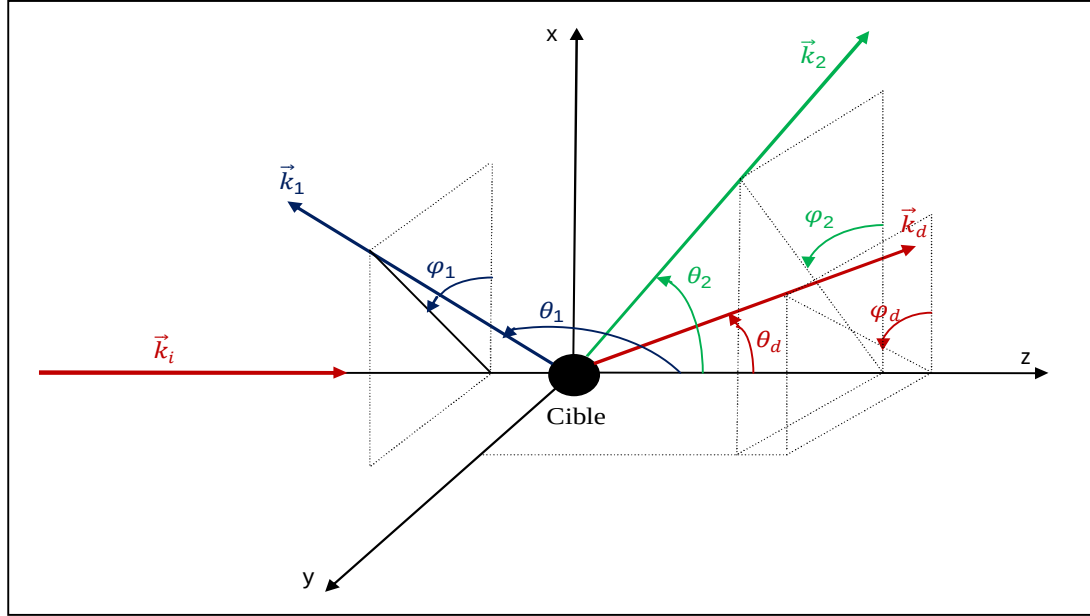


Figure I.1 : Représentation schématique du processus de double ionisation par impact d'électron.

La masse de l'électron projectile étant très petite devant celle de la cible, le transfert d'énergie cinétique entre l'électron incident et la cible se trouve alors négligeable, ce qui permet d'établir les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, données par

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

et

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K} \quad (\text{I.3})$$

I^{2+} représente le potentiel de double ionisation de la cible et $\vec{K}$ la quantité de mouvement de l'ion résiduel, nommé moment de recul.

I.3. Notion de sections efficaces

Considérons un flux homogène F de particules incidentes mono-énergétiques qui entrent en collision avec une cible composée de n particules identiques. Soit N_f le nombre d'électrons émergents par unité de temps, dans une direction (θ, φ) d'un élément d'angle solide $d\Omega$. On considère que les cibles sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour avoir un seul choc par particule incidente, (la densité des cibles et le flux F sont relativement faibles pour éviter les effets de collisions multiples), on a alors

$$N_f(\theta, \varphi) = nF \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{(\theta, \varphi)} d\Omega \quad (I.4)$$

Le terme $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{(\theta, \varphi)}$ représente la section efficace simplement différentielle. Concrètement, il représente la surface du flux incident total qui contient le nombre de particules diffusées dans l'élément de volume $d\Omega$ par centre diffuseur. La section efficace totale est définie par :

$$\sigma = \int \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{(\theta, \varphi)} d\Omega = \iint \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (I.5)$$

L'expression (1.5) représente la surface du flux qui contient l'ensemble des particules diffusées et est reliée à la probabilité de transition par unité de temps P_{if} , par la relation

$$\sigma = \frac{P_{if}}{F} \quad (1.6)$$

où P_{if} est la probabilité de transition par unité de temps d'un état initial d'énergie E_i et de quantité de mouvement $\vec{k}_i$ vers un état final observé par les détecteurs appropriés avec une énergie $E_f = E_d + E_1 + E_2 + I^{2+}$ et une quantité de mouvement $\vec{k}_f$. La probabilité de transition est reliée à l'élément de matrice de transition par la relation [49]

$$P_{if} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) |T_{fi}|^2 F \quad (I.7)$$

$$\text{et} \quad \sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) |T_{fi}|^2 \quad (I.8)$$

Les fonctions δ assurent les conservations d'énergie et de quantité de mouvement, $|T_{fi}|$ représente la matrice de transition d'un état initial vers un état final, donnée par :

$$T_{fi} = \langle \psi_f(\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_o, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | T | \psi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_o, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (I.9)$$

T est un opérateur de transition, $\psi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_o, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\psi_f(\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_o, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ étant respectivement les fonctions d'onde de l'état initial et final du système en interaction.

I.4. Approximation de Born

Il est nécessaire de faire appel à un certain nombre d'approximations pour la détermination de la section efficace et donc de l'élément de transition associé à l'opérateur de transition T. L'approche de Born proposée depuis 1926 [50] est la plus utilisée pour le calcul de sections efficaces lors de l'ionisation de cibles atomiques et moléculaires. Le principe de cette approximation repose sur le fait que le potentiel d'interaction coulombien entre le projectile et la cible est faible devant l'énergie totale de la cible ainsi que celle du projectile incident. Par conséquent, le potentiel diffuseur peut être traité comme une perturbation, l'opérateur de transition T peut alors être défini à l'aide de la fonction de Green G_0^+ [51] et du potentiel d'interaction V. La formulation de Born [50] permet d'exprimer l'opérateur de transition sous la forme d'un développement en puissances du potentiel d'interaction, qui peut être interprété comme une série de diffusion multiple dans laquelle le projectile interagit de façon répétitive avec le potentiel V et se propage librement entre deux interactions successives. Cette formulation se traduit par l'expression :

$$T = V + VG_0^+V + VG_0^+VG_0^+V + \dots \quad (I.10)$$

C'est le développement de Born aux différents ordres. C'est un développement en puissance du potentiel d'interaction entre le projectile et la cible. La première approximation de Born consiste à ne retenir que le premier terme du développement, tandis que la seconde approximation de Born équivaut à remplacer T par les deux premiers termes du développement et ainsi de suite.

La validité et les limitations de l'approximation de Born peuvent être déterminées en interprétant les différents termes de l'équation (I.9). Le terme du premier ordre représente une interaction simple de l'électron incident avec chacune des particules composant la cible. Les termes d'ordre n décrivent les n interactions successives du projectile avec ces mêmes particules. Ainsi, la première approximation de Born n'est valable que lorsqu'on considère

une seule interaction du projectile avec la cible, comme c'est le cas des collisions ionisantes de cibles atomiques ou moléculaires par des électrons ayant une vitesse très grande devant celle des électrons liés à la cible [52, 53, 54].

I.5. Sections efficaces différentielles

Dans un processus (e,3e), nous étudions le passage d'un état initial formé par l'électron incident et la cible vers un état final composé de l'électron diffusé, de deux électrons éjectés et d'un ion résiduel. L'électron le plus rapide est l'électron diffusé représenté par son énergie E_d et son vecteur d'onde $\vec{k}_d$, tandis que les deux électrons éjectés et l'ion résiduel sont représentés respectivement par leurs énergies E_1, E_2, I^{2+} et leurs vecteurs d'onde $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ et $\vec{K}$. La section efficace totale est calculée en intégrant sur toutes les valeurs possibles des différentes quantités de mouvement $\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{K}$, tout en préservant les conditions de conservation des énergies et des quantités de mouvement, soit

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K})) |T_{fi}|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 d\vec{k}_d d\vec{K} \quad (\text{I.11})$$

La fonction $\delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K}))$ permet par ses propriétés mathématiques d'éliminer une des intégrales. L'intégration de l'expression (I.11) sur $d\vec{K}$ conduit à :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 d\vec{k}_d \quad (\text{I.12})$$

qui correspond à une expérience de collision dans laquelle seule l'existence de l'ion X^{2+} dans un état donné est observé. Dans le cadre de la première approximation de Born, l'expression de l'amplitude de transition est donnée par

$$T_{fi} = \langle \psi_f(\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_o, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | T | \psi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_o, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{I.13})$$

Du point de vue expérimental, un détecteur est disposé loin de la zone d'interaction et mesure le nombre de particules diffusées ou éjectées par unité de temps. L'accumulation de divers paramètres énergétiques et directionnels associés à chacune des particules émergentes implique une restriction dans les mesures de comptabilisation de l'état final. Pour limiter la détection à des valeurs précises d'énergie et d'angles de direction, les détecteurs n'occupent

qu'un angle solide $d\Omega$ et n'observent par conséquent qu'une partie des particules diffusées ou éjectées. Dans ce cas, on parle de sections efficaces différentielles.

I.5.1. Sections efficaces simplement différentielles

Si le détecteur permet de déterminer la direction de l'un des électrons émergents en coïncidence avec l'ion résiduel, la section efficace est dite simplement différentielle en angle. C'est une quantité qui présente un grand intérêt dans l'étude des structures moléculaires. Si l'électron détecté correspond à l'électron diffusé, la section efficace simplement différentielle est associée à la probabilité de trouver des particules diffusées d'impulsion $\vec{k}_d$ sous un angle solide $d\Omega_d$. En tenant compte de la relation $d\vec{k}_d = k_d^2 dk_d d\Omega_d$, la section efficace simplement différentielle par unité d'angle solide de l'électron diffusé s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 dk_d \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \quad (\text{I.14})$$

Dans ce cas, la section efficace simplement différentielle nous renseigne sur la distribution angulaire de l'électron diffusé au cours du processus de double ionisation.

Si on s'intéresse aux aspects spectroscopiques de la cible, on définit une section différentielle en énergie comme suit

$$\frac{d\sigma}{dE_{j'}} = \frac{(2\pi)^4 k_{j'}}{k_i} \int d\Omega_{j'} \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 d\vec{k}_j d\vec{k}_d$$

Dans l'expression, les symboles j et j' se réfèrent respectivement au premier électron éjecté non détecté et au deuxième électron éjecté détecté. Il est à noter que la section efficace simplement différentielle en énergie est fonction de l'énergie incidente et de l'énergie de l'un des deux électrons éjectés. Elle représente la distribution énergétique de l'électron éjecté j' après le processus de double ionisation.

I.5.2. Sections efficaces doublement et triplement différentielles

Si le détecteur permet aussi la détection des deux électrons éjectés, on peut déterminer à partir de l'équation (I.12) les sections efficaces doublement et triplement différentielles décrivant la probabilité de détecter un ou deux électrons éjectés, respectivement dans les directions Ω_1 et Ω_2 , soit

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 k_1^2 dk_d dk_1 \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 d\vec{k}_2 \quad (I.15)$$

et

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

I.5.3. Sections efficaces quadruplement différentielles

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

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

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d dE_d k_1 dk_1 k_2 dE_2 \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 \quad (I.17)$$

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

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

et renseigne sur les distributions énergétiques du premier électron éjecté et angulaires des trois électrons détectés après la collision. Ce type d'expérience est souvent notée (e,3-1e) où l'un des électrons dans la voie finale n'est pas détecté. Lahmam Bennani *et al.* [55, 56] ont réalisé de nombreuses expériences de ce type pour étudier le processus de double ionisation avec détection de deux électrons en coïncidence dans la voie de sortie sans tenir compte du sort du troisième électron.

1.5.4. Sections efficaces quintuplement différentielles

Elle fournit la description la plus détaillée du processus de double ionisation. C'est la section efficace la plus différentielle pour le processus de double ionisation puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques entrant en jeu lors de la collision double ionisante

et représente la probabilité de détecter en coïncidence l'électron diffusé d'énergie connue dans une direction donnée Ω_d et les deux électrons éjectés dans deux directions particulières Ω_1 et Ω_2 , avec des énergies données E_1 et E_2 ; et s'écrit

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

Dans le cas de cibles moléculaires, notons que nous devons également tenir compte de l'orientation de la cible dans l'espace, celle-ci étant communément décrite via les angles d'Euler (α, β, γ) . Il s'agit dans ce cas de sections efficaces six fois différentielles mais quand elles sont étudiées en fonction de l'orientation relative de la cible ionisée elles sont dite quintuplement différentielles.

I.6. Mécanismes de la double ionisation

Dans la section précédente, nous avons montré que la section efficace s'exprime en fonction des éléments de la matrice de transition T . Des éléments du premier et du deuxième ordre au sens du développement de Born sont utilisés pour rendre compte des mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation. Différents mécanismes ont été proposés pour décrire le processus de double ionisation. La double ionisation par impact d'électron a été discutée par Tweed en 1973 [57, 58, 59] en utilisant le développement en série de Born. La première et la deuxième approximation ont été utilisées dans le contexte d'une double ionisation à haute énergie d'incidence et faible moment de transfert. Il a été observé que même dans ces conditions, la contribution du deuxième terme de Born à l'amplitude de diffusion restait importante [60].

Les mécanismes suivants ont alors été proposés pour permettre la description de la double ionisation, une représentation schématique de ces mécanismes est donnée sur la Figure I.2.

1.6.1. Mécanisme « Shake-Off »

Le mécanisme « Shake-Off » est un mécanisme de premier ordre qui consiste en une interaction unique de l'électron incident avec la cible qui éjecte alors deux électrons sous le potentiel V . Le mécanisme a été proposé pour la première fois par Tweed [40, 41]. Si l'atome est constitué de N électrons, V s'écrit

$$V = \frac{-Z}{r_0} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{0i}} \quad (\text{I.20})$$

Z étant la charge du noyau, r_0 la distance entre l'électron incident et le noyau et r_{0i} la distance entre l'électron incident et l'électron i de la cible. Le mécanisme Shake-Off (SO) peut être vu de la manière suivante : l'électron projectile interagit avec un électron de la cible et l'éjecte, le réarrangement (le phénomène de relaxation) de la cible dû au changement brutal de son potentiel suite à l'éjection du premier électron entraîne l'éjection du deuxième électron.

L'amplitude de transition s'écrit comme une transition entre l'état initial et final sous l'effet du potentiel V . Dans le cas de petites cibles comme l'atome d'hélium, l'expression de V se réduit à trois termes. Par contre, dans le cas de cibles qui contiennent plus de deux électrons, l'expression de V devient plus complexe. Une première étape consiste à se placer dans l'approximation du cœur gelé dans laquelle seule est prise en compte l'interaction de l'électron incident avec les deux électrons éjectés (les deux électrons actifs), c'est l'approximation retenue pour ce travail. L'amplitude de transition est alors donnée dans le cadre de la première approximation de Born [61] comme suit

$$T_{SO} = - \left\langle \psi_f \left| -\frac{2}{r_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_{0i}} \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{I.21})$$

ψ_i et ψ_f représentent respectivement les fonctions d'onde associées aux états initial et final du système.

1.6.2. Mécanisme à deux étapes « TS1 »

Carlson et Krauss [41] ont proposé deux autres mécanismes pour le processus de double ionisation. Le mécanisme TS1 qui est un mécanisme de premier ordre mais séquentiel en deux étapes. C'est une réaction du premier ordre car l'électron incident n'interagit qu'une seule fois avec la cible en lui arrachant un électron, celui-ci entre en collision avec un second électron de la cible et l'éjecte jouant ainsi le rôle d'un électron incident intermédiaire. Ce mécanisme se fait en deux temps et chaque séquence est représentée par une amplitude de transition de telle sorte que cette réaction est finalement le produit des amplitudes propres à chaque étape. Lors de la première ionisation, l'ion résiduel est dans n'importe quel état d'excitation. La transition globale est alors la somme des amplitudes de transition sur tous les états intermédiaires. L'expression de cette amplitude s'écrit [62].

$$T_{TS1} = -\left(\frac{1}{\pi}\right) \sum_n \int \frac{d\vec{k}_1'}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_1'^2 - k_d^2 - 2I_n)} \left\langle \psi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_n^+(\vec{k}_1'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \quad (I.22)$$

$$\times \left\langle \psi_n^+(\vec{k}_1'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle$$

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

I.6.3 Mécanisme à deux étapes « TS2 »

Le mécanisme à deux étapes TS2 est un mécanisme à deux étapes au sens du développement de Born où l'électron incident interagit deux fois avec la cible. La première interaction ionise une fois la cible puis un second impact de l'électron incident avec la cible entraîne l'éjection du deuxième électron. Ce mécanisme étant caractérisé par deux temps, le formalisme vu dans le paragraphe précédent s'applique aussi dans ce cas. L'amplitude du mécanisme TS2 est la somme sur tous les états intermédiaires des amplitudes de chaque état ionique lié à la première ionisation. L'amplitude de transition de cette réaction est donnée par la relation [62] suivante

$$T_{TS2} = \left(\frac{-1}{\pi}\right) \sum_n \frac{d\vec{k}_d'}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_d'^2 - k_1^2 - 2I_n)} \left\langle \psi_f(\vec{k}_2; \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_n^+(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \right\rangle \quad (I.23)$$

$$\times \left\langle \psi_n^+(\vec{k}_1; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle$$

$$+ \left(\frac{-1}{\pi}\right) \sum_n \frac{d\vec{k}_d'}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_d'^2 - k_2^2 - 2I_n)} \left\langle \psi_f(\vec{k}_1; \vec{r}_1) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_{01}} \right| \psi_n^+(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \right\rangle$$

$$\times \left\langle \psi_n^+(\vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle$$

$\vec{k}_d'$ est le vecteur d'onde de l'électron incident intermédiaire. L'expression montre que la réaction peut être décrite comme deux interactions successives entre l'électron incident et la cible atomique ou moléculaire.

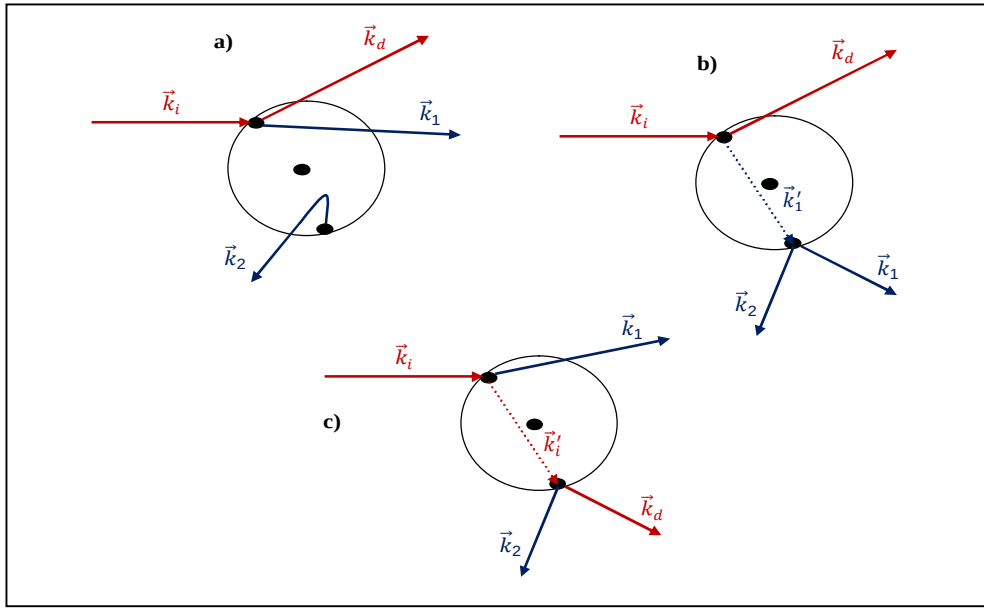


Figure I.2: Représentation schématisée des mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation. a) Mécanisme SO, b) Mécanisme TS1, c) Mécanisme TS2

I.7. Conditions cinématiques et géométriques de la double ionisation

Nous allons décrire dans ce qui suit les différentes conditions cinématiques et géométriques utilisées dans les expériences (e,3e), la plupart d'entre elles étant réalisées dans des géométries coplanaires, c'est-à-dire lorsque les trois électrons sont détectés dans un plan contenant les angles polaires θ_d , θ_1 et θ_2 par rapport à la direction d'incidence tandis que l'angle relatif azimutal $\varphi = |\varphi_1 - \varphi_2|$ prend les valeurs 0 ou π . Les vecteurs d'onde des trois électrons appartiennent à un même plan, à savoir le plan de collision. D'autres expériences sont aussi réalisées avec des conditions géométriques non coplanaires, les trois électrons à la voie de sortie sont détectés en dehors du plan de collision.

I.7.1. Géométrie coplaire symétrique

Dans ce cas, les deux électrons éjectés sont détectés dans deux directions symétriques par rapport à la direction d'incidence, autrement dit $\theta_1 = |2\pi - \theta_2|$; avec des énergies égales et très petites devant celle de l'électron diffusé ($E_1 = E_2 \ll E_d$). Cette symétrie a été utilisée dans plusieurs expériences sur des cibles atomiques comme le néon [22] et l'hélium [30].

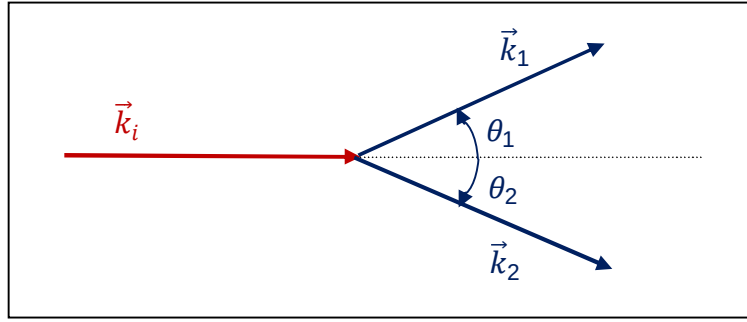


Figure I.3: Géométrie coplanaire symétrique

I.7.2. Géométrie coplanaire asymétrique

Ce type de géométrie suppose que les vecteurs d'onde $\vec{k}_d$, $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ se trouvent dans le plan de collision. Les deux électrons éjectés sont détectés avec des énergies très faibles et différentes ($E_{12} \ll E_d$). L'électron rapide est diffusé sous un angle θ_d généralement fixé à des valeurs inférieures à 1.5° . Pour les deux électrons éjectés, les deux angles polaires sont variables et différents. De façon générale, dans l'expérience, on distingue trois modes d'éjection qui sont brièvement décrits ci-dessous.

a- Mode de l'angle individuel fixé

Ce mode consiste à fixer un des deux angles θ_1 ou θ_2 des deux électrons, tout en faisant varier l'autre angle polaire entre 0 et 2π dans le sens trigonométrique. Cette condition cinématique a été utilisée par Lahmam Bennani *et al* [30] et Kheifets *et al* [63] pour une cible d'hélium.

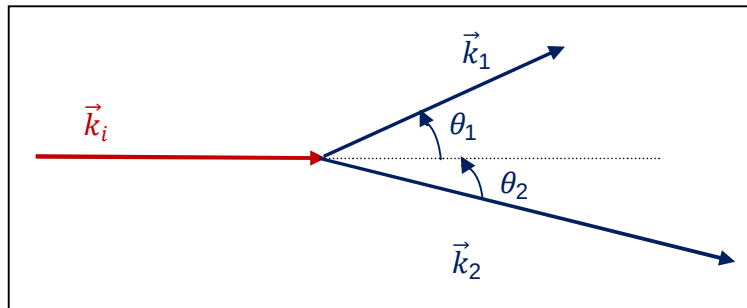


Figure I.4: Mode de l'angle individuel fixé (θ_2 fixé)

b- Mode de l'angle relatif constant

Dans ce type de géométrie, les directions de l'électron éjecté sont déterminées de telle sorte que l'angle relatif $\theta_{12} = |\theta_1 - \theta_2|$ reste constant. Ce dernier est mesuré positivement dans le sens trigonométrique. Cet arrangement a été utilisé par El marji *et al.* [21] et Schroter *et al* [22] pour mesurer la section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'argon et par Taouil *et al* [64] et Dorn *et al* [65] pour étudier le processus (e,3e) sur l'atome d'hélium.

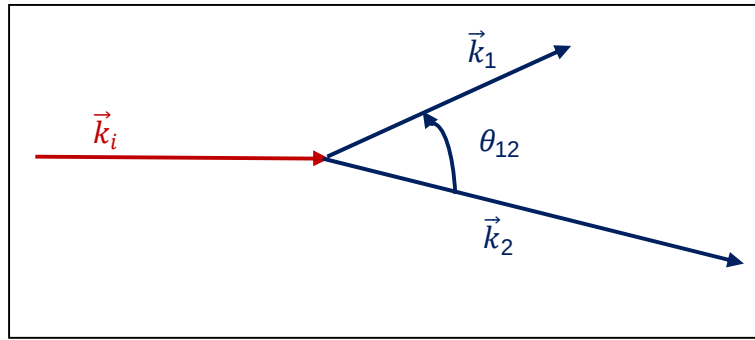


Figure I.5: Mode de l'angle relatif fixé

c- Mode de l'angle mutuelle intégré

Ce dernier mode consiste à intégrer la section efficace quintuplement différentielle de 0 à π sur toutes les directions individuelles θ_1 et θ_2 tout en gardant l'angle relatif (mutuel) θ_{12} constant. La section efficace intégrée ne dépend que de l'angle relatif en question.

I.7.3. Géométrie non coplanaire symétrique

Cette géométrie est caractérisée par l'éjection des deux électrons de la cible avec des angles polaires égaux et symétriques par rapport à la direction d'incidence, tandis que l'angle relatif azimuthal prend les valeurs $\varphi = |\varphi_1 - \varphi_2 - \pi|$. Cette condition est plus générale que les précédentes car les deux électrons éjectés peuvent être détectés dans toutes les directions de l'espace (les électrons éjectés sont détectés en dehors du plan de collision). Cette géométrie a été utilisée pour des expériences de simple ionisation de la molécule H_2 [66, 67] pour mesurer des sections efficaces de simple et double ionisation de l'atome d'hélium [68] et pour le calcul des sections efficaces quadruplement différentielles pour la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons [69].

I.7.4. Géométrie non coplanaire asymétrique

Dans ce type d'expérience, les électrons éjectés sont détectés avec des énergies différentes et les angles polaires sont également différents. Les électrons dans la voie de sortie sont détectés en dehors du plan de collision et l'angle relatif azimutal prend les valeurs $\phi = |\varphi_1 - \varphi_2 - \pi|$.

I.8. Modèles théoriques pour l'étude de la double ionisation

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'étudier le processus de double ionisation d'un système atomique ou moléculaire par impact d'électrons rapides ou lents. La connaissance de la fonction d'onde finale décrivant les trois électrons libres dans le champ coulombien de l'ion résiduel est importante pour l'étude du processus de double ionisation. Ce problème connu sous le nom de double continuum électronique dont la description est un problème important et non résolu de la physique atomique a engendré plusieurs types de descriptions qui ont eu pour conséquence d'introduire autant d'approximations dans le cadre de la première et de la deuxième approximation de Born. Dans de telles situations, la théorie des perturbations représente un moyen de calcul très utile dans le problème de diffusion. L'étude de l'interaction double ionisante dans le régime perturbatif suppose alors que l'électron projectile est rapide et donc ne transfère qu'une petite fraction de son moment à la cible [70].

I.8.1. Dans le cadre de la première approximation de Born

Nous pouvons citer plusieurs modèles basés sur cette approximation qui ne prend en considération que les processus du premier ordre. Dans ce cas le traitement de l'interaction électron projectile- cible est réduit à l'étude d'un problème à trois corps. Plusieurs modèles sont basés sur cette approximation et peuvent décrire les processus du premier ordre tels que SO et TS1.

a- Modèle des ondes planes (PWBA)

Dans ce modèle, tous les électrons participant à la collision double ionisante sont décrits par des ondes planes [71, 72]. Le modèle ne tient compte ni des interactions coulombiennes entre les deux électrons éjectés et la cible; et ni des interactions coulombiennes entre les deux électrons éjectés eux-mêmes. Par conséquent, ce modèle est valide uniquement pour des énergies d'éjection très élevées. L'amplitude de transition s'écrit dans ce cas sous la forme [71]

$$T_{if}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{if}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i(\vec{k}_1 \vec{r}_1 + \vec{k}_2 \vec{r}_2)} \quad (I.24)$$

Neudatchin *et al.* [73] ont utilisé ce modèle pour montrer que la distribution angulaire des trois électrons dans le continuum dans le cas de double ionisation par impact d'électron était très sensible à la corrélation interatomique. Les auteurs ont ainsi calculé la section efficace quintuplement différentielle pour des électrons incidents de 30 keV dans une géométrie coplanaire symétrique. Les deux électrons éjectés ont les mêmes impulsions en module mais sont éjectés dans une direction perpendiculaire à la direction d'incidence. L'importance de la corrélation électron-électron dans la voie d'entrée a été mise en évidence. Le modèle a toutefois montré ses limites pour des énergies d'éjection faibles à moyennes lorsque les corrélations entre les électrons éjectés deviennent fortes.

b- Modèle des ondes coulombiennes à charge effectives fixes

Le modèle consiste à décrire les deux électrons éjectés par deux fonctions d'onde coulombiennes non corrélées et a été introduit par Byron et Joachain [45, 46] afin d'étudier la section efficace totale de la double ionisation de l'hélium. L'interaction des deux électrons éjectés avec l'ion résiduel est bien prise en compte tandis que la corrélation entre les deux électrons éjectés est complètement négligée. 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 ($Z=2$). Le modèle a été utilisé pour étudier la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons rapides [74]. Les auteurs ont conclu que l'introduction partielle de la corrélation dans l'état final conduisait à l'éjection des deux électrons dans la même direction (celle du moment de transfert). Ceci semble impossible dans la réalité surtout dans le cas où les électrons éjectés ont une même énergie.

c- Modèle des ondes coulombiennes à charges effectives variables

Afin d'améliorer le modèle précédent, Dal Capello et Le Rouzo [74] ont introduit la corrélation dans l'état final de façon approximative en supposant que les deux électrons éjectés sont décrits par des fonctions d'onde coulombiennes à charges effectives variables dépendant des angles d'éjection. Dans ce cas, la fonction d'onde de la cible dans la voie finale doit être orthogonale à la fonction d'onde dans la voie initiale. Ces charges effectives sont en

quelque sorte des paramètres ajustables qui doivent satisfaire les conditions de Peterkop [75] données par

$$\frac{Z_1}{k_1} + \frac{Z_2}{k_2} = \frac{2}{k_1} + \frac{2}{k_2} - \frac{1}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} \quad (I.25)$$

Où les charges effectives Z_1 et Z_2 sont calculées en utilisant la formule de Rudge [76] et Shulz [77].

$$Z_1 = 2 - \frac{k_1(k_1 - \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2)}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} \quad (I.26)$$

$$Z_2 = 2 - \frac{k_2(k_2 - \vec{k}_2 \cdot \vec{k}_1)}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} \quad (I.27)$$

d- Modèle des ondes distordues (DWBA)

Cette méthode connue sous le nom de Distored Wave Born Approximation (DWBA) met en valeur la présence de distorsions dans les fonctions d'onde de l'électron incident et des électrons de la voie de sortie. En effet, lorsque l'énergie de l'électron incident est faible le potentiel d'interaction avec la cible n'est plus négligeable et agit comme des distorsions dans les voies d'entrée et de sortie. Le potentiel de distorsion représente une interaction de courte portée entre chaque électron entrant ou sortant et la cible dans son état initial ou final. L'effet de ce potentiel devient négligeable à grande distance. Les deux électrons éjectés sont alors décrits par des ondes distordues qui s'écrivent comme

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} \frac{F_l(k, r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (I.28)$$

où la fonction d'onde distordue $F_l(k, r)$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - l(l+1) - U(r) + k^2 \right] F_l(k, r) = 0 \quad (I.29)$$

Satisfaisant les conditions aux limites

$$F_l(k, 0) = 0 \text{ et } \lim_{r \rightarrow \infty} F_l(k, r) = \frac{1}{\sqrt{k}} \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) \quad (I.30)$$

Dans l'expression (1.30), δ_l représente le déphasage de la $l^{\text{ème}}$ onde partielle du développement.

e- Modèle de BBK ou 3C

Ce modèle introduit par Brauner, Briggs et Klar en 1989 [78] pour l'étude de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène permet de prendre en compte l'interaction entre le noyau et chacun des électrons éjectés ainsi que la répulsion entre ces derniers. Il vérifie aussi les conditions asymptotiques exactes du problème à trois corps. Le comportement asymptotique de l'état final était incorporé par le produit de trois fonctions coulombiennes décrivant l'interaction coulombienne des électrons éjectés entre eux et avec l'ion résiduel. Ainsi, il améliore considérablement le modèle des ondes planes, le modèle des ondes coulombiennes qui négligeaient ou prenaient de façon empirique la répulsion entre les deux électrons éjectés. Le modèle BBK est actuellement le plus approprié pour décrire le double continuum. La fonction BBK s'écrit

$$\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} C(\alpha_1, \vec{k}_1, \vec{r}_1) e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} C(\alpha_2, \vec{k}_2, \vec{r}_2) C(\alpha_{12}, \vec{k}_{12}, \vec{r}_{12}) \quad (I.31)$$

Tel que le facteur de Coulomb est défini par

$$C(\alpha, \vec{k}, \vec{r}) = e^{\pi Z/2k} \Gamma(1 - i\alpha) {}_1F_1(i\alpha, 1, -i(kr + \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (I.32)$$

$\Gamma(1 - i\alpha)$ et ${}_1F_1(a, b, c)$ représentent respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique confluentes [79].

Dans l'équation (I.31), on a

$$\alpha_1 = \frac{Z}{k_1}, \alpha_2 = \frac{Z}{k_2}, \alpha_{12} = \frac{Z}{k_{12}}, \vec{k}_{12} = \frac{1}{2}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \text{ et } \vec{r}_{12} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (I.33)$$

Ce modèle présente un grand inconvénient (temps de calcul), notamment pour évaluer la fonction d'onde contenant trois fonctions hypergéométriques confluentes. Pour y remédier, une nouvelle approche a été proposée par Dal Cappello *et al.* [80], approche qui consiste à imposer arbitrairement à la troisième fonction hypergéométrique la valeur unité tout en conservant le facteur $e^{\pi/2k_{12}} \Gamma\left(1 - \frac{i}{2k_{12}}\right)$ qui apparait suffisant pour exprimer la forte

corrélacion angulaire dans l'état final. Hda et al [81] ont ainsi vérifié avec succès cette approximation dans le cas de la double ionisation de gaz rares comme le krypton et l'argon. En effet, les auteurs ont observé la même forme de la distribution angulaire avec et sans la troisième fonction hypergéométrique avec des amplitudes de sections efficaces toutefois différentes.

Joulakian *et al.* [82] ont étudié la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons rapides (5109 eV) en utilisant le modèle BBK et une section efficace nulle a été trouvée lorsque les deux électrons de la cible sont éjectés dans la même direction et avec la même énergie. Ils ont montré aussi que la corrélation dans l'état final a un effet plus important que dans l'état initial.

1.8.2. Au-delà de la première approximation de Born

a- Seconde approximation de Born

A faible énergie d'incidence, l'expérience a montré que la première approximation de Born s'avère être incapable de décrire la réaction $(e,3e)$ [38] du fait de la présence d'effets d'ordre supérieurs qui sont par définition non pris en compte dans le cadre de la première approximation de Born qui ne considère que les effets de premier ordre de l'interaction électron projectile-cible. L'introduction du deuxième terme de la série de Born permet de décrire les interactions successives subies par l'électron incident lors de sa collision avec la cible [83]. 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 traduite par la présence d'un processus à deux étapes TS2.

b- Modèle 6C

C'est un modèle qui prend en considération toutes les interactions possibles entre les différentes particules dans la voie de sortie. La fonction d'onde de l'état final du système est un produit de six fonctions d'onde coulombiennes qui décrivent l'électron diffusé et les deux électrons éjectés en tenant compte de leur interaction avec le noyau, ainsi que de toutes les interactions entre les trois électrons dans la voie de sortie. Les quatre particules dans la voie finale sont traitées comme étant identiques. En effet, ce modèle va au-delà de la deuxième approximation de Born, et les résultats obtenus présentent un très bon accord avec les données expérimentales [25, 84].

c- Modèle BBK dans le cadre de la deuxième approximation de Born

Grin *et al.* [85] ont développé le modèle BBK approximé dans le cadre de la deuxième approximation de Born afin d'étudier la double ionisation du néon, l'argon, le magnésium et l'hélium. Dans le cadre de ce formalisme, la fonction d'onde coulombienne qui décrit l'interaction entre les deux électrons éjectés est remplacée par un facteur de Gamow. Le calcul du second terme dans l'approximation de Born présente une grande difficulté puisqu'il exige la description de tous les états intermédiaires du système. Ce problème peut cependant être simplifié en considérant que certains états sont très rares.

De plus, la sommation sur les états intermédiaires peut être effectuée en introduisant la relation de fermeture

$$\sum_n |\Psi_n, n\rangle \langle n, \Psi_n| = 1 \quad (I.34)$$

Le modèle BBK dans le cadre de la seconde approximation de Born a été introduit pour la première fois par Ancarani *et al.* [86]. Cependant, à grandes énergies d'incidence, les résultats obtenus ne sont pas différents de ce qui est obtenu dans le cadre de la première approximation de Born.

I.9. Importance de la corrélation

Un des phénomènes les plus importants de la double ionisation est la sensibilité à la corrélation inter-électronique. Dans leurs travaux portant sur la distribution angulaire de la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons, Dal Cappello et Le Rouzo [74] ont montré l'importance de la corrélation dans l'état final et, dans une moindre mesure, dans l'état initial. L'importance des corrélations dans l'état initial a aussi fait l'objet de plusieurs études rapportées par Byron et Joachain [45] puis Smirnov et al [71].

La corrélation se traduit par des interactions coulombiennes qui existent entre les électrons de la cible, exprimées par des potentiels ayant la forme $1/r_{ij}$ rendant impossible la détermination exacte des solutions de l'équation de Schrödinger pour toute cible ayant plus de deux électrons. Cependant, l'énergie de corrélation peut être définie comme la différence entre l'énergie de l'état fondamental d'une cible atomique ou moléculaire calculée par la méthode d'interaction de configuration et l'énergie de la cible calculée avec une fonction de type Hartree Fock.

Par ailleurs, des corrélations peuvent aussi être engendrées lors de la collision puisque l'électron incident interagit avec le noyau et les électrons de la cible, ce qui introduit une

polarisation de la cible, ce qui a pour effet réciproque de modifier la fonction d'onde de l'électron incident qui ne peut plus alors être décrit par une onde plane. Ces effets sont d'autant plus importants que le projectile s'approche lentement de la cible. Cependant, à grande vitesse d'impact, ces derniers deviennent pratiquement négligeables car l'électron incident reste un temps très court en face de la cible. Par contre, les conséquences des interactions post-collisionnelles sont beaucoup plus importantes. La répulsion coulombienne entre les électrons émergents de la cible et l'action de l'ion résiduel sur ces électrons, devraient être prises en compte. En effet, lors d'une ionisation produite par un électron rapide, on retrouve après la collision un électron rapide (l'électron diffusé) dont le terme répulsif avec l'électron éjecté lent est faible. Ce n'est donc que dans la double ionisation que l'effet de la répulsion coulombienne entre les deux électrons éjectés lents, serait important. La répulsion entre l'électron diffusé et les électrons éjectés devient cependant importante si la collision a lieu à basse énergie. Afin de mettre en évidence l'importance de la corrélation dans la voie finale, entre les électrons éjectés on introduit le facteur de Gamow qui décrit la forte répulsion entre les deux électrons éjectés, en particulier, dans le cas d'énergies d'éjection voisines.

I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné brièvement quelques définitions nécessaires à l'étude du processus de double ionisation par impact d'électron d'une cible atomique ou moléculaire. Nous avons brièvement donné une description globale de la réaction $(e, 3e)$, ses mécanismes principaux ainsi que les conditions cinématiques et géométriques de sa réalisation. Nous avons aussi présenté les différents modèles théoriques développés pour calculer les sections efficaces multiplement différentielles, et décrire de la manière la plus réaliste possible le processus de double ionisation.

Chapitre II

Double ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électron

II.1. Introduction

L'étude que nous allons présenter porte sur la double ionisation d'une molécule de méthane et d'une molécule d'ammoniac par impact d'électron rapide. Dans cette partie, nous allons décrire les fonctions d'onde décrivant le système collisionnel dans son état initial et final ; avant et après la collision double ionisante. L'étude est effectuée dans le cadre de la première approximation de Born, celle-ci étant adéquate pour la description de collisions électroniques à grande vitesse d'impact. Avant interaction, l'électron incident et la cible sont considérés être très éloignés l'un de l'autre, leur interaction peut être alors prise comme nulle. Après interaction, on se retrouve avec un système formé de quatre particules : l'ion résiduel, un électron diffusé et deux électrons éjectés. Pour décrire ce système, nous utiliserons le modèle 2CWG dans lequel l'état final est décrit par deux fonctions d'onde coulombiennes « couplées » par un facteur de Gamow qui permet de tenir compte de la répulsion entre ces deux électrons éjectés. Cette approche nous permettra de déterminer les sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule cible, et aussi les sections efficaces moyennées sur l'orientation.

Dans le cadre de la double ionisation de cibles multicentriques, les deux électrons éjectés peuvent provenir d'une même orbitale moléculaire ou bien de deux orbitales moléculaires différentes. Nous allons considérer le processus simple correspondant au cas où les deux électrons proviennent d'une même orbitale moléculaire. Dans l'ensemble de notre travail, tous les calculs seront développés dans le système d'unités atomiques (u.a.) sauf indications spécifiques contraires.

II.2. Description de la molécule cible

II.2.1. Description physique de la molécule cible

a) La molécule de méthane

La molécule de méthane est le prototype parfait de la molécule AH_4 tétraédrique, de type (AX₄E₀) (Figure II.1). Les atomes H occupent les sommets du tétraèdre tandis que l'atome C occupe le centre. Cette structure est formée par quatre liaisons covalentes σ équivalentes. L'angle formé par les liaisons H-C-H est de $109,47^\circ$, la liaison C-H a pour longueur 2.08 (u. a). La Table II.1 reporte quelques propriétés de la molécule CH_4 .

Elle est constituée de cinq orbitales moléculaires (ramenées à trois du fait de la dégénérescence) contenant chacune deux électrons. Sa configuration électronique est alors donnée par [87]: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_{2z})^2(1t_{2x})^2(1t_{2y})^2$ et les énergies nécessaires pour ioniser chacune de ces orbitales sont en (u.a.) : 11.19, 0.92, et 0.50 pour l'orbitale externe.

Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné plus haut, nous considérons le cas de la double ionisation où les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale moléculaire. La molécule se retrouve alors dans un état singulet de spin et les énergies de double ionisation sont respectivement pour l'orbitale interne $2a_1$ et l'orbitale externe $1t_2$; 2.32 et 1.43 (u.a.) [88]).

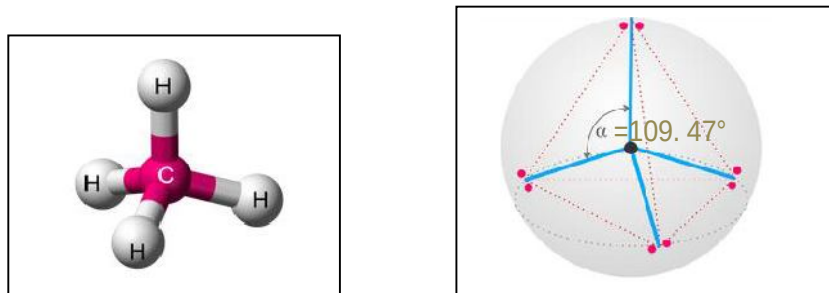


Figure II.1 : Structure de la molécule CH_4 et disposition tétraédrique des quatre atomes d'hydrogène autour du carbone.

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

Table II.1 : Les grandeurs caractéristiques de la molécule CH_4 (celles calculées par Moccia et celles issues de l'expérience [87]).

b) La molécule d'ammoniac

La molécule NH_3 possède une structure pyramidale dont le sommet est constitué par l'atome N. La base est un triangle équilatéral dont les sommets sont constitués par les atomes H. L'angle formé par les liaisons covalentes H-N-H est de $108^\circ 54'$. La longueur de la liaison N-H est 1.928 (u.a.). La géométrie de la molécule est tétraédrique de type (AX3E1); l'existence de répulsions dues au doublet antilient entraîne la réduction de l'angle par rapport au cas de la molécule de méthane. Quelques propriétés de la molécule NH_3 sont données dans la Table II.2. La molécule d'ammoniac est constituée de cinq orbitales moléculaires

(ramenées à quatre du fait de la dégénérescence) contenant chacune deux électrons. Sa configuration électronique étant donnée par [89]: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e_x)^2(1e_y)^2(3a_1)^2$ et les énergies nécessaires pour ioniser chacune de ces orbitales sont en (u.a.) : 15,52, 1.12, 0.59 et 0.41. Les énergies de double ionisation pour les états singulets $(2a_1)^{-2}$, $(1e_y)^{-2}$, $(1e_x)^{-2}$ et $(3a_1)^{-2}$ étant respectivement 2.59, 1.65 et 1.25 (u.a.) [90].

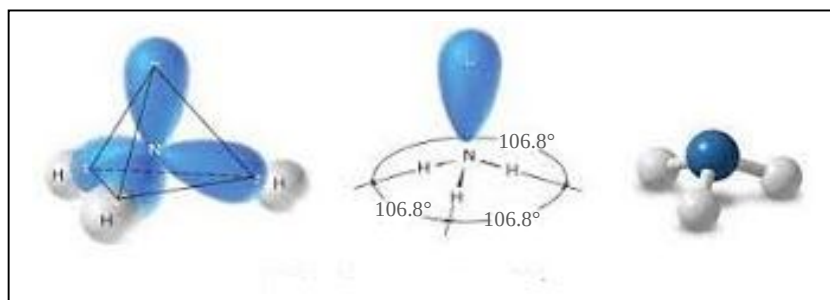


Figure II.1 : Structure de la molécule NH_3 et disposition des atomes d'hydrogène autour de l'atome d'azote.

	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
IP (u.a.)	0.4146	0.386
N-H (u.a.)	1.928	1.912
H-H (u.a.)	3.137	3.070
$\widehat{NHN}$	108.9°	106.8°
μ (u.a.)	0.5949	0.583

Table II.2 : Les grandeurs caractéristiques de la molécule NH_3 (celles calculées par Moccia et celles issues de l'expérience [89]).

II.2.2. Etat électronique de la molécule cible

La construction d'orbitales moléculaires par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques centrées en des origines différentes présente des difficultés numériques, notamment pour le calcul d'intégrales multicentriques, qui peuvent être surmontées avec l'utilisation de fonctions d'onde monocentriques ramenant ainsi le problème moléculaire à une situation atomique. Le choix de ce centre n'est pas unique, il est cependant judicieux de le faire coïncider avec le noyau de l'atome le plus lourd de la molécule. Cette méthode a été appliquée avec succès par Moccia (1964) aux molécules de type AH_n telles que CH_4 [87] NH_3 [89] et H_2O [91], ces molécules étant connues pour présenter un fort caractère monocentrique.

Dans notre travail, la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de la molécule cible est donc la fonction d'onde monocentrique proposée par Moccia [87, 89]. L'auteur dans son approche décrit chacune des orbitales moléculaires par une combinaison linéaire de fonctions de type Slater centrées sur une origine commune, qui coïncide avec le noyau de l'atome de carbone pour la molécule CH_4 , et avec le noyau de l'atome d'azote pour la molécule NH_3 . Pour la molécule CH_4 , nous avons cinq orbitales moléculaires; sa configuration étant $1a_1^2 2a_1^2 1t_{2z}^2 1t_{2x}^2 1t_{2y}^2$. Pour la molécule NH_3 , le nombre d'orbitales moléculaires est aussi cinq, sa configuration étant $(1a_1^2 2a_1^2 1e_x^2 1e_y^2 3a_1^2)$. La fonction d'onde moléculaire ainsi obtenue dans l'approche dite « SCF-LCAO » est très précise et reproduit de manière satisfaisante les principales caractéristiques de la molécule considérée, telles que le premier potentiel d'ionisation (IP) et les paramètres géométriques de la molécule (Tables II.1 et II.2).

La validité d'une telle fonction d'onde a été testée dans le cadre d'expériences de type EMS. Dans de telles expériences, les sections efficaces triplement différentielles sont directement proportionnelles au carré du module de la densité électronique de l'orbitale ionisée, ce qui est en fait un outil puissant pour étudier la structure électronique de cibles atomiques et moléculaires [92, 93]. Champion *et al.* [94] se sont alors placés dans les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles reportées par Bawagan *et al.* [95] et ont calculé les sections efficaces triplement différentielles pour une énergie incidente de 1200 eV, et un angle de détection de 45° dans une géométrie non coplanaire symétrique. Les résultats obtenus ont montré un très bon accord théorie-expérience.

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

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

$N_{at}(j)$ est le nombre de fonctions de type Slater introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire 'j' et $a_{j\bar{k}}$ le poids correspondant. Les différents nombres quantiques ($n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}$) ainsi que les coefficients ($a_{j\bar{k}}, \xi_{j\bar{k}}$) nécessaires à la description de l'état moléculaire ont été calculés par Moccia [87, 89] et sont reportés dans la Table II.3 et la table II.4 respectivement pour les molécules CH₄ et NH₃.

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

Table II.3 : Les valeurs des coefficients et des nombres quantiques (n, l, m) intervenant dans la décomposition des orbitales moléculaires du méthane.

n	l	m	ξ	$3a_1$	$1e_x$	$1e_y$	$2a_1$	$1a_1$
1	0	0	11.000	0.00605			0.01157	0.06572
1	0	0	6.400	-0.05461			-0.23268	0.93704
2	0	0	1.750	0.24313			0.75114	-0.01261
2	0	0	1.280	-0.14177			0.12576	0.00524
2	0	0	2.560	0.07510			0.14793	0.01545
3	2	0	1.600	-0.01440			-0.07830	0.00002
3	2	0	2.350	-0.00699			0.00659	-0.00006
2	1	0	1.340	0.95405			-0.14357	-0.00164
2	1	0	1.990	-0.29504			-0.01826	0.00393
2	1	0	2.900	0.40188			-0.00938	-0.00355
4	3	0	2.000	-0.04098			0.04992	0.00011
4	3	-3	2.000	0.02420			-0.08013	-0.00020
3	2	1	1.600		-0.18794			
3	2	1	2.350		0.03710			
3	2	-2	1.600		-0.22929			
3	2	-2	2.350		0.05282			
2	1	1	1.340		1.00304			
2	1	1	1.990		-0.28579			
2	1	1	2.900		0.31169			
4	3	1	2.000		-0.04008			
4	3	-2	2.000		0.06080			
3	2	2	1.600			-0.22929		
3	2	2	2.350			0.05282		
3	2	-1	1.600			-0.18794		
3	2	-1	2.350			0.03710		
2	1	-1	1.340			1.00304		
2	1	-1	1.990			-0.28579		
2	1	-1	2.900			0.31170		
4	3	2	2.000			0.06080		
4	3	-1	2.000			-0.04008		

Table II.4 : Les valeurs des coefficients et des nombres quantiques (n, l, m) intervenant dans la décomposition des orbitales moléculaires de NH_3 .

Dans l'expression (II.1), $\Phi_{n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(\vec{r})$ s'écrit comme

$$\Phi_{n_{j\bar{k}}, l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(\vec{r}) = R_{n_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(r) S_{l_{j\bar{k}}, m_{j\bar{k}}}(\hat{r}) \quad (II.2)$$

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

$$R_{n_{j\bar{k}}}^{\xi_{j\bar{k}}}(r) = \frac{(2\xi_{j\bar{k}})^{n_{j\bar{k}} + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{j\bar{k}})!}} r^{n_{j\bar{k}} - 1} e^{-\xi_{j\bar{k}} r} \quad (II.3)$$

La partie angulaire $S_{l_{j\bar{k}} m_{j\bar{k}}}(\hat{r})$ s'exprime au moyen d'harmoniques sphériques solides dans leur forme réelle [87], ces dernières pouvant cependant s'écrire en termes d'harmoniques sphériques complexes sous la forme :

$$\begin{cases} S_{l_{j\bar{k}} m_{j\bar{k}}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{j\bar{k}}}{2|m_{j\bar{k}}|} \right)^{1/2} \left\{ Y_{l_{j\bar{k}} -|m_{j\bar{k}}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{j\bar{k}}} \left(\frac{m_{j\bar{k}}}{|m_{j\bar{k}}|} \right) Y_{l_{j\bar{k}} |m_{j\bar{k}}|}(\hat{r}) \right\} & \text{si } m_{j\bar{k}} \neq 0 \\ S_{l_{j\bar{k}} 0}(\hat{r}) = Y_{l_{j\bar{k}}}(\hat{r}) & \text{si } m_{j\bar{k}} = 0 \end{cases} \quad (II.4)$$

II.2.3. Fonction d'onde de la cible moléculaire

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

$$v_j(\vec{r}, \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}}(r) \sum_{\mu=-l_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}} D_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) S_{l_{j\bar{k}}}^{\mu}(\hat{r}) \quad (II.5)$$

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

Et où $D_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de rotation définie par

$$D_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im_{j\bar{k}}\alpha} d_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\beta) e^{-i\mu\gamma} \quad (II.6)$$

Dans l'expression (II.6), $d_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\beta)$ est donné par la formule de Wigner :

$$d_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}} = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^t \frac{\sqrt{(l_{j\bar{k}}+\mu)!(l_{j\bar{k}}-\mu)!(l_{j\bar{k}}+m_{j\bar{k}})!(l_{j\bar{k}}-m_{j\bar{k}})!}}{(l_{j\bar{k}}+\mu-t)!(l_{j\bar{k}}-m_{j\bar{k}}-t)!t!(t-\mu+m_{j\bar{k}})!} \cdot \xi^{2l_{j\bar{k}}+\mu-m_{j\bar{k}}-2t} \cdot \eta^{2t-\mu+m_{j\bar{k}}} \quad (II.7)$$

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

Dans ces conditions, la fonction d'onde décrivant la molécule en fonction des harmoniques sphériques complexes est donnée par [51]

$$v_j(\vec{r}, \alpha, \beta, \gamma) = \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}}(r) \sum_{\mu=-l_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}} \Delta_{\mu, l_{j\bar{k}}}^{m_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{j\bar{k}}}^{\mu}(\hat{r}) \quad (II.8)$$

où les matrices de rotation sont données ci-dessous respectivement pour la molécule CH_4 et NH_3 ;

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, 1} \\
 &+ i \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, -1(-3)} \quad \text{pour } j = 1t_{2y} \\
 \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, 1(3)} \\
 &+ i \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, -1} \quad \text{pour } j = 1t_{2x} \\
 \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= i \left(\frac{D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, -2} \\
 &+ \left(D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) \delta_{m_{j\bar{k}}, 0} \right) \quad \text{autrement.}
 \end{aligned} \tag{II.9}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, 1} \\
 &+ i \left(\frac{D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, -2} \quad \text{pour } j = 1e_x \\
 \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, 2} \\
 &+ i \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) - D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, -1} \quad \text{pour } j = 1e_y \\
 \Delta_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) &= i \left(\frac{D_{\mu, -m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) + D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma)}{\sqrt{2}} \right) \delta_{m_{j\bar{k}}, -3} \\
 &+ \left(D_{\mu, m_{j\bar{k}}}^{l_{j\bar{k}}}(\alpha, \beta, \gamma) \delta_{m_{j\bar{k}}, 0} \right) \quad \text{autrement.}
 \end{aligned} \tag{II.10}$$

II. 3. Modèle théorique

II.3.1. Fonction d'onde de l'état initial

Le système collisionnel est composé dans la voie d'entrée d'un électron incident rapide et d'une molécule cible immobile dans le repère du laboratoire. Le système en interaction peut alors être décrit par le produit d'une onde plane représentant l'électron incident et d'une

fonction monocentrique de Moccia décrivant l'état fondamental de la molécule cible (la molécule est réduite à un système à un seul centre comme pour un système atomique).

La fonction d'onde représentant l'état initial s'écrit alors comme suit

$$|\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)\rangle = |\Phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \times \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)\rangle \quad (II.11)$$

avec

$$\Phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \quad (II.12)$$

où $\vec{k}_i$ est le vecteur d'onde de l'électron incident et $\vec{r}_0$ son vecteur position par rapport au noyau de l'atome central.

La fonction $\varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)$ est donnée sous forme d'un produit de deux fonctions monocentriques de Moccia et s'écrit comme

$$\varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) = v_j(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_j(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \quad (II.13)$$

L'indice « j » se réfère à l'orbitale moléculaire ionisée.

II.3.2. Fonction d'onde de l'état final

A l'état final, le système est constitué de huit électrons liés à l'ion résiduel et trois électrons émergents : le diffusé et les deux éjectés. L'électron diffusé est représenté par une fonction onde plane, alors que les deux électrons éjectés sont décrits chacun par une fonction d'onde coulombienne, ne prenant en compte que l'interaction entre les électrons éjectés et le noyau de la cible ionisée. Le terme de corrélation entre les deux électrons éjectés est introduit dans nos expressions via le facteur de Gamow défini par

$$\Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \Gamma\left(1 - i\frac{1}{(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)}\right) \exp\left(\frac{-\pi}{2(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)}\right) \quad (II.14)$$

Ce facteur explique la répulsion qui existe entre les électrons lents ayant des vitesses voisines [81]. Lorsque la différence entre les vitesses des électrons éjectés devient importante (l'un ayant une vitesse plus importante que l'autre), l'interaction répulsive devient alors négligeable et le facteur de Gamow tend vers un.

On écrit alors la fonction d'onde de l'état final comme

$$\langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | = \langle \Phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0) \times \varphi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (II.15)$$

$$\Phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_0} \quad (II.16)$$

où $\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2$ sont respectivement les vecteurs d'onde de l'électron diffusé et des deux électrons éjectés.

La fonction d'onde finale associée aux deux électrons éjectés est définie comme

$$\varphi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1)] \quad (II.17)$$

La fonction $\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ s'écrit comme un produit de deux fonctions coulombiennes, ces deux fonctions conservent leurs signes lors d'une permutation des coordonnées des deux électrons éjectés.

$$\Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \quad (II.18)$$

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

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{\frac{\pi}{2}\eta} \Gamma(1 + i\eta) {}_1F_1(i\eta, 1, -i(kr + \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (II.19)$$

où $\Gamma(1 + i\eta)$ est la fonction gamma d'Euler complexe et ${}_1F_1(i\eta, 1, -i(kr + \vec{k} \cdot \vec{r}))$ la fonction hypergéométrique confluyente [79], η représente le paramètre de Sommerfeld défini comme étant le rapport entre la charge du noyau vue par l'électron éjecté (charge effective) et son vecteur d'onde. La charge effective peut être fixe et égale à la charge de l'ion résiduel, ou bien dépendre des vecteurs d'onde $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ comme dans les travaux de Berakdar [96] et de Zhang [97] sur la simple ionisation ou bien ceux d'Elazzouzi [24] sur la double ionisation. Nous considérons dans notre cas une charge effective fixe et égale à 2.

II.3.3. Expression de la section efficace quintuplement différentielle

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

$$\begin{aligned}\sigma_j^{(5)} &= \frac{d\sigma_j^{(5)}}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} \\ &= (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} |T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_j^2\end{aligned}\quad (II.20)$$

La matrice de transition $T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)$ pour une orientation donnée de la molécule s'écrit sous la forme

$$T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_j = \langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V | \Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.21)$$

Les fonctions $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma)$ et $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont les fonctions d'onde décrivant le système respectivement dans son état initial et son état final. V représente le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible moléculaire ; V ne dépend que des distances interparticules, sa forme étant donnée par l'expression

$$\begin{aligned}V &= -\frac{6}{|\vec{r}_0|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{CH_1}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{CH_2}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{CH_3}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{CH_4}|} \\ &\quad + \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|}\end{aligned}\quad (II.22)$$

$$V = -\frac{7}{|\vec{r}_0|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{NH_1}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{NH_2}|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_{NH_3}|} - + \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (II.22')$$

$R_{CH_1}=R_{CH_2}=R_{CH_3}=R_{CH_4}=2.08$ (u.a.) représentent les longueurs de liaisons C-H et $R_{NH_1}=R_{NH_2}=R_{NH_3}=1.928$ (u.a.) est la longueur de liaison N-H ; $\vec{r}_i$ étant le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron de la cible par rapport au noyau de l'atome central.

Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation du cœur gelé, ce qui permet de ramener le problème à n corps à un problème à deux corps. L'approximation consiste à ne tenir compte que des deux électrons actifs de la cible, seuls les deux électrons éjectés sont concernés par l'interaction avec l'électron projectile. On réduit alors le problème de 10

électrons cibles à un problème à 2 électrons cibles, ainsi les deux électrons actifs seront éjectés durant le processus de double ionisation. Le potentiel V se réduit alors à

$$V = -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} \quad (II.23)$$

En portant les expressions des fonctions d'onde de l'état initial et final données par les équations (II.13) et (II.15), ainsi que l'expression du potentiel (II.23) dans l'expression de l'amplitude de transition (II.21), on obtient

$$\begin{aligned} T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma) \Big|_j &= \langle \Phi(\vec{k}_d, \vec{r}_0) \varphi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Big| -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} \Big| \Phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \\ &\times \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \times \Phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \end{aligned} \quad (II.24)$$

Pour une détermination explicite des différents termes constituant l'amplitude de transition, une réduction supplémentaire est apportée en effectuant l'intégration sur les coordonnées d'espace de l'électron incident et ce en utilisant la réduction de Bethe.

- **Réduction de Bethe des intégrales de base**

$$I_{Bethe} = \left\langle e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \Big| \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \Big| e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle \quad (II.25)$$

Cette intégrale se ramène à [43]

$$I_{Bethe} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q} \vec{r}_i} \quad (II.26)$$

avec $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ la quantité de mouvement transférée à la molécule par l'électron incident, c'est le moment de transfert.

Si la variable $\vec{r}_i$ n'intervient pas, l'intégrale devient simplement

$$\left\langle e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \Big| \frac{1}{r_0} \Big| e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle = \frac{4\pi}{q^2} \quad (II.27)$$

L'utilisation de l'intégrale de Bethe sur tout l'espace de coordonnées $\vec{r}_0$ dans les intégrales permet d'écrire $T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma) \Big|_j$ sous une forme réduite comme suit

$$T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_j = \frac{1}{2\pi^2 q^2} \langle \varphi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \times \varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \quad (II.28)$$

L'opérateur U désigne la nouvelle forme du potentiel définie comme

$$U = -2 + e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} \quad (II.29)$$

- **Effet d'échange**

La double ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électron donne lieu à un état final constitué par la molécule ionisée et trois électrons : un diffusé et deux électrons éjectés. Les effets d'échange entre l'électron diffusé et les électrons éjectés sont négligeables puisque l'on considère que l'électron incident (le diffusé) possède une vitesse très grande devant celles des deux électrons éjectés. Par contre, l'effet d'échange entre les deux électrons éjectés peut être très important surtout dans le cas d'une géométrie symétrique.

Afin de décrire l'effet d'échange entre les deux électrons éjectés, nous devons tenir compte de leurs états de spin. Les deux électrons de la molécule cible ont des spins anti parallèles du fait qu'ils sont issus d'une même orbitale moléculaire et la seule fonction d'onde correspond à un état anti symétrique singulet ($S=0$, $M_S=0$) des deux électrons.

L'amplitude de transition $T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_j$ pour un état de spin singulet s'écrit alors comme

$$\begin{aligned} T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_j &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2\pi^2 q^2} \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\pi^2 q^2} \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1) | U | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \right] \quad (II.30) \end{aligned}$$

Le premier terme est appelé amplitude de double ionisation directe et le deuxième désigne l'amplitude d'échange. On notera ces deux termes comme suit

$$T(\alpha, \beta, \gamma)|_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi^2 q^2} \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | U | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.31)$$

$$T'(\alpha, \beta, \gamma)|_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi^2 q^2} \langle \phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_2, \vec{r}_1) | U | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.32)$$

II.3.4. Développement des différents termes constituant l'amplitude de transition

Nous développons dans ce qui suit le terme direct $T(\alpha, \beta, \gamma)|_j$. On substitue l'équation (II.29) dans (II.31) et l'expression du terme direct devient

$$T(\alpha, \beta, \gamma)|_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi^2 q^2} (T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j + T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j + T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j) \quad (II.33)$$

où

$$T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j = \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | e^{i\vec{q}\vec{r}_1} | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.34)$$

$$T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j = \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | e^{i\vec{q}\vec{r}_2} | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.35)$$

$$T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j = -2 \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.36)$$

Ces termes caractérisent respectivement l'interaction de l'électron incident avec le premier, le deuxième électron et avec le noyau de la molécule cible.

- Développement du terme $T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j$

En introduisant dans l'expression (II.34) les fonctions d'onde monocentriques de Moccia ainsi que les fonctions coulombiennes exprimées respectivement par les relations (II.13) et (II.18) il vient que

$$T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j = \langle \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) | e^{i\vec{q}\vec{r}_1} | v_j(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_j(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.37)$$

et

$$T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) v_j(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_j(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) e^{i\vec{q}\vec{r}_1} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (II.38)$$

Pour évaluer cette intégrale, la fonction onde plane et les fonctions d'onde coulombiennes sont exprimées en fonction de leurs développements en ondes partielles comme suit

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{1}{kr} \sqrt{2/\pi} i^l e^{-i\sigma_l} F_l(k, r) Y_l^{*m}(\hat{r}) \quad (II.39)$$

$$e^{i\vec{q}\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi i^l j_l(qr) Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_l^m(\hat{r}) \quad (II.40)$$

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

$$\sigma_l = \arg \Gamma \left(l + 1 + \frac{i}{k} \right) \quad (II.41)$$

On introduit ensuite l'expression de la fonction d'onde monocentrique (donnée par la relation (II.8)) dans l'équation (II.38) et en tenant compte des expressions (II.39) et (II.40), le terme $T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j$ devient

$$\begin{aligned} T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j &= \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \sqrt{2/\pi} i^{-l_1} e^{i\sigma_{l_1}} \frac{F_{l_1}(k_1, r_1)}{k_1 r_1} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) \\ &\sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-l_2}^{+l_2} \sqrt{2/\pi} i^{-l_2} e^{i\sigma_{l_2}} \frac{F_{l_2}(k_2, r_2)}{k_2 r_2} Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) \\ &\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi i^l j_l(qr_1) Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_l^m(\hat{r}_1) \quad (II.42) \\ &\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}_1}(r_1) \sum_{\mu_1=-l_{j\bar{k}_1}}^{l_{j\bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\bar{k}_1}}^{l_{j\bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{j\bar{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \\ &\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}_2}(r_2) \sum_{\mu_2=-l_{j\bar{k}_2}}^{l_{j\bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\bar{k}_2}}^{l_{j\bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{j\bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) \end{aligned}$$

On remplace $d\vec{r}$ par son expression $d\vec{r} = r^2 dr d\hat{r}$, avec $d\hat{r} = \sin\theta d\theta d\varphi$. L'expression du terme $T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j$ devient

$$\begin{aligned}
T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j &= \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j\bar{k}_1}}^{l_{j\bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\bar{k}_1}}^{l_{j\bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j\bar{k}_2}}^{l_{j\bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\bar{k}_2}}^{l_{j\bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\sum_{l=0} \sum_{l_1=0} \sum_{l_2=0} \sum_{m=-l_1} \sum_{m_1=-l_1} \sum_{m_2=-l_2} \frac{8}{k_1 k_2} i^{l-l_1-l_2} e^{i(\sigma_{l_1}+\sigma_{l_2})} Y_l^m(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\
&\int dr_1 r_1 j_l(q, r_1) F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j\bar{k}_1}(r_1) \int dr_2 r_2 F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j\bar{k}_2}(r_2) \\
&\int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_l^m(\hat{r}_1) Y_{l_{j\bar{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_{j\bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2)
\end{aligned} \tag{II.43}$$

Les deux dernières intégrales peuvent être calculées en tenant compte de la relation entre les harmoniques sphériques et les coefficients de Clebsch-Gordan et de la relation d'orthogonalité

$$\begin{cases} \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_l^m(\hat{r}_1) Y_{l_{j\bar{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1) = (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_1 \hat{l}_{j\bar{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j\bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j\bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \\ \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_{j\bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) = \delta_{\mu_2, m_2} \delta_{l_2, l_{j\bar{k}_2}} \end{cases} \tag{II.44}$$

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

Le terme $T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j$ s'écrit donc sous la forme suivante

$$\begin{aligned}
T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j &= \frac{8}{k_1 k_2} \sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j\bar{k}_1}}^{l_{j\bar{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\bar{k}_1}}^{l_{j\bar{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{l, l_1, m, m_1} i^{l-l_1} e^{i\sigma_{l_1}} Y_l^m(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) X_{j\bar{k}_1}^{l, l_1}(k_1) \\
&\times (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_1 \hat{l}_{j\bar{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j\bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j\bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \\
&\times \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j\bar{k}_2}}^{l_{j\bar{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\bar{k}_2}}^{l_{j\bar{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) i^{-l_{j\bar{k}_2}} e^{i\sigma_{l_{j\bar{k}_2}}} Y_{l_{j\bar{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{k}_2) X_{j\bar{k}_2}^{l_{j\bar{k}_2}}(k_2)
\end{aligned} \tag{II.45}$$

Dans l'équation (II. 45), $X_{j\vec{k}_1}^{l,l_1}(k_1)$ et $X_{j\vec{k}_2}^{l,j\vec{k}_2}(k_2)$ sont les intégrales radiales définies par

$$\begin{cases} X_{j\vec{k}_1}^{l,l_1}(k_1) = \int dr_1 r_1 j_l(qr_1) F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j\vec{k}_1}(r_1) \\ X_{j\vec{k}_2}^{l,j\vec{k}_2}(k_2) = \int dr_2 r_2 F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j\vec{k}_2}(r_2) \end{cases} \quad (II.46)$$

En appliquant les règles de sélection régissant les coefficients de Clebsch-Gordan, il vient que $m = m_1 - \mu_1$. Le terme $T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j$ peut donc s'écrire

$$T_1(\alpha, \beta, \gamma)_j = \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \quad (II.47)$$

avec

$$\begin{aligned} & \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ &= \frac{8}{k_1} \sum_{\vec{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{l, l_1, m, m_1} i^{l-l_1} e^{i\sigma_{l_1}} Y_l^{*m_1-\mu_1}(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) X_{j\vec{k}_1}^{l,l_1}(k_1) \\ & \times (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{\hat{l}_1 \hat{l}_{j\vec{k}_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j\vec{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & \hat{l}_{j\vec{k}_1} \\ -m_1 & m_1 - \mu_1 & \mu_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (II.48)$$

et

$$\prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) = \frac{1}{k_2} \sum_{\vec{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) i^{-l_{j\vec{k}_2}} e^{i\sigma_{l_{j\vec{k}_2}}} Y_{l_{j\vec{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{k}_2) X_{j\vec{k}_2}^{l,j\vec{k}_2}(k_2) \quad (II.49)$$

- **Développement du terme $T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j$**

De la même manière on peut calculer le terme $T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j$, soit

$$T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j = \langle \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} | v_j(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_j(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.50)$$

$$T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) v_j(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_j(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (II.51)$$

$$\begin{aligned}
T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j &= \sum_{\vec{k}_1=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{\vec{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \\
&\sum_{l=0} \sum_{l_1=0} \sum_{l_2=0} \sum_{m=-l_1} \sum_{m_1=-l_1} \sum_{m_2=-l_2} \frac{8}{k_1 k_2} i^{l-l_1-l_2} e^{i(\sigma_{l_1}+\sigma_{l_2})} Y_l^{*m}(\hat{q}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\
&\times \int dr_2 r_2 j_l(qr_2) F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j\vec{k}_2}(r_2) \int dr_1 r_1 F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j\vec{k}_1}(r_1) \\
&\times \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_l^m(\hat{r}_2) Y_{l_{j\vec{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_{j\vec{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1)
\end{aligned} \tag{II.52}$$

On applique ensuite les relations d'orthogonalité et les règles de sélection sur les coefficients de Clebsch-Gordan. On écrit alors

$$T_2(\alpha, \beta, \gamma)_j = \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_j'' (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \tag{II.53}$$

Où

$$\begin{aligned}
&\prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \\
&= \frac{8}{k_2} \sum_{\vec{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{l, l_2, m_2} i^{l-l_2} e^{i\sigma_{l_2}} Y_l^{*m_2-\mu_2}(\hat{q}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) X_{j\vec{k}_2}^{l, l_2}(k_2) \\
&(-1)^{m_2} \sqrt{\frac{\hat{l}_2 \hat{l}_{j\vec{k}_2}}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_2 & l & \hat{l}_{j\vec{k}_2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l & \hat{l}_{j\vec{k}_2} \\ -m_2 & m_2 - \mu_2 & \mu_2 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{II.54}$$

et

$$\prod_j'' (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) = \frac{1}{k_1} \sum_{\vec{k}_2=1}^{N_{at}(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) i^{-l_{j\vec{k}_1}} e^{i\sigma_{l_{j\vec{k}_1}}} Y_{l_{j\vec{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{k}_1) X_{j\vec{k}_1}^{l_{j\vec{k}_1}}(k_1) \tag{II.55}$$

- Développement du terme $T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j$

Enfin, le terme $T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j$ s'écrit comme

$$T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j = -2 \langle \Phi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi_j(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) \rangle \quad (II.56)$$

Ou encore

$$T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j = -2 \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2, \vec{r}_2) v_j(\vec{r}_1, \alpha, \beta, \gamma) \times v_j(\vec{r}_2, \alpha, \beta, \gamma) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (II.57)$$

$$\begin{aligned} T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j = & -2 \sum_{\vec{k}_1=1}^{Nat(j)} \sum_{\mu_1=-l_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}} \Delta_{\mu_1, m_{j\vec{k}_1}}^{l_{j\vec{k}_1}}(\alpha, \beta, \gamma) \sum_{\vec{k}_2=1}^{Nat(j)} \sum_{\mu_2=-l_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}} \Delta_{\mu_2, m_{j\vec{k}_2}}^{l_{j\vec{k}_2}}(\alpha, \beta, \gamma) \\ & \sum_{l_1=0} \sum_{l_2=0} \sum_{m_1=-l_1} \sum_{m_2=-l_2} \frac{2}{\pi k_1 k_2} i^{-l_1-l_2} e^{i(\sigma_{l_1}+\sigma_{l_2})} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}_1) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{k}_2) \\ & \times \int dr_2 r_2 F_{l_2}(k_2, r_2) f_{j\vec{k}_2}(r_2) \int dr_1 r_1 F_{l_1}(k_1, r_1) f_{j\vec{k}_1}(r_1) \\ & \times \int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_{j\vec{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) \int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_{j\vec{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1) \end{aligned} \quad (II.58)$$

avec

$$\int d\hat{r}_2 Y_{l_2}^{*m_2}(\hat{r}_2) Y_{l_{j\vec{k}_2}}^{\mu_2}(\hat{r}_2) = \delta_{l_2, l_{j\vec{k}_2}} \delta_{m_2, \mu_2} \quad (II.59)$$

$$\int d\hat{r}_1 Y_{l_1}^{*m_1}(\hat{r}_1) Y_{l_{j\vec{k}_1}}^{\mu_1}(\hat{r}_1) = \delta_{l_1, l_{j\vec{k}_1}} \delta_{m_1, \mu_1} \quad (II.60)$$

on obtient

$$T_3(\alpha, \beta, \gamma)_j = -\frac{4}{\pi} \prod_j''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \quad (II.61)$$

L'expression du terme directe $T(\alpha, \beta, \gamma)|_j$ prend la forme

$$\begin{aligned} T(\alpha, \beta, \gamma)|_j = & \frac{1}{4\pi^2 q^2} \left[\prod_j(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) + \prod_j(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_j''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \right. \\ & \left. - \frac{4}{\pi} \prod_j''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j''(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right] \end{aligned} \quad (II.62)$$

Lorsqu'on fait le calcul du terme d'échange, du fait que les deux électrons éjectés proviennent d'une même orbitale moléculaire, on obtient $T(\alpha, \beta, \gamma)|_j = T'(\alpha, \beta, \gamma)|_j$.

Ainsi, l'expression analytique de la section efficace quintuplement différentielle en fonction de l'orientation pour la double ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électron s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned} \sigma_j^{(5)} = c(\vec{k}_1, \vec{k}_2) & \left| \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j'' (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right. \\ & + \prod_j (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \prod_j'' (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \\ & \left. - \frac{4}{\pi} \prod_j'' (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_1) \prod_j'' (\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_2) \right|^2 \end{aligned} \quad (II.63)$$

$$c(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{8}{q^4} \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \times [\phi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2)]^2 \quad (II.64)$$

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté notre approche théorique pour la détermination des sections efficaces quintuplement différentielles pour la double ionisation d'une molécule polyatomique de type AH_n par impact d'électron, notre étude portant particulièrement sur les molécules de méthane et d'ammoniac. Dans le présent chapitre nous reportons l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail. Nous voulons d'une part étudier l'effet de l'orientation de la molécule cible sur les sections efficaces et d'autre part cerner les différents mécanismes réactionnels mis en œuvre lors du processus de double ionisation et ce dans des conditions cinématiques et géométriques particulières. On ne tiendra compte que du processus simple qui correspond au cas où les deux électrons sont éjectés à partir de la même orbitale moléculaire.

III.2. Double ionisation de la molécule CH_4

Dans ce qui suit, nous rapportons en premier les sections efficaces (e,3e) pour la double ionisation d'une molécule de méthane orientée. Afin de comparer nos résultats à ceux trouvés dans le cas où la cible est une molécule d'eau isoélectronique [36-37], nous choisissons trois orientations particulières, à savoir celles qui sont décrites au moyen des triplets d'angles d'Euler $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, et $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ (Figure III.1).

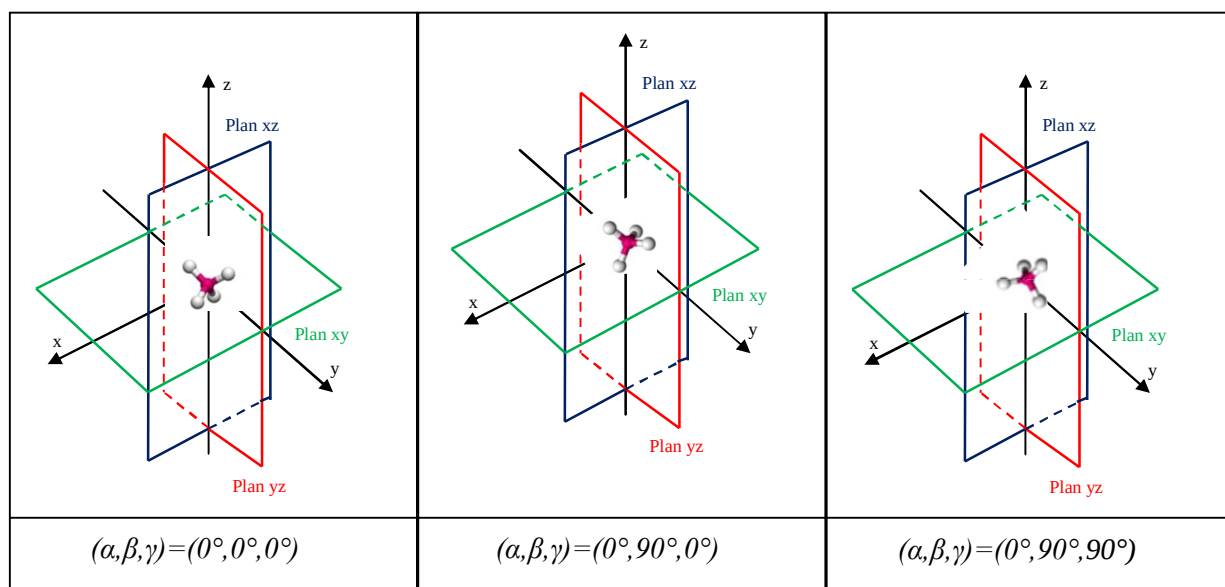


Figure III.1 : Représentation schématique des trois orientations considérées pour la molécule CH_4 .

La disposition de la molécule CH_4 pour les trois orientations considérées est montrée sur la Figure III.1. Dans la première configuration, deux atomes d'hydrogène de la molécule CH_4 sont situés dans le plan yz (les deux autres étant à l'arrière-plan), tandis que dans le deuxième et le troisième cas, ces deux atomes d'hydrogène se situent dans le plan xz et le plan xy, respectivement. Dans toutes les configurations étudiées ici, le vecteur d'onde de l'électron incident $\vec{k}_i$ demeure colinéaire à l'axe z, le plan xz étant le plan de collision.

Nous présentons les sections efficaces quintuplement différentielles de la double ionisation de la molécule de méthane orientée en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 , pour un angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$ et pour une géométrie coplanaire symétrique (les trois électrons sont détectés dans le plan de diffusion défini par $\varphi_d = \varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$). La cinématique ici étudiée est similaire à celle rapportée dans les travaux antérieurs sur la molécule d'eau [36, 37] : une énergie incidente $E_i = 1\text{keV}$ et un partage d'énergie égale entre les deux électrons éjectés, à savoir, $E_1 = E_2 = 10\text{ eV}$. Les SEQD sont calculées pour les orbitales moléculaires $1t_{2y}$, $1t_{2x}$, $1t_{2z}$ et $2a_1$.

III.2.1. Effets de l'orientation sur les sections efficaces (e,3e)

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

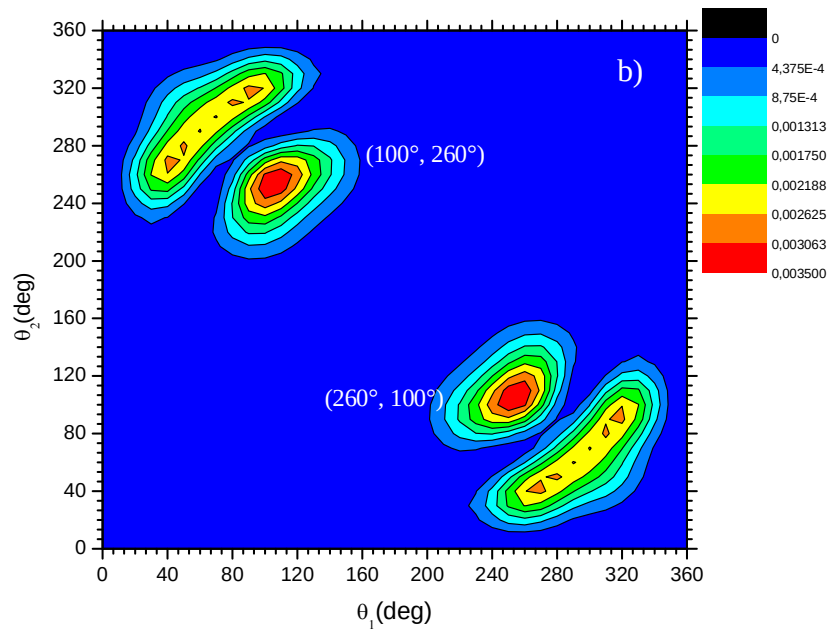
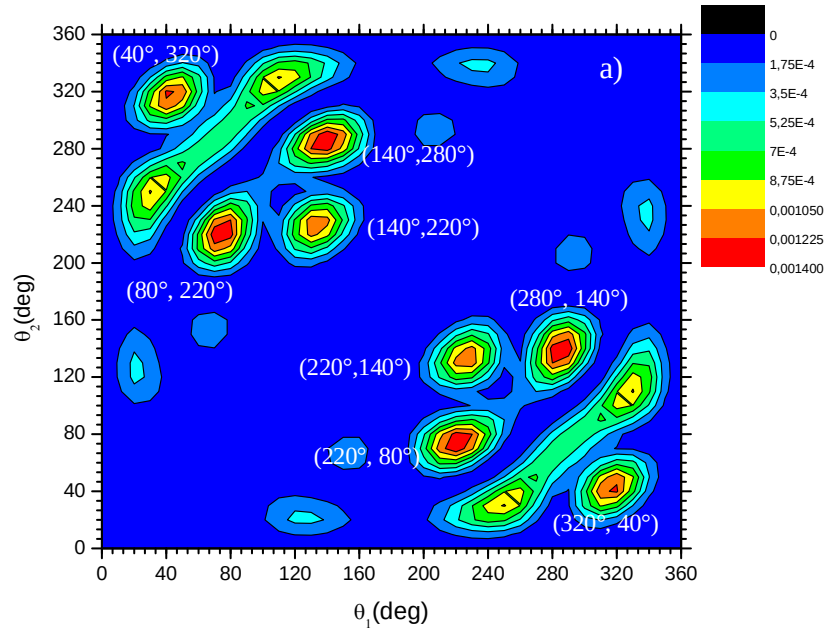
Nous considérons d'abord la configuration correspondant à une orientation de la cible donnée par les angles d'Euler $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$. Ainsi, sur la Figure III.2a nous avons représenté les sections efficaces quintuplement différentielles (SEQD) pour l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ principalement régie par une composante atomique $2p_y$. La distribution angulaire de ces sections efficaces présente plusieurs structures de maxima. Principalement une première région comprise entre $\theta_1=15^\circ$ et $\theta_1=80^\circ$ (entre $\theta_2=280^\circ$ et $\theta_2=350^\circ$) avec un maximum correspondant à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_q + 40^\circ, \theta_q - 40^\circ = 260^\circ) = (40^\circ, 320^\circ)$. La deuxième région s'étend de $\theta_1=45^\circ$ à $\theta_1=100^\circ$ (et de $\theta_2=70^\circ$ à $\theta_2=250^\circ$) avec un maximum situé à la position $(\theta_1, \theta_2) = (80^\circ, 220^\circ)$. La troisième zone de maxima s'étale entre $\theta_1=110^\circ$ et $\theta_1=170^\circ$ (entre $\theta_2=260^\circ$ et $\theta_2=310^\circ$), son maximum étant situé à la position $(\theta_1, \theta_2) = (140^\circ, 280^\circ)$. Les trois autres structures sont simplement déduites par symétrie aux trois premières par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Le premier pic est caractérisé par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 280^\circ$ ce qui est caractéristique du mécanisme TS1 avec une émission favorable vers l'avant. Les deux autres pics sont caractérisés par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$ et sont

signature du mécanisme TS1 avec un électron éjecté dans le demi-plan avant, le deuxième électron éjecté dans le demi-plan arrière. Le mécanisme TS1 est caractérisé par la collision de l'électron incident avec un électron de la cible qui est alors éjecté dans la direction du moment de transfert ou dans une direction opposée. Dans une deuxième étape, ce premier électron éjecté entre en interaction avec un autre électron de la cible et l'éjecte lors d'une collision « quasi-élastique » caractérisée par une forte répulsion électrostatique conduisant à un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2|$ supérieur à 90° . Si la deuxième collision était purement élastique, l'angle entre les deux électrons éjectés serait 90° [98]. En fait, Dorn *et al.* [99] ont montré que ce dernier était de l'ordre de 120° à cause de la répulsion entre les deux électrons éjectés. Il est clair que cette orbitale devrait présenter des sections efficaces négligeables en raison de sa configuration perpendiculaire par rapport au plan de collision xz. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'orbitale $1t_{2y}$ n'est pas un état atomique $2p_y$ pur du fait qu'elle comprend une contribution non négligeable de la composante atomique d .

Les SEQD obtenues pour l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$ sont reportées sur la Figure III.2b. Quatre lobes de maxima sont observés. Un premier s'étend entre $\theta_1 = 10^\circ$ et $\theta_1 = 130^\circ$ (entre $\theta_2 = 225^\circ$ et $\theta_2 = 350^\circ$), caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$. Le deuxième lobe de maxima s'étale de $\theta_1 = 65^\circ$ à $\theta_1 = 155^\circ$ (et de $\theta_2 = 200^\circ$ à $\theta_2 = 290^\circ$), il est caractérisé par un maximum plus important situé à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 100^\circ, \theta_{\bar{q}} - 100^\circ) = (100^\circ, 260^\circ)$ avec $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$. Les deux autres groupes étant simplement obtenus par symétrie aux deux premiers par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Le premier groupe est caractéristique d'une diffusion vers l'avant (éjection dans la direction du moment de transfert) et le deuxième est caractéristique d'une diffusion vers l'arrière (éjection dans la direction opposée au moment de transfert). Pour cette orbitale aussi on est en présence d'un mécanisme TS1.

Sur la Figure III.2c nous présentons les SEQD obtenues pour l'orbitale moléculaire $1t_{2z}$; nous observons alors clairement l'apparition de quatre régions de maxima. La première étant comprise entre $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_1 = 36^\circ$ (et entre $\theta_2 = 80^\circ$ et $\theta_2 = 280^\circ$) avec un pic à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} = 0^\circ, \theta_{\bar{q}} + 180^\circ = 180^\circ)$. La deuxième région s'étale de $\theta_1 = 80^\circ$ à $\theta_1 = 280^\circ$ (et de $\theta_2 = 320^\circ$ à $\theta_2 = 360^\circ$) et présente un maximum centré sur la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{-\bar{q}}, \theta_{-\bar{q}} + 180^\circ) = (180^\circ, 360^\circ)$. Deux autres lobes apparaissent et sont déduits par symétrie comme indiqué ci-dessus. Tous ces maxima sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180^\circ$ et sont du même ordre de grandeur. Ils se réfèrent à un mécanisme de type Shake-Off (SO) caractérisé par un premier électron éjecté ; après collision avec l'électron incident ; le long de

la direction du moment de transfert (ou dans la direction opposée) conduisant à un réarrangement électronique ultérieur de la cible qui provoquerait l'éjection du deuxième électron dans une direction opposée à la première (la deuxième émission est due au recul de la cible après la première éjection).



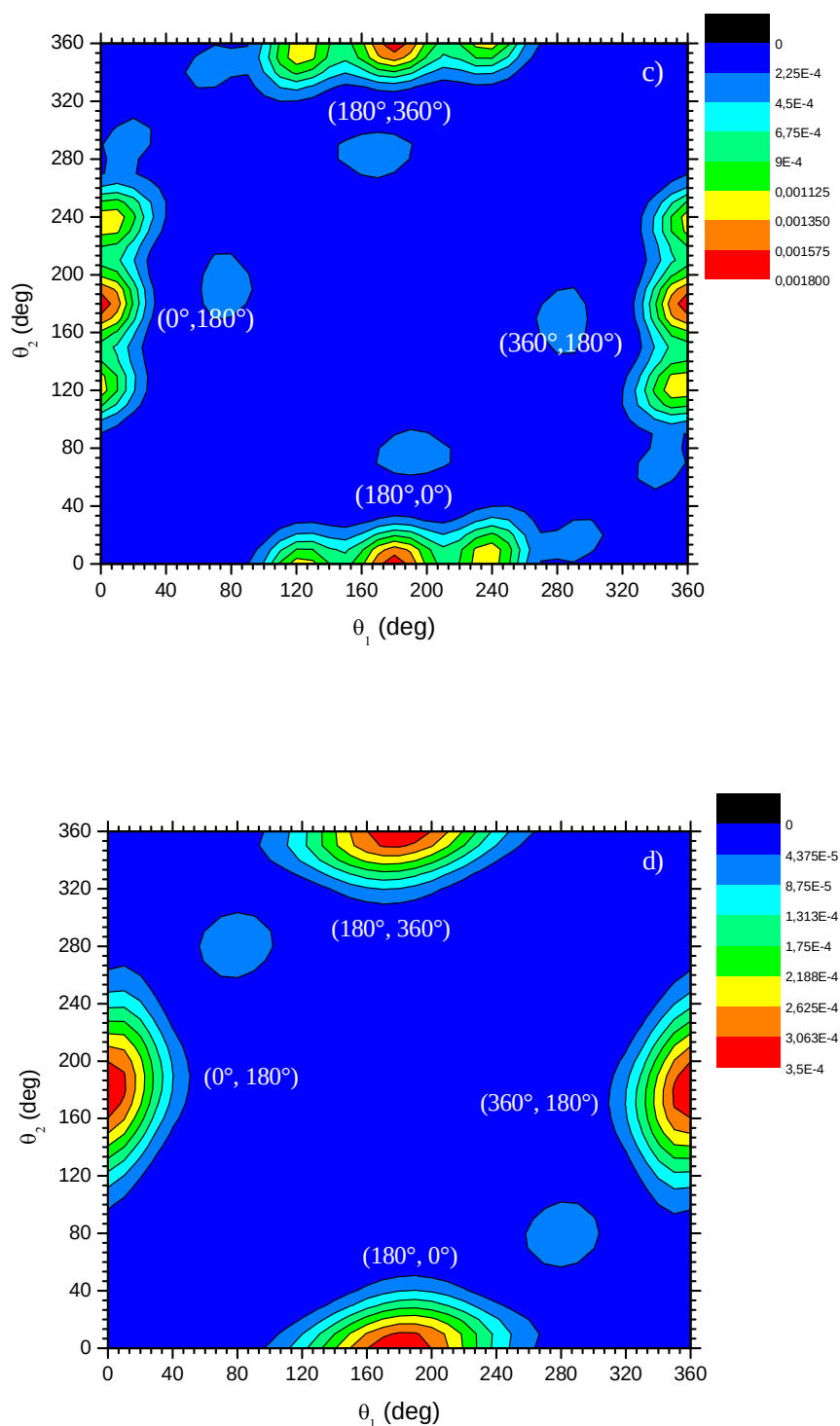


Figure III.2: SEQD (u.a.) pour la double ionisation de la molécule de méthane orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale $1t_{2y}$; b) orbitale $1t_{2x}$; c) orbitale $1t_{2z}$; d) orbitale $2a_1$.

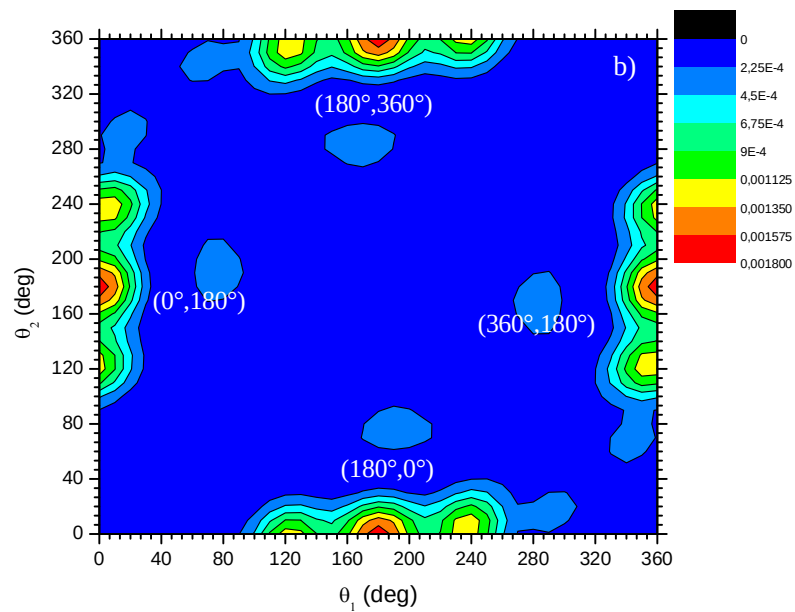
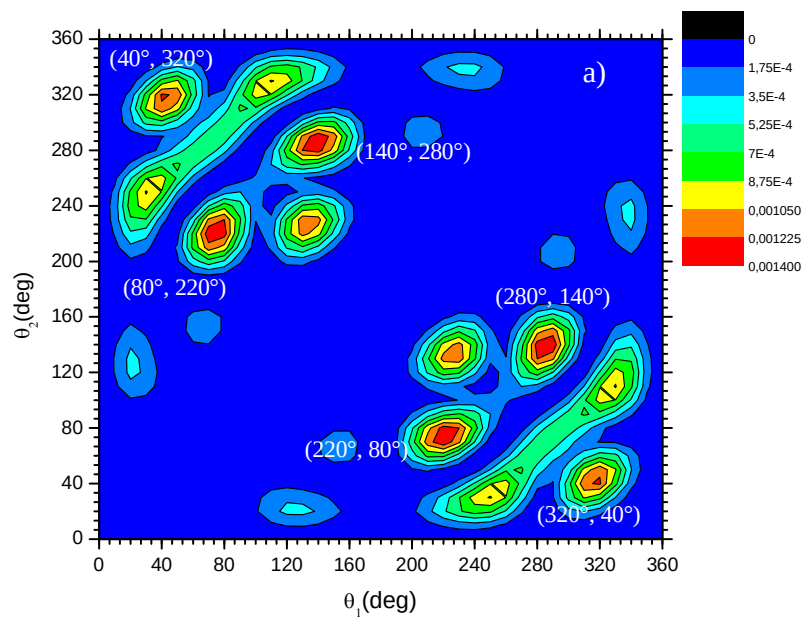
Enfin, nous présentons sur la Figure III.2d les SEQD correspondant à l'orbitale moléculaire $2a_1$. Nous avons apparition de quatre lobes de maxima dont deux sont déduits par symétrie par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Le premier lobe est compris entre $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_1 = 50^\circ$ (et entre $\theta_2 = 90^\circ$ et $\theta_2 = 260^\circ$). Le deuxième lobe est compris entre $\theta_1 = 95^\circ$ et $\theta_1 = 265^\circ$ (et entre $\theta_2 = 300^\circ$ et $\theta_2 = 360^\circ$). Les maxima correspondant sont respectivement situés aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}} = 0^\circ, \theta_{\vec{q}} + 180^\circ = 180^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{-\vec{q}} = 180^\circ, \theta_{-\vec{q}} + 180^\circ = 360^\circ)$ et sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180^\circ$, ceci étant une signature du mécanisme Shake-Off selon lequel un premier électron est éjecté le long du moment de transfert (ou dans la direction opposée) puis un second électron de la cible est éjecté dans une direction opposée à la première.

b) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$

Lorsqu'une rotation est appliquée à la cible moléculaire, le rôle joué par les différentes orbitales moléculaire est modifié conduisant à une translation (déplacement et /ou disparition) des distributions angulaires de sections efficaces observées ci-dessus. Rappelons que les orbitales moléculaires $1t_{2y}$, $1t_{2x}$ et $1t_{2z}$ sont principalement gouvernées par les composantes atomiques $2p_y$, $2p_x$ et $2p_z$, notées P_y , P_x et P_z dans ce qui suit puisqu'elles sont colinéaires aux axes moléculaires y, x et z respectivement. Les sections efficaces obtenues pour les différentes orientations considérées de la cible peuvent être expliquées par l'orientation prise par les différentes orbitales moléculaires impliquées dans la collision. Ainsi, pour la configuration $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, on peut résumer la transformation comme suit

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

Dans ces conditions, il apparaît alors que pour les SEQD correspondant à l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ (Figure III.3a) dont la composante prédominante est P_y , on n'obtient pas un changement par rapport à celles obtenues pour l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ (Figure III.2a) puisque la rotation $R_0(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ autour de l'axe y ne change pas l'orientation de l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ qui reste alignée avec cet axe.



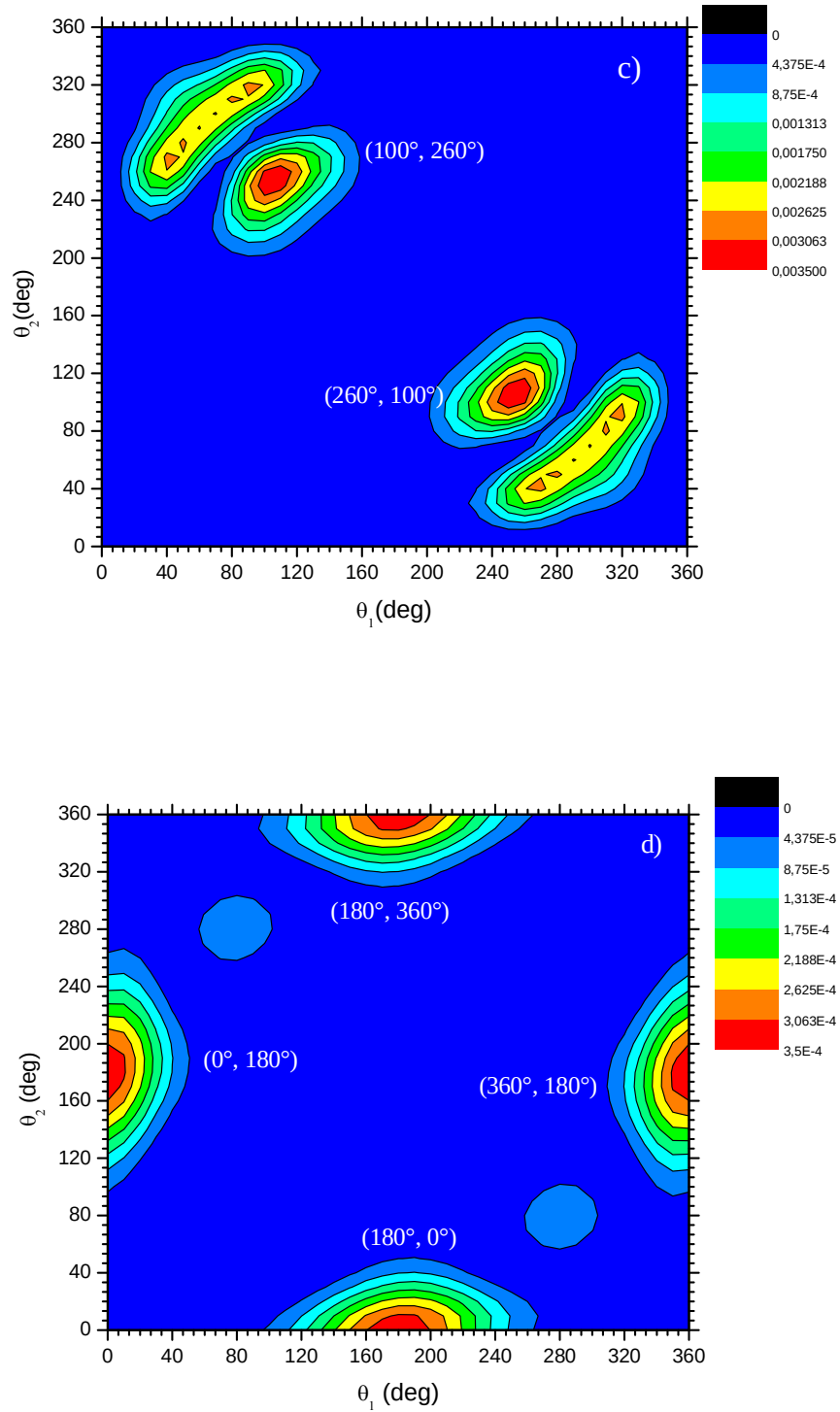


Figure III.3: SEQD (u.a.) pour la double ionisation de la molécule de méthane orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale $1t_{2y}$; b) orbitale $1t_{2x}$; c) orbitale $1t_{2z}$; d) orbitale $2a_1$.

L'orbitale moléculaire $1t_{2x}$ (Figure III.3b) -initialement gouvernée par la composante atomique P_x - présente un comportement identique à celui de l'orbitale $1t_{2z}$ portée par l'axe z dans le cas de l'orientation de la cible correspondant à $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ (cf. le rôle de la rotation reporté dans l'Eq.(III.1)), les SEQD correspondant étant caractéristiques d'un mécanisme Shake-Off. De même, l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ (initialement colinéaire à l'axe z) présente un comportement P_x . Les SEQD correspondant (Figure III.3c) mettent en évidence la présence d'un mécanisme TS1 similaire à celui rapporté dans la Figure III.2b pour l'orbitale moléculaire $1t_{2x}$, initialement gouvernée par une composante P_x . Considérant maintenant les SEQD correspondant à l'orbitale $2a_1$ reportées sur la Figure III.3d, on observe clairement la signature du mécanisme Shake-Off similaire à celui observé pour l'orientation initiale $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$. La rotation $R_0 (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ ne modifie pas les SEQD de l'orbitale moléculaire interne $2a_1$ qui est principalement gouvernée par une composante atomique "s" sphérique.

c) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$

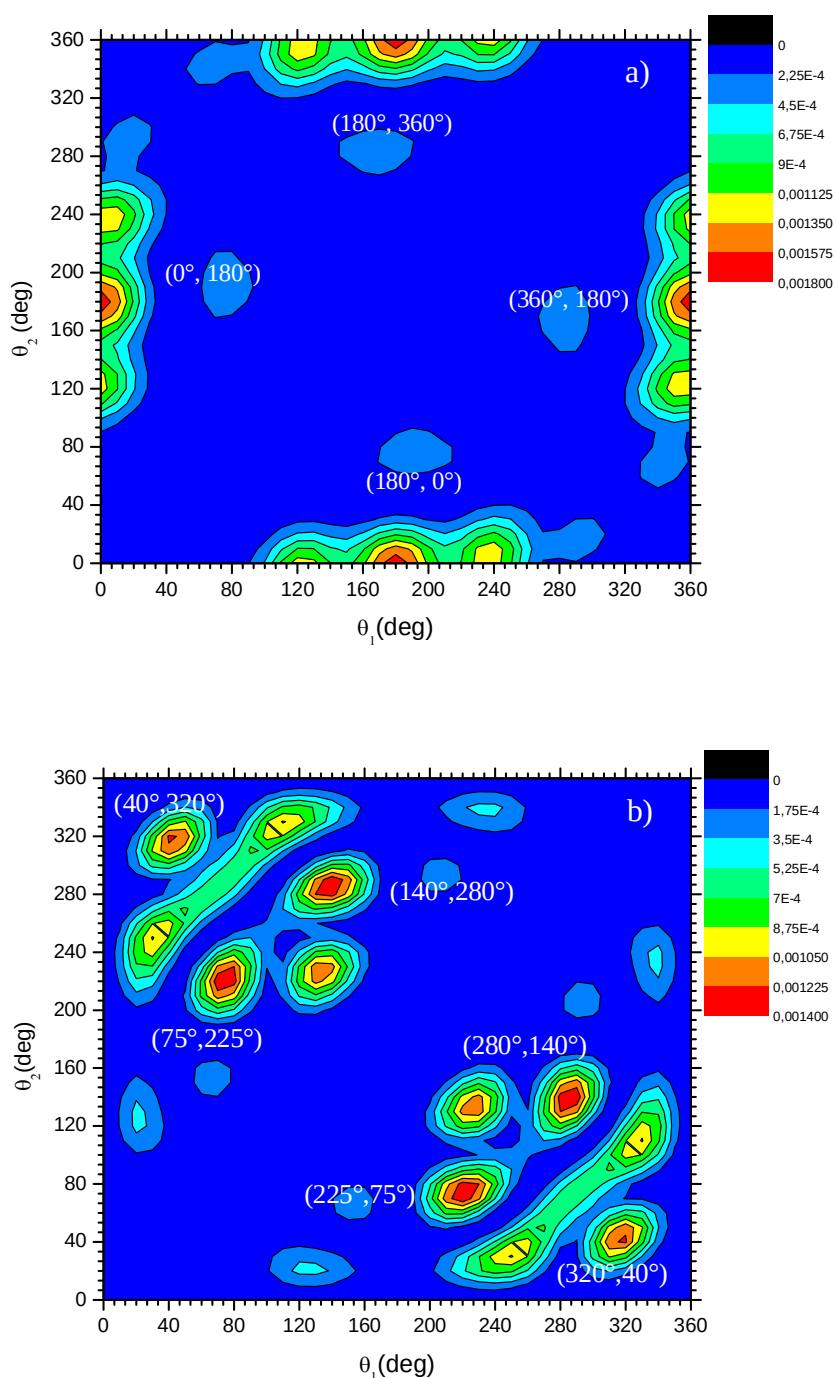
La Figure III.4 illustre les variations des SEQD pour les orbitales $1t_{2y}$, $1t_{2x}$, $1t_{2z}$ et $2a_1$ en fonction des angles d'éjection lorsque la molécule de méthane est orientée selon $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$. Là encore, la forme des sections efficaces peut être expliquée par l'orientation relative prise par les différentes orbitales moléculaires après rotation de la molécule et est donc directement reliée aux transformations suivantes :

$$R_0 (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ) \rightarrow \begin{cases} P_y \rightarrow P_z \\ P_x \rightarrow P_y \\ P_z \rightarrow P_x \end{cases}, \quad (\text{III.2})$$

Sur la Figure III.4a, nous avons reporté les SEQD correspondant à l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$. On remarque alors un comportement identique à celui observé pour l'orbitale $1t_{2x}$ dans le cas de l'orientation $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ (Figure III.3b) et pour l'orbitale $1t_{2z}$ dans le cas de l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ (Figure III.2c). En effet, l'orbitale moléculaire $1t_{2y}$ est alignée selon l'axe z après l'application de la rotation $R_0 (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ et les SEQD mettent en évidence la présence d'un mécanisme Shake-Off.

La Figure III.4b montre un comportement P_y pour l'orbitale $1t_{2x}$ avec la signature évidente d'un mécanisme TS1 identique à ce qui est obtenu pour l'orbitale $1t_{2y}$ dans le cas de l'orientation initiale $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ (figure III.2a). Concernant l'orbitale $1t_{2z}$, on voit sur

la Figure III.4c qu'elle présente un comportement « P_x » avec une mise en évidence du mécanisme SO. Ce comportement est identique à celui obtenu pour l'orbitale $1t_{2x}$ dans le cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ (Figure III.2b) ou l'orbitale $1t_{2z}$ lorsque la rotation $R_0(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ est appliquée (figure III.3c). Les SEQD obtenues pour l'orbitale moléculaire $2a_1$ ne changent pas lorsqu'on applique une rotation pour la molécule (Figure III.4c) ce qui est expliqué par le caractère sphérique de cette orbitale qui n'est pas alors affectée par les différentes rotations.



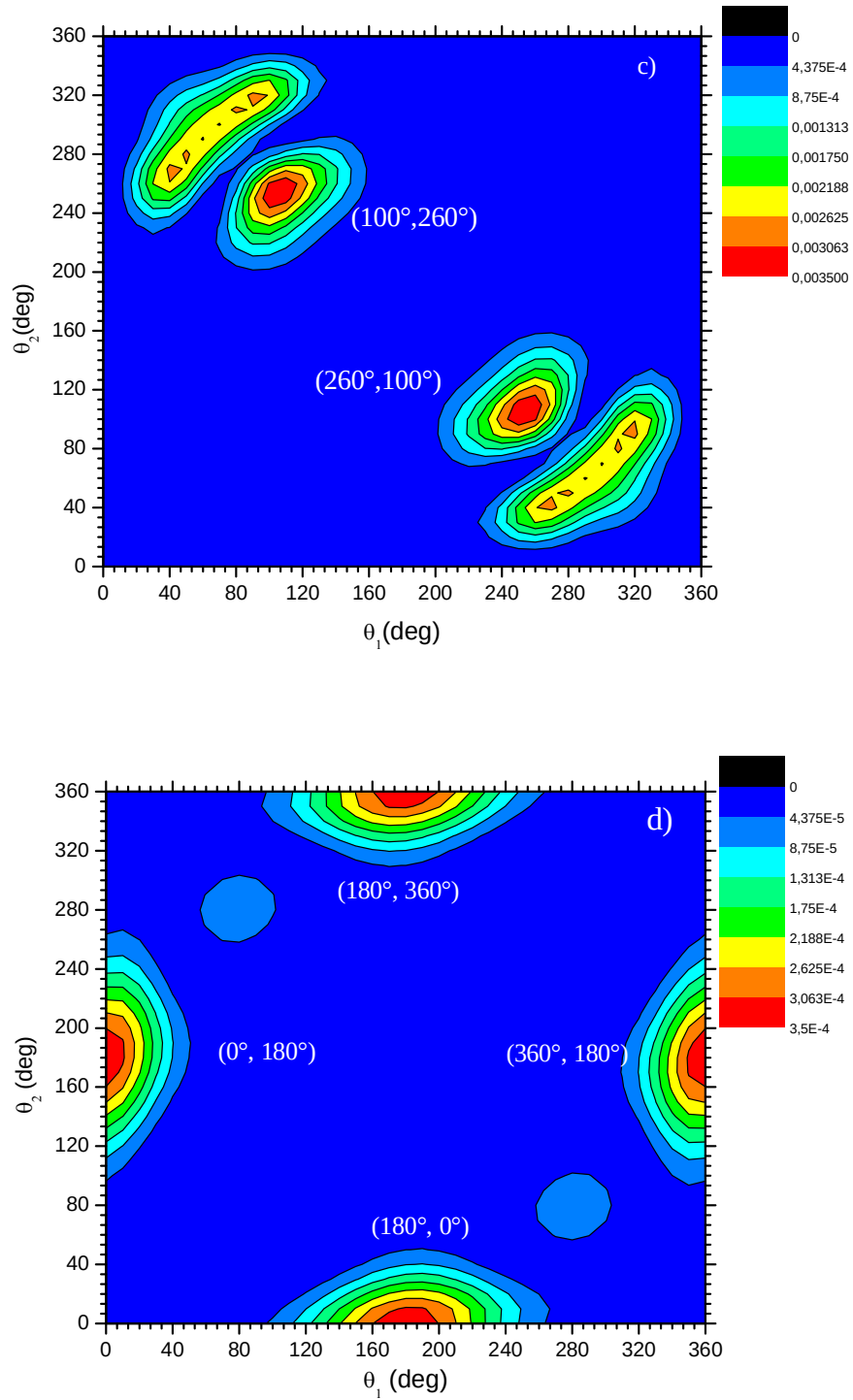


Figure III.4: SEQD (u.a.) pour la double ionisation de la molécule de méthane orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale 1t_{2y}; b) orbitale 1t_{2x}; c) orbitale 1t_{2z}; d) orbitale 2a₁.

III.2.2. Les SEQD globales pour la molécule de méthane

Les sections efficaces quintuplement différentielles globales de la double ionisation de la molécule de méthane sont obtenues en effectuant la sommation sur toutes les contributions de chacune des orbitales moléculaires concernées par le processus de double ionisation, on peut alors écrire

$$\sigma^{(5)} = (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_i} \sum_{j=1}^n k_{d(j)} |T_{fi}(\alpha, \beta, \gamma)|_j^2 \quad (\text{III.3})$$

Où n représente le nombre d'états finaux de la molécule, $k_{d(j)}$ est le vecteur d'onde de l'électron diffusé dont l'expression est donnée par

$$k_{d(j)} = \sqrt{2(E_i - E_1 - E_2 - I_j^{2+})} \quad (\text{III.4})$$

I_j^{2+} étant l'énergie de la double ionisation de chaque état moléculaire considéré 'j'.

Ainsi, sur la Figure III.5, nous avons reporté les sections efficaces quintuplement différentielles globales obtenues en additionnant les contributions de chacune des orbitales moléculaires considérées au processus de double ionisation. Le même comportement est obtenu pour les trois orientations considérées de la cible moléculaire. Ce résultat est en fait prévisible du fait que lors de l'application des différentes rotations pour la molécule cible, les orbitales moléculaires $1t_{2y}$, $1t_{2x}$, $1t_{2z}$ n'ont fait qu'échanger leurs contributions et les SEQD obtenue pour l'orbitale $2a_1$ était identique pour les trois orientations. Ceci peut être attribué à la forte symétrie de la molécule de méthane qui avec un bon degré d'approximation peut être considérée comme étant sphérique. La distribution angulaire des SEQD présente quatre structures de maxima. Deux pics symétriques correspondent aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (100^\circ, 320^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (40^\circ, 260^\circ)$ et sont caractérisés par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 220^\circ$. Un autre pic correspond à la position $(\theta_1, \theta_2) = (110^\circ, 250^\circ)$. Ceci pourrait correspondre à un mécanisme TS1 avec l'un des deux électrons éjecté dans le demi-plan avant et l'autre éjecté dans le demi-plan arrière. Un autre pic apparaît à la position $(\theta_1, \theta_2) = (110^\circ, 250^\circ)$ et correspond à un mécanisme TS1 avec émission vers l'arrière. Deux autres pics d'amplitudes moins importantes sont observés en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} = 0^\circ, \theta_{-\bar{q}} = 180^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{-\bar{q}} = 180^\circ, \theta_{\bar{q}} = 360^\circ)$, ceci montre l'existence d'une probabilité d'avoir une émission dos à dos caractéristique du mécanisme SO.

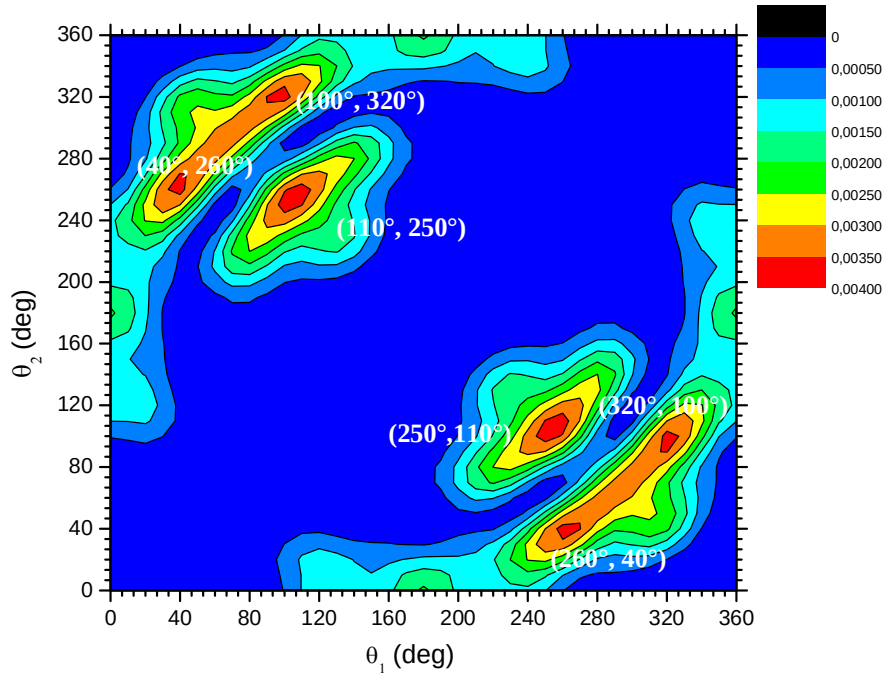


Figure III.5 : SEQD globale (u.a.) pour la double ionisation de la molécule de méthane dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i=1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d= 0^\circ$.

III.2.3. Les sections efficaces quintuplement différentielles moyennées sur l'orientation pour la molécule CH_4

Cette section est consacrée aux résultats obtenus pour les sections efficaces quintuplement différentielles moyennées sur toutes les orientations que peut prendre la molécule cible dans l'espace. Ces sections sont obtenues par intégration sur l'angle solide $d\Omega_{\text{Euler}}$ des SEQD en fonction de l'orientation ; par une méthode analytique ; en utilisant les propriétés de la matrice de rotation et sont données comme suit

$$\begin{aligned}\sigma_{j(\text{moy})}^{(5)} &= \frac{1}{8\pi^2} \int \sigma_j^{(5)}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega_{\text{euler}} \\ &= 2\pi^2 \times \frac{k_1 k_2 k_d}{k_i} \times \iiint |T_{\hat{n}}(\alpha, \beta, \gamma)|_j^2 d\alpha d\gamma \sin \beta d\beta\end{aligned}\tag{III.5}$$

Les SEQD obtenues pour l'orbitale externe $1t_2$ qui du fait de la dégénérescence donne les trois orbitales moléculaires ($1t_{2y}$, $1t_{2x}$, $1t_{2z}$) sont reportées sur la Figure III.6a. La distribution angulaire de ces sections efficaces présente quatre pics qui peuvent être divisés en deux grandes régions: un pic qui pointe vers l'avant à environ $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 60^\circ, \theta_{\bar{q}} - 60^\circ) = (60^\circ, 300^\circ)$ avec un autre qui lui est symétrique à $(\theta_1, \theta_2) = (300^\circ, 60^\circ)$ et deux autres pics moins importants positionnés en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 110^\circ, \theta_{\bar{q}} - 110^\circ) = (110^\circ, 250^\circ)$ et en $(\theta_1, \theta_2) = (250^\circ, 110^\circ)$ pour la partie symétrique. Ces pics mettent en évidence les caractéristiques du mécanisme TS1 avec une diffusion vers l'avant pour les grands pics et une diffusion vers l'arrière pour les plus petits. On remarque toutefois une tendance à l'apparition d'une contribution moins importante d'un mécanisme SO. Notons que le même mécanisme a également été observé dans le cas de la double ionisation de l'orbitale externe de la molécule d'eau dans des conditions cinématiques légèrement différentes, à savoir, $\theta_d = 1^\circ$ [35]. En ce qui concerne l'orbitale interne $2a_1$ (Figure III.6b), les maxima principaux sont situés aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}}, \theta_{\bar{q}} + 180^\circ) = (0^\circ, 180^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{-\bar{q}}, \theta_{-\bar{q}} + 360^\circ) = (180^\circ, 360^\circ)$. Ces pics sont caractérisés par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180^\circ$. Ceci est la signature d'une émission dos à dos qui caractérise le mécanisme Shake-Off. On remarque cependant la présence d'un troisième pic d'amplitude moins importante à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 80^\circ, \theta_{\bar{q}} - 80^\circ) = (80^\circ, 280^\circ)$, caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 200^\circ$ et correspondant à un mécanisme TS1 avec une éjection favorable vers l'avant. Un tel changement de mécanisme pour l'orbitale interne a déjà été observé dans le cas de la double ionisation de la molécule d'eau par Mansouri *et al.* [35].

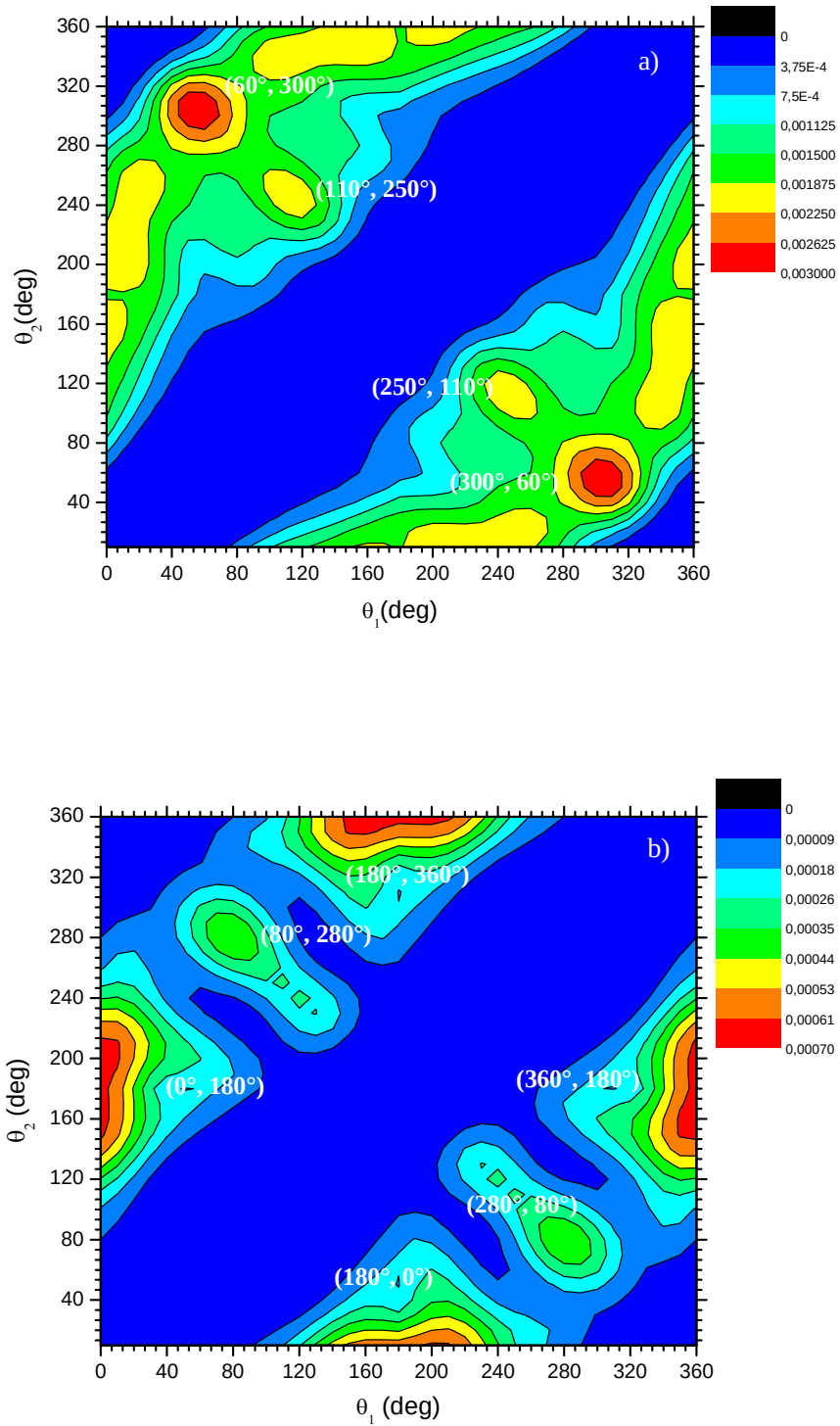


Figure III.6: SEQD (u.a.) moyennées sur l'orientation, en fonction des angles d'éjection pour la double ionisation de :a) l'orbitale externe $1t_2$ et b) de l'orbitale interne de la molécule de méthane. $E_i = 1\text{keV}$, $E_1 = E_2 = 10\text{eV}$, $\theta_d = \varphi_d = \varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$

III.3. Les sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule NH_3

Cette section est dédiée aux résultats obtenus pour les sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule NH_3 . Nous reprenons les trois orientations considérées dans la section précédente, à savoir celles décrites par les triplets d'angles d'Euler $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$. Nous rappelons aussi que nous avons considéré uniquement le processus où les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale moléculaire. Les résultats obtenus concernent donc les orbitales moléculaires $3a_1$, $1e_x$, $1e_y$ et $2a_1$. La disposition de la molécule pour les trois orientations considérées est montrée sur la Figure III.7.

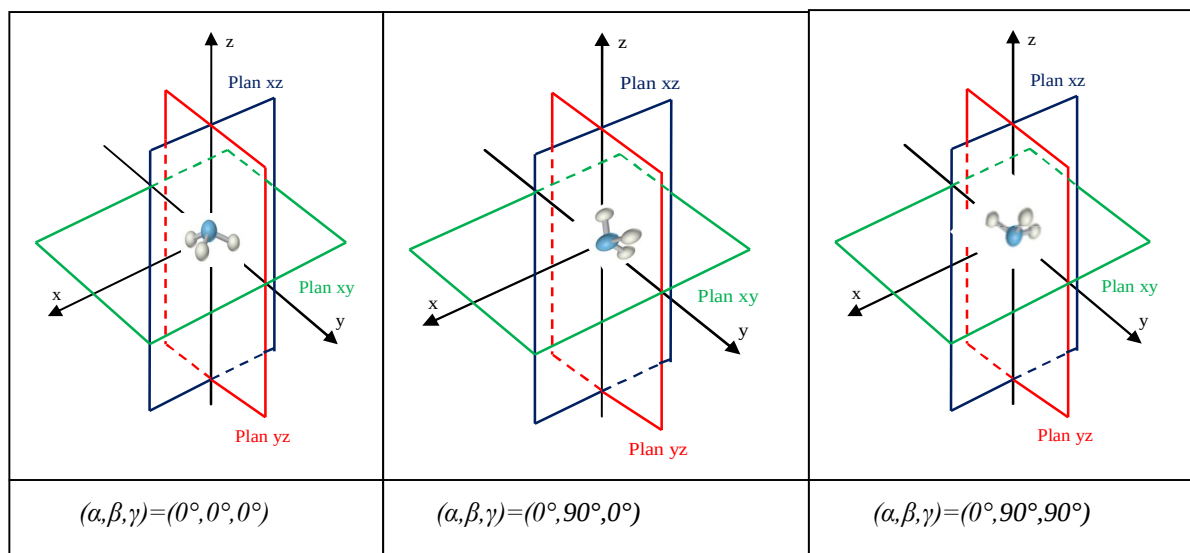


Figure III.7 : Représentation schématique des trois orientations considérées pour la molécule NH_3 .

Dans la configuration initiale correspondant à l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, la molécule d'ammoniac est disposée de façon que l'atome d'azote est sur l'axe z et sa base triangulaire constituée par les trois atomes d'hydrogène est dans le plan xy . Lorsqu'on effectue la rotation $R_0(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, les atomes H se retrouvent dans le plan yz tandis que l'atome N est sur l'axe x , et la molécule garde la même disposition lors de la rotation $R_0(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$.

Les SEQD sont représentées en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 , pour un angle de diffusion $\theta_d=0^\circ$ et pour une géométrie coplanaire (les trois électrons sont détectés dans le plan de diffusion défini par $\varphi_d = \varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$). L'énergie incidente $E_i=1\text{keV}$, le partage d'énergie entre les deux électrons éjectés est symétrique : $E_1 = E_2 = 10\text{ eV}$.

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

Les SEQD correspondant à l'orbitale $3a_1$ sont portées sur la Figure III.8a. La distribution angulaire de ces sections efficaces présente plusieurs structures de maxima. La première région est comprise entre $\theta_1 = 25^\circ$ à $\theta_1=95^\circ$ (θ_2 allant de $\theta_2=140^\circ$ à $\theta_2=235^\circ$) avec un pic correspondant à la position $(\theta_1, \theta_2) = (60^\circ, 190^\circ)$. La deuxième s'étend entre $\theta_1 = 125^\circ$ à $\theta_1=220^\circ$ (entre $\theta_2=260^\circ$ à $\theta_2=335^\circ$) avec un maximum localisé en $(\theta_1, \theta_2) = (170^\circ, 300^\circ)$.

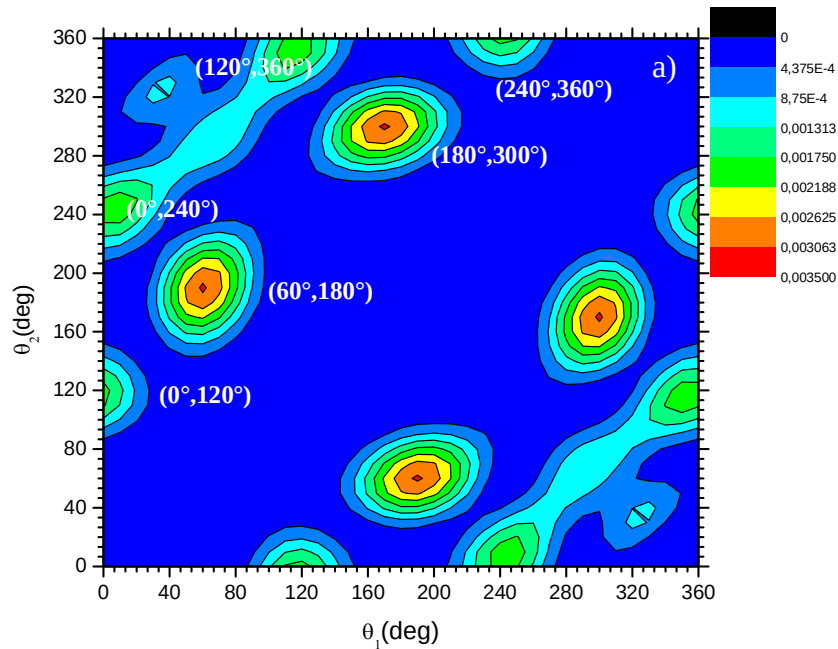
Ces deux pics sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 130^\circ$ et correspondent au mécanisme TS1 avec émission d'un électron dans le demi-plan avant, le deuxième électron étant éjecté dans le demi-plan arrière. Quatre autres pics moins importants correspondent aux positions suivantes : $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}}, \theta_{\bar{q}} + 120^\circ) = (0^\circ, 120^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 120^\circ, \theta_{\bar{q}}) = (120^\circ, 360^\circ)$ avec un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 120^\circ$. Les deux autres correspondent aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}}, \theta_{\bar{q}} + 240^\circ) = (0^\circ, 240^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 240^\circ, \theta_{\bar{q}}) = (240^\circ, 360^\circ)$; et sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$. Dans tous ces cas, l'un des électrons sort préférentiellement dans la direction du moment de transfert. Le deuxième est alors éjecté dans le demi-plan arrière selon une direction faisant un angle de 120° ou 240° avec le premier. Cette situation peut être interprétée par la présence d'un mécanisme TS1.

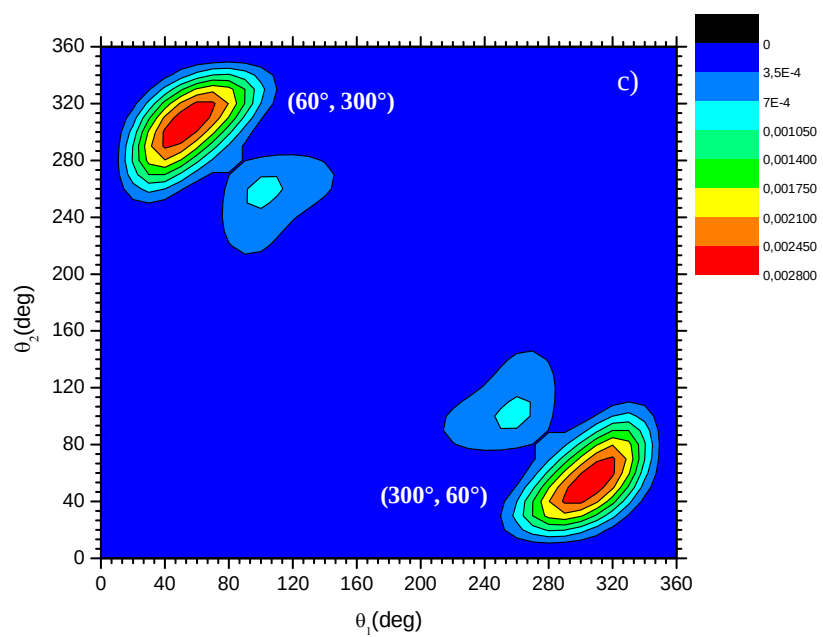
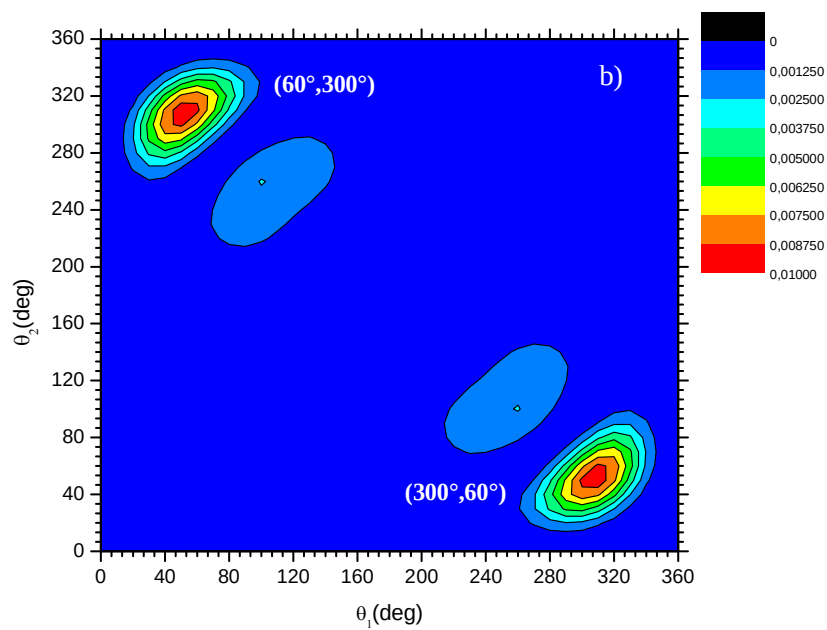
Les SEQD caractéristiques de l'orbitale moléculaire $1e_x$ sont représentées sur la Figure III.8b. La distribution angulaire de ces sections efficaces montre deux lobes de maxima répartis dans deux régions symétriques par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Le premier groupe s'étale sur la gamme $\theta_1 \in [20^\circ, 90^\circ]$ et $\theta_2 \in [265^\circ, 335^\circ]$ avec un pic centré sur la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 60^\circ, \theta_{\bar{q}} - 60^\circ) = (60^\circ, 300^\circ)$. Le deuxième lobe est symétrique au premier et centré sur la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} - 60^\circ, \theta_{\bar{q}} + 60^\circ) = (300^\circ, 60^\circ)$. Ces pics sont caractérisés par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$, on retrouve alors la signature du mécanisme TS1 avec une éjection préférentielle vers l'avant.

L'orbitale moléculaire $1e_y$ dont les SEQD sont représentées sur la Figure III.8c montre un comportement similaire à celui de l'orbitale $1e_x$ (positions des maximums). On a donc apparition de deux zones de maxima. La première est comprise entre $\theta_1 = 15^\circ$ et $\theta_1=100^\circ$

(avec θ_2 allant de $\theta_2 = 260^\circ$ à $\theta_2 = 345^\circ$) avec un pic positionné en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}} + 60^\circ, \theta_{\vec{q}} - 60^\circ) = (60^\circ, 300^\circ)$. Le deuxième pic est déduit par symétrie au premier. Ces pics sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$. Là encore, c'est le mécanisme TS1 qui est mis en évidence avec une émission préférentielle des deux électrons vers l'avant, dans deux directions symétriques par rapport au moment de transfert.

Sur la Figure III.8d nous avons reporté les SEQD obtenues pour l'orbitale interne $2a_1$. Quatre groupes de maxima séparés en deux régions symétriques sont mis en évidence. Le premier groupe s'étend de $\theta_1 = 0^\circ$ à $\theta_1 = 45^\circ$ (avec θ_2 compris entre $\theta_2 = 110^\circ$ et $\theta_2 = 246^\circ$) et centré sur un pic en $(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 180^\circ) = (\theta_{\vec{q}} = 0^\circ, \theta_{\vec{q}} + 180^\circ) = (0^\circ, 180^\circ)$. Le deuxième groupe s'étale entre $\theta_1 = 110^\circ$ et $\theta_1 = 250^\circ$ (entre $\theta_2 = 325^\circ$ et $\theta_2 = 360^\circ$) avec un maximum correspondant à la position $(\theta_1, \theta_2) = (180^\circ, 360^\circ) = (\theta_{-\vec{q}}, \theta_{-\vec{q}} + 180^\circ)$. Pour cette orbitale, on est en présence d'une émission dos à dos qui est la signature du mécanisme Shake-Off, caractérisé par l'éjection d'un électron dans la direction du moment de transfert ou dans la direction opposée. Le deuxième électron est éjecté dans la direction opposée au premier. Les deux autres lobes sont déduits par symétrie. Par ailleurs, il est à noter que les quatre maxima sont du même ordre de grandeur.





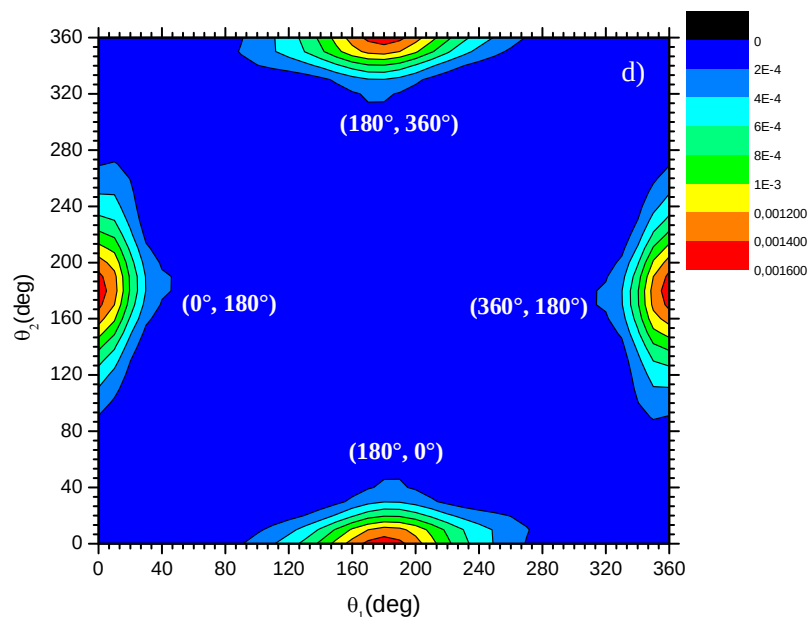


Figure III.8 : SEQD (u.a.) pour la double ionisation de la molécule NH_3 orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ dans une géométrie coplaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale $3a_1$; b) orbitale $1e_x$; c) orbitale $1e_y$; d) orbitale $2a_1$.

b) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$

La Figure III.9 illustre les variations des SEQD pour les orbitales moléculaires $3a_1$, $1e_x$, $1e_y$ et $2a_1$ en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 lorsque la molécule NH_3 est orientée selon la configuration $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$. Comme pour la molécule CH_4 , la forme des sections efficaces peut être expliquée par l'orientation relative prise par les différentes composantes atomiques gouvernant les différentes orbitales moléculaires après rotation de la molécule ; et est donc reliée aux transformations reportées dans la section précédente (Equation III.1). Les orbitales moléculaires $3a_1$, $1e_x$, $1e_y$ et $2a_1$ sont respectivement régies par les composantes atomiques P_z , $(P_x + P_y)$, $(P_x - P_y)$ et $(s + P_z)$.

Ainsi, sur la Figure III.9a sont représentées les SEQD correspondant à la double ionisation de l'orbitale $3a_1$. Elle montre clairement quatre régions de maxima. La première s'étale sur l'intervalle $\theta_1 \in [20^\circ, 120^\circ]$ et $\theta_2 \in [235^\circ, 340^\circ]$, son maximum correspondant à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 60^\circ, \theta_{\bar{q}} - 60^\circ) = (60^\circ, 300^\circ)$. La deuxième région est comprise entre $\theta_1 = 70^\circ$ et $\theta_1 = 160^\circ$ (entre $\theta_2 = 200^\circ$ et $\theta_2 = 285^\circ$). Elle présente un maximum moins important à la

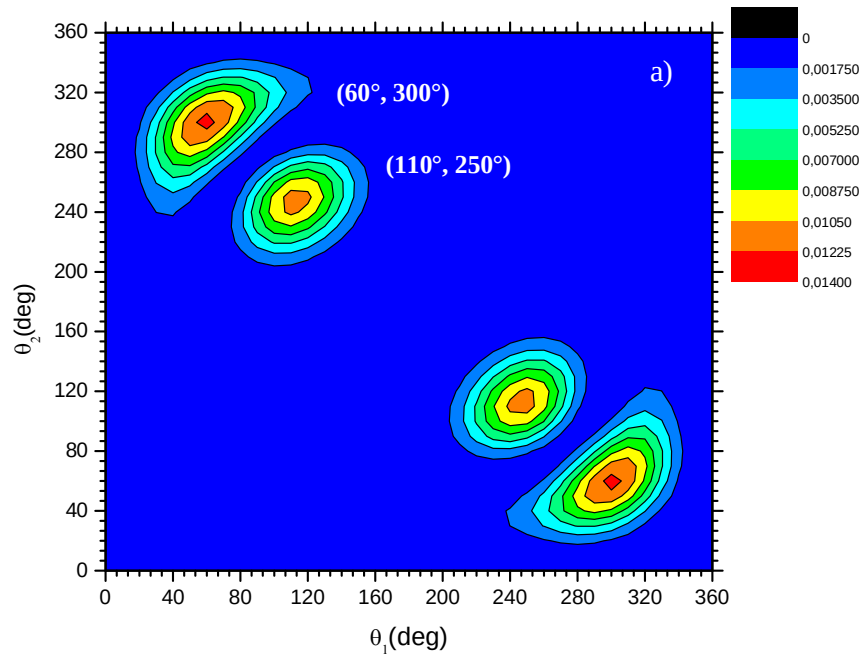
position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 110^\circ, \theta_{\bar{q}} - 110^\circ) = (110^\circ, 250^\circ)$. Ces deux régions sont caractérisées par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$ et $|\theta_1 - \theta_2| \cong 130^\circ$ respectivement. On retrouve alors l'empreinte d'un mécanisme TS1 avec une émission vers l'avant pour le premier pic et une émission rétrodiffuse pour le deuxième. On remarque que la SEQD est similaire à celle obtenue pour l'orbitale $1e_x$ dans le cas de la configuration $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$. L'orbitale $3a_1$ gouvernée par la composante P_z présente un comportement similaire à celui de l'orbitale $1e_x$ (à prédominance de la composante P_x) lorsque la cible moléculaire est orientée selon la configuration initiale (cf. le rôle de la rotation reporté dans l'Eq. (III.1) où $P_z \xrightarrow{R_0(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)} P_x$).

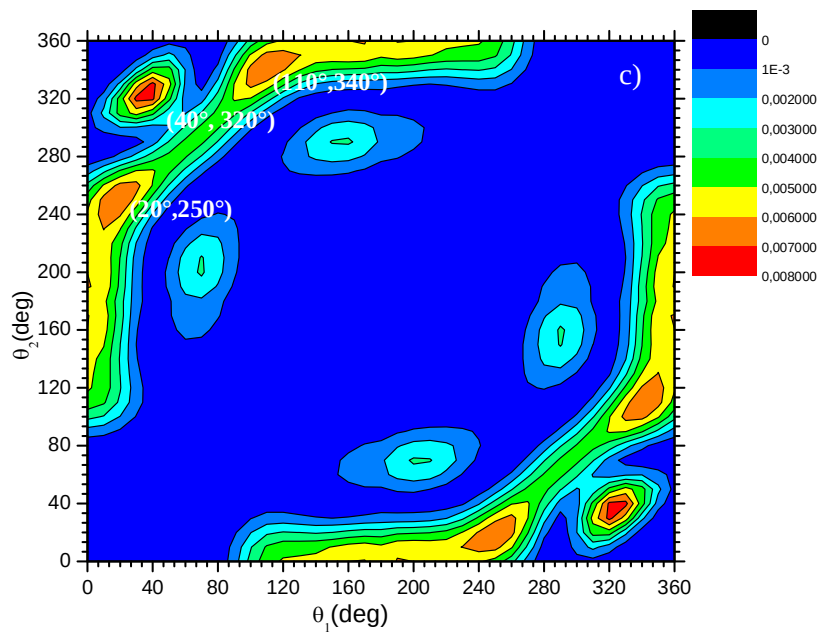
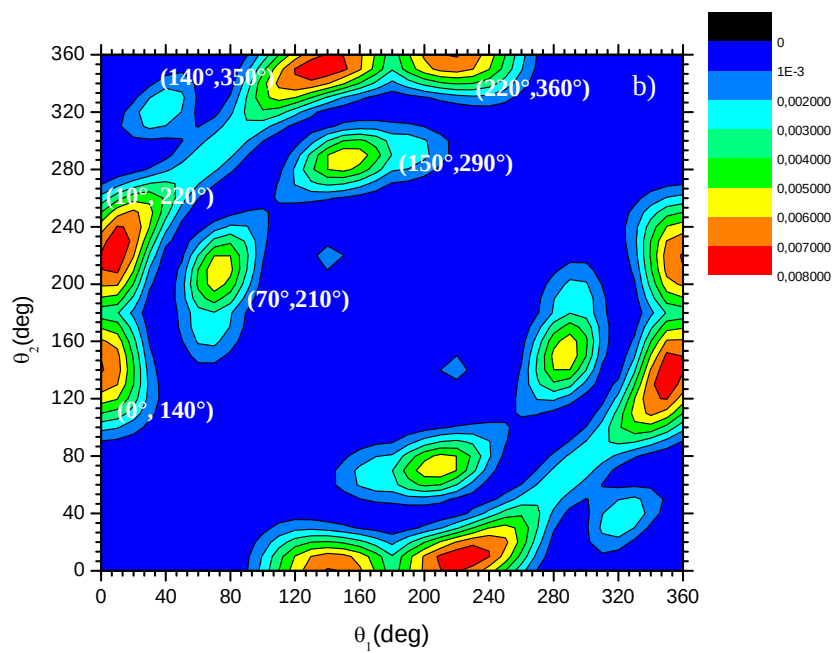
Les sections efficaces de la double ionisation de l'orbitale $1e_x$ sont portées sur la Figure III.9b. Nous remarquons alors que la SEQD est très semblable à celle obtenue pour l'orbitale $3a_1$ dans la configuration $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ ($P_x \xrightarrow{R_0(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)} P_z$). Pour l'orientation initiale, l'orbitale $1e_x$ comportait les deux composantes P_x et P_y , après avoir effectué la rotation $R_0(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, elle est devenue à caractère P_z et P_y . Plusieurs structures de maxima qui peuvent être classées en trois groupes sont observées. Le premier groupe contient deux structures centrées sur les pics positionnés en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}}, \theta_{\bar{q}} + 140^\circ) = (0^\circ, 140^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 220^\circ, \theta_{\bar{q}}) = (220^\circ, 360^\circ)$. Ce groupe est caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$ avec l'un des deux électrons qui est éjecté préférentiellement dans la direction du moment de transfert, le deuxième étant éjecté vers l'arrière. Cette situation est caractéristique du mécanisme TS1. Le deuxième groupe est composé des deux structures ayant des pics correspondant aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (10^\circ, 220^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (140^\circ, 350^\circ)$ et caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 210^\circ$. Cette situation est caractéristique du mécanisme TS1 avec un électron éjecté vers l'avant et une émission rétrodiffuse pour le deuxième électron. Le troisième groupe comporte deux pics moins importants correspondant aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (70^\circ, 210^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (150^\circ, 290^\circ)$ et caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$. Ce groupe aussi comporte la signature du mécanisme TS1 avec émission d'un électron vers l'avant, le deuxième électron étant éjecté dans le demi-plan arrière.

Les SEQD correspondant à l'orbitale $1e_y$ sont portées sur la Figure III.9c et sont similaires à celles obtenues pour l'orbitale $1e_x$ avec cependant des pics moins importants. Pour cette orientation, l'orbitale $1e_y$ contiendrait dans ce cas une composante P_y et une composante P_z . Nous pouvons compter six régions de maxima dont trois sont déduites par symétrie. La première s'étale sur la zone $\theta_1 \in [10^\circ, 60^\circ]$ et $\theta_2 \in [300^\circ, 350^\circ]$ et présente un pic à la position, $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 40^\circ, \theta_{\bar{q}} - 40^\circ) = (40^\circ, 320^\circ)$ avec $|\theta_1 - \theta_2| \cong 280^\circ$. Ce pic est caractéristique d'un mécanisme TS1 avec une émission préférentielle vers l'avant. Deux autres structures

présentent des pics aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (20^\circ, 250^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (110^\circ, 340^\circ)$. Ces deux pics sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 230^\circ$ et correspondent à un mécanisme TS1 avec un électron éjecté dans le demi-plan avant et l'autre électron éjecté dans le demi plan-arrière. La présence d'une distribution autour de la position $(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 180^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (360^\circ, 180^\circ)$ serait peut être due à la présence d'une petite contribution SO au processus de double ionisation.

Enfin, les SEQD de l'orbitale $2a_1$ (dont la composante atomique prédominante est la composante s) sont portées sur la Figure III.9d. Plusieurs lobes de maxima apparaissent dont deux présentant un pic important. Le premier lobe est compris entre $\theta_1 = 65^\circ$ et $\theta_1 = 145^\circ$ (entre $\theta_2 = 210^\circ$ et $\theta_2 = 290^\circ$) avec un maximum correspondant à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_q + 100^\circ, \theta_q - 100^\circ) = (100^\circ, 260^\circ)$ avec $|\theta_1 - \theta_2| \cong 160^\circ$. La deuxième région est symétrique de la première par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Ce groupe de maxima peut être d'origine TS1 pour les mêmes raisons que précédemment. Cependant, on peut noter la présence de quatre lobes de maxima moins importants que les deux premiers et qui sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180^\circ$, c'est le signe de la présence d'une contribution moins importante du mécanisme Shake-Off. Lors de la rotation $R_0 (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ nous avons apparition d'un mécanisme TS1 mais les pics d'émission SO présents pour l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ n'ont pas complètement disparu.





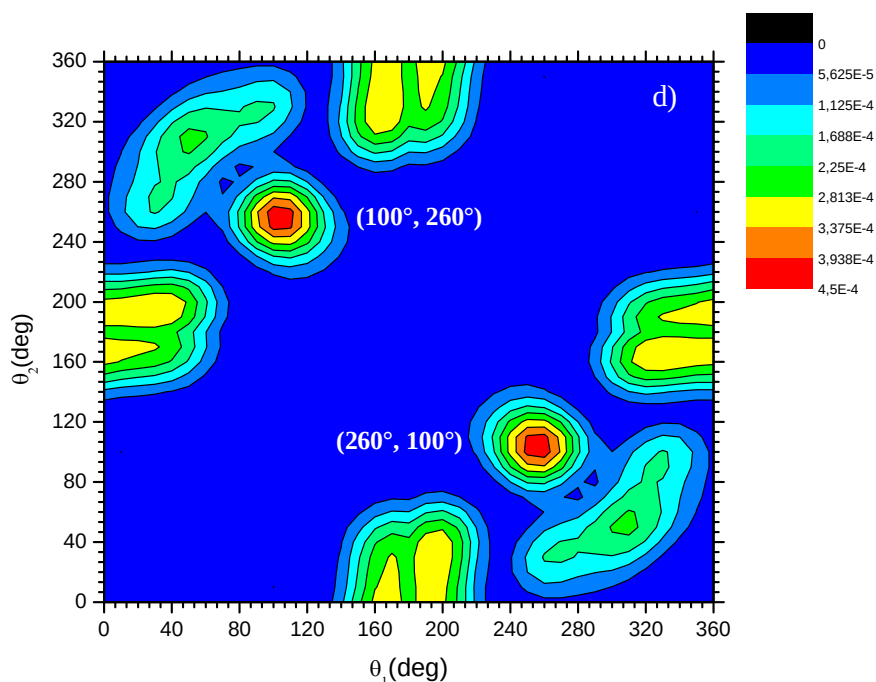


Figure III.9 : SEQDs (u.a.) pour la double ionisation de la molécule NH_3 orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale $3a_1$; b) orbitale $1e_x$; c) orbitale $1e_y$; d) orbitale $2a_1$.

c) Cas de l'orientation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$

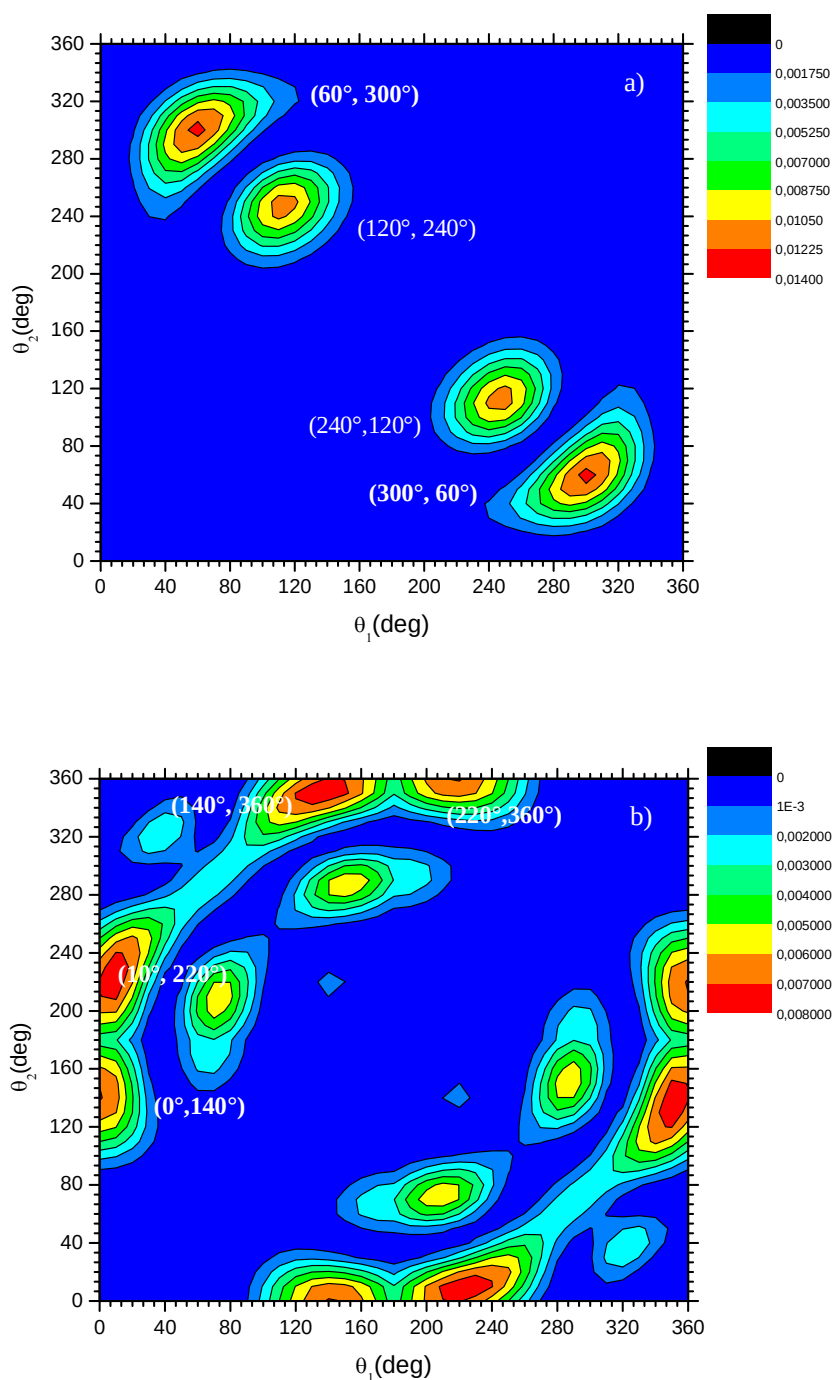
L'effet de la rotation $R_0(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ sur les SEQD des différentes orbitales moléculaires est montré sur la Figure III.10.

Les SEQD de l'orbitale $3a_1$ (Figure III.10a) présentent une structure identique à celle obtenue pour la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ avec la signature du mécanisme TS1, cette orbitale n'est donc pas affectée par la nouvelle orientation de la molécule. En fait, lors de la rotation $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, l'orbitale $3a_1$ initialement à prédominance P_z devient à prédominance P_x donc l'orbitale ne serait pas sensible à la rotation 90° autour de l'axe x du repère de laboratoire. Le mécanisme mis en évidence est le mécanisme TS1.

De même, les orbitales $1e_x$ et $1e_y$ montrent aussi un comportement identique à leur comportement dans la configuration $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ (Figure III.10b et c). Les deux orbitales sont constituées chacune d'une contribution P_y et d'une contribution P_z et les deux composantes sont transformées mutuellement l'une en l'autre lors de l'application de la

rotation R_0 ($0^\circ, 90^\circ, 90^\circ$). Pour ces deux orbitales, une coexistence du mécanisme TS1 et du mécanisme SO est mise en évidence.

La SEQD de l'orbitale $2a_1$ est représentée sur la Figure III.10d. On remarque alors que pour cette orbitale aussi la SEQD montre un comportement identique au cas de la configuration $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ à savoir la présence d'un mécanisme TS1 avec une petite contribution SO. Ceci serait dû au fait que le caractère atomique prédominant pour cette orbitale est de caractère 's' sphérique.



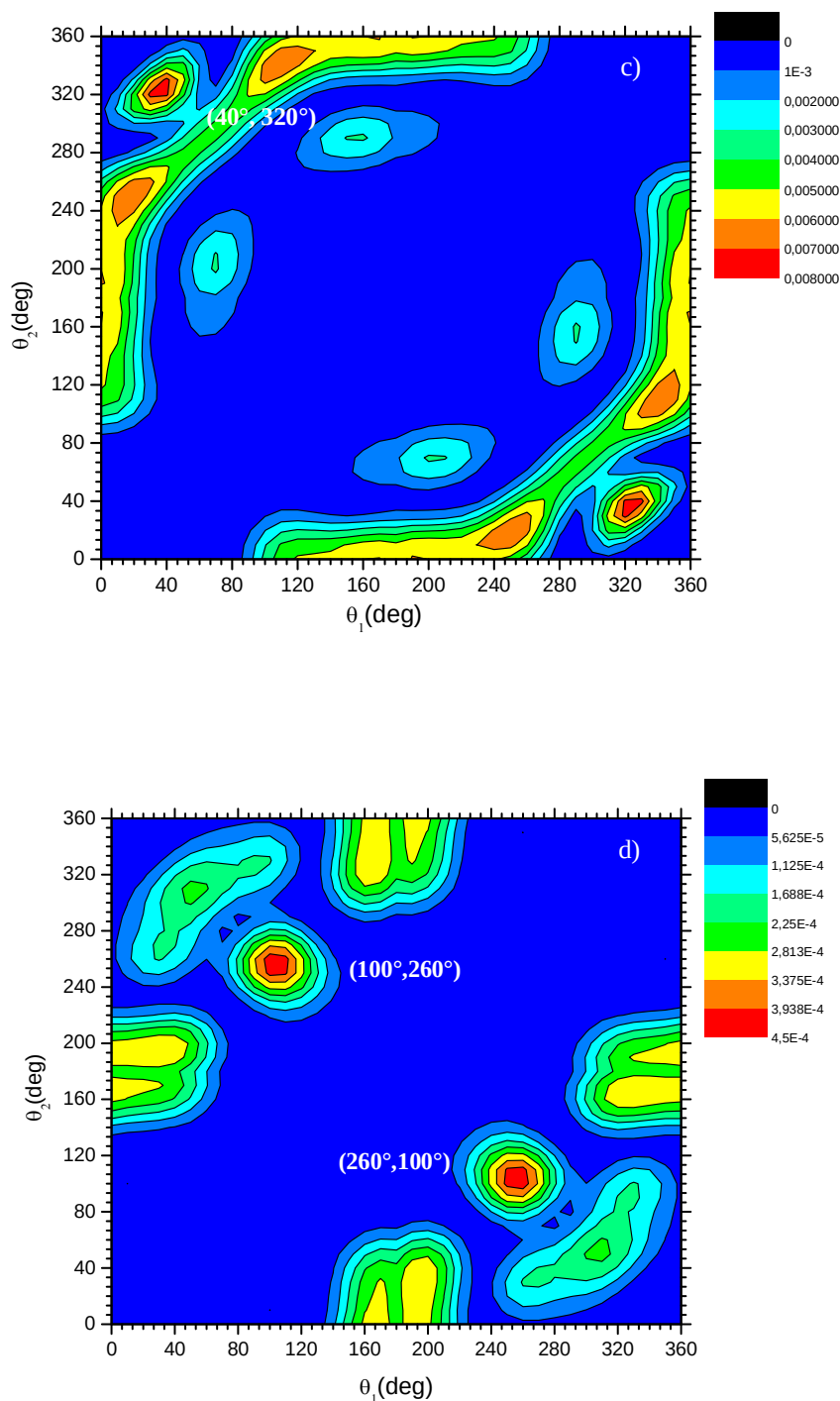
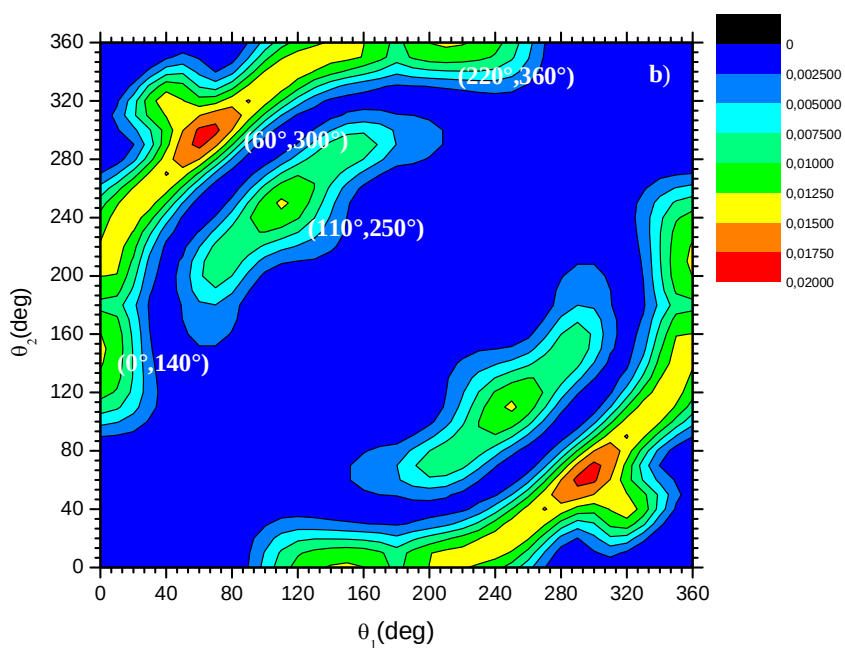
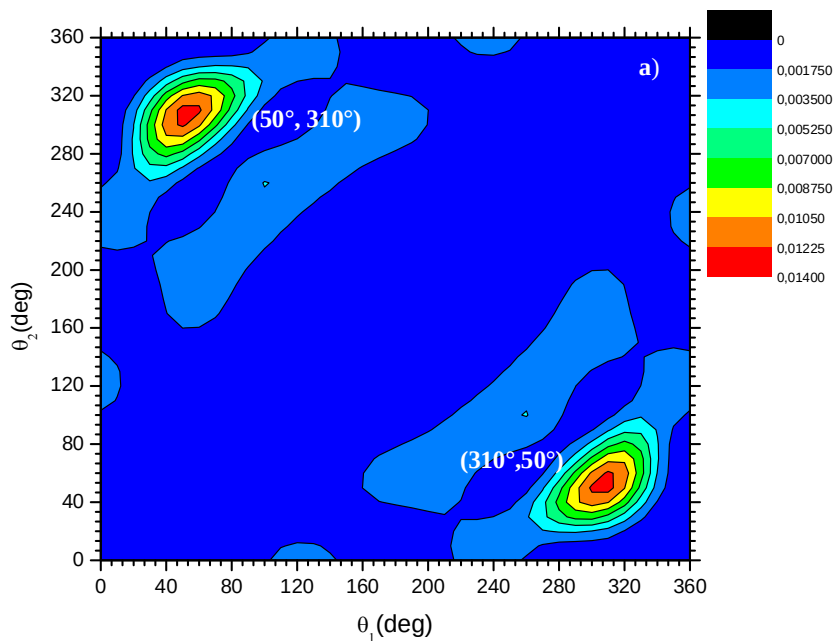


Figure III.10 : SEQDs (u.a.) pour la double ionisation de la molécule NH_3 orientée selon la direction $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) orbitale $3a_1$; b) orbitale $1e_x$; c) orbitale $1e_y$; d) orbitale $2a_1$.

d) Les SEQD globales de la molécule NH_3

Celles-ci sont obtenues en sommant toutes les contributions individuelles de chacune des quatre orbitales moléculaires participant au processus de double ionisation (Eq.(III.3) et ce pour les trois orientations considérées ; à savoir $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$.



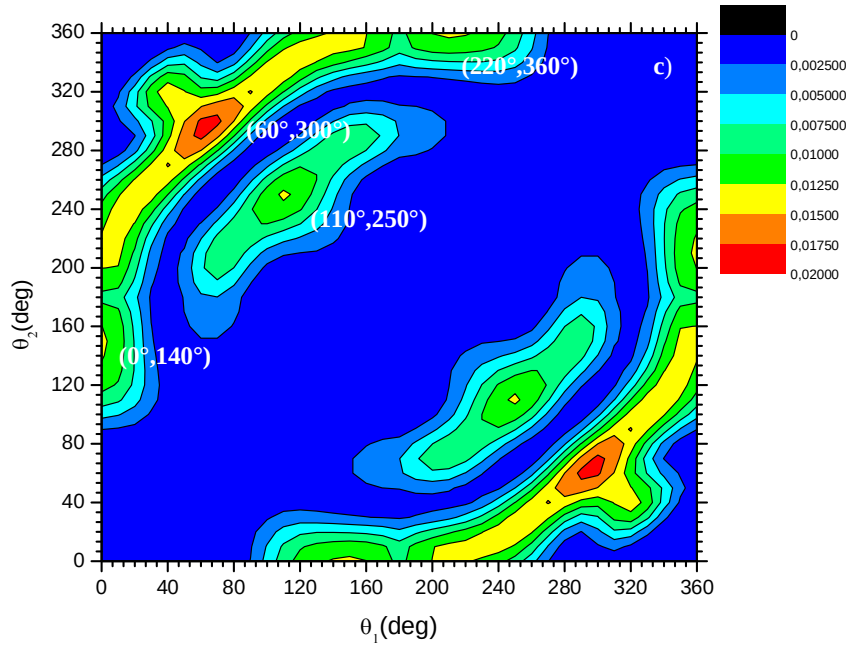


Figure III.11 : SEQD globale (u.a.) pour la double ionisation de la molécule NH_3 dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incidents et éjectés sont respectivement : $E_i=1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. a) $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, b) $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et c) $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$.

Les SEQD globale de la molécule NH_3 pour l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ sont portées sur la Figure III.11a. Nous avons apparition de deux régions de maxima symétriques par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. La première région est centrée sur un pic à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 60^\circ, \theta_{\bar{q}} - 60^\circ) = (60^\circ, 300^\circ)$ avec $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$. Ceci correspond à une éjection préférentielle vers l'avant qui peut être attribuée à un mécanisme TS1 où l'électron incident entre en collision avec un électron de la cible et l'éjecte dans la direction $\theta_1 = \theta_{\bar{q}} + 60^\circ$. L'électron éjecté heurte à son tour un deuxième électron de la cible et l'éjecte suivant la direction $\theta_2 = \theta_{\bar{q}} - 60^\circ$. Les deux électrons sont éjectés symétriquement par rapport à la direction du moment de transfert.

Pour la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, la SEQD globale de la molécule NH_3 est portée sur la Figure III.11b. La distribution angulaire de ces sections efficaces montre plusieurs lobes de maxima. Le premier présentant un pic important à la position $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 60^\circ, \theta_{\bar{q}} - 60^\circ) = (60^\circ, 300^\circ)$ avec un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240^\circ$. Un deuxième lobe présente un pic moins intense à la position

$(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 110^\circ, \theta_{\bar{q}} - 110^\circ) = (110^\circ, 250^\circ)$ caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$. Ces deux pics sont caractéristiques d'un mécanisme TS1 avec une émission préférentielle vers l'avant pour le premier et une émission préférentielle rétrodiffuse pour le deuxième. On note aussi la présence de deux autres structures présentant deux pic moins intenses correspondant aux positions $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}}, \theta_{\bar{q}} + 140^\circ) = (0^\circ, 140^\circ)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\bar{q}} + 220^\circ, \theta_{\bar{q}}) = (220^\circ, 360^\circ)$. Ces pics sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 140^\circ$ et correspondent à un mécanisme TS1 avec une émission préférentielle d'un électron dans la direction du moment de transfert.

Sur la Figure III.11c est portée la SEQD globale de la molécule NH_3 pour l'orientation $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$. Celle-ci est identique à celle obtenue pour l'orientation $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ ce qui était en fait prévisible du fait que les SEQD obtenues pour chacune des orbitales moléculaires était similaires pour ces deux orientations.

III.3. Conclusion

Nous avons reporté dans ce chapitre les sections efficaces quintuplement différentielles (SEQD) correspondant au processus de double ionisation d'une molécule de méthane et d'une molécule d'ammoniac. Nous avons tenu compte du processus simple pour lequel les deux électrons éjectés sont issus d'une même orbitale moléculaire.

Ces sections efficaces quintuplement différentielles sont calculées en fonction de l'orientation de la molécule cible. Nous avons par ailleurs calculé les sections efficaces quintuplement différentielles moyennées sur l'orientation pour la molécule de méthane.

Nous avons ainsi pu identifier les différents mécanismes réactionnels mis en œuvre lors du processus de double ionisation. Par ailleurs, nous avons pu noter une prédominance du mécanisme TS1, en fait le mécanisme SO n'est pas le mécanisme d'émission le plus favorable lorsque les deux électrons sont éjectés à partir d'une même orbitale moléculaire.

Conclusion générale

Ce travail présente une étude- à l'échelle la plus différentielle qui soit- du processus de double ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électron rapide. Pour cela, nous nous sommes placés dans le cadre d'une approche perturbative dite « première approximation de Born ». Trois points essentiels caractérisent notre approche théorique : une description de l'état initial dans lequel est placée la molécule cible, un choix adéquat de la représentation de l'état final atteint après l'interaction proprement dite (description du double continuum, prise en compte de l'interaction répulsive entre les deux électrons éjectés...) et enfin la construction de la matrice de transition pour une cible moléculaire à deux électrons actifs en mettant en évidence le terme directe qui correspond au cas particulier où les deux électrons éjectés sont issus d'une même orbitale moléculaire.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques notions indispensables à l'étude d'une réaction (e, 3e). Nous avons ainsi passé en revue les différents modèles dédiés à l'étude du processus de double ionisation de cibles moléculaires ainsi que le traitement dynamique des états du double continuum. Nous avons aussi présenté les principaux mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation, en l'occurrence le mécanisme à une étape appelé « mécanisme Shake-Off » ainsi que les deux mécanismes à deux étapes ; le « mécanisme TS1 » et le « mécanisme TS2 ».

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le modèle théorique mis en œuvre pour le calcul des sections efficaces quintuplement différentielles de double ionisation d'une cible moléculaire orientée dans l'espace. L'approche utilisée s'appuie sur un formalisme quantique de développement en ondes partielles en utilisant en particulier des fonctions d'onde monocentriques pour décrire l'état initial de la cible moléculaire, deux ondes planes pour décrire l'électron incident et l'électron diffusé, et deux fonctions coulombiennes couplées par un facteur de Gamow pour décrire les deux électrons éjectés.

Enfin dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus pour la molécule de méthane et pour la molécule d'ammoniac. Trois orientations de la cible moléculaire ont été considérées, respectivement caractérisées par les triplets d'angle d'Euler $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$. L'analyse des sections efficaces quintuplement différentielles pour les conditions cinématiques et géométriques considérées nous a permis d'interpréter les différents mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation et de mettre en évidence l'effet de l'orientation sur le processus de double ionisation.

Les SEQD obtenues pour chaque orientation sont interprétées à l'aide des mécanismes réactionnels de la double ionisation et par l'orientation relative de chaque orbitale moléculaire, et plus particulièrement en fonction de la composante atomique dominante de l'orbitale moléculaire considérée.

Afin de pouvoir prévoir les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation des deux cibles moléculaires considérées dans sa globalité, nous envisageons en perspective de rajouter la deuxième configuration envisageable dans l'état final, en l'occurrence celle correspondant au cas où les deux électrons éjectés sont issus de deux orbitales moléculaires différentes (processus mixte).

Notons enfin que l'approche expérimentale (et même théorique) de la double ionisation de cibles moléculaires polyatomiques demeure faiblement documentée et nous espérons que le travail théorique reporté ici proposera de nouvelles pistes d'exploration.

Références bibliographiques

- [1] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **17**, 1727 (1984).
- [2] R. Zellner, G. Weibring, *Z. Phys. Chem.* **161**, 167 (1989).
- [3] A. O. Nier, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **66**, 55 (1985).
- [4] D.L. Huestis, S.W. Bougher, J.L. Fox, M. Galand, R.E. Johnson, J.I. Moses, J.C. Pickering, *Space Sci. Rev.* **139**, 63 (2008).
- [5] D. Rapp, P. Englander- Golden, *J. Chem. Phys.* **43**, 1464 (1965).
- [6] B. L. Sharm, F. J. de Heer, M. J Van der Wiel, *J. Kistemaker, Physica (Amsterdam)*. **31**, 94 (1965).
- [7] O. J. Orient, S. K. Srivastava, *J. Phys. B.* **20**, 3923 (1987).
- [8] C. Tian, C. R. Vidal, *J. Phys. B.* **31**, 895 (1998).
- [9] M. Yavuz, N. Isik, Z.N. Ozer, M. Ulu and M. Dogan, *Acta Physica Polonica A.* **125**, 442 (2013).
- [10] A. Lahmam-Bennani, A. Naja, E. M. Staicu Casagrande, N. Okumus, C. Dal Cappello, I. Charpentier and S. Houamer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 165201 (2009).
- [11] K. L. Nixon, A.J. Murray Andrew, H. Chaluvadi, C. Ning, D.H. Madison, *J. Chem. Phys.* **134**, 174304 (2011).
- [12] K. L. Nixon, A.J. Murray, H. Chaluvadi, S. Amami, D.H. Madison, C. Ning, *J. Chem. Phys.* **136**, 094302 (2012).
- [13] S. Xu, H. Chaluvadi, X. Ren, T. Püger, A. Senftleben, C.G. Ning, S. Yan, P. Zhang, J. Yang, X. Ma, J. Ullrich, D.H. Madison, A. Dorn, *J. Chem. Phys.* **137**, 024301 (2012).
- [14] A. Jain, K. L. Baluja, *Phys. Rev. A.* **45**, 202 (1992).
- [15] K. N. Joshipura, P. M. Patel, *J. Phys B.* **29**, 3925 (1996).
- [16] K. N. Joshipura, M. Vinodkuma, P. M. Patel, *J. Phys B.* **34**, 509 (2001).
- [17] C. Champion, J. Hanssen, P. A. Hervieux, *J. Chem. Phys.* **121**, 19 (2004).
- [18] I. Toth, R.I.Campeanu, L. Nagy, *Eur. Phys. J. D.* **69**:2 (2015).
- [19] R. EL Mir, thèse de doctorat, *Etude théorique et expérimentale de l'ionisation simple et double de molécules par impact d'électrons*, Université de Lorraine, (2015).
- [20] R. ElMkhanter, C. Dal Cappello, A. Lahmam-Bennani, Yu. V. Popov, *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 1101 (1996).
- [21] B. ElMarji, C. Schroter, A. Duguet, A. Lahmam-Bennani, M. Lecas, L. Spielberger, *J. Phys B.* **30**, 3677 (1997).
- [22] C. Schroter, B. El Marji, L. Spielberger, *J. Phys B.* **31**, 131 (1998).
- [23] L. K. Jha, K. Santosh, O. P. Roy, P. Kumar, *Phys. Scr.* **77**, 015304 (2008).
- [24] S. El Azzouzi, C. Dal Cappello, A. Lahmam-Bennani, and F. Catoire, *J. Phys. B.* **38**, 1391(2005).
- [25] S. Jones and D. H. Madison, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073201 (2003).
- [26] A. Lahmam-Bennani, A. Duguet, S. Roussin, *J. Phys. B.* **35**, L59 (2002).
- [27] C. Li, A. Lahmam-Bennani, E. M. Staicu Casagrande and C. Dal Cappello, *J. Phys. B.* **44**, 115201 (2011).
- [28] C. Li, E. M. Staicu Casagrande, A. Lahmam-Bennani, and A. Naja, *J. Phys. B.* **45**, 135201 (2012).
- [29] D. B. Jones, N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi, *J. Phys. Conf. Ser.* **194**, 052026 (2009).

- [30] A. Lahmam-Bennani, I. Taouil, A. Duguet, M. Lecas, L. Avaldi, J. Berakdar, *Phys. Rev. A* **59**, 3548 (1999).
- [31] S. A. Zaystev, V. A. Knys, Yu. V. Popov, *Phys. At. Nucl.* **70**, 676 (2007).
- [32] A. Lahmam-Bennani, C. Dupré, A. Duguet, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1582 (1989).
- [33] C. C. Jia, A. Lahmam-Bennani, C. Dal Cappello, A. Duguet, L. Avaldi, *J. Phys. B.* **36**, L17 (2003).
- [34] I. Kada, A. Mansouri, C. DalCappello, P.-A. Hervieux, A. C. Roy, *J. Phys B.* **42**, 025201 (2009).
- [35] A. Mansouri, C. DalCappello, I. Kada, C. Champion, C. Roy, *Phys. Lett. A.* **373**, 3151 (2009).
- [36] C. Champion, D. Oubaziz, H. Aouchiche, Yu. V. Popov, C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A.* **81**, 032704 (2010).
- [37] D. Oubaziz, H. Aouchiche, C. Champion, *Phys. Rev. A.* **83**, 012708(2011).
- [38] A. Mansouri, C. Dal Cappello, S. Houamer, I. Charpentier, and A. Lahmam-Bennani, *J. Phys. B.* **37**, 1203-1214 (2004).
- [39] O. Chuluunbaatar, B. B. Joulakian, I. V. Puzynin, Kh. Tsookhuu, *J. Phys. B.* **41**, 015204 (2008).
- [40] R. J. Tweed, *Z. Phys. D.* **23**, 309 (1992).
- [41] T. A. Carlson, M. O. Krause, *Phys. Rev. A.* **140**, 1057 (1965).
- [42] E. M. Staicu Casagrande, C. Li, A. Lahmam-Bennani and C. Dal Cappello, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 115203 (2014).
- [43] H. A. Bethe, *Ann. Phys. Lpz* **5**, 325 (1930).
- [44] H. S. W. Massey, C. B. O. Mohr, *Pro. Roy. Soc. A.* **140**, 613 (1933).
- [45] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, *Phys. Rev.* **164**, 1 (1967).
- [46] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1139 (1966).
- [47] Yu. V. Popov, C. Dal Cappello, B. Joulakian and N. M. Kuzmina, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1599 (1994).
- [48] A. Lahmam Bennani, A. Duguet, C. Dal Cappello, H. Nebdi and B. Piraux, *Phys. Rev. A* **67**, 010701 (2003).
- [49] M. L. Goldberger and K. M. Watson “*Collision theory*” John Wiley and Sons, New York (1967).
- [50] M. Born, *Z. Phys.* **37**, 863 (1926).
- [51] A. Messiah, *Mécanique quantique*, Ed.Dunod Vol. 2 (1974).
- [52] H. Ehrhardt, M. Fischer and K. Jung, *Z. Phys. A* **304**, 119 (1982).
- [53] F. W. Jr. Byron, C. J. Joachain and B. Piraux, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **13**, L673 (1980).
- [54] M. J. Brothier and R. A. Bonham, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 4235 (1980).
- [55] A. Lahmam Bennani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2401 (1991).
- [56] A. Lahmam Bennani, H. Ehrhardt, C. Dupré and A. Duguet, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3645 (1991).
- [57] R. J. Tweed, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 16 (1982).
- [58] R. J. Tweed, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 2 (1973).
- [59] R. J. Tweed, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 3 (1973).
- [60] M. J. Woolings, M. R. C. McDowell, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **5**, 7 (1972).

- [61] B. Joulakian, C. D. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **47**, 5 (1993).
- [62] C. D. Dal Cappello, R. El Mkhater, P. A. Hervieux, *Phys. Rev. A* **57**, 2 (1998).
- [63] A. Kheifets, I. Bray, A. Lahmam Bennani, A. Duguet and J. Taouil, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 5047 (1999).
- [64] I. Taouil, A. Lahmam Bennani, A. Duguet and L. Avaldi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4600 (1998).
- [65] A. Dorn, R. Moshhammer, C. D. Schroter, T. J. M. Zouros, W. Schmitt, H. Kollmus, R. Mann and J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2496 (1999).
- [66] M. Takahashi, Y. Khajuria and Y. Udagawa, *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (2003)
- [67] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, N. Karamaya, Y. Udagawa and H. D. Eland, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).
- [68] N. Watanabe, M. Takahashi, Y. Udagawa, K. A. Kouzakov and Yu. V. Popov, *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007).
- [69] N. Watanabe, Y. Khajuria and Y. Udagawa, *Phys. Rev. A* **77**, 032725 (2008).
- [70] J. Berakdar, A. Lahmam Bennani, C. Dal Cappello, *Phys. Rev. Rep.* **374**, 91 (2003).
- [71] Yu. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov, V. G. Levin and V. G. Neudatchin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **11**, 20 (1978).
- [72] Yu. V. Popov, C. Dal Cappello, B. Joulakian et N. M. Kuzmina, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1599 (1994).
- [73] V. G. Neudatchin, Y. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov and V. G. Levin, *Phys. Lett A* **64**, 31 (1977).
- [74] C. Dal Cappello and H. Le Rouzo, *Phys. Rev. A* **43**, 1395 (1991).
- [75] R. K. Peterkop, *Opt. Spectros.* **13**, 87 (1962).
- [76] M. Rudge, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 564 (1968).
- [77] M. Schultz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 2580 (1973).
- [78] M. Brauner, J. S. Briggs and H. Klar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2265 (1989)
- [79] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of mathematical functions* "New York: Dover", (1972).
- [80] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, *J. Physique.* **3**, 125 (1993).
- [81] H. Hda, C. Dal Cappello and J. Langlois, *Z. Phys. D.* **29**, 25 (1994).
- [82] B. Joulakian, C. Dal Cappello and M. Brauner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 2863 (1992).
- [83] C. Dal Cappello, H. Hda and A. Roy, *Phys. Rev. A* **51**, 3735 (1995).
- [84] A. W. Malcherek and J. J. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 44119 (1997).
- [85] M. Grin, C. Dal Cappello, R. El Mkhater and J. Rasch, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 131 (2000).
- [86] L. U. Ancarani, T. Montagnese and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **70**, 012711 (2004).
- [87] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2164 (1964).
- [88] U.T.Raheja, F.A. Rajgara, C. Badrinathan, D. Mathur, *J. Phys. B* **19** (1986)
- [89] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2176 (1964).
- [90] F. Tarantelli, A. Tarantelli, A. Sgamelloti, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *C. Phys. Lett.* **117**, 6 (1985)
- [91] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2186 (1964).
- [92] M. A. Coplan, J. H. Moore and J. P. Doering, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 985 (1994).

- [93] V. G. Neudachin, Y. V. Popov and Y. F. Smirnov, *Phys. Usp.* **42**, 1017 (1999).
- [94] C. Champion, C. Dal Cappello, S. Houamer, and A. Mansouri, *Phys. Rev. A.* **73**, 012717 (2006).
- [95] A. O. Bawagan, C. E. Brion, E. R. Davidson and D. Feller, *Chem. Phys.* **113**, 19 (1987).
- [96] J. Berakdar, *Phys. Rev. A* **53**, 2316 (1996).
- [97] S. Zhang, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3545 (2000).
- [98] C. Schröter, B. El. Marji, A. Lahmam Bennani, A. Duguet, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 131 (1998).
- [99] A. Dorn, A. Kheifets, C. D. Schröter, B. Najjari, C. Höhr, R. Moshhammer and J. Ullrich, *Phys. Rev. A* **65**, 032709 (2002).