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

FACULTE DES : SCIENCES

DEPARTEMENT : PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT SPECIALITE : PHYSIQUE OPTION : PHYSIQUE INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE

Présenté par : Saida MOKRANI

Sujet :

Calculs des sections efficaces quintuplement et triplement différentielles de l'ionisation moléculaire par des particules chargées.

Devant le jury d'examen composé de :

ZIANE Abdelhamid	Professeur	Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie	Président
AOUCHICHE Hocine	Professeur	Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie	Rapporteur
CHAMPION Christophe	Professeur	Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux CENBG, Bordeaux-Gradignan, France	Co-Rapporteur
BOUDA Ahmed	Professeur	Université Abderrahmane Mira Bejaia, Algérie	Examinateur
MENAS Ferhat	Professeur	Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Algérie	Examinateur
NOUICER Khireddine	Professeur	Université Mohammed Seddik BenYahia Jijel, Algérie	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Mécanique, Structures et Energétique, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en collaboration avec le Laboratoire du Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux Gradignan (CENBG) France.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon Directeur de thèse Monsieur Aouchiche Hocine, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou. Je le remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse et je lui exprime ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail, pour les encouragements, la confiance, le soutien régulier, le suivi et l'aide qu'il n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail de thèse de doctorat.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon Co-directeur de thèse, Monsieur Christophe Champion, professeur au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG), de m'avoir accueilli au sein de leur équipe. J'ai eu le grand honneur de travailler avec lui, je lui suis reconnaissante d'avoir bien voulu me faire profiter des ses compétences scientifiques.

Je voudrais aussi adresser mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Ziane Abdelhamid qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail et de présider le jury.

Je remercie également les membres du jury Mr Bouda Ahmed professeur à l'Université de Bejaia, Mr Menas Ferhat professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, et Mr Nouicer Khireddine professeur à l'Université de Jijel qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner et de juger ce modeste travail.

Je tiens à remercier Michele Quinto chercheur au CENBG ainsi que tous les membres du Laboratoire de Mécanique, Structures et Energétique pour la bonne humeur qu'ils apportent au sein du Laboratoire.

<u>SOMMAIRE</u>

ntroduction générale	1
Références	6

CHAPITRE I

Rappel : théorie des collisions et sections efficaces	
I.1 Introduction	9
I.2 Approximation de Born	10
I.3 Les fonctions d'onde des électrons du continuum	12
I.3.1 Modèle de l'onde plane	12
I.3.2 Modèle de l'onde coulombienne	13
I.3.3 Modèle de Brauner, Briggs et Klar	14
I.3.4 Modèle de l'approximation de Born avec des ondes distordues	15
I.4 Le processus de la double ionisation	16
I.4.1 Les expériences(e, 3e)	17
I.4.2 Les expériences (e, 3-1e)	17
I.5 Conditions cinématiques	17
I.6 Notion de section efficace	19
I.6.1 Section efficace totale	21
I.6.2 Section efficace simplement différentielle	22
I.6.3 Section efficace doublement différentielle	23
I.6.4 Section efficace triplement différentielle	23
I.6.5 Section efficace quintuplement différentielle	23
I.7 Les différents mécanismes de la double ionisation	24
I.7.1 Le mécanisme Shake-Off	24
I.7.2 Le mécanisme Two-Step 1	25
I.7.3 Le mécanisme Two-Step 2	27
I.8 Conditions géométriques de la double ionisation	
I.8.1 Géométrie coplanaire	
I.8.1.1 Géométrie coplanaire symétrique	28

I.8.1.2 Géométrie coplanaire asymétrique	29
I.8.2 Géométrie non coplanaire	31
I.8.2.1 Géométrie non coplanaire symétrique	31
I.8.2.2 Géométrie non coplanaire asymétrique	32
I.9 Conclusion	32
Références du chapitre I	33

CHAPITRE II

Sections efficaces multi-différentielles de double ionisation : modèles théoriques	
II.1 Introduction	36
II.2 Description de la cible moléculaire de chlorure d'hydrogène	7
II.3 Description de la réaction de la double ionisation	8
II.4 Conditions cinématiques	39
II.4.1 Conservation des moments conjugués	39
II.4.2 Bilan d'énergie	40
II.5 Description de l'état initial et final du système en interaction4	1
II.5.1 Fonctions d'onde de l'état initial	41
II.5.1.1 Les fonctions d'onde mono-centriques de Moccia	-3
II.5.1.2 La fonction d'onde de spin	47
II.5.2 Fonctions d'onde de l'état final	49
II.5.2.1 Fonction d'onde de l'électron diffusé4	9
II.5.2.2 Fonctions d'onde des électrons éjectés4	9
II.6 Potentiel d'interaction	50
II.7 Section efficace quintuplement différentielle	51
II.7.1 L'amplitude de transition	53
II.7.2 Développement des termes de l'amplitude de transition des états	
singulets et triplets liés aux termes directs et d'échanges	6
II.7.2.1 Développement du terme d'interaction de l'électron incident avec le noyau5	7
II.7.2.2 Développement du terme d'interaction de l'électron incident avec	
l'électron éjecté 1	59
II.7.2.3 Développement du terme d'interaction de l'électron incident avec	

l'électron éjecté 2	61
II.7.3 L'amplitude de transition pour les états singulets et triplets	63
II.8 Section efficace triplement différentielle	65
II.9 Conclusion	68
Références du chapitre II	70

CHAPITRE III

III.1 Introduction	72
III.2 Effet de l'orientation sur les sections efficaces multiplement différentielles	
- cas où les deux électrons sont issus de la même orbitale moléculaire	72
III.2.1 Sections efficaces quintuplement différentielles	72
a - Cas de l'orientation spatiale $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$	74
b - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,0°)	81
c - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,90°)	85
III.2.2 Sections efficaces quadruplement différentielles	90
III.2.3 Sections efficaces triplement différentielles	96
III.2.4 Sections efficaces doublement différentielles	100
III.3 Effet de l'orientation sur les sections efficaces multiplement différentielles -	- cas où
les deux électrons sont issus de deux orbitales moléculaires différentes	102
III.3.1 Sections efficaces quintuplement différentielles	103
a - Cas de l'orientation spatiale $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$	103
b - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,0°)	106
c - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,90°)	109
III.3.2 Sections efficaces quadruplement différentielles	112
III.4 Conclusion	118
Références du chapitre III	120
Conclusion générale	121
Annexe A	

Introduction générale

Les ions doublement chargés peuvent être formés par différentes méthodes basées sur la diffusion inélastique lors de l'impact de particules chargées (électrons, positrons, ions) où de l'impact photonique... Plusieurs réactions sont très connues et d'autres moins, nous pouvons mentionner en particulier :

l'ionisation électronique	$e^- + M \rightarrow M^{2+} + 3e^-$
la photoionisation	$h\nu + M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$
le double transfert de charge	$A^+ + M \rightarrow M^{2+} + A^-$
le charge stripping	$A + M^+ \rightarrow M^{2+} + A + e^{-1}$

Plus précisément, c'est la première réaction dite de l'ionisation électronique, notée dans certains cas(e, 3e), qui fera l'objet de ce travail.

L'étude de l'ionisation double des atomes et molécules par impact de particules chargées et plus particulièrement par impact d'électron représente un des domaines les plus importants 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 pour la dynamique de la collision. Aussi, elle 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 [1], l'astrophysique [2] et la biophysique [3]. Dans ce dernier cas, les données numériques des sections efficaces multiplement différentielles et totales se sont avérées indispensables pour modéliser l'interaction "particule chargée-matière vivante " en particulier pour la thérapie du cancer [4].

L'étude du processus de l'ionisation a commencé au début du siècle dernier par les travaux de Niels Bohr (1913, 1915) [5,6] dans le cadre classique, puis les premières expériences ont été réalisées par Languimir et Jonnes (1928) [7] et puis par Rudberg (1930) [8]. Ces expériences ont été suivies par les travaux de Bethe (1930) [9] qui a effectué les premiers calculs quantiques de la section efficace. Hughes et Mc Millan (1932) [10] ont pu mesurer les distributions angulaires et énergétiques dans le cas de l'ionisation simple par impact d'électron. Massey et Mohr (1933) [11] ont établi une base de description de l'ionisation en utilisant l'approximation de Born. En 1956, Geltman [12] a développé une étude sur la double ionisation, en décrivant les deux électrons du continuum par des ondes coulombiennes et a imposé à ces mêmes électrons de sortir dans des directions opposées. Cette dernière hypothèse permettait de tenir compte, d'une manière arbitraire, de la répulsion électronique s'exerçant continuellement entre ces électrons éjectés. En effet, si l'on néglige la répulsion électronique, les sections efficaces différentielles sont maximales lorsque les électrons sont éjectés dans la même direction que l'on tienne compte ou pas de la corrélation initiale de la cible [12]. Ce résultat, établi par Le Rouzo et *al.* [13] dans le cas de la double photoionisation et par Dal Cappello et al. [14] dans le cas de la double ionisation par impact électronique a montré l'importance du choix de la fonction d'onde décrivant le double continuum. Notons qu'auparavant, Tweed avait déjà proposé l'utilisation des charges effectives qui prenaient en compte la répulsion électronique dans la voie finale [15,16], mais le calcul n'avait pas été mené à terme, alors que Byron et al. [17] ont montré pour la première fois l'importance de la corrélation dans l'état initial. Byron et al. [18] et Kang et al. [19] ont été motivés par les expériences de Carlson [20] et de Fiquet-Fayard et al. [21] où des mesures de sections efficaces totales de double ionisation de l'hélium sont réalisées. Ces travaux ont ouvert la voie à d'autres études comme celles de Tweed [15], Amusia et al. [22], Neudatchin et al. [23] et Smirnov et al. [24] qui ont pu identifier les différents mécanismes de la double ionisation. Ainsi, plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire le processus de la double ionisation : un mécanisme en une étape dit Shake-Off (SO) et deux autres mécanismes en deux étapes dits Two-step 1 (TS1) et Two-step 2 (TS2) [25]. Le mécanisme SO, examiné par Byron *et al.* [18] et Tweed [15] et TS1 décrit par Carlson et Krauss [25] peuvent être décrits dans le cadre de la première approximation de Born, alors que le mécanisme TS2 nécessite la seconde approximation de Born [26].

L'objectif de notre travail consiste à étudier la double ionisation de la molécule de chlorure d'hydrogène par impact d'électrons. Le choix de cette cible est dû à son implication dans de nombreux domaines industriels tels que la production de l'acide chlorhydrique, pharmaceutique et transformations chimiques (hydrochloration du caoutchouc, de la production de vinyle et d'alkyle des chlorures). De plus cette molécule présente un intérêt primordial dans l'industrie des semi-conducteurs telle que la gravure des cristaux semi-conducteurs et la purification du silicium.

Ainsi, de nombreux travaux théoriques [27-31] et expérimentaux [32-36] ont été bien menés afin de déterminer les différents niveaux d'énergie de l'ion HCl²⁺. De plus, de nombreux travaux expérimentaux portant sur les collisions entre les électrons et la molécule HCl ont été reportés. Citons les premières mesures expérimentales sur la diffusion d'électrons rapportées par Brüche [37] pour des énergies d'impact comprises entre 4 eV et 30 eV. Une cinquante d'années plus tard, Rohr et Linder [38,39] ont étudié les excitations vibratoires dans le cas des collisions e-HCl pour des basses énergies allant de 0,357 eV jusqu'à 8 eV. De même, Knoth et al. [40] ont reporté les sections efficaces différentielles par impact électronique dans la gamme d'énergie allant de 0,15 eV à 6 eV et dans la gamme angulaire allant de 15° à 135°, puis Schafer et Allen [41] ont mesuré la section efficace doublement différentielle dans une plage angulaire plus large (15°-180°) et des valeurs d'énergie comprises entre le seuil et 3eV. Par ailleurs, Radle et al. [42] ont rapporté les sections efficaces élastiques obtenues à partir des mesures de sections efficaces différentielles pour une gamme d'énergies allant de 0.5 eV à 10 eV, tandis que Hamada and Sueoka [43] ont mesuré la section efficace totale pour la collision e-HCl à laide d'un appareil de transmission à faible énergie (0,8 à 400 eV).

Du point de vue théorique, de nombreuses études ont porté sur les excitations de vibrations et de rotations induites par impact électronique [44-48]. Plusieurs auteurs ont calculé également les sections efficaces totales pour la diffusion des électrons pour des gammes d'énergie différentes [49-51]. Citons les calculs de type R-matrix effectués par Pfingst et *al.* [52]. parallèlement, Ashok Jain and Baluja [53] ont utilisé une approche basée sur le modèle de potentiel optique complexe sphérique (SCOP) pour calculer la section efficace totale dans les collisions élastiques pour les molécules diatomiques telles que HCl, dans une gamme d'énergies allant de 10 eV à 5keV. De même, Vinodkumar et *al.* [54] ont calculé les sections efficaces totales (0.1 eV - 2 keV) par la méthode R-matrix avec le modèle SCOP.

Cependant le processus de la double ionisation de molécules, et plus particulièrement de la molécule de chlorure d'hydrogène a été rarement étudié, étant donné la complexité de la description des états de la cible ainsi que celle des électrons dans la voie de sortie. Parmi les travaux connus dans le domaine, citons ceux de Champion el *al.* [55] sur la double ionisation de la molécule d'eau qui ont utilisé un développement en ondes partielles pour calculer les sections efficaces multiplement différentielles. Par la suite, Oubaziz et al. [56,57] ont utilisé le même modèle pour calculer les sections efficaces simplement différentielles et totales. Par ailleurs, Motassim et Joulakian [58] ont proposé le modèle «Two Center Coulomb Continuum » (TCC), dans le cadre de la première approximation de Born, pour l'étude de la double ionisation de la molécule d'hydrogène. De plus, Ancarani et al. [59] ont développé un modèle théorique basé sur le produit de trois fonctions d'onde de Coulomb dans la voie finale avec des énergies incidentes assez élevées pour calculer les sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation de l'hélium. Par suite Elazzouzi et al. [60] ont évalué les sections efficaces quintuplement différentielles pour la même cible mais à basse énergie. En 2006, Elazzouzi et al. [61] ont utilisé un modèle à six coulombiennes dans le cas de la double ionisation de l'atome d'argon. D'autres calculs de sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation ont été effectués par la méthode TDS « Time Dependent Scaling » [62] et la méthode de la fonction à deux centres TCC [63]. En 2011, Dal-Cappello et al. [64] ont proposé l'étude de ce processus en utilisant la première et la seconde approximation de Born avec un modèle à deux ondes coulombiennes et en introduisant le facteur de Gamow pour la double ionisation de l'hydrogène moléculaire.

Etant donné le succès du modèle proposé par Champion *et al.* [55], nous proposons de l'appliquer dans ce travail à la molécule HCl. Ce manuscrit constitué de trois chapitres, une introduction et une conclusion est structurée comme suit. Dans l'introduction nous avons donné un aperçu historique sur l'ionisation par impact des particules chargées et l'intérêt du chlorure d'hydrogène. Dans le premier chapitre nous rappelons quelques généralités sur la théorie de la diffusion. D'abord, quelques modèles permettant la description des processus de la double ionisation, ainsi que leurs avantages en précisant les conditions cinématiques. Puis nous introduisons la notion de

section efficace multiplement différentielle (simplement, doublement, etc.). Nous détaillons par la suite les mécanismes réactionnels directs et indirects apparaissant dans les deux premiers termes du développement de Born et nous terminons par une brève description des différentes géométries collisionnelles utilisées.

Le deuxième chapitre est consacré au développement analytique de la section efficace multiplement différentielle de la double ionisation. Nous commençons en premier lieu par la description des états initial et final de la réaction. Puis nous développons le calcul des amplitudes de transition associées aux états singulets et triplets de la molécule cible dans le cadre de la première approximation de Born. Nous décrivons en détails les intégrales analytiques de la section efficace quintuplement différentielle pour obtenir la section efficace quadruplement, triplement, doublement et simplement différentielle.

Les résultats numériques obtenus feront l'objet du troisième chapitre. Les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles sont présentées et analysées en fonction des différents paramètres (orientation de la cible moléculaire, angles de diffusion et angles d'éjection). Les différents mécanismes réactionnels Shake-Off et Two-Step 1 de la double ionisation sont identifiés et analysés. Enfin, nous terminons par une conclusion où seront consignés les points les plus importants de notre travail.

Références

- [1] Bethe H. A., Ann. Phys. 5, 325 (1930).
- [2] Fano U, Ann. Rev. Nucl. Sci. 13, 1 (1963).
- [3] Inokuti M, Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971).
- [4] Nakano T, Suzuki M, Abe A, Suzuki Y, Morita S, Mizoe J, Sato S, Miyamoto T, Kamada T, Kato H and Tsujii H, Cancer J. Sci. Am. 5 (6) 369 (1999).
- [5] Bohr N, Phil. Mag. 25, 10 (1913).
- [6] Bohr N, Phil. Mag. **30,** 581(1915).
- [7] Languimir J. J and Jones T, Phys. Rev. **31**, 357 (1928).
- [8] Rudberg E, Proc. Roy. Soc. A **129**, 628 (1930)
- [9] Bethe H .A, Ann. Phys. Lpz. 5, 325 (1930).
- [10] Hughes A. L, and Mc Millan J. H, Phys. Rev. **39**, 585 (1932).
- [11] Massey H. S. W, and Mohr C. B. O, Proc. Roy. Soc. A 140, 613 (1933).
- [12] Geltman S, Phys. Rev. 102, 171 (1956).
- [13] Le Rouzo H and Dal Cappello C, Phys. Rev. A **43**, 318 (1991).
- [14] Dal Cappello C and Le Rouzo H, Phys. Rev. A 43, 1395 (1991).
- [15] Tweed R. J, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 6, 259 (1973).
- [16] Tweed R. J, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 5, 810 (1972).
- [17] Byron F .W .Jr, J oachain C.J, and Piraux B, J. Phys. B: At Mol. Phys. L 5, L293-6, (1982).
- [18] Byron F. W. Jr and Joachain C. J, Phys. Rev. 164, 1 (1967).
- [19] Kang I. J, Henneberger W. C and Flod W. D, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1, 524 (1968).
- [20] Carlson T. A, Phys. Rev. 156, 142 (1967).
- [21] Fayard F. F, Chiari J, Muller F, and Ziesel J. P, J. Chem. Phys. 48, 478 (1967).
- [22] Amusia M. Ya, Drukaref E. G, Gorshkov V. G, and Kazachkov M. P, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 8, 1248 (1975).
- [23] Neudatchin V. G, Smirnov Y. F, Pavlitchenkov A. V, and Levin V. G, Phys. Lett. A 64, 31 (1977).
- [24] Smirnov Yu. F, Pavlitchenkov A. V, Levin V. G and Neudatchin V. G, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 11, 20 (1978).

- [25] Carlson J. A. and Krause M. O., Phys. Rev. 140, 1057 (1965).
- [26] Dal cappello C, El Mkhantere R, Hervieux P.A, Phys Rev. A 57, 693(1998).
- [27] Ghosh D, Bera N. C, Das A. K, Chem. Phys. Let. 461, 348 (2008).
- [28] Candori P, Falcinelli S, Pirani F, Tarantelli F, and Vecchiocattivi F, Chem. Phys. Let. 436, 322 (2007).
- [29] Candori P, Cappelletti D, Falcinelli S, Pirani F, Roncaratti L .F, Tarantelli F, and Vecchiocattivi F, Phys. Scr. 78, 038102 (2008).
- [30]Kochur A. G, Novikov S. A, and Sukhorukov V. L, Chem. Phys. Let. 222, 411 (1994).
- [31] Benett F and McNab I. R, Chem. Phys. Let. 251, 405 (1996).
- [32] Aksela H, Aksela S, HotokkaM, and Jäntti M, Phys. Rev. A 28, 287 (1983).
- [33] Benett F. R, Critchley A. D. J, King G. C, Le Roy R. J, and Mc Nab I. R, Molec. Phys. 97, 35 (1999).
- [34] Fournier P. G, Mousselmal M, Peyerimhoff S. D, Banichevich A, Adam M. Y, and Morgan T. J, Phys. Rev. A 36, 2594 (1987).
- [35] Adam M. Y, Physica Scripta **35**, 477 (1987).
- [36] Kvalheim O. M, Chem. Phys. Let. 98, 457 (1983).
- [37] Brüche E, Ann. Phys. Lpz. 82, 25 (1927).
- [38] Rohr K and Linder F, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 8 L200 (1975).
- [39] Rohr K and Linder F, J. Phys. B: At. Mol. Phys, 9, 2521 (1976).
- [40] Knoth G, Radle M, Gote M, Ehrhard H, and Jung K, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 22, 299 (1989).
- [41] Schafer O and Allen M, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, 3069 (1991).
- [42] Radle M, Konoth G, Jung K, Ehrhardt H, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 22, 1455 (1989).
- [43] Hamada A, Sueoka O, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 27, 5055 (1994).
- [44] Itikawa Y, Takayanagi K, J. Phys. Soc. Jpn 26, 1254 (1969).
- [45] Allen M and Wong X, J. Chem. Phys. 74, 1687 (1981).
- [46] Padial N. T, Norcross D. W, and Collins L. A, Phys. Rev A 27, 141 (1983).
- [47] Padial N. T, and Norcross D.W, Phys. Rev. A 29, 1590 (1984).

- [48] Morgan L. A, Burke P. G. and Gillan C. G, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 23, 99 (1990).
- [49] Mengoni A, and Shirai T, Phys. Rev. A 44, 7258 (1991).
- [50] Fabrikant I. I, Phys. Rev. A 43, 3478 (1991).
- [51] Fabrikant I. I, Kahn S. A, and Kazansky A. K, J. Chem. Phys. 95, 4966 (1991).
- [52] Pfingst K, Thummel H. T, and Peyerimhoff S. D, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25, 2107 (1992).
- [53] Ashok Jain and Baluja K. L, Phys. Rev. A 45, 202 (1992).
- [54] Vinodkumar M, Limbachiya C. G, Barot M. Y, and Mason N. J, Eur. Phys. J D 66, 74 (2012).
- [55] Champion C, Oubaziz D, Aouchiche H, Popov Yu. V, and Dal Cappello C, Phys. Rev A 81, 032704 (2010).
- [56] Oubaziz D, Quinto M. A and Champion C Phys Rev A 91, 022703 (2015).
- [57] Oubaziz D, Champion C, and Aouchiche H, Phys. Rev. A 88, 042709 (2013).
- [58] Motassim A and Joulakian B, Phys. Scripta 60, 000 (1999)
- [59] Ancarani L. U, Montagnese T, and Dal Cappello C, Phys. Rev. A 70, 012711 (2004).
- [60] Elazzouzi S, Dal Cappello C, Lahmam-Bennani A, and Catoire F, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 1410 (2005).
- [61] Elazzouzi S, Catoire F, Dal Cappello C, Lahmam-Bennani A and Charpentier I, J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39, 4961 (2006).
- [62] Sérov V, Derbov V, Joulakian B and Vinitsky S, Phys. Rev. A 75, 012715 (2007).
- [63] Chuluunbaatar O, Joulakian B, Puzynin I. V, Tsookhuu Kh, and Vinitsky S. I, J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. 41, 015204 (2008).
- [64] Dal Cappello C, Kada I, Mansouri A, and Champion C, J. Phys: Conference Series 288, 012004 (2011).

I.1 Introduction

Lors d'une collision électronique, un faisceau d'électrons monocinétiques d'énergie E_i et d'impulsions \vec{k}_i heurte les électrons d'une cible atomique ou moléculaire. Durant ce processus, deux types de collision peuvent se produire : élastique ou inélastique. Dans le cas élastique, la structure interne de la cible ne change pas durant la collision, alors que dans le cas inélastique, la cible subit un changement dans sa structure interne, soit par excitation électronique, soit par ionisation et/ou par fragmentation dans le cas moléculaire. C'est justement les processus impliquant des collisions inélastiques, particulièrement l'ionisation d'une cible moléculaire par impact d'électrons que nous allons développer au cours de ce travail.

L'ionisation par impact d'électron consiste en l'extraction d'un ou plusieurs électrons de la cible suite à la collision entre un électron rapide et cette dernière considérée au repos. Nous pouvons distinguer différents types d'ionisation, simple ou multiple, ionisation en couches internes à externes des atomes ou des molécules etc. L'ionisation simple se produit quand l'ion résultant se retrouve en dehors du champ de collision avec une seule charge positive, alors que dans le cas de l'ionisation double, l'ion résiduel possède deux charges positives.

L'étude théorique de la collision a pour but principal la modélisation, d'une manière aussi précise que possible, de la dynamique des systèmes en interaction permettant de bien décrire les observations expérimentales. L'objectif est d'établir une relation entre les états initial et final du système. Du point de vue quantique, il est bien connu que ceci s'exprime au moyen de l'amplitude de diffusion, cette dernière étant directement reliée aux sections efficaces de collisions, qui souvent sont obtenues par le comportement asymptotique de l'équation stationnaire de Schrödinger, étant donné la difficulté à trouver la solution exacte de cette dernière. De plus, l'ionisation simple ou double d'atomes ou de molécules par impact d'électrons est un processus dont l'étude théorique est très compliquée, étant donné le nombre de corps en interaction. La section efficace est une quantité fondamentale pour la description du phénomène de l'ionisation ; le calcul de cette quantité est souvent très difficile. Différentes méthodes numériques sont utilisées qui peuvent être classées en deux catégories : méthodes non pertubatives et méthodes perturbatives. Les premières englobent la méthode CCC (de l'anglais convergent close coupling) introduite en 1932 par Massey et Mohr [1] et développée par la suite par plusieurs auteurs en particulier Röder et *al.* [2]. Une autre méthode non perturbative est connue sous le nom de la matrice R (R-matrix) introduite d'abord en physique nucléaire dès 1947 par Wigner et Eisenbud [3]. Ce n'est qu'en 1970, qu'elle a été généralisée aux collisions atomiques et puis en 1987 aux processus moléculaires par Bartschat et Burke [4]. Quand aux méthodes perturbatives, elles sont généralement basées sur les séries de Born. Nous mentionnons l'approximation de Born introduite par Born dès 1926 [5], l'approximation de Glauber (1959) [6], la méthode E.B.S (Eikonal Born Series) introduite par Byron et Joachain dès 1973 [7] et l'approximation « impulse distorted wave » introduite par Hood en 1973 [8]. Le travail que nous développons dans ce manuscrit utilise aussi l'approche de Born, par conséquent nous rappelons son principe dans le paragraphe suivant.

I.2 Approximation de Born

La difficulté dans le calcul de l'élément de matrice associé à l'opérateur de diffusion, noté T, vient du fait que la répulsion électrostatique empêche de trouver une solution exacte. Ceci nécessite l'utilisation de plusieurs approximations telles que le développement de Born [5] qui est basé sur le principe de perturbation et permet ainsi d'exprimer cet opérateur de diffusion sous la forme d'un développement en termes de l'opérateur du potentiel d'interaction. Etant donné que ce potentiel est indépendant du temps, nous passons facilement par l'application de l'opérateur de Green associé à l'hamiltonien du système [9, 10]. La formulation de Born conduit à un développement en puissances du potentiel, qui peut être interprété comme une série de diffusion multiple dans laquelle le projectile interagit de façon répétitive avec le potentiel V et se propage librement entre deux interactions successives [11], cette formulation se traduit par l'expression :

$$T = V + V \frac{1}{E_i - h + i\varepsilon} V + V \frac{1}{E_i - h + i\varepsilon} V \frac{1}{E_i - h + i\varepsilon} V + \dots$$
(I.1)

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

Le développement de Born permet d'exprimer l'amplitude de diffusion en termes de potentiel d'interaction V entre l'électron incident et la cible où les particules incidente et diffusée sont représentées par des fonctions d'ondes planes. La série de Born basée sur cette approche perturbative s'écrit [5, 6] :

$$f_{Bn} = \sum_{j=1}^{n} \tilde{f}_{Bj}$$
(I.2)
$$\tilde{f}_{Bj} = \left\langle \Phi_f \left| V \; G_0^{(+)} \; V \dots G_0^{(+)} \; V \right| \Phi_i \right\rangle$$
(I.3)

où f_{Bn} représente le développement de la série de Born à l'ordre n et $G_0^{(+)} = \frac{1}{E_i - h + i\varepsilon}$

représente l'opérateur de Green.

Par exemple, pour les deux premières valeurs de j (j=1 et j=2), on aura les deux premiers termes de la série :

$$\widetilde{f}_{B1} = \left\langle \Phi_{f} \left| V \right| \Phi_{i} \right\rangle$$

$$\widetilde{f}_{B2} = \left\langle \Phi_{f} \left| V \left| G_{0}^{(+)} V \right| \Phi_{i} \right\rangle$$
(I.4)

avec

$$f_{B1} = \tilde{f}_{B1}$$

$$f_{B2} = \tilde{f}_{B1} + \tilde{f}_{B2}$$
(I.5)

Les termes f_{B1} et f_{B2} représentent respectivement les amplitudes de diffusion dans la première et la seconde approximation de Born. Les fonctions $\Phi_i \text{ et } \Phi_f$ décrivent le système "projectile-cible" dans ses états initial et final, respectivement. Le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible s'écrit sous la forme suivante :

$$V = -\frac{Z}{|\vec{r}|} + \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}.$$
 (I.6)

où $|\vec{r} - \vec{r_j}|$ est la distance entre le projectile et l'électron *j* de la cible, $|\vec{r}|$ la distance entre le projectile et le noyau constituant la cible, *Z* est le nombre de charges du noyau de la cible et *N* est le nombre d'électrons de la cible.

Après avoir décrit brièvement le principe de l'approximation de Born, nous rappelons que durant l'interaction, les électrons peuvent être éjectés pour échapper par suite au champ de la cible. Ces derniers sont dits "électrons du continuum", ils peuvent être décrits par plusieurs modèles théoriques différents.

I.3 Les fonctions d'onde des électrons du continuum

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

I.3.1 Modèle de l'onde plane

Dans ce modèle, les deux électrons éjectés sont décrits par des ondes planes, c'est à dire que l'interaction coulombienne entre chaque électron éjecté et l'ion résiduel est négligeable. Ceci n'est valable que si les deux électrons dans la voie finale sont éjectés avec une très grande énergie. En termes simples, les électrons éjectés partent tellement vite qu'ils n'ont pas le temps d'interagir avec l'ion résiduel supposé au repos. Ce modèle a été utilisé par plusieurs auteurs dont Neudatchin *et al.* [12], Smirnov *et al.* [13] et par Popov *et al.* [14], afin d'étudier la double transformée de Fourier des fonctions d'ondes des cibles atomiques et moléculaires à haute énergie, lors de l'analyse du processus de la double ionisation obtenue par impact d'électrons ou de

photons. Dans ce cas, l'état final de la cible peut être décrit par une fonction donnée sous la forme suivante :

$$\psi_{f}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = \frac{1}{(2\pi)^{3}} \left(\frac{e^{i(\vec{k}_{1}\vec{r}_{1}+\vec{k}_{2}\vec{r}_{2})} \pm e^{i(\vec{k}_{2}\vec{r}_{1}+\vec{k}_{1}\vec{r}_{2})}}{\sqrt{2}} \right)$$
(I.7)

Dans l'expression (I.7), le signe "+" désigne l'état symétrique et le signe "-" l'état antisymétrique. Ce modèle a montré ces limites dans la gamme des énergies d'éjection faibles et moyennes où les corrélations entre les électrons éjectés sont fortes. Notons que cette gamme d'énergie est souvent la voie la plus privilégiée naturellement.

I.3.2 Modèle de l'onde coulombienne

Le modèle de l'onde coulombienne consiste à décrire les deux électrons éjectés par deux fonctions d'ondes coulombiennes non corrélées $\varphi_c(\vec{k_1}, \vec{r_1})$ et $\varphi_c(\vec{k_2}, \vec{r_2})$. Ce modèle a été introduit par Byron et Joachain [15] afin d'étudier la section efficace totale de la double ionisation de l'hélium ; l'état final de la cible s'écrit :

$$\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \pm \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_2) \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_1))$$
(I.8)

où la fonction d'onde coulombienne $\phi_c(\vec{k}, r)$ est donnée sous la forme suivante :

$$\phi_{c}(\vec{k},r) = c(\eta) \exp\left(i\vec{k}.\vec{r}\right)_{1} F_{1}\left(-i\eta,1,-i\left(kr+\vec{k}.\vec{r}\right)\right)$$

$$c(\eta) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\pi}{2}\eta\right) \Gamma(1+i\eta)$$
(I.9)

où $\left(\eta = \frac{z}{k}\right)$ est le paramètre de Sommerfeld, Γ et $_{1}F_{1}$ désignent respectivement la fonction gamma et la fonction hypergéométrique confluente [16].

Ce modèle présente plusieurs inconvénients et ne reproduit pas suffisamment les mesures. D'une part, il ne tient compte que de l'interaction des électrons éjectés avec l'ion résiduel ; la corrélation entre les électrons de la voie finale est complètement négligée alors qu'elle joue un rôle important. D'autre part, tout effet d'écran entre ces deux électrons a été ignoré, et par suite, la charge "vue" par chaque électron sera celle du noyau (Z = 2). Pour améliorer le modèle précédent, Dal Cappello et Le Rouzo [17] ont introduit la corrélation dans la voie finale, d'une manière approximative, en supposant que les deux électrons éjectés sont décrits par des fonctions d'onde coulombiennes à charges effectives variables qui dépendent des angles d'éjections. De plus, la fonction d'onde décrivant 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 [18] données sous la forme :

$$\frac{Z_1}{k_1} + \frac{Z_2}{k_2} = \frac{2}{k_1} + \frac{2}{k_2} - \frac{1}{\left|\vec{k_1} - \vec{k_2}\right|},\tag{I.10}$$

où $\vec{k_1}$ et $\vec{k_2}$ désignent respectivement les impulsions des deux électrons éjectés, les charges effectives Z_1 et Z_2 se calculent en utilisant la formule de Rudge [19] et Schulz [20] ci-après :

$$Z_{1} = 2 - \frac{k_{1}(k_{1} - \vec{k}_{1}\vec{k}_{2})}{\left|\vec{k}_{1} - \vec{k}_{2}\right|^{2}}$$
(I.11)

$$Z_{2} = 2 - \frac{k_{2}(k_{2} - \vec{k}_{2}\vec{k}_{1})}{\left|\vec{k}_{1} - \vec{k}_{2}\right|^{2}}.$$
 (I.12)

I.3.3 Modèle de Brauner, Briggs et Klar

Ce modèle est connu sous le nom de BBK relativement aux trois auteurs Brauner, Briggs et Klar, qui l'ont proposé pour la première fois pour l'étude de l'ionisation simple de l'atome d'hydrogène par impact d'électrons et de positrons. Le modèle a été appliqué en 1989 pour le calcul des sections efficaces triplement différentielles [21,22]. La méthode consiste à décrire asymptotiquement l'état final de la cible, qui se traduit dans la voie de sortie par un produit de trois fonctions d'ondes coulombiennes décrivant l'interaction des électrons du continuum. L'état final du système dans ce modèle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi_{f}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})^{BBK} = \varphi_{c}\left(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1}\right)\varphi_{c}\left(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}\right)\varphi_{c}\left(\vec{k}_{12},\vec{r}_{12}\right)$$
(I.13)

où $\varphi_c(\vec{k_1}, \vec{r_1})$, $\varphi_c(\vec{k_2}, \vec{r_2})$ sont les fonctions coulombiennes associées aux deux électrons éjectés 1 et 2 et $\varphi_c(\vec{k_{12}}, \vec{r_{12}})$ la fonction coulombienne décrivant la répulsion entre les deux électrons éjectés qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\varphi_c\left(\vec{k}_{12}, \vec{r}_{12}\right) = e^{\left(-\frac{\pi}{2k_{12}}\right)} \Gamma\left(1 - \frac{i}{2k_{12}}\right)_1 F_1\left(\frac{i}{2k_{12}}, 1, -\frac{i}{2}(k_{12}r_{12} + \vec{k}_{12}\vec{r}_{12})\right), \quad (I.14)$$

avec $\vec{k}_{12} = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2|$, \vec{k}_1 et \vec{k}_2 désignent respectivement les impulsions des deux électrons éjectés, avec une telle fonction $\Psi_f(\vec{r}_1,\vec{r}_2)^{BBK}$, le calcul de l'amplitude de diffusion devient plus compliqué et plus coûteux du point de vue temps. Afin de contourner ces problèmes et d'éviter des complications, en 1993 Dal Cappello *et al.* [23] ont proposé une nouvelle approche qui consiste à imposer arbitrairement à la troisième fonction hypergéométrique ${}_1F_1(\frac{i}{2k_{12}}, 1, -\frac{i}{2}(k_{12}r_{12} + \vec{k}_{12}\vec{r}_{12}))$ la valeur unité tout en conservant le

facteur $e^{-\frac{\pi}{2k_{12}}}\Gamma\left(1-\frac{i}{2\vec{k}_{12}}\right)$ qui apparaît suffisant pour exprimer la forte corrélation entre

les deux électrons éjectés dans la voie finale. Cette méthode est baptisée 2CWG car basée sur deux ondes coulombiennes, quant à l'électron diffusé rapide, il est décrit par une onde plane. Cette nouvelle formulation étant plus simple et donne un accord assez satisfaisant avec les expériences (e, 3-1e) et (e, 3e) menées par l'équipe d'Orsay [24-26] sur les gaz rares.

I.3.4 Modèle de l'approximation de Born avec des ondes distordues

Cette méthode notée DWBA (de l'anglais distorted wave Born approximation) prend en considération la présence de distorsions dans les fonctions d'onde de l'électron incident et des électrons de la voie de sortie. L'électron incident est décrit par une onde distordue calculée dans le potentiel d'échange statique de l'atome tandis que les électrons émergeant (diffusé et éjectés) sont représentés par des ondes distordues calculées dans le potentiel d'échange de l'ion. Quand l'énergie du projectile est assez basse, celui-ci subit alors l'effet d'un potentiel de distorsion dans les voies d'entrée et de sortie. Ce potentiel représente une interaction de courte portée entre chaque électron entrant ou sortant. La fonction distordue peut être donnée par l'expression [27,28].

$$\varphi(\vec{k},\vec{r}\,) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{kr} \sqrt{\frac{2}{\Pi}} (i)^{\ell} e^{-i(\delta_{\ell}+\sigma_{\ell})} F_{\ell}(k,r) \mathbf{Y} *_{\ell}^{m}(\hat{k}\,) \mathbf{Y}_{\ell}^{m}(\hat{r}\,) \tag{I.15}$$

où δ_{ℓ} désigne le déphasage additionnel introduit par le potentiel de distorsion, σ_{ℓ} est le déphasage coulombien et $F_{\ell}(k,r)$ est la fonction radiale distordue. Cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \ell(\ell+1) - U(r) + k^2\right] F_\ell(k,r) = 0$$
 (I.16)

et doit satisfaire les conditions à l'origine et asymptotique :

$$F_{\ell}(k,0) = 0$$

$$et$$

$$F_{\ell}(k,r)_{r \to \infty} = \frac{1}{\sqrt{k}} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_{\ell} + \sigma_{\ell}\right).$$
(I.17)

Quant à la fonction $Y_{\ell}^{m}(\hat{k})$ de l'équation (I.15), elle représente une harmonique sphérique et par définition c'est une fonction propre de L^{2} et de L_{z} :

$$L^{2}Y_{\ell}^{m} = \ell(\ell+1)\hbar^{2}Y_{\ell}^{m} \quad \ell \in N$$

$$L_{Z}Y_{\ell}^{m} = m\hbar Y_{\ell}^{m} \quad m \in Z, |m| \leq \ell$$
(I.18)

Notons que le modèle DWBA est appliqué avec succès par Madison et *al.* [29] en 2010 sur la molécule H_2 . Par ailleurs, au delà d'une certaine distance, l'effet du potentiel devient pratiquement nul et à des énergies incidentes et diffusées très grandes, les effets de distorsions deviennent faibles pour les électrons incident et diffusé. Par conséquent, remplacer les ondes distordues correspondant à ces électrons par des ondes planes est entièrement justifié, d'où le modèle "plane wave Born approximation" (PWBA) [30].

I.4 Le processus de la double ionisation

Comme nous l'avons déjà dit, la réaction de la double ionisation consiste à arracher deux électrons d'une cible atomique ou moléculaire pour qu'elle devienne doublement chargée, si elle était neutre initialement. Ce type de réaction peut se faire par impact de photons, d'ions, de positrons ou encore d'électrons. C'est justement ce dernier cas que nous développons en détails dans le cadre de ce travail. Notons que dans le cas de l'impact électronique, la double ionisation présente deux processus connus sous les appellations (e, 3e) et (e, 3-1e) que nous décrivons ci- dessous.

I.4.1 Les expériences (e, 3e)

Il est évidemment clair que lors des réactions de la double ionisation par impact d'électrons, la voie de sortie est caractérisée par l'émergence de trois électrons. La notation (e, 3e) se réfère à une collision doublement ionisante par impact électronique, où les trois électrons dans la voie finale sont détectés en coïncidence. Ces expériences sont difficiles à réaliser car les évènements de triple coïncidence sont faibles, surtout en les comparant à ceux de la double coïncidence (e, 2e) correspondant à une simple ionisation. Les premières expériences (e, 3e) ont été menées par Lahmam-Bennani et *al.* (1989,1992) [24,26] pour mesurer les sections efficaces quintuplements différentielles de la double ionisation de l'argon. Depuis, la voie est devenue ouverte pour de nouvelles recherches permettant la description du processus de la double ionisation [31-35].

I.4.2 Les expériences (e, 3-1e)

Les expériences (e, 3e) ont montré que le taux de détection en coïncidence des trois particules sortant dans la voie finale de la réaction était faible dans le cas d'une collision avec la cible atomique de l'hélium. Ainsi certains expérimentateurs ont opté vers des nouvelles techniques d'analyse de la double ionisation où seuls deux électrons seront détectés en coïncidence sans se soucier du troisième qui peut aller dans n'importe quelle direction. Ainsi le processus noté (e, 3-1e) est né et est développé par différents auteurs [36-38].

I.5 Conditions cinématiques

Dans une collision inélastique de type (e, 3e), un électron incident caractérisé par des paramètres cinématiques (énergie E_i et impulsion $\vec{k_i}$) entre en collision avec une cible atomique ou moléculaire supposée au repos. Après la collision, on détecte en coïncidence trois électrons. L'électron incident est diffusé avec une énergie E_d dans

une direction définie par l'angle polaire θ_d et l'angle azimutal φ_d . Les deux électrons éjectés de la cible sont caractérisés par leurs énergies, quantités de mouvement, les angles polaires et les angles azimutaux respectifs $(E_1, \vec{k_1}, \theta_1, \varphi_1)$ et $(E_2, \vec{k_2}, \theta_2, \varphi_2)$ (voir la Fig. (I.1) où sont illustrés ces différents paramètres).



Figure I.1. Schéma d'une réaction de double ionisation (e, 3e) illustrant les différents vecteurs d'onde \vec{k}_i , \vec{k}_d , \vec{k}_1 et \vec{k}_2 associés respectivement aux électrons incident, diffusé et éjectés. θ_d , θ_1 , θ_2 sont les angles polaires de diffusion et d'éjection. φ_d , φ_1 et φ_2 sont les angles azimutaux de diffusion et d'éjection.

Ce type de processus de collision (e, 3 e) peut être illustré par cette réaction :

$$e_i^-(E_i,\vec{k}_i) + A \to A^{++} + e_d^-(E_d,\vec{k}_d) + e_1^-(E_1,\vec{k}_1) + e_2^-(E_2,\vec{k}_2)$$
(I.19)

où *A* désigne la cible atomique ou moléculaire et A^{++} l'ion résiduel. Les électrons incident, diffusé et éjectés sont désignés respectivement par : e_i^- , e_d^- , e_1^- et e_2^- ayant chacun une énergie $E_j = k_j^2/2$ et une quantité de mouvement \vec{k}_j (j = i, d, 1, 2). Quand l'une des particules émergeantes est rapide et les deux autres sont lentes, la première est dite particule diffusée et les deux autres sont les particules éjectés. Ce processus de réarrangement a lieu en tenant compte, bien sûr, des lois de conservation de l'énergie

totale et de la quantité de mouvement. La première contrainte cinématique de la réaction est la conservation de l'énergie totale, qui s'écrit :

$$E_i + E_{exc}^A = E_d + E_1 + E_2 + E_I + E_{rec}^{A++} + E_{exc}^{A++}$$
(I.20)

 E_i représente l'énergie de la double ionisation nécessaire à l'extraction de deux électrons d'une orbitale – souvent externe – de la cible moléculaire ou atomique. E_{exc}^A et E_{exc}^{A++} sont les énergies d'excitation de la cible dans les états initial et final, toutes les deux sont nulles si la cible et l'ion résiduel sont dans leur état fondamental. E_{rec}^{A++} est l'énergie de recul de la cible, négligeable à cause de la différence de masse de l'électron et de l'ion résiduel. Dans ces conditions, l'équation (I.20) peut s'écrire sous la forme simple suivante :

$$E_i = E_d + E_1 + E_2 + E_I. (I.21)$$

La deuxième contrainte cinématique est la conservation de la quantité de mouvement qui peut s'écrire comme suit :

$$\vec{k}_{i} = \vec{k}_{d} + \vec{k}_{1} + \vec{k}_{2}$$
et $\vec{q} = \vec{k}_{i} - \vec{k}_{d}$
(I.22)

où $\vec{k_i}$, $\vec{k_d}$, $\vec{k_1}$ et $\vec{k_2}$ représentent les différents vecteurs quantités de mouvements associés respectivement aux électrons incident, diffusé et éjectés alors que le vecteur \vec{q} représente le moment de transfert vers la cible atomique ou moléculaire.

I.6. Notion de section efficace

D'un point de vue général, la section efficace est définie comme étant le rapport de la mesure du taux de particules qui ont subi une diffusion par une cible bien orientée dans l'espace sur le nombre de particules incidentes par unité de temps. Dans un premier temps, on considère dans la direction parallèle à l'axe oz un flux F_i de particules incidentes (Fig. I.2) qui rentrent en collision avec N_i particules cibles. On suppose que la densité des cibles et le flux F_i sont relativement faibles pour éviter les effets de collisions multiples. Hors de portée du faisceau incident et à grande distance de la cible, on dispose d'un détecteur D mesurant le nombre de particules diffusées par unité de temps. Le nombre de particules N que l'on détecte par unité de temps est

proportionnel au nombre de particules incidentes et au flux F_i , le coefficient de proportionnalité, noté σ , est donné par :

$$\sigma = \frac{N}{N_i F_i}.$$
 (I.23)

Le coefficient de proportionnalité se mesure en m^2 ; on a l'habitude de l'appeler la section efficace. Cette dernière est reliée à la probabilité de transition par unité de temps, P_{if} , de l'état initial vers l'état final, par la relation :

$$\sigma_{if} = \frac{P_{if}}{F_i}.$$
 (I.24)

La probabilité de transition P_{if} est ainsi reliée à l'élément de la matrice de transition T_{if} par la relation suivante [39] :

$$P_{if} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \left| T_{if} \right|^2 F_i$$
(I.25)

où les fonctions δ assurent les conservations de l'énergie totale et de la quantité de mouvement, E_i et E_f étant les énergies initiale et finale du système.



Figure I.2 Schéma simplifié relatif à la notion de section efficace.

En tenant compte de l'expression de la probabilité de transition donnée par l'Eq. (I.25), la section efficace donnée par l'Eq. (I.24) devient :

$$\sigma_{if} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \,\delta(E_i - E_f) \,\delta(k_i - k_f) \big| T_{if} \big|^2. \tag{I.26}$$

Dans l'état final, les particules émergentes sont observées par des détecteurs appropriés avec une énergie finale E_f et un moment conjugué final \vec{k}_f .

Dans le cadre de la première approximation de Born, l'expression de l'amplitude de transition T_{if} est donnée par :

$$T_{if} = \left\langle \psi_f(\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \middle| V \middle| \psi_i(\vec{k}_i; \vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle .$$
(I.27)

Dans le processus de double ionisation par impact d'électrons, l'état initial décrit par la fonction d'onde ψ_i est composé de l'électron incident et de la cible, alors que l'état final décrit par la fonction d'onde ψ_f est composé de quatre particules (deux électrons éjectés, un électron diffusé et un ion résiduel). L'existence de plusieurs particules dans la voie finale permet de définir plusieurs types de sections efficaces : la section efficace totale, la section efficace simplement, doublement et triplement différentielle.

I.6.1 Section efficace totale

La section efficace totale (SET) décrit la réaction globale et permet donc d'accéder à certains paramètres physiques. Elle est définie en fonction de plusieurs paramètres cinématiques qui caractérisent la réaction de double ionisation, puisqu'on doit intégrer sur toutes les énergies des particules sortant à travers un angle solide d Ω , puis intégrer sur tout l'espace. On la note :

$$SET = \sigma_T. \tag{I.28}$$

Les sections efficaces différentielles donnent plus d'informations que la section efficace totale parce qu'elles sont dépendantes de l'énergie des particules et/ou de la direction dans laquelle ces particules sont éjectées et/ou diffusées.

I.6.2 Section efficace simplement différentielle

Si par exemple une des trois particules dans la voie de sortie est détectée dans une certaine direction, nous disposons de plus d'informations sur le processus. On parle

dans ce cas de section efficace simplement différentielle (SED) que l'on note $\frac{d\sigma}{d\Omega_j}$: cette dernière quantité 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 $d\vec{k}_d = k^2 dk_d d\Omega_d$, la section efficace simplement différentielle par unité d'angle solide de la particule diffusée s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 dk_d \delta(E_i - E_f) \left| T_{fi} \right|^2 d\vec{k_1} d\vec{k_2}.$$
 (I. 29)

Si on s'intéresse aux aspects spectroscopiques de la cible lors d'une collision, on définit, au lieu de la section efficace différentielle en angle, une section efficace différentielle en énergie $\frac{d\sigma}{dE_j}$. Elle est fonction de l'énergie incidente et de celle des deux électrons éjectés. Cette quantité représente la distribution énergétique intégrée sur tous les angles solides de l'électron diffusé et des deux électrons éjectés après la collision. Elle présente un outil majeur dans l'investigation de divers champs de la physique telle que l'étude de perte d'énergie des photoélectrons dans l'ionosphère terrestre [40].

I.6.3 Section efficace doublement différentielle

Si en plus de l'information portant sur la direction de l'une des particules émergentes, on peut connaître son énergie, on mesure alors la section efficace doublement différentielles (2SED), $\frac{d^2\sigma}{d\Omega_j dE_j}$, qui est encore plus significative que la section efficace simplement différentielle. Cette quantité est, cette fois-ci, une fonction à deux paramètres E_j et Ω_j . La 2SED contient plus d'informations que la SED car elle fournit à la fois la distribution en énergie et en angle des particules diffusées ou éjectées après la collision [41].

I.6.4 Section efficace triplement différentielle

La section efficace sera dite triplement différentielle (3SED), si on peut détecter la particule diffusée dans certaines directions et mesurer les énergies d'éjection des deux particules. Dans un processus (e, 3e), c'est cette quantité qui fournit le plus de détails sur la dynamique de l'interaction puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques entrant en jeu à savoir les énergies E_1 et E_2 ainsi que l'angle solide Ω_d . Elle est souvent notée sous la forme :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_d dE_1 dE_2}.$$
 (I.30)

I.6.5 Section efficace quintuplement différentielle

Dans le cas des processus de la double ionisation (e, 3e), la section efficace quintuplement différentielle, notée 5SED, est la plus différentielle en géométrie coplanaire. Elle donne la probabilité pour qu'un électron incident d'énergie E_i et d'impulsion \vec{k}_i produise, après la collision avec la cible, trois électrons dans la voie de sortie d'énergies E_d , E_1 et E_2 et de quantités de mouvements respectives \vec{k}_d , \vec{k}_1 et \vec{k}_2 dans des directions Ω_d , Ω_1 et Ω_2 . Ce type de sections efficaces quintuplement différentielles donne une information plus détaillées sur les processus de la double ionisation (e, 3e) [42-45]. La 5SED est notée :

$$\sigma^{(5)} = \frac{d^5 \sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_1 dE_1 dE_2}.$$
 (I.31)

La section efficace quintuplement différentielle est exprimée en fonction de la variation de la position angulaire des deux électrons éjectés et de l'électron diffusé. Sa forme générale dépend de la fonction d'onde décrivant le système (cible et particule incidente) dans son état initial et de celle le décrivant dans son état final (ion résiduel, deux électrons éjectés et un électron diffusé) et du potentiel qui décrit l'interaction entre les particules du système. Comme nous l'avons déjà souligné, ces expériences sont difficiles à réaliser, en particulier dans le cas de la double ionisation (e, 3e). Ces

dernières sont souvent remplacées par celles notées (e, 3-1e) qui consistent à ne détecter que deux des trois électrons dans la voie finale. Lahmam Bennani *et al.* [46-49] ont réalisé de nombreuses expériences de ce type pour étudier le processus de double ionisation en ne détectant que deux électrons en coïncidence dans la voie de sortie sans tenir compte du troisième électron qui peut aller dans n'importe quelle direction.

I.7 Les différents mécanismes de la double ionisation

Nous savons déjà que la section efficace s'exprime en fonction des éléments de la matrice de diffusion T qui dépend de l'état initial et de l'état final du système physique en interaction. Des mécanismes d'ordre 1 et 2, au sens de la série de Born, sont décrits et utilisés pour rendre compte des plusieurs hypothèses qui sont proposées par différents auteurs pour expliquer les différents mécanismes des réactions de double ionisation [50]. Parmi les différents mécanismes connus de nos jours, nous distinguons le mécanisme direct et le mécanisme indirect. Le premier consiste en l'éjection de deux électrons de la cible sans aucun réarrangement des électrons liés à la cible. Le processus indirect résulte de l'éjection d'un seul électron suivie de l'éjection d'un deuxième électron [51,52]. Il est à noter qu'il y a un consensus général pour considérer que le mécanisme direct inclut les mécanismes Shake-Off (SO), Two-Step 1 (TS1) et Two-Step 2 (TS2).

1.7.1 Le mécanisme Shake-Off

Le Shake-Off (SO) est un mécanisme du premier ordre dans le sens de la série de Born. Il peut être vu de la manière suivante : l'électron projectile interagit seulement avec un électron de la cible conduisant ainsi à son éjection, le second électron quitte la cible moléculaire à cause du phénomène de relaxation qui suit le changement brusque du potentiel d'interaction [53]. Le mécanisme SO peut être illustré par les deux figures I.3 (a) et (b) où sont représentés les vecteurs associés aux différents moments conjugués. On voit clairement sur la figure (1.3a) que l'électron incident et l'électron diffusé partent tous les deux vers la droite alors que sur la figure (1.3b) l'électron diffusé part vers la gauche.



Figure I.3 Représentation schématique des mécanismes SO impliqués dans le processus de double ionisation.

L'amplitude de diffusion pour la double ionisation par le mécanisme Shake-Off est donnée par cette équation [51] :

$$T_{SO} = -\left\langle \Psi_f \right| - \frac{2}{r_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{r_{0i}} |\Psi_i\rangle, \qquad (I.32)$$

où les fonctions Ψ_i et Ψ_f représentent respectivement l'état initial et final du système collisionnel.

I.7.2 Le mécanisme Two-Step 1

Un autre mécanisme détaillant le processus de la double ionisation par impact électronique a été proposé par Carlson et Krause en1965 [54]. Dans une premier étape du mécanisme, la particule incidente rentre en collision avec un électron de la cible moléculaire ou atomique et l'éjecte, ce dernier entre en collision dans une deuxième étape avec un autre électron lié de la cible et l'éjecte aussi, le mécanisme est connu sous le nom de Two-Step 1 (TS1). La figure (I.4) schématise la double ionisation d'une cible atomique ou moléculaire par impact d'électron impliquant le mécanisme Two-Step 1.



Figure I.4 Représentation schématique du mécanisme Two Step 1 (TS1) impliqué dans le processus de double ionisation.

Une autre illustration de ce processus à deux étapes et celle où le recul de la cible, après la collision du projectile avec l'un des électrons actif, est pris en considération. Le premier électron éjecté ressent le recul de la cible excité, avant ou après son interaction avec le deuxième électron actif ; ce processus est dit TS1 avec recul. L'amplitude de diffusion de ce mécanisme TS1 avec recul est représentée par le deuxième terme de Born sous la forme [51] :

$$T_{TS1} = \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_{n} \int \frac{d\vec{k}_{1}'}{(2\pi)^{3} (k_{i}^{2} - k_{1}'^{2} - k_{d}^{2} - 2I_{n})} \left\langle \psi_{f}(\vec{k}_{1}, \vec{k}_{2}; \vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_{n}^{+}(\vec{k}_{1}'; \vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) \right\rangle \\ \times \left\langle \psi_{n}^{+}(\vec{k}_{1}'; \vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \left| \frac{-2}{r_{0}} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_{i}(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}} \right\rangle$$
(I.33)

L'expression donnée par $\left\langle \psi_{n}^{+}(\vec{k}_{1}';\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \middle| \frac{-2}{r_{0}} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \middle| \psi_{i}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}} \right\rangle$ indique que

l'électron incident est diffusé après sa collision avec l'un des deux électrons actifs en laissant la cible moléculaire simplement ionisée et dans un état excité.

Quant au terme $\langle \psi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_n^+(\vec{k}_1'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle$, il décrit l'interaction du premier électron éjecté ayant un moment conjugué intermédiaire \vec{k}_1' .

I.7.3 Le mécanisme Two-Step 2

Ce mécanisme noté TS2 se déroule aussi en deux étapes comme dans le cas de TS1, mais cette fois ci, c'est la particule incidente qui interagit successivement avec les deux électrons de la cible pour les éjecter un par un. La figure (I.5) illustre de manière très claire les étapes du mécanisme TS2: notons les deux directions distinctes du premier électron éjecté et de l'électron projectile diffusé une première fois puis une deuxième fois.



Figure I.5 Représentation schématique du mécanisme Two Step 2 (TS2) impliqué dans le processus de double ionisation

L'amplitude du mécanisme TS2 est la somme sur tous les états intermédiaires des amplitudes de chaque état ionique lié à la première ionisation, elle est donnée par la relation suivante [51] :

$$T_{TS2} = \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_{n} \int \frac{d\vec{k}_{d}'}{(2\pi)^{3} (k_{i}^{2} - k_{d}'^{2} - k_{1}^{2} - 2I_{n})} \left\langle \psi_{f}(\vec{k}_{2}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \left| \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_{n}^{+}(\vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \right\rangle \\ \times \left\langle \psi_{n}^{+}(\vec{k}_{1}; \vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \left| \frac{-2}{r_{0}} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_{i}(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}} \right\rangle \\ + \left(-\frac{1}{\pi}\right) \sum_{n} \int \frac{d\vec{k}_{d}'}{(2\pi)^{3} (k_{i}^{2} - k_{d}'^{2} - k_{2}^{2} - 2I_{n})} \left\langle \psi_{f}(\vec{k}_{1}; \vec{r}_{1}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \left| \frac{1}{r_{01}} \right| \psi_{n}^{+}(\vec{r}_{1}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \right\rangle \\ \times \left\langle \psi_{n}^{+}(\vec{k}_{2}; \vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}} \left| \frac{-2}{r_{0}} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_{i}(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}} \right\rangle,$$
(I.34)

où \vec{k}'_d est le vecteur d'onde de l'électron incident (diffusé) intermédiaire.

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

les interactions successives entre l'électron incident et la cible ionisée dans un état excité après la première ionisation. Dans une deuxième étape, l'électron diffusé intermédiaire, décrit par une fonction d'onde plane $e^{i\vec{k}_a\vec{r}_0}$, subit une autre collision avec un deuxième électron lié et l'éjecte de la cible. Ce mécanisme peut être décrit par le terme $\langle \psi_f(\vec{k}_j;\vec{r}_1)e^{i\vec{k}_d\vec{r}_0} | \frac{1}{r_{0j}} | \psi_n^+(\vec{r}_1)e^{i\vec{k}_d\vec{r}_0} \rangle$ avec (j = 1,2).

Après avoir décrit les principaux mécanismes de la double ionisation, notamment ceux impliqués dans la première approximation de Born, nous passons aux différentes géométries utilisées dans différentes expériences.

I.8 Conditions géométriques de la double ionisation

Les sections efficaces simplement, doublement, triplement, quadruplement et quintuplement différentielles dépendent d'un grand nombre de paramètres cinématiques (\vec{k}_i , \vec{k}_1 , \vec{k}_2 , θ_d , θ_1 , θ_2 , φ_d , φ_1 et φ_2) qui déterminent le type de géométrie considérée. Il faut noter que pour réaliser une expérience, il est pratiquement impossible de collecter toutes les particules diffusées ou éjectées dans tout l'espace et avec toutes les différentes énergies possibles. En général, nous distinguons deux types de géométries, coplanaires ou non coplanaires, chacune d'elles peut être soit symétrique soit asymétrique.

I.8.1 Géométrie coplanaire

La géométrie coplanaire se dit des expériences où les moments conjugués $\vec{k}_i, \vec{k}_1, \vec{k}_2 \ et \ \vec{k}_d$ des différents électrons appartiennent tous à un même plan, nous distinguons deux catégories, l'une symétrique et l'autre asymétrique.

I.8.1.1 Géométrie coplanaire symétrique

La géométrie coplanaire symétrique est caractérisée par l'éjection des deux électrons de la cible dans des directions symétriques par rapport à la direction d'incidence, autrement dit : $\theta_1 = 2\pi - \theta_2$ où θ_1 et θ_2 sont les angles d'éjections des deux électrons éjectés 1 et 2 relativement à la direction d'incidence (Fig. I.6). Cette géométrie coplanaire symétrique a été utilisée dans plusieurs expériences sur des cibles atomiques, comme l'argon [31], le néon [47] et l'hélium [55]. En 2010, Champion et *al.* [56] ont utilisé cette géométrie dans un modèle théorique pour évaluer les sections efficaces triplement et quintuplement différentielles de la double ionisation de la molécule d'eau dans des expériences de type (e, 3e) et (e, 3-1e).



Figure I.6 Géométrie coplanaire symétrique.

I.8.1.2 Géométrie coplanaire asymétrique

En géométrie coplanaire asymétrique, les sections efficaces différentielles sont habituellement mesurées en fonction des deux angles d'éjections θ_1 et θ_2 . Quant à l'angle de diffusion θ_d , il est souvent fixé à une valeur inférieure à 1.5°. Ainsi les angles d'éjections θ_1 et θ_2 sont soumis à des conditions expérimentales limitant leur ouverture angulaire comme suit [57] :

$$20^{\circ}\langle\theta_1\rangle$$
 (160° et $200^{\circ}\langle\theta_2\rangle$ (340°. (I.35)

Pour ce type de géométrie, on distingue trois modèles. Le premier modèle consiste à fixer l'un des deux angles d'éjections θ_1 ou θ_2 tout en faisant varier l'autre angle polaire de 0 à 2 π dans le sens inverse des aiguilles d'une montre [57].



Figure I.7 Mode de l'angle individuel fixé (θ_2 fixé).

Le deuxième modèle utilisé consiste à fixer l'angle mutuel θ_{12} (où $\theta_{12} = |\theta_1 - \theta_2|$) qui relie les deux directions des électrons éjectés (Fig. I.8). Les particules émergentes ($\vec{k}_d, \vec{k}_1 \text{ et } \vec{k}_2$) sont détectées avec des énergies très différentes (E_d proche de E_i , $E_1 << E_d$ et $E_2 << E_d$). Cette cinématique a été utilisée expérimentalement par El Marji et ses collaborateurs pour mesurer la section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'argon [31], Schröter *et al.* sur une cible de néon [47], par suite Taouil *et al.* [58] et Dorn et ses collaborateurs [59] sur une cible d'hélium.



Figure I.8 Mode de l'angle individuel mutuel.
Le troisième modèle consiste à intégrer la section efficace multiplement différentielle de 0 à π sur tous les angles polaires θ_1 et θ_2 des deux électrons éjectés, en gardant l'angle mutuel θ_{12} fixe. La section efficace intégrée dépend que de l'angle mutuel θ_{12} .

1.8.2 Géométrie non coplanaire

La géométrie non coplanaire se présente dans le cas où les moments conjugués n'appartiennent pas au même plan. Dans ce régime nous aurons d'autres angles en plus, dits azimutaux. De même que dans le cas de la géométrie non coplanaire nous distinguons un cas symétrique et un autre asymétrique.

I.8.2.1 Géométrie non coplanaire symétrique

Cette géométrie est caractérisée par l'éjection de deux électrons de la cible avec des angles polaires égaux et symétriques par rapport à la direction d'incidence, tandis que l'angle relatif azimutal prend les valeurs $\phi = |\phi_1 - \phi_2 - \pi|$ (Fig. I.9). Ce régime cinématique a été analysé par des expériences de type (e, 3e) et (e, 3-1e) par Takahashi *et al.* [60,61] dans le cas de l'ionisation de l'hélium et de la molécule H₂. Par suite Watanabe et *al.* [62,63] ont calculé les sections efficaces simplement et quadruplement différentielles de la double ionisation de l'atome d'hélium par impact d'électrons.



Figure I.9 Géométrie non coplanaire symétrique.

I.8.2. 2 Géométrie non coplanaire asymétrique

En plus de la condition sur l'énergie d'éjection $E_{1,2} << E_d$, cette géométrie est caractérisée par la variabilité des angles azimutaux φ_1 et φ_2 et donc la présence des différents électrons de la voie de sortie dans l'espace (Fig. I.10).



Figure I.10 Géométrie asymétrique non coplanaire.

1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions théoriques nécessaires à l'étude du processus de double ionisation d'une cible atomique ou moléculaire. Nous avons rappelé brièvement les différents modèles développés pour la description et l'analyse des mesures. Pour cela, nous avons présenté les différentes fonctions d'ondes du continuum (onde plane, onde coulombienne, onde distordue...) en mentionnant leur domaine de validité. Nous avons particulièrement développé le modèle utilisant l'approximation de Born puisque c'est cette approche que nous utilisons dans notre travail. Par la suite, nous avons rappelé les calculs des sections efficaces multiplement différentielles (simplement, doublement, triplement, etc.). Les différents mécanismes (SO, TS1, TS2) impliqués dans le processus de la double ionisation par impact d'électron sont rappelés et les différentes géométries utilisées par les expérimentateurs sont brièvement décrites.

Références

- [1] Massey H. S. W and Mohr C. B. O, Math. and Phys. Char. 136, 829 (1932).
- [2] Röder J, Ehrhardt H, Pan Cheng, Starace Anthony F, Bray Igor, and Fursa Dmitry V, Phys. Rev. Lett. 79, 1666 (1997).
- [3] Wigner E. P. and Eisenbud I, phys. Rev. 72, 29(1947).
- [4] Bartschat K. and Burke P. G, J. Phys. B 20, 3191(1987).
- [5] M. Born, Z. Phys. **37**, 863(1926).
- [6] Glauber R. J "Lectures in Theoretical physics" New-York interscience, 1, 414 (1959).
- [7] Byron F. W. J and Joachain C. J, Phys. Rev. A 8, 1267 (1973).
- [8] Hood S. T, Carthy I. E.M, Teubner P. J. O and Weigold E, Phys. Rev. A 8, 2494 (1973).
- [9] Messiah A. M. L and Greenberg O. W, Phys. Rev. B 136, 248 (1964).
- [10] Najjari H, and Steiner S. J, Mecha 7, 262 (1997).
- [11] Dal Cappello C, Thèse de doctorat d'état (1986).
- [12] Neudatchin V. G, Smirnov Y. F, Pavlitchenkov A. V and Levin V. G, Phys. Lett. A 64, 31 (1977).
- [13] Smirnov Y. F, Pavlitchenkov A. V, Levin V. G and Neudatchin V. G, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys 11, 3587 (1978).
- [14] Popov Yu. V, C. Dal Cappello, Joulakian B and Kuzmina N. M, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 27, 1599 (1994).
- [15] Byron F. W and Joachain C. J, Phys. Lett. A 24, 617 (1967).
- [16] Abramowitz M and Stegun I, Hundbook of mathematical function "New York: Dover" (1972).
- [17] Dal Cappelleo C, Le Rouzo T. H, Phys. Rev. A 43, 1395 (1991).
- [18] Peterkop R. K, Opt .Spec. 13, 87 (1962).
- [19] Rudge M, Phys Mod. Rev. 40, 564 (1968).
- [20] Schultz M, J. Phys. B: At. Mol.Opt. Phys. 6, 2580 (1973).
- [21] Brauner M, Briggs J. S and Klar H, J. Phys. B 22, 2265 (1989).
- [22] Brauner M, Klar H and Briggs J.S, Z. Phys. D 11, 257 (1989).
- [23] Dal Cappello C, Joulakian B and Langlois J, J. Phys. 3 125 (1993).
- [24] Lahmam Bennani A, Dupré C and Duguet A, Phys. Rev. Lett. 63, 1582 (1989).

- [25] Lahmam Bennani A, Ehrhardt H, Dupre C, and Duguet A, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, 3645(1991).
- [26] Lahmam-Bennani A, Duguet A, Grisogono A. M and Lecas M, J. Phys. 825, 2873 (1992).
- [27] Champion C, Hanssen J, and Hervieux P. A, Phys. Rev. A 65, 022710 (2002).
- [28] Champion C, Hanssen J, and Hervieux P.A, J. Chem. Phys. 117, 197 (2002).
- [29] Madison Don H, Al-Hagan Ola, J. Atom Mol. Opt. Phys. 24, 367180 (2010).
- [30] Dal Cappello C, Tavard C, Lahmam-Bennani A, Dal Cappello M .C, J. Phys. B 17, 4557 (1984).
- [31] Marji B. El, Schröter C, Duguet A, Lahmam Bennani A, Lecas M and. Spielberger L, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 30 3677 (1997).
- [32] Jia C. C, Lahmam Bennani A, Duguet A, Avaldi L, Lecas M. and Dal Cappello C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 35 1103 (2002).
- [33] Lahmam Bennani A, Duguet A, Gaboriaud M. N, Taouil I, Lecas M, Kheifets A, Berakdar J and Dal Cappello C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34, 3073 (2001).
- [34] Lahmam Bennani A, Duguet A, Dal Cappello C, Nebdi H and Piraux B, Phys. Rev. A 67, 010701 (2003).
- [35] Jha L. K, Santosh K, Roy O. P and Kumar P, Phys. Scr. 77, 015304 (2008).
- [36] Dorn A, Kheifets A, Schröter C. D, Najjari B, Höhr C, Moshammer R and Ullrich J, Phys. Rev. A 65, 032709 (2002).
- [37] Takahashi M, Khajuria Y, Udagawa Y, Phys. Rev. A 68, 042710 (2003).
- [38] Bolognesi P, Jia C. C, Avaldi L, Lahmam Bennani A, Kouzkouv A.K , Popov Yu.V, Phys. Rev. A 67, 034701 (2003).
- [39] Goldberger M. L et Watson K.M "collision Theory, 3rd edition" John wiley and Sons New york (1967).
- [40] Oubaziz D, Quinto M. A. and Champion C, Phys. Rev. A 91, 022703 (2015).
- [41] Oubaziz D, Champion C, and Aouchiche H, Phys. Rev. A 88, 042709 (2013).
- [42] Mansouri A, Dal Cappello C, Kada I, Champion and C, Roy A. C, Phys. Lett. A 373, 3151 (2009).
- [43] Ancarani L U, Montagnese T, and Dal Cappello C, Pys. Rev. A 70, 12711 (2004).
- [44] Hda H, DalCappello C and L anglois J, Z. Phys. D 29, 25(1994).

- [45] Elazzouzi S, Dal Cappello C, Lahmam-Bennani A, and Catoire F, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 1410 (2005).
- [46] A. Duguet, C. Dupré and A. Lahmam Bennani, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, 675 (1991).
- [47] Schröter C, El Marji B., Lahmam Bennani A, Duguet A, Lecas M, and Spielberger L, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 31, 131 (1998).
- [48] El Majjri B., Duguet A, Lahmam Bennani A, Lecas M, and Wellenstein F. S, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 28 L733 (1995).
- [49] Lahmam Bennani A, Staicu Casagrande E. M, Naja A, Dal Cappello C, and Bolognesi P, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 43, 105201 (2010).
- [50] Berakdar J, Lahmam-Bennani A, Dal Cappello C, Phys. Rep. 374, 164 (2003).
- [51] Dal cappello C, El Mkhanter R, Hervieux P.A, Phys. Rev. A 57, 693 (1998).
- [52] El Mkhanter R and Dal Cappello C, J Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 31, 301 (1998)
- [53] Tweed R. J, Z. Phys. D 23, 309 (1992).
- [54] Carlson T. A and Krause M. O, Phys. Rev. A 40, 1057 (1965).
- [55] Lahmam-Bennani A, Taouil I, Duguet A, Lecas M, Avaldi L, and Berakdar J, Phys. Rev. A 59, 3548 (1999).
- [56] Champion C, Oubaziz D, Aouchiche H, Popov Yu.V, and Dal Cappello C, Phys. Rev. A 81, 032704 (2010).
- [57] Kheifets A, Bray I, Lahmam-Bennani A, Duguet A and Taouil I, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, 5047 (1999).
- [58] Taouil I, Lahmam-Bennani A, Duguet A and Avaldi L, Phys. Rev. Lett. 81, 4600 (1998).
- [59] Dorn A, Moshammer R, Schröter C. D, Zouros T. J. M, Schmitt W, Kollmus H, Mann R, Ullrich J, Phys. Rev. Lett. 82, 2496 (1999).
- [60] Takahashi M, Y. Khajuria and Y. Udagawa, Phys. Rev. A 68, 042710 (2003).
- [61] Takahashi M, Watanabe N, Khajuria Y, Karamaya N, Udagawa Y and Eland H.D, J Elec. Spect. Relat. Phenom. 141, 83(2004).
- [62] Watanabe N, Takahashi M, Udagawa Y, Kouzakov K. A and Popov Yu. V, Phys. Rev. A 75, 052701 (2007).
- [63] Watanabe N, Khajuria Y and Udagawa Y, Phys. Rev. A 77, 032725 (2008).

II.1 Introduction

Le processus de collisions inélastiques, particulièrement, l'ionisation des molécules par impact d'électrons est un problème dont la description par des modèles théoriques est très compliquée, étant donné le nombre important de corps composant le système en interaction. Nous développons ainsi un modèle basé sur des approximations, en particulier l'approximation de Born (utilisant un développement en ondes partielles), l'approximation du "cœur-gelé" et la transformation de Bethe pour déterminer les sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation. Les premières expériences sur la double ionisation (e, 3e) sont effectuées par (Lahmam-Bennani et son équipe (1989) [1], mesurant les sections efficaces quintuplement différentielles sur l'argon, le krypton et le néon. Ces dernières ont été relativement bien interprétées par Hda et al. en 1994 [2], Dal Cappello et al. [3] en utilisant le modèle BBK approché et en impliquant le seul mécanisme SO. Ce modèle est très efficace pour les calculs des sections efficaces multiplement différentielles, mais lors de différentes intégrations pour obtenir la section efficace totale, les calculs deviennent très couteux en temps d'exécution et le modèle devient inadéquat. En 1992, Lahmam-Bennani et al. [4] ont rapporté que le taux de détection en coïncidence des trois particules émergentes était faible, particulièrement pour l'atome d'hélium. Ils ont ainsi proposé la détection en coïncidence de deux des trois particules émergentes, la troisième pouvant aller dans n'importe quelle direction, c'est le modèle noté (e, 3-1e). Par ailleurs, Champion et al. (2010) [5] ont développé un modèle théorique basé sur l'approximation de Born au premier ordre, en introduisant le développement en ondes partielles des fonctions d'ondes utilisées. Ce modèle est appliqué aux calculs des sections efficaces multiplement différentielles pour la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons [6-8].

Nous proposons ainsi, une étude théorique portant sur les calculs des sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation da la molécule HCl par impact d'électrons. Précisément, nous calculons les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles de l'ionisation double des quatre orbitales moléculaires externes de HCl et ce pour différentes orientations spatiales données de la molécule cible. Ces dernières seront définies par les angles d'Euler usuels (α , β , γ) (voir annexe A).

II.2 Description de la cible moléculaire de chlorure d'hydrogène

L'atome d'hydrogène et l'atome de chlore peuvent se combiner pour former une molécule diatomique dite chlorure d'hydrogène de formule HCl. L'atome d'hydrogène est lié par une liaison polaire simple σ (mise en commun d'un doublet électronique avec déplacement partiel de charge électronique) Fig II. 1 ; la distance internucléaire est donnée par $R_{H-cl} = 2,404$ (u.a) [9,10]. La molécule HCl est linéaire, de symétrie axiale ; de plus le nuage électrostatique se déforme vers l'atome de chlore. En d'autres termes, la charge positive se concentre au voisinage de l'atome H et la charge négative aux alentours de l'atome Cl, créant ainsi un moment dipolaire électrique. Cette molécule constitue un doublet électrostatique par son moment dipolaire dont la valeur est donnée par d=1,1 Debye [11].



Figure II.1 Forme géométrique de la molécule de chlorure d'hydrogène.

La molécule de chlorure d'hydrogène est constituée de 9 orbitales moléculaires contenant chacune deux électrons. Sa configuration électronique est ainsi donnée par : $(16)^2(26)^2(36)^2(1\pi_x)^2(1\pi_y)^2(46)^2(56)^2(2\pi_x)^2(2\pi_y)^2$. La configuration électronique de l'atome isoélectronique argon est donnée par $1s^22s^22p^63s^23p^6$ dans son état fondamental. Nous pouvant remarquer que les orbitales moléculaires 56, $2\pi_x$ et $2\pi_y$

correspondent à l'orbitale atomique 3p de l'Argon et l'orbitale moléculaire 46 correspond a l'orbital atomique 3s. Nous constatons aussi que les quatre orbitales moléculaires (46, 56, $2\pi_x$ et $2\pi_y$) correspondent toutes à la dernière couche électronique de l'atome isoélectronique. Ainsi, les électrons occupant ces quatre orbitales moléculaires seront faiblement liés, comme le montre le tableau II.1 où sont reportées les énergies nécessaires pour ioniser chacune des différents orbitales.

Les orbitales moléculaires	Energie (u.a)	Energie (eV)	
$2\pi_{\rm y}$	0.4850	13.1967	
$2\pi_{\rm x}$	0.4850	13.1967	
56	0.6203	16.8794	
46	1.0832	29.4756 224.376	
$1\pi_y$	8.2456		
$1\pi_{x}$	8.2456	224.376	
3б	8.2483	224.4494	
26	10.8868	296.2472	
1σ	105.5328	2871.7163	

Tableau II.1 Les énergies nécessaires pour ioniser les différentesorbitales moléculaires de chlorure d'hydrogène [9].

II.3 Description de la réaction de la double ionisation

Lors de l'exposition d'une cible moléculaire, considérée au repos et dans son état fondamental, à un électron appartenant à un faisceau mono-énergétique d'énergie E_i et de moment conjugué $\vec{k_i}$, deux types de processus peuvent se produire : la diffusion élastique et la diffusion inélastique. Dans le premier cas, les électrons incidents sont diffusés sans céder de l'énergie à la cible, alors que dans le deuxième processus, les électrons sont diffusés en communiquant une partie de leur énergie cinétique à la cible. Dans ce dernier cas, plusieurs réactions peuvent se produire, comme l'excitation, l'ionisation simple, l'ionisation double etc. S'agissant de la molécule HCl, objet de notre travail, la réaction peut être schématisée comme suit :

$$e_i^- + HC\ell \to HC\ell^{2+} + e_d^- + e_1^- + e_2^-$$
 (II.1)

où e_i^- , e_d^- , e_1^- et e_2^- représentent, respectivement, l'électron incident, le diffusé, l'électron éjecté 1 et l'éjecté 2. Notons que ces deux derniers sont indiscernables, mais nous les notons 1 et 2 pour les besoins des calculs que nous développons tout au long de notre travail.

Si on considère que les deux électrons éjectés e_1^- et e_2^- ont des énergies E_1 et E_2 et des moments conjugues $\vec{k_1}$ et $\vec{k_2}$ et que l'électron diffusé possède une énergie E_d avec un moment conjugué $\vec{k_d}$, la réaction (II.1) peut être illustrée comme suit :

$$e_i^-(\vec{k}_i, \vec{r}_0) + HC\ell \to HC\ell^{2+} + e_d^-(\vec{k}_d, \vec{r}_0) + e_1^-(\vec{k}_1, \vec{r}_1) + e_2^-(\vec{k}_2, \vec{r}_2)$$
(II.2)

où \vec{r}_0 est le vecteur position de l'électron projectile, \vec{r}_1 et \vec{r}_2 indiquent la position des électrons éjecté 1 et éjecté 2 respectivement. Les différentes positions sont repérées relativement au centre de la molécule HCl (centre de la l'atome le plus lourd Cl). Nous voulons mentionner à ce niveau que l'atome H étant très léger devant l'atome de chlore, le centre de masse de la molécule HCl est très proche du centre de l'atome le plus lourd.

II.4 Conditions cinématiques

La diffusion étant inélastique, les seules conditions cinématiques régissant le processus décrit par l'Eq. (II.1) ou l'Eq. (II.2) sont la conservation des moments conjugués et le bilan énergétique de la réaction de la double ionisation.

II.4.1 Conservation des moments conjugués

Le processus de collisions qu'on se propose d'étudier consiste en une ionisation double des couches externes de la cible moléculaire par impact électronique dans un milieu supposé sans contrainte extérieur. La loi de conservation des moments conjugués donne les relations suivantes :

$$\vec{k}_{i} = \vec{k}_{1} + \vec{k}_{2} + \vec{k}_{d} + \vec{k}_{rec} \vec{k} = \vec{k}_{i} - \vec{k}_{d}$$
(II.3)

où \vec{k} est le moment de transfert, \vec{k}_{rec} est le moment de recul de la cible moléculaire. La conservation des moments conjugués peut être illustrée par la Fig (II.3) où sont représentés les vecteurs associés aux différents moments conjugués. On voit clairement que le moment de transfert donné par $\vec{k}_i - \vec{k}_d$ est égal à la résultante $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_{rec}$.



Figure II.3 Diagramme représentant la conservation de la quantité de mouvement du système lors de la collision e_i - HCl.

II.4 .2 Bilan d'énergie

Dans ce type de réaction, donnée par l'Eq. (II.1), nous avons trois particules émergentes dans l'état final et rappelons que les énergies prises par les différentes particules devront satisfaire la loi de conservation de l'énergie totale. Le projectile étant beaucoup plus léger que la cible, nous pouvons négliger le transfert d'énergie cinétique de l'électron à la cible (énergie de recul). Ainsi le bilan d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_i = E_d + E_1 + E_2 + I^{2+}$$
(II.4)

où E_i est l'énergie cinétique de l'électron incident et I^{2+} l'énergie nécessaire pour la double ionisation (voir le tableau II.2). De plus, en considérant la différence de masse entre l'électron et la cible, l'énergie de recul de cette dernière sera négligeable.

Etats moléculaires	Orbitales moléculaires	Multiplicités de l'état	Energie de liaison (eV)	
¹ ∑	$2\pi_{x}^{-2}$	Singulet	37.7 [12]	
$^{1}\Delta$	$2\pi_y^{-2}$	Singulet	38.8 [12]	
$^{1}\Sigma$	55 ⁻²	Singulet	45.0 [12]	
$^{1}\Sigma$	45 ⁻²	Singulet	67.1 [13]	
$^{1}\pi$	$56^{-1}2\pi_{x}^{-1}$	Singulet	41.1 [12]	
$^{1}\pi$	$56^{-1}2\pi_{y}^{-1}$	Singulet	41.1 [12]	
$^{1}\pi$	$4\sigma^{-1}2\pi_x^{-1}$	Singulet	56.7 [13]	
$^{1}\pi$	$4\sigma^{-1}2\pi_y^{-1}$	Singulet	56.7 [13]	
$^{1}\Sigma^{+}$	4σ ⁻¹ 5σ ⁻¹	Singulet	60.5 [13]	
³ ∑	$2\pi_{\rm x}^{-1}2\pi_{\rm y}^{-1}$	triplet	36.1 [12]	
³ π	$56^{-1}2\pi_{y}^{-1}$	triplet	39.7 [12]	
³ π	$56^{-1}2\pi_{x}^{-1}$	triplet	39.7 [12]	
³ π	$^{3}\pi$ $4\sigma^{-1}2\pi_{y}^{-1}$		51.3 [13]	
³ π	$4\sigma^{-l}2\pi_x^{-l}$	triplet	51.3 [13]	
32	4σ ⁻¹ 5σ ⁻¹	triplet	57.1 [13]	

Tableau II.2 Energies de liaisons des différents états de la molécule de chlorure d'hydrogène doublement ionisée [12-13].

II.5. Description de l'état initial et final du système en interaction

II.5.1 Fonctions d'onde de l'état initial

Le système en interaction est composé, dans la voie d'entrée, d'un électron incident rapide et d'une molécule cible HCl décrite dans le repère du laboratoire. Par conséquent, nous pouvons décrire notre système de collision dans la voie d'entrée comme étant un produit d'une fonction d'onde plane représentant l'électron incident et d'une fonction d'onde mono-centrique décrivant l'état fondamental de la molécule cible, dans notre cas la molécule HCl. Nous rappelons, ici, qu'en réalité la molécule est un système à deux centres, mais l'atome H étant très léger, il est possible de réduire le système moléculaire à un système à un seul centre, comme dans le cas des systèmes atomique [9,10]. Dans ces conditions, la fonction d'onde représentant l'état initial s'écrit :

$$\left|\Psi_{i}(\vec{r}_{0},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle = \left|\varphi_{i}(\vec{k}_{i},\vec{r}_{0})\varphi_{j_{1}j_{2}}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle \left|S(1,2)\right\rangle$$
(II.5)

où S(1,2) est la fonction d'onde de spin des deux électrons actifs (ceux qui seront éjectés), $\varphi(\vec{k_i}, \vec{r_0})$ est l'onde plane décrivant le comportement de l'électron incident, elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) = \frac{e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}}{(2\pi)^{3/2}}.$$
 (II.6)

Par ailleurs la fonction d'onde $\varphi_{j_1j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})$ inclut les deux électrons actifs de la cible moléculaire qui peuvent appartenir aux orbitales moléculaires j_1 et j_2 . Cette dernière reste invariante lorsqu'on permute les coordonnées du premier électron actif, repéré par le vecteur position $\vec{r_1}$ par rapport au centre de la molécule, avec celles du second électron actif $\vec{r_2}$ de la cible moléculaire. Ainsi la fonction $\varphi_{j_1j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})$ est composée de deux fonctions $\mathcal{G}_{j_1j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})$ et $\mathcal{G}_{j_1j_2}(\vec{r_2},\vec{r_1})$ qui doivent posséder les mêmes propriétés ; si ces deux fonctions conservent leur signe après une permutation des coordonnées des deux électrons, elles sont dites symétriques, si elles changent leur signe elles sont dites antisymétriques, dans ce cas on écrit :

$$\varphi_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\left(\mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\right)}{\sqrt{2}} \tag{II.7}$$

où le signe + correspond à une fonction symétrique et le signe - à une fonction antisymétrique et la fonction $\mathcal{P}_{j_1j_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})$ est le produit de deux fonctions monocentriques données par Moccia [9,10].

$$\mathcal{G}_{j_1 j_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\upsilon_{j_1}(\vec{r}_1) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r}_2) \right), \tag{II.8}$$

les indices j_1 et j_2 se référent aux deux orbitales moléculaires ionisées. Notons que si $j_1 = j_2$, les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale moléculaire alors que où si $j_1 \neq j_2$ les deux électrons sont éjectés depuis deux orbitales moléculaires différentes.

II.5.1.1 Les fonctions d'onde mono-centriques de Moccia

Comme nous l'avons déjà souligné, les fonctions d'ondes moléculaires utilisées dans ce travail pour la description de la molécule HCl dans son état fondamental sont déterminées par Moccia [9]. L'auteur a développé chaque fonction d'onde moléculaire en termes de fonctions d'onde d'orbitales atomiques dont chacune est développée en fonctions d'onde de Slater [15] toutes centrées en une seule origine (le centre de l'atome le plus lourd). Ces différentes fonctions sont calculées par un programme numérique pour plusieurs postions arbitraires de l'électron en utilisant plusieurs bases différentes. Conformément au principe de minimisation de l'énergie de l'état fondamental, la base qui donne une valeur minimale de l'énergie totale est donc sélectionnée. Celle-ci est liée à la configuration d'équilibre qui donne des résultats en accord avec les données expérimentales [15,16]. Dans ces conditions, la cible moléculaire HCl peut être décrite par N_{orb} (N_{orb}=9) fonctions d'onde associées aux orbitales moléculaires : 1σ , 2σ , 3σ , $1\pi_x$, $1\pi_y$, 4σ , 5σ , $2\pi_x$ et $2\pi_y$.

Pour une orbitale moléculaire j cette fonction d'onde, notée $v_i(\vec{r})$, peut s'écrire :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{a}(j)} a_{jk} \cdot \Phi_{n_{jk}\ell_{j_{k}}m_{j_{k}}}^{\xi_{jk}}(\vec{r}), \tag{II.9}$$

où $N_{al}(j)$ est le nombre de fonctions de type Slater introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire et a_{jk} le poids statistique correspondant. Les différents nombres quantiques $(n_{jk}, \ell_{jk}, m_{jk})$ ainsi que les coefficients (a_{jk}, ξ_{jk}) nécessaires à la description de l'état moléculaire sont donnés par Moccia [9].

La fonction d'onde $\Phi_{n_k \ell_k m_k}^{\xi_k}(\vec{r})$ de l'expression (II.9) peut s'écrire comme suit :

$$\Phi_{n_{k}\ell_{k}m_{k}}^{\zeta_{k}}(\vec{r}) = R_{n_{k}}^{\zeta_{k}}(r).S_{\ell_{k}m_{k}}(\hat{r}), \qquad (\text{II}.10)$$

où $S_{\ell_{k},m_{k}}(\hat{r})$ est la partie angulaire qui s'exprime au moyen d'harmoniques sphériques réelles [9,10] et $R_{n_{k}}^{\xi_{k}}(r)$ la partie radiale qui s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{n_{j_{k}}}^{\xi_{j_{k}}}(r) = \frac{\left(2\xi_{j_{k}}\right)^{n_{j_{k}}+1/2}}{\sqrt{(2n_{j_{k}})!}} r^{n_{j_{k}}-1} e^{-\xi_{j_{k}}r}.$$
(II.11)

En tenant compte des expressions (II.10) et (II.11), la fonction d'onde $v_j(\vec{r})$ peut être développée sur une base d'harmoniques sphériques réelles $S_{\ell_x,m_x}(\hat{r})$ comme suit :

$$\upsilon_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{a}(j)} a_{jk} \frac{(2\xi_{jk})^{n_{jk}+1/2}}{\sqrt{(2n_{jk})!}} r^{n_{jk}-1} e^{-\xi_{jk} r} S_{\lambda_{jk}m_{jk}}(\hat{r}), \qquad (\text{II.12})$$

en posant

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

la fonction d'onde moléculaire $v_i(\vec{r})$ s'écrit :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{al}(j)} f_{jk}(r) S_{\ell_{jk}\mu_{jk}}(\hat{r}).$$
(II.14)

Les différentes fonctions d'onde moléculaires $v_j(\vec{r})$ sont calculées par Moccia pour une orientation de la cible bien déterminée dans l'espace. Or, naturellement les molécules sont en rotation permanente ; l'introduction de l'opérateur de rotation devient une nécessité. Nous repérons alors l'orientation spatiale de la molécule en rotation par les angles d'Euler habituels (α, β, γ) (voire annexe A). Pour une orientation donnée de la molécule HCl, on peut écrire la fonction d'onde de chacune des orbitales moléculaires sous la forme suivante :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{a}(j)} f_{jk}(r) \sum_{\mu = -\ell_{jk}}^{\ell_{jk}} D_{\mu,\ell_{jk}}^{m_{jk}} (\alpha,\beta,\gamma) S_{\ell_{jk},\mu}(\hat{r})$$
(II.15)

où $D_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma)$ est la matrice de rotation associée à la molécule de chlorure d'hydrogène, via les différents nombres quantique (ℓ_{jk}, m_{jk}, μ) .

La matrice $D_{\mu,m_{k}}^{\ell_{k}}(\alpha,\beta,\gamma)$ peut être définie par [17] :

$$D_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-im_{jk}\alpha} d_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}}(\beta) e^{-i\mu\gamma}$$
(II.16)

où l'élément $d_{\mu,m_k}^{\ell_k}(\beta)$ est donné par la formule de Wigner [17]

$$d_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}} = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^{t} \frac{\sqrt{(\ell_{jk} + \mu)!(\ell_{jk} - \mu)!(\ell_{jk} + m_{jk})!(\ell_{jk} - m_{jk})!}}{(\ell_{jk} + \mu - t)!(\ell_{jk} - m_{jk} - t)!t!(t - \mu + m_{jk})!} \xi^{2\ell_{jk} + \mu - m_{jk} - 2t} \eta^{2t - \mu + m_{jk}}$$
(II.17)
avec
$$\begin{cases} \xi = \cos(\beta/2) \\ \eta = \sin(\beta/2) \end{cases}$$

Notons, au passage, que les harmoniques sphériques réelles $S_{\ell_{jk},m_{jk}}(\hat{r})$ introduites dans l'Eq. (II.15) sont reliées aux harmoniques sphériques complexes $Y_{\ell_{jk},m_{jk}}(\hat{r})$ par [18] :

$$\begin{cases} S_{\ell_{j\bar{k}},m_{j\bar{k}}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{j\bar{k}}}{2|m_{j\bar{k}}|}\right)^{1/2} \begin{cases} Y_{\ell_{j\bar{k}}}|m_{j\bar{k}}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{j\bar{k}}}\left(\frac{m_{j\bar{k}}}{|m_{j\bar{k}}|}\right) Y_{\ell_{j\bar{k}}}|m_{j\bar{k}}|}(\hat{r}) \end{cases} & \text{si } m_{j\bar{k}} \neq 0 \\ S_{\ell_{j\bar{k}},0}(\hat{r}) = Y_{\ell_{j\bar{k}},0}(\hat{r}) & \text{si } m_{j\bar{k}} = 0 \end{cases} . \tag{II.18}$$

Par ailleurs, la liste des coefficient ξ et des différents nombres quantiques (n, ℓ_{jk}, m_{jk}) utilisées par Moccia dans les combinaisons linéares d'orbitales atomiques pour décrire les orbitales moléculaires de la molecule HCl est rappelée dans le tableau II.3. Ce dernier permet d'expliciter de manière trés claire le dévelopement de l'harmonique sphérique sur les matrices de rotation $D_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma)$ en fonction de la parité des nombres quantiques.

Sections efficaces multi-différentielles de double ionisation : modèles théoriques

n	l	m	ž	$2\pi_{\rm y}$	$2\pi_{\rm x}$	56	4σ
1	0	0	24.000			0.00312	-0.01076
1	0	0	15.300			-0.02520	0.08611
2	0	0	6.300			0.06943	-0.23607
3	0	0	1.800			-0.40315	1.24070
3	0	0	1.100			0.21076	-0.33876
2	1	0	6.300			-0.17738	-0.04135
3	1	0	1.750			1.02242	0.22725
3	1	0	1.100			-0.09448	-0.00559
3	2	0	1.000			-0.06197	-0.05969
3	2	0	1.500			0.37266	0.21813
3	2	0	2.250			-0.13894	-0.07248
3	2	0	3.500			0.04501	0.01719
4	3	0	1.500			0.10117	0.04634
4	3	0	2.250			0.00895	0.01833
2	1	1	6.300		-0.19583		
3	1	1	1.750		1.16378		
3	1	1	1.100		-0.18951		
3	2	1	1.500		0.04886		
3	2	1	2.250		-0.00569		
4	3	1	1.500		0.02284		
4	3	1	2.250		0.00496		
2	1	-1	6.300	-0.19583			
3	1	-1	1.750	1.16378			
3	1	-1	1.100	-0.18951			
3	2	-1	1.500	0.04886			
3	2	-1	2.250	-0.00569			
4	3	-1	1.500	0.02284			
4	3	-1	2.250	0.00496			

Tableau II.3 Liste des coefficients ξ et des nombres quantiques (*n*, l_{jk} , m_{jk}) inclus dans les combinaisons linéaires des orbitales atomiques nécessaires à la description de l'état de la molécule de chlorure d'hydrogène [9].

Pour l'orbitale moléculaire $2\pi_y$, le tableau II.3 indique que le moment cinétique orbital ℓ prend les valeurs 1, 2, 3 au moment où la valeur du moment magnétique m (valeur propre de la projection L_Z du moment cinétique orbital L sur l'axe z) prend uniquement la valeur -1, cette dernière étant impaire, le système d'équation (II.18) conduit, pour l'orbitales $2\pi_y$ de la molécule HCl, à l'égalité suivante :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{a}(j)} f_{jk}(r) \sum_{\mu = -\ell_{jk}}^{\ell_{jk}} y_{\ell_{jk}}^{\mu} (\hat{\mathbf{r}}) \left(i \frac{D_{\mu,-m_{jk}}^{\ell_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma) + D_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \right).$$
(II.19)

Pour l'orbitale moléculaire $2\pi_x$, le tableau II.3 indique que le moment cinétique orbitale ℓ prend les valeurs 1, 2, 3 au moment où la valeur du moment magnétique m prend uniquement la valeur 1, cette dernière étant impaire, le système d'équation (II.18) conduit, pour l'orbitales $2\pi_x$ de la molécule HCl, à l'égalité suivante :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{a}(j)} f_{jk}(r) \sum_{\mu = -\ell_{jk}}^{\ell_{jk}} y_{\ell_{jk}}^{\mu} (\hat{\mathbf{r}}) \left(\frac{D_{\mu,-m_{jk}}^{\ell_{jk}} (\alpha,\beta,\gamma) - D_{\mu,m_{jk}}^{\ell_{jk}} (\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \right).$$
(II.20)

Pour les orbitales moléculaires 4σ et 5σ , le tableau II.3 indique que le moment cinétique orbitale ℓ prend les valeurs 1, 2, 3 au moment où la valeur du moment magnétique m prend uniquement la valeur 0, le système d'équation (II.18) conduit, pour les deux l'orbitales 4σ et 5σ , de la molécule HCl, à l'égalité suivante :

$$v_{j}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{a}(j)} f_{jk}(r) \sum_{\mu = -\ell_{jk}}^{\ell_{jk}} D_{\mu,\ell_{jk}}^{m_{jk}} (\alpha,\beta,\gamma) Y_{\ell_{jk},m_{jk}}(\hat{r}) \delta_{m_{jk},0}.$$
(II.21)

Après avoir construit la fonction d'onde spatiale à partir des fonctions proposées par Moccia, nous complétons la description de l'état initial par l'introduction de la fonction d'onde de spin décrivant les deux électrons actifs.

II.5.1.2 La fonction d'onde de spin

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

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

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

$$S_{triplet}(1,2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & \text{pour } m_s = +1 \\ \frac{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} & \text{pour } m_s = 0 \\ \beta(1)\beta(2) & \text{pour } m_s = -1 \end{cases}$$
(II.22)

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

$$S_{\sin gulet}(1,2) = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$
 pour m_s = 0 (II.23)

Enfin la fonction d'onde qui décrit le système dans l'état initial peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left|\Psi_{i}(\vec{r}_{0},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle = \left|\frac{e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}}\Psi_{i}^{+}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle + \left|\frac{e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}}\Psi_{i}^{-}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle$$
(II.24)

avec

$$\begin{split} \left| \Psi_{i}^{+}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) \right\rangle &= \left| \frac{\upsilon_{j_{1}j_{2}}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) + \upsilon_{j_{1}j_{2}}(\vec{r}_{2},\vec{r}_{1})}{\sqrt{2}} \right\rangle S_{\text{sin gulet}}(1,2) \\ \left| \Psi_{i}^{-}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) \right\rangle &= \left| \frac{\upsilon_{j_{1}j_{2}}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) - \upsilon_{j_{1}j_{2}}(\vec{r}_{2},\vec{r}_{1})}{\sqrt{2}} \right\rangle S_{triplet}(1,2) \end{split}$$
(II.25)

Après avoir décrit complètement l'état initial du système collisionnel, nous passons maintenant à la description de l'état final.

II.5.2 Fonctions d'onde de l'état final

Dans l'état final, le système est constitué de l'ion résiduel $HC\ell^{2+}$ et de trois particules émergentes : l'électron diffusé e_d^- et les deux électrons éjectés e_1^- et e_2^- ; chacune de ces particules doit être décrite par une fonction d'onde plus adaptée pour répondre aux exigences des expériences.

II.5.2.1 Fonction d'onde de l'électron diffusé

Dans notre travail l'électron diffusé étant rapide est décrit par une onde plane $\varphi(\vec{k}_d, \vec{r}_0)$ de la même manière que l'électron incident, cette approche est très satisfaisante puisque nous travaillons avec des énergies incidentes relativement élevées :

$$\varphi(\vec{k}_{d},\vec{r}_{0}) = \frac{e^{-i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}}$$
(II.26)

où \vec{k}_{d} est le moment conjugué et \vec{r}_{0} le vecteur position de l'électron diffusé.

II.5.2.2 Fonctions d'onde des électrons éjectés

Les deux électrons éjectés sont représentés par une fonction d'onde complète, cette dernière est un produit d'une fonction spatiale $\varphi_{2c}(\vec{k_1},\vec{k_2},\vec{r_1},\vec{r_2})$ par une fonction d'onde de spin S(1,2). Si les spins des deux électrons éjectés sont parallèles, l'état correspondant est un triplet et la fonction d'onde de spin est antisymétrique avec (*S* =1 et m_s =1, 0, -1), par contre si les spins sont antiparallèles (S=0, m_S=0) l'état correspondant est singulet symétrique.

Si on revient maintenant à la fonction d'onde spatiale $\varphi_{2c}(\vec{k_1}, \vec{k_2}, \vec{r_1}, \vec{r_2})$, en réalité c'est un produit de deux fonctions d'onde coulombiennes $\varphi_c(\vec{k_1}, \vec{r_1})$ et $\varphi_c(\vec{k_2}, \vec{r_2})$ décrivant le comportement des deux électrons éjectés 1 et 2 respectivement. De plus, les lois de la mécanique quantique imposent à ce que ce produit soit symétrique dans le cas d'un état singulet et antisymétrique dans le cas d'un état triplet, on écrit :

$$\varphi_{2c}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_2) \pm \varphi_c(\vec{k}_2, \vec{r}_1) \varphi_c(\vec{k}_1, \vec{r}_2) \right)$$
(II.27)

Pour l'état singulet, la fonction d'onde complète finale est donnée par :

$$\varphi_{f}^{+}(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) + \varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2}) \right) \times S_{\text{singulet}}(1,2).$$
(II.28)

Pour l'état triplet la fonction d'onde complète finale s'écrit :

$$\varphi_{f}^{-}(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) - \varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2}) \right) \times S_{triplet}(1,2).$$
(II.29)

Par ailleurs, les fonctions d'onde coulombiennes décrivant le comportement des deux électrons éjectés peuvent être développées comme suit [19] :

$$\phi_{c}^{*}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1}) = \sum_{\ell_{1}=0}^{\infty} \sum_{m_{1}=-\ell_{1}}^{+\ell_{1}} \frac{1}{k_{1}r_{1}} \sqrt{\frac{2}{\Pi}} (i)^{-\ell_{1}} e^{i\sigma_{\ell_{1}}} F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1}) Y_{\ell_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1})$$

$$\phi_{c}^{*}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) = \sum_{\ell_{2}=0}^{\infty} \sum_{m_{2}=-\ell_{2}}^{+\ell_{2}} \frac{1}{k_{2}r_{2}} \sqrt{\frac{2}{\Pi}} (i)^{-\ell_{2}} e^{i\sigma_{\ell_{2}}} F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2}) Y_{\ell_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2})$$

$$(II.30)$$

où $F_{\ell_1}(\vec{k}_1, \vec{r}_1)$ et $F_{\ell_2}(\vec{k}_2, \vec{r}_2)$ sont les fonctions hypergéométriques et σ_{ℓ_1} et σ_{ℓ_2} les déphasages coulombiens des deux électrons éjectés 1 et 2.

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

$$\left\langle \Psi_{f}(\vec{r}_{0},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2},\vec{k}_{d},\vec{k}_{1},\vec{k}_{2})\right| = \left\langle \varphi(\vec{k}_{d},\vec{r}_{0}) \times \varphi_{f}^{+}(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right| + \left\langle \varphi(\vec{k}_{d},\vec{r}_{0}) \times \varphi_{f}^{-}(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right|.$$
(II.31)

Après avoir décrit les états initial et final du système collisionnel nous introduisons maintenant le potentiel d'interaction.

II.6 Potentiel d'interaction

Le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible moléculaire ne dépend que des charges électriques et des distances entre elles. Sa forme est donnée simplement par l'expression suivante :

$$V = -\frac{17}{r_0} - \frac{1}{\left|\vec{r_0} - \vec{R}_{H-c\ell}\right|} + \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{\left|\vec{r_0} - \vec{r_i}\right|},$$
(II. 32)

où \vec{r}_0 représente le vecteur position de la particule incidente (diffusée) exprimé par rapport au centre de l'atome C*l*. R_{H-cl} (R_{H-cl} = 2.4040 u. a) [9,10] est la longueur de la

liaison entre les deux atomes de chlore et d'hydrogène. $\vec{r_i}$ est le vecteur position du i^{eme} électron par rapport au centre du noyau de l'atome Cl. Z (Z =18) est le nombre total de protons de la cible chlorure d'hydrogène.

Pour des cibles moléculaires contenant un nombre d'électrons élevé, le traitement théorique est souvent très compliqué. En effet la théorie des collisions impliquant des systèmes quantiques à N corps ne trouve pas de solution exacte. Ainsi, l'introduction de plusieurs approximations est incontournable. Dans notre cas, l'approximation connue sous le nom de "frozen core" (cœur gelé), qui consiste à ne considérer que les deux électrons actifs, est souvent utilisée [20-22]. En effet cette approximation permet de réduire le système moléculaire à 18 corps à un système à 2 corps. Ainsi, l'expression du potentiel donnée par l'Eq. (II.32) devient :

$$V = -\frac{2}{r_0} + \sum_{i=1}^{2} \frac{1}{\left|\vec{r_0} - \vec{r_i}\right|}$$
(II.33)

où le coefficient 2 représente le nombre de charges de l'ion résiduel.

Après avoir construit les fonctions d'onde décrivant les états initial et final du système, ainsi que le potentiel d'interaction nous passons maintenant à l'élaboration de l'expression de la section efficace multiplement différentielle de la molécule de chlorure d'hydrogène.

II.7 Section efficace quintuplement différentielle

Comme nous l'avons déjà dit, l'électron incident et l'électron diffusé sont décrits par des ondes planes et les deux électrons éjectés par des ondes coulombiennes. La section efficace quintuplement différentielle associée à la double ionisation peut s'écrire :

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(5)}(\Omega_{d},\Omega_{1},\Omega_{2},E_{1},E_{2}) = \frac{d^{5}\sigma_{j_{1}j_{2}}}{d\Omega_{d}d\Omega_{1}d\Omega_{2}dE_{1}dE_{2}}$$
(II.34)
$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(5)}(\Omega_{d},\Omega_{1},\Omega_{2},E_{1},E_{2}) = (2\Pi)^{4} \frac{k_{1}k_{2}k_{d}}{k_{i}} \left|T_{if}\right|_{j_{1}j_{2}}^{2}$$

où $\sigma_{_{j_1j_2}}^{(5)}(\Omega_d, \Omega_1, \Omega_2, E_1, E_2)$ est la section efficace quintuplement différentielle, les indices j_1 et j_2 indiquent les orbitales moléculaires ionisées, Ω_d , Ω_1 et Ω_2 sont les angles

solides de l'électron diffusé et des deux électrons éjectés 1 et 2 respectivement. Le terme T_{if} est l'amplitude de transition de l'état initial vers l'état final.

Nous avons besoin d'inclure dans la section efficace quintuplement différentielle la corrélation entre les particules éjectés 1 et 2. Ainsi, plusieurs auteurs ont utilisé des traitements simplifiés de l'interaction post-collisionnelle. Franz et *al.* (1991) [23] ont remplacé la fonction hypergéométrique confluente par son comportement asymptotique en tenant compte de la répulsion des deux électrons. Kheifets et ses collaborateurs [24-26] ont montré que l'effet le plus important de l'interaction post-collisionelle est contenu dans le facteur de normalisation de la fonction de Coulomb, dit facteur de Gamow ; leur résultat montre que ce dernier est suffisant pour expliquer la forte corrélation. Dal Cappello et Joulakian [27] ont aussi normalisé les sections efficaces par le facteur de Gamow. Ainsi nous introduisons dans nos calculs le facteur de Gamow g_{Gamow} dont l'expression de son carré peut être donnée comme suit [28] :

$$\left|g_{Gamow}\right|^{2} = \frac{2\Pi v}{(e^{2\Pi v} - 1)}$$
(II.35)

où $v = \frac{1}{\left|\vec{k_1} - \vec{k_2}\right|}$. Ainsi pour prendre en compte l'interaction entre les deux électrons

éjectés, l'expression de la section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de la molécule HC*l* donnée par l'Eq. (II.34) doit être multipliée par le facteur de Gamow :

$$\sigma^{(5)}{}_{j_1 j_2}(\Omega_d, \Omega_1, \Omega_2, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2) = (2\Pi)^4 \frac{k_1 k_2 k_d}{k_i} \frac{2\pi v}{(e^{2\pi v} - 1)} \left| T_{if} \right|^2{}_{j_1 j_2}$$
(II.36)

où les indices j_1 et j_2 indiquent les orbitales moléculaires d'où les deux électrons sont éjectés.

L'élément de la matrice de transition peut s'écrire sous la forme suivante :

$$T_{fi}\Big|_{j_1 j_2} = \left\langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2) \middle| V \middle| \Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle,$$
(II.37)

où la fonction d'onde finale $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2)$ est donnée par

$$\left\langle \Psi_{f}(\vec{r}_{0},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2};\vec{k}_{d},\vec{k}_{1},\vec{k}_{2})\right| = \left\langle \frac{e^{-i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}} \times \varphi_{f}^{+}(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right| + \left\langle \frac{e^{-i\vec{k}_{d}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}} \times \varphi_{f}^{-}(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right|$$
(II.38)

et la fonction d'onde initiale $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ par

$$\left|\Psi_{i}(\vec{r}_{0},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle = \left|\frac{e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}}\Psi_{i}^{+}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle + \left|\frac{e^{i\vec{k}_{i}\vec{r}_{0}}}{(2\pi)^{3/2}}\Psi_{i}^{-}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\right\rangle$$
(II.39)

II.7.1 L'amplitude de transition

Après avoir considéré l'approximation du "cœur gelé", nous essayons de trouver l'expression de l'amplitude de transition en utilisant la transformation, bien connue, de Bethe [29] :

$$\int d\vec{r} \, \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\left|\vec{r} - \vec{r}_{i}\right|} = \frac{4\pi}{\left(\vec{k}\right)^{2}} \, e^{i\vec{k}\vec{r}_{i}}.$$
(II. 40)

Dans le cas où $\vec{r}_i = \vec{0}$, l'égalité donnée par l'Eq. (II.40) devient :

$$\int d\vec{r} \, \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\left|\vec{r}\,\right|} = \frac{4\pi}{\left(\vec{k}\,\right)^2}.$$
(II. 41)

En tenant compte des équations (II.33), (II.38), (II.39), (II.40) et (II.41) l'expression de l'amplitude de transition donnée par l'Eq. (II.37) s'écrit :

$$T_{if}\Big|_{_{j_{1}j_{2}}} = \frac{4\pi}{q^{2}} \left\langle \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \varphi_{f}^{+}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2},\vec{k}_{1},\vec{k}_{2}) \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \Psi_{i}^{+}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) \right\rangle + \frac{4\pi}{q^{2}} \left\langle \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \varphi_{f}^{-}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2},\vec{k}_{1},\vec{k}_{2}) \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \left| \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \Psi_{i}^{-}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}) \right\rangle,$$
(II.42)

où $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ représente la quantité de mouvement transférée à la molécule par le projectile. L'amplitude de transition $T_{if}|_{j_1 j_2}$ pour un état de spin singulet et un état triplet s'écrit alors :

$$T_{if}\Big|_{j_1 j_2} = \frac{1}{4\pi^2 q^2} T_{\text{singulet}}\Big|_{j_1 j_2} + \frac{1}{4\pi^2 q^2} T_{triplet}\Big|_{j_1 j_2}$$
(II.43)

avec

$$T_{\text{singulet}} \Big|_{j_{1}j_{2}} = \left(\left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) \right| + \left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1}) \right\rangle \Big| (-2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}) \\ \left(\left| \vartheta_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\vartheta_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \right\rangle + \left| \vartheta_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\vartheta_{j_{1}}(\vec{r}_{2}) \right\rangle \right) \left\langle S_{i\text{singulet}}(1,2) \right| S_{f \text{singulet}}(1,2) \right\rangle$$
(II.44)

et

$$T_{triplet}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \left(\left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\right| - \left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\right) \left| (-2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}) \right. \\ \left. \left(\left| \vartheta_{j_{1}}(\vec{r}_{1}) \vartheta_{j_{2}}(\vec{r}_{2})\right\rangle - \left| \vartheta_{j_{2}}(\vec{r}_{1}) \vartheta_{j_{1}}(\vec{r}_{2})\right\rangle \right) \left\langle S_{j_{triplet}}(1,2) \left| S_{f_{triplet}}(1,2)\right\rangle \right\rangle.$$
(II.45)

En tenant compte de l'Eq. (II.23), le développement de la fonction d'onde de spin des états singulets dans l'état initial et l'état final pour calculer $T_{singulet}\Big|_{j_1j_2}$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\left\langle S_{i^{\text{singulet}}}(1,2) \left| S_{f_{\text{singulet}}}(1,2) \right\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{2} \left(\left\langle \alpha(1)\beta(2) \right| - \left\langle \alpha(2)\beta(1) \right| \right) \\ \left(\left| \alpha(1)\beta(2) \right\rangle - \left| \alpha(2)\beta(1) \right\rangle \right)$$

$$= 1$$
(II.46)

 $S_{isingulet}(1,2)$ est la fonction d'onde de spin des deux électrons actifs de la cible dans l'état initial, par contre $S_{f_{singulet}}(1,2)$ la fonction d'onde de spin dans l'état final des deux électrons éjectés.

Les termes de transition pour l'état singulet $T_{\text{singulet}} \Big|_{i, j}$ s'écrivent :

$$T_{\text{singulett}}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle + \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle + \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle + \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle.$$
(II.47)

De la même façon, nous calculons la fonction d'onde de spin de l'état triplet en tenant de compte de l'Eq. (II.22) :

$$\left\langle S_{i_{triplet}} \left(1,2\right) \middle| S_{f_{triplet}}(1,2) \right\rangle = \left(\left\langle \alpha(1)\alpha(2) \right| + \left\langle \frac{\alpha(1)\beta(2)}{\sqrt{2}} \right| + \left\langle \frac{\beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \right| + \left\langle \beta(1)\beta(2) \right\rangle \right)$$

$$\left(\left| \alpha(1)\alpha(2) \right\rangle + \left| \frac{\alpha(1)\beta(2)}{\sqrt{2}} \right\rangle + \left| \frac{\beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \right\rangle + \left| \beta(1)\beta(2) \right\rangle \right)$$

$$= 3$$

$$(II.48)$$

L'amplitude de diffusion associée à l'état triplet $T_{triplet}$ peut se mettre sous la forme suivante :

suivante :

$$T_{triplet}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle \\ - \frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle \\ - \frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle \\ + \frac{3}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1})\Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}}\Big| \mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{2})\Big\rangle.$$
(II.49)

Une simple comparaison entre les équations (II.47) et (II.49) représentant les amplitudes associées aux états singulet et triplet montre que les termes sont identiques à un facteur prés. Ainsi on peut simplifier en introduisant la notation suivante :

$$\begin{aligned} d\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \right\rangle \\ E\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{2}) \right\rangle \\ C\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1}) \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \right\rangle \end{aligned} \tag{II.50}$$

$$I\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{2})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{1}) \Big| - 2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} + e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{P}_{j_{2}}(\vec{r}_{1})\mathcal{P}_{j_{1}}(\vec{r}_{2}) \right\rangle$$

où les termes $d_{j_1j_2}$ et $I_{j_1j_2}$ sont les amplitudes de transition de la double ionisation directe de la molécule de chlorure d'hydrogène par impact d'électrons. Par contre les termes, $E_{j_1j_2}$ et $C_{j_1j_2}$ sont les amplitudes de transition de la double ionisation en considérant l'échange.

Les deux électrons éjectés étant indiscernables, les deux termes directs sont égaux $(d|_{j_1j_2} = I|_{j_1j_2})$ et les deux termes d'échanges sont aussi égaux entre eux $(E|_{j_1j_2} = C|_{j_1j_2})$, d'où les expressions simplifiées des amplitudes de transition associées au singulet et au triplet, données initialement par les équations (II.47) et (II.49) :

$$T_{singuler}\Big|_{j_{1}j_{2}} = 2\Big[d\Big|_{j_{1}j_{2}} + E\Big|_{j_{1}j_{2}}\Big]$$

$$T_{tiplet}\Big|_{j_{1}j_{2}} = 2\Big[d\Big|_{j_{1}j_{2}} - E\Big|_{j_{1}j_{2}}\Big]$$
(II.51)

L'expression finale de la section efficace quintuplement différentielle pour la double ionisation de la molécule HCl par impact d'électrons peut être donnée ainsi sous la forme suivante :

$$\sigma^{(5)}{}_{j_1 j_2} = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \frac{2\pi v}{(e^{2\pi v} - 1)} \left[\left| T_{sin \, gular} \right|^2 {}_{j_1 j_2} + 3 \left| T_{triplet} \right|^2 {}_{j_1 j_2} \right].$$
(II.52)

II.7.2 Développement des termes de l'amplitude de transition des états singulets et triplets liés aux termes directs et d'échanges

La matrice de transition des termes directs $d|_{j_1j_2}$ et d'échange $E|_{j_1j_2}$ se décompose en trois termes que nous détaillons ci après :

avec

$$T_{N}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| - 2\Big| \mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{1}) \mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \Big\rangle$$

$$T_{e_{1}}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} \Big| \mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{1}) \mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \Big\rangle$$

$$T_{e_{2}}\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \Big\langle \varphi_{c}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1})\varphi_{c}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2})\Big| e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} \Big| \mathcal{G}_{j_{1}}(\vec{r}_{1}) \mathcal{G}_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \Big\rangle.$$
(II.54)

 $T_N|_{j_1j_2}$ correspond à l'interaction de l'électron incident avec le noyau de la cible, les deux termes $T_{e_1}|_{j_1j_2}$ et $T_{e_2}|_{j_1j_2}$ correspondent à l'interaction de l'électron incident avec les électrons actifs de la molécule cible.

II.7.2.1 Développement du terme d'interaction de l'électron incident avec le noyau

Nous introduisons maintenant dans le terme $T_N|_{j_1j_2}$, exprimant l'interaction de l'électron incident avec le noyau, les fonctions d'onde mono-centriques de Moccia et les fonctions coulombiennes, ce qui permet d'écrire

$$T_{N}\big|_{j_{1}j_{2}} = -2 \iint \varphi_{c}^{*}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1}) \times \varphi_{c}^{*}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) \upsilon_{j_{1}}(\vec{r}_{1}) \times \upsilon_{j_{2}}(\vec{r}_{2}) \ d\vec{r}_{1} \ d\vec{r}_{2}.$$
(II.55)

Pour évaluer l'intégrale de l'équation (II.55), nous avons exprimé les deux fonctions d'onde coulombiennes via leur développement en ondes partielles données par les équations (II.30), de plus les fonctions $v_{j_1}(\vec{r_1}) \text{ et } v_{j_2}(\vec{r_2})$ sont remplacées par leurs développements donnés par les expressions (II.19), (II.20) et (II.21). Ainsi nous obtenons pour le terme d'interaction avec le noyau, l'expression suivante :

$$T_{N}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \int d\vec{r}_{1} \sum_{k_{1}=1}^{N_{al}(j_{1})} f_{j_{1}k_{1}}(r_{1}) \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} \Delta_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) Y_{\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) \\ \sum_{\ell_{1}=0}^{\infty} \sum_{m_{1}=-\ell_{1}}^{+\ell_{2}} \sqrt{2/\pi} i^{-\ell_{1}} e^{i\sigma_{\ell_{1}}} \frac{F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1})}{k_{1}r_{1}} Y_{\ell_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) \\ \int d\vec{r}_{2} \sum_{\ell_{2}=0}^{\infty} \sum_{m_{2}=-\ell_{2}}^{+\ell_{2}} \sqrt{2/\pi} i^{-\ell_{2}} e^{i\sigma_{\ell_{2}}} \frac{F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2})}{k_{2}r_{2}} Y_{\ell_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) \\ \sum_{k_{2}=1}^{N_{al}(j_{2})} f_{j_{2}k_{2}}(r_{2}) \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} \Delta_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2})$$

$$(II.56)$$

où $\Delta_{\mu,m_{\tilde{k}}}^{\ell_{\tilde{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)$ est un opérateur donné en fonction des matrices de rotation par :

$$\begin{aligned}
\mathcal{\Delta}_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right) &= \frac{D_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right) - D_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right)}{\sqrt{2}} \quad \text{pour l'obitale } 2\pi_{X} \\
\mathcal{\Delta}_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right) &= i \cdot \frac{D_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right) + D_{\mu,-m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right)}{\sqrt{2}} \quad \text{pour l'obitale } 2\pi_{Y} \\
\mathcal{\Delta}_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right) &= D_{\mu,m_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}}\left(\alpha,\beta,\gamma\right) \delta_{m_{j\bar{k}},0} \quad \text{pour les orbitales } 5\sigma \text{ et } 4\sigma
\end{aligned}$$
(II.57)

En remplaçant les vecteurs $d\vec{r_1}$ et $d\vec{r_2}$ par leur expression respective $r_1^2 dr_1 d\hat{r_1}$ et $r_2^2 dr_2 d\hat{r_2}$ où $d\hat{r_1} = \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$ et $d\hat{r_2} = \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$, l'expression du terme $T_N(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1 j_2}$ représentant l'amplitude de transition due à l'interaction entre l'électron incident et le noyau, s'écrit sous la forme suivante :

$$T_{N}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = -2\sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} d_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} d_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma)$$

$$\sum_{\ell_{1}=0} \sum_{\ell_{2}=0} \sum_{m_{1}=-\ell_{1}} \sum_{m_{2}=-\ell_{2}} \frac{2}{\pi k_{1}k_{2}} i^{-\ell_{1}-\ell_{2}} e^{i(\sigma_{\ell_{1}}+\sigma_{\ell_{2}})} Y_{\ell_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) Y_{\ell_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2})$$

$$\int dr_{2}r_{2}F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2}) f_{j_{2}k_{2}}(r_{2}) \int dr_{1}r_{1}F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1}) f_{j_{1}k_{1}}(r_{1})$$

$$\int d\hat{r}_{2}Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}) \int d\hat{r}_{1}Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) Y_{\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1})$$
(II.58)

Posons pour simplifier les deux intégrales radiales sous la forme :

$$X_{j_{1}k_{1}}^{\ell_{1}}(k_{1}) = \int dr_{1}r_{1}F_{\ell_{1}}(k_{2},r_{2})f_{j_{1}k_{1}}(r_{1}),$$

$$X_{j_{2}k_{2}}^{\prime\ell_{2}}(k_{2}) = \int dr_{2}r_{2}F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2})f_{j_{2}k_{2}}(r_{2})$$
(II.59)

et rappelons que les harmoniques sphériques sont orthonormées, ce qui permet d'écrire :

$$\int d\hat{r}_{1} Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) Y_{\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}) = \delta_{\ell_{1},\ell_{j_{1}k_{1}}} \,\delta_{m_{1},\mu_{1}},$$

$$\int d\hat{r}_{2} Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}) = \delta_{\ell_{2},\ell_{j_{2}k_{2}}} \,\delta_{m_{2},\mu_{2}}$$
(II.60)

Tenant compte des propriétés des harmoniques sphériques données par l'Eq. (II.60), et en introduisant l'équation (II.59) dans (II.58), l'expression caractérisant l'interaction de l'électron incident avec le noyau de la molécule cible devient :

$$T_{N}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = -2\frac{2}{\pi k_{1}k_{2}} \sum_{k_{1}=1}^{N_{ac}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{j}k_{1}}}^{\ell_{jjk_{1}}} \Delta_{\mu_{1},m_{j_{j}k_{1}}}^{\ell_{jjk_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-\ell_{jjk_{1}}} e^{i\sigma_{\ell_{jjk_{1}}}} Y_{\ell_{jjk_{1}}}^{\mu_{1}}\left(\hat{k}_{1}\right) X_{j_{j}k_{1}}^{\ell_{jjk_{1}}}\left(k_{1}\right) \\ \sum_{k_{2}=1}^{N_{ac}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j2k_{2}}} \Delta_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j2k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-\ell_{j2k_{2}}} e^{i\sigma_{\ell_{j2k_{2}}}} Y_{\ell_{j2k_{2}}}^{\mu_{2}}\left(\hat{k}_{2}\right) X_{j_{2}k_{2}}^{\ell_{j2k_{2}}}\left(k_{2}\right).$$
(II.61)

L'expression finale du terme de l'interaction de l'électron incident avec le noyau s'écrit sous la forme condensée suivante :

$$T_{N}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = -\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2})$$
(II.62)

avec

$$\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}) = \frac{1}{k_{1}} \sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} (\alpha,\beta,\gamma) i^{-\ell_{j_{1}k_{1}}} e^{i\sigma_{\ell_{j_{1}k_{1}}}} Y_{\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{k}_{1}) X_{j_{1}k_{1}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(k_{1})$$

$$\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) = \frac{1}{k_{2}} \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} (\alpha,\beta,\gamma) i^{-\ell_{j_{2}k_{2}}} e^{i\sigma_{\ell_{j_{2}k_{2}}}} Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{k}_{2}) X_{j_{2}k_{2}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(k_{2})$$
(II.63)

II.7.2.2 Développement du terme d'interaction de l'électron incident avec l'électron éjecté 1

Pour évaluer le terme d'interaction de l'électron projectile avec l'électron éjecté 1 qui est donné sous forme d'une intégrale (voir l'Eq. II.54), nous avons exprimé les fonctions d'onde coulombiennes via leur développement en ondes partielles (Eq. II.30). Nous avons aussi développé la fonction d'onde plane $e^{i\vec{q}\vec{r_1}}$ en ondes partielles comme suit :

$$e^{i\vec{q}\vec{r}_{1}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} 4\pi \ i^{\ell} \ j_{\ell}(qr_{1}) \ \mathbf{Y}_{\ell}^{*m}(\hat{q}) \ \mathbf{Y}_{\ell}^{m}(\hat{r}_{1})$$
(II.64)

où $j_{\ell}(qr_1)$ est la fonction de Bessel sphérique.

En tenant compte des équations (II.15), (II.30) et (II.64), le terme $T_{e_1}(\alpha, \beta, \gamma)\Big|_j$ donné par l'expression (II.54) peut s'écrire sous la forme de deux intégrales comme suit :

$$\begin{split} T_{e_{1}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} &= \int d\vec{r}_{2} \sum_{\ell_{2}=0}^{\infty} \sum_{m_{2}=-\ell_{2}}^{+\ell_{2}} \sqrt{2/\pi} \, i^{-\ell_{2}} e^{i\sigma_{\ell_{2}}} \frac{F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2})}{k_{2}r_{2}} Y_{\ell_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) \, Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) \\ &\times \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} f_{j_{2}k_{2}}(r_{2}) \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} \Delta_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}) \\ &\times \int d\vec{r}_{1} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_{1}=-\ell_{1}}^{+\ell} 4\pi \, i^{\ell} \, j_{\ell}(qr_{1}) Y_{\ell}^{*m}(\hat{q}) Y_{\ell}^{m}(\hat{r}_{1}) \\ &\times \sum_{\ell_{1}=0}^{\infty} \sum_{m_{1}=-\ell_{1}}^{+\ell_{1}} \sqrt{2/\pi} \, i^{-\ell_{1}} e^{i\sigma_{\ell_{1}}} \, \frac{F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1})}{k_{1}r_{1}} \, Y_{\ell_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1}) \, Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) \\ &\times \sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} f_{j_{1}k_{1}}(r_{1}) \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} \Delta_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \, Y_{\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}). \end{split}$$

En remplaçant les deux vecteurs $d\vec{r_i}$ (avec i = 1, 2) par leur expression $r^2 dr d\hat{r}$ où $d\hat{r} = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$, l'expression (II.65) devient :

$$T_{e_{1}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} \Delta_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} \Delta_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma)$$

$$\sum_{\ell=0}\sum_{\ell_{1}=0}\sum_{\ell_{2}=0}\sum_{m=-\ell}\sum_{m_{1}=-\ell_{1}}\sum_{m_{2}=-\ell_{2}}\frac{8}{k_{1}k_{2}}i^{\ell-\ell_{1}-\ell_{2}}e^{i\left(\sigma_{\ell_{1}}+\sigma_{\ell_{2}}\right)}Y_{\ell}^{*m}(\hat{q})Y_{\ell_{1}}^{m_{1}}(\hat{k}_{1})Y_{\ell_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) \qquad (II.66)$$

$$\int dr_{1}r_{1}j_{\ell}(qr_{1})F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1})f_{j_{1}k_{1}}(r_{1})\int dr_{2}r_{2}F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2})f_{j_{2}k_{2}}(r_{2})$$

$$\int d\hat{r}_{1}Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1})Y_{\ell}^{m}(\hat{r}_{1})Y_{\ell_{j_{k}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1})\int d\hat{r}_{2}Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2})Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}).$$

Notons aussi les deux intégrales radiales par $X_{j_1k_1}^{\ell,\ell_1}(k_1)$ et $X_{j_2k_2}^{\prime,\ell_{j_2k_2}}(k_2)$ comme suit :

$$X_{j_{k_{1}}}^{\ell,\ell_{1}}(k_{1}) = \int dr_{1}r_{1}j_{\ell}(qr_{1})F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1})f_{j_{k_{1}}}(r_{1})$$

$$X_{j_{2}k_{2}}^{\prime\ell_{j_{2}k_{2}}}(k_{2}) = \int dr_{2}r_{2}F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2})f_{j_{2}k_{2}}(r_{2})$$
(II.67)

Dans l'expression (II.66), les deux dernières intégrales peuvent être calculées respectivement à l'aide de la relation d'orthonormalisation donnée par l'Eq. (II.60) et la relation reliant les harmoniques sphériques aux coefficients de Clebsch-Gordan suivante :

$$\int d\hat{r}_{1} Y_{\ell_{1}}^{*m_{i}}(\hat{r}_{1}) Y_{\ell}^{m}(\hat{r}_{1}) Y_{\ell_{jjk_{1}}}^{\mu_{i}}(\hat{r}_{1}) = (-1)^{m_{i}} \sqrt{\frac{\hat{\ell} \hat{\ell}_{1} \hat{\ell}_{j_{k_{1}}}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{jk_{1}}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{ik_{1}}} \\ -m_{1} & m & \mu_{1} \end{pmatrix}$$
(II.68)

où les règles de sélection sur les symboles 3j de Wigner sont [17] :

$$\begin{aligned} & \ell_{1} + \ell + \ell_{j_{1}k_{1}} \quad pair \\ & \left| \ell - \ell_{j_{1}k_{1}} \right| \leq \ell_{1} \leq \left| \ell + \ell_{j_{1}k_{1}} \right| \\ & m = m_{1} - \mu_{1}. \end{aligned}$$
(II.69)

Le terme $T_{e_1}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{i,i,j}$ peut donc s'écrire sous de la forme condensée suivante :

$$T_{e_1}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2} = 8\Pi_{j_1}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}\right)\hat{\Pi}_{j_2}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}\right)$$
(II.70)

avec

$$\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}) = \frac{1}{k_{1}} \sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} d_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{\ell,\ell_{1},m_{\ell}} i^{\ell-\ell_{1}} e^{i\sigma_{\ell_{1}}} Y_{\ell}^{*(m_{1}-\mu_{1})}(\hat{q}) Y_{\ell_{1}}^{m_{\ell}}(\hat{k}_{1}) X_{j_{1}k_{1}}^{\ell,\ell_{1}}(k_{1}) \\ \times (-1)^{m_{1}} \sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_{1}\hat{\ell}_{j_{1}k_{1}}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{1}\bar{k}_{1}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{1}k_{1}} \\ -m_{1} & m_{1}-\mu_{1} & \mu_{1} \end{pmatrix}$$
(II.71)
$$\hat{\Pi}_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) = \frac{1}{k_{2}} \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} d_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-\ell_{j_{2}k_{2}}} e^{i\sigma_{\ell_{j_{2}k_{2}}}} Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{k}_{2}) X_{j_{2}k_{2}}^{\prime}(k_{2}).$$

II.7.2.3 Développement du terme d'interaction de l'électron incident avec l'électron éjecté 2

De la même manière que précédemment, nous calculons le terme $T_{e_2}(\alpha, \beta, \gamma)\Big|_{j_1 j_2}$ représentant l'interaction entre l'électron projectile et l'électron éjecté 2, donné par l'équation (II.54), comme suit :

$$T_{e_{2}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \iint \varphi_{c}^{*}(\vec{k}_{1},\vec{r}_{1}) \times \varphi_{c}^{*}(\vec{k}_{2},\vec{r}_{2}) \upsilon_{j_{1}}(\vec{r}_{1},\alpha,\beta,\gamma) \times \upsilon_{j_{2}}(\vec{r}_{2},\alpha,\beta,\gamma) e^{i\vec{q}\vec{r}_{2}} d\vec{r}_{1}d\vec{r}_{2}, \qquad (\text{II}.72)$$

En tenant compte des équations (II.15), (II.30) et (II.64), le terme $T_{e_2}(\alpha, \beta, \gamma)\Big|_{j_1 j_2}$ prend la forme suivante :

$$T_{e_{2}}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_{1}j_{2}} = \frac{8}{k_{1}k_{2}} \sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} \sum_{\mu_{1}=-\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}} \Delta_{\mu_{1},m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} \Delta_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma)$$

$$\sum_{\ell=0} \sum_{\ell_{1}=0} \sum_{\ell_{2}=0} \sum_{m=-\ell} \sum_{m_{1}=-\ell_{1}} \sum_{m_{2}=-\ell_{2}} i^{\ell-\ell_{1}-\ell_{2}} e^{i(\sigma_{\ell_{1}}+\sigma_{\ell_{2}})} Y_{\ell}^{*m}(\hat{q}) Y_{\ell_{1}}^{m}(\hat{k}_{1}) Y_{\ell_{2}}^{m}(\hat{k}_{2}). \tag{II.73}$$

$$\int dr_{2}r_{2} j_{\ell}(qr_{2}) F_{\ell_{2}}(k_{2},r_{2}) f_{j_{2}k_{2}}(r_{2}) \int dr_{1}r_{1} F_{\ell_{1}}(k_{1},r_{1}) f_{j_{1}k_{1}}(r_{1})$$

$$\int d\hat{r}_{2} Y_{\ell_{2}}^{*m_{2}}(\hat{r}_{2}) Y_{\ell}^{m}(\hat{r}_{2}) Y_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\mu_{2}}(\hat{r}_{2}) \int d\hat{r}_{1} Y_{\ell_{1}}^{*m_{1}}(\hat{r}_{1}) Y_{\ell_{j_{1}k_{1}}}^{\mu_{1}}(\hat{r}_{1}).$$

L'application des relations d'orthonormalisation (Eq. (II.60)), des relations liant les harmoniques sphériques aux coefficients de Clebsch-Gordan (Eq. (II.68)) et des règles de sélection (Eq. (II.69)), le terme $T_{e_2}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2}$ peut s'écrire sous la forme condensée suivante :

$$T_{e_2}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2} = 8\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1), \qquad (II.74)$$

où nous avons posé :

$$\Pi_{j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) = \frac{1}{k_{2}} \sum_{k_{2}=1}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{\mu_{2}=-\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}} \mathcal{A}_{\mu_{2},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{\ell,\ell_{2},m_{2}} i^{\ell-\ell_{2}} e^{i\sigma_{\ell_{2}}} Y_{\ell}^{*(m_{2}-\mu_{1})}(\hat{q}) Y_{\ell_{2}}^{m_{2}}(\hat{k}_{2}) X_{j_{2}k_{2}}^{\ell,\ell_{2}}(k_{2}) \times (-1)^{m_{2}} \sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_{2}\hat{\ell}}{4\pi}} \left(\begin{array}{ccc} \ell_{2} & \ell & \ell_{j_{2}k_{2}} \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} \ell_{2} & \ell & \ell_{j_{2}k_{2}} \\ -m_{2} & (m-\mu_{2}) & \mu_{2} \end{array} \right)$$
(II.75)

et

$$\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) = \frac{1}{k_1} \sum_{k_1=1}^{N_a(j_1)} \sum_{\mu_1=-\ell_{j_1k_1}}^{\ell_{j_1k_1}} \mathcal{A}_{\mu_1,m_{j_1k_1}}^{\ell_{j_1k_1}}(\alpha,\beta,\gamma) i^{-\ell_{j_1k_1}} e^{i\sigma_{\ell_{j_1k_1}}} Y_{\ell_{j_1k_1}}^{\mu_1}(\hat{k}_1) X_{j_1k_1}^{\prime\ell_{j_1k_1}}(k_1).$$
(II.76)

En tenant compte des équations (II.62), (II.70) et (II.74) l'expression du terme direct $d|_{j_1j_2}$ donnée par l'équation (II.53) devient :

$$d\Big|_{j_1 j_2} = \frac{1}{4\pi^2 q^2} \left[-\frac{4}{\pi} \hat{\Pi}_{j_1} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_1} \right) \hat{\Pi}_{j_2} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_2} \right) + 8\Pi_{j_1} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_1} \right) \hat{\Pi}_{j_2} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_2} \right) + 8\Pi_{j_1} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_1} \right) \hat{\Pi}_{j_2} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k_2} \right) + (II.77)$$

L'expression du terme d'échange $E|_{j_1j_2}$ est reliée au terme direct $d|_{j_1j_2}$ par la relation suivante (voir Eq. II.50) :

$$d \Big|_{j_1 j_2} = E \Big|_{j_2 j_1}$$
(II.78)

soit

$$E\Big|_{j_{2}j_{1}} = \frac{1}{4\pi^{2}q^{2}} \left[-\frac{4}{\pi} \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{1}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) + 8\Pi_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{1}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) + 8\Pi_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{1}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) + 8\Pi_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{1}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) + 8\Pi_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{1}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) + 8\Pi_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) + 8\Pi_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, \vec{k}_{2}$$

II.7.3 L'amplitude de transition pour les états singulets et triplets

Prenant en considération les équations (II.78) et (II.79), l'expression de l'amplitude de transition pour les états singulets donnée par l'équation (II.51) où les deux électrons sont éjectés de deux orbitales différentes $(j_1 \neq j_2)$ s'écrit :

$$T_{\rm S}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2} = \frac{1}{4\pi^2 q^2} \begin{cases} -\frac{4}{\pi} (\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)) \\ + \hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)) \\ + 8(\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)) \\ + \Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)) \\ + 8(\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)) \\ + \Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)) \end{cases}$$
(II.80)

En tenant compte des équations (II.78) et (II.79) l'amplitude de transition, impliquant l'état triplet, donnée par l'Eq. (II.51) s'écrit sous la forme suivante :

$$T_{\rm T}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_2} = \frac{3}{4\pi^2 q^2} \begin{bmatrix} -\frac{4}{\pi} (\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}) \hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}) \\ -\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}) \\ +8(\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}) \hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}) \\ -\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}) \\ +8(\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}) \\ -\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_2}) \hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k_1}) \end{bmatrix}$$
(II.81)

En substituant dans les équations (II.80) et (II.81), l'expression de la section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation donnée par l'Eq. (II.52), où les deux électrons sont éjectés dans deux directions Ω_1 et Ω_2 avec des énergies E_1 et E_2 fixes, devient :

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(5)} = \frac{c}{4\pi^{4}q^{4}} \begin{vmatrix} 8\Pi_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right) + 8\Pi_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right)\hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right) \\ + 8\Pi_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right) + 8\Pi_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right) \\ - \frac{4}{\pi}\left(\hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right) + \hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\right) \end{vmatrix} + 3\frac{c}{4\pi^{4}q^{4}} \begin{vmatrix} 8\Pi_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right) + 8\Pi_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right)\hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right) \\ - 8\Pi_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right) - 8\Pi_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right) \\ - \frac{4}{\pi}\left(\hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right) - \hat{\Pi}_{j_{1}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}\right)\hat{\Pi}_{j_{2}}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1}\right)\right) \end{vmatrix}$$
(II.82)

où

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

Dans le cas où les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale moléculaire $(j_1=j_2)$, les différents états moléculaires obtenus seront tous de multiplicité singulet. En d'autre termes, les états triplets seront inexistants, ainsi la probabilité de transition vers un état triplet sera nulle, seule subsiste le terme $T_s(\alpha, \beta, \gamma)|_{j_1j_1}$ associé aux états singulets donné par l'Eq. (II.80) qui prend la forme suivante :

$$T_{\rm S}(\alpha,\beta,\gamma)\Big|_{j_1j_1} = \frac{2}{4\pi^2 q^2} \left[-\frac{4}{\pi} (\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) + 8(\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) + 8\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) \hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) \right].$$
(II.83)

Dans ce cas, l'expression de la section efficace quintuplement différentielle se réduit à la forme suivante :

$$\sigma_{j_{1}j_{1}}^{(5)}(\Omega_{d},\Omega_{1},\Omega_{2},E_{1},E_{2}) = c \begin{vmatrix} \frac{2}{4\pi^{2}q^{2}} \left[-\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2})\right]^{2} \\ +8\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) \\ +8\hat{\Pi}_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{1})\Pi_{j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_{2}) \end{vmatrix} \right]^{2}.$$
(II.84)

II.8 Section efficace triplement différentielle

L'intégration de la section efficace quintuplement différentielle sur les angles solides $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$ des deux électrons éjectés 1 et 2 permet d'obtenir la section efficace triplement différentielle pour une orientation spatiale (α , β , γ) bien déterminée de la molécule cible :

$$\sigma_{_{j_1j_2}}^{(3)}(\Omega_d, E_1, E_2) = \iint d\Omega_1 d\Omega_2 \sigma_{_{j_1j_2}}^{^{(5)}}(\Omega_d, \Omega_1, \Omega_2, E_1, E_2).$$
(II.85)

En tenant compte de l'Eq. (II.52), la section efficace triplement différentielle pour l'état triplet et l'état singulet peut être donnée sous la forme suivante :

$$\sigma_{_{j_{1}j_{2}}}^{(3)}(\Omega_{d}, \mathcal{E}_{1}, \mathcal{E}_{2}) = (2\pi)^{4} \frac{k_{1}k_{2}k_{d}}{k_{i}} \frac{2\pi\nu}{(e^{2\pi\nu} - 1)} \left[\int \int d\Omega_{1}d\Omega_{2} \left(T_{S}(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right) \left(T_{S}(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right)^{*} + \int \int d\Omega_{1}d\Omega_{2} \left(T_{T}(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right) \left(T_{T}(\alpha, \beta, \gamma)_{j_{1}j_{2}} \right)^{*} \right].$$
(II.86)

Après intégration sur les angles solides des deux électrons éjectés Ω_1 et Ω_2 , des harmoniques sphériques et en utilisant les lois d'orthonormalisation, nous pouvons écrire l'expression de la section efficace triplement différentielle de la double ionisation de la molécule de chlorure d'hydrogène comme suit :

$$\sigma_{j_{1}j_{2}}^{(3)} = c \times \begin{cases} \sum_{j_{1}=1}^{Nat} \sum_{j_{2}z_{h}}^{Nat} \left[\prod_{j_{h}h} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(k_{2}) + \prod_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \right] \\ \hat{\Pi}_{j_{1}}(k_{1}) + \prod_{j_{h}h} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) + \prod_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \\ \hat{\Pi}_{j_{1}}(k_{2}) + \hat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \hat{\Pi}_{j_{1}}(k_{2}) + \hat{\Pi}_{j_{1}}(k_{1}) \hat{\Pi}_{j_{2}}(k_{2}) + \\ 2 \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{1}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \operatorname{H}^{*}_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \right] + \\ 2 \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{1}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \operatorname{H}^{*}_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \right] + \\ 2 \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{1}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \widehat{\Pi}_{j_{2}j_{1}}(k_{2}) \right] + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{1}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{2}) \right] \right\} \\ + 2 \operatorname{Re} \left[\prod_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{1}}(k_{1}) \right] + \\ 2 \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{2}) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{1}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{2}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{1}) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ -\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{2}) \right] \right\} + \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{Re} \left[\operatorname{H}_{j_{2}j_{2}} (\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) \widehat{\Pi}_{j_{2}}(k_{2}) \right] \right\} + \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{RE$$
Chapitre II

$$\begin{cases} \sum_{h=1}^{Nat} \sum_{j_{22h}}^{Nat} \left[\Pi_{_{hh}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(k_{2} \right) + \Pi_{_{122}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \\ \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) + \Pi_{_{hh}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(k_{1} \right) + \Pi_{_{122}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \\ \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{2} \right) + \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(k_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{2} \right) + \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(k_{2} \right) + \\ 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{h}j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) H^{*}_{j_{2}j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \right] - \\ 2 \operatorname{Re} \left[H_{j_{h}j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) H^{*}_{j_{1}j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \right] - \\ 2 \operatorname{Re} \left[\Pi_{j_{h}j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \Pi^{*}_{j_{2}j_{h}} \left(k_{2} \right) \right] + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ + \operatorname{Re} \left[H_{j_{h}j_{2}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \Gamma_{j_{2}j_{h}} \left(k_{2} \right) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[H_{j_{h}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}} \left(k_{2} \right) \right] \right\} \\ - 2 \operatorname{Re} \left[\Pi_{j_{h}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{2}j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \Gamma_{j_{1}j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] - \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] \right] + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{h}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] \right\} + \\ \operatorname{Re} \left[\operatorname{Re} \left[H_{j_{h}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{2} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] \right\} + \\ \frac{1}{\pi} \left\{ - \operatorname{Re} \left[H_{j_{1}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \hat{\Pi}_{j_{h}} \left(k_{2} \right) \right] \\ + \operatorname{Re} \left[H_{j_{2}j_{h}} \left(\alpha, \beta, \gamma, k_{1} \right) \Gamma_{j_{h}j_{h}} \left(k_{2} \right) \right] \right\} - \\ \operatorname{Re} \left[\Gamma_{j_{h}j_{2}} \left(k_{2} \right) \Gamma_{j_{2}j_{h}} \left(k_{1} \right) \right] \right]$$

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

avec

Chapitre II

$$\Pi_{j_{1}j_{2}}(\alpha,\beta,\gamma,k_{1}) = \frac{8}{\pi q^{2}k_{1}^{2}} \sum_{k_{1}=1}^{N_{a}(j_{1})} \sum_{\ell_{1},m_{1}} \sum_{\ell_{1},m_{1}} \mathcal{A}_{m_{1}-m}^{\ell_{j_{k_{1}}}}(\alpha,\beta,\gamma)i^{\ell}Y_{\ell}^{*m}(\hat{q}) \\ X_{j_{1}k_{1}}^{\ell,\ell_{1}}(k_{1},q)\sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_{1}\hat{\ell}_{j_{1}k_{1}}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{1}k_{1}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{1}k_{1}} \\ -m_{1} & m & m_{1}-m \end{pmatrix}^{N_{a}(j_{2})} \sum_{k_{2}} \sum_{\ell',m'} Y_{\ell}^{*m'}(\hat{q})X_{\ell_{j_{2}k_{2}}}^{\ell',\ell_{1}}(k_{1},q)i^{-\ell'} \\ \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell & \ell_{j_{2}k_{2}} \\ -m_{1} & m & m_{1}-m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\ell}'\hat{\ell}_{1}\hat{\ell}_{j_{2}k_{2}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \ell_{1} & \ell' & \ell_{j_{2}k_{2}} \\ -m_{1} & m' & m_{1}-m' \end{pmatrix}$$
(II.88)

$$\hat{\Pi}_{j}(k_{1}) = \frac{8}{\pi^{3}q^{2}k_{1}^{2}} \sum_{k=1}^{N_{al}(j_{1})} \left(X_{jk}^{\ell_{jk}}(k_{1}) \right)^{2}, \qquad (II.89)$$

$$H_{j_{2}j_{1}}(\alpha,\beta,\gamma) = \frac{8}{\pi q^{2}k_{1}^{2}} \sum_{k_{2}}^{N_{at}(j_{2})} \sum_{k_{1}=1}^{N_{at}(j_{1})} \sum_{\ell,m,m_{1}} X_{j_{1}k_{1}}^{\ell,\ell_{j_{1}k_{1}}} i^{\ell} Y_{\ell}^{*m}(\hat{q}) X_{j_{2}k_{2}}^{\ell,\ell_{j_{2}k_{2}}} \mathcal{A}_{m_{1}-m,m_{j_{1}k_{1}}}^{\ell_{j_{1}k_{1}}}(\alpha,\beta,\gamma) \mathcal{A}_{m_{1},m_{j_{2}k_{2}}}^{\ell_{j_{2}k_{2}}}(\alpha,\beta,\gamma) (-1)^{m_{1}} \sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_{j_{1}k_{1}}\hat{\ell}_{j_{2}k_{2}}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_{j_{2}k_{2}} & \ell & \ell_{j_{1}k_{1}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{j_{2}k_{2}} & \ell & \ell_{j_{1}k_{1}} \\ -m_{1} & m_{1} & m_{1}-m \end{pmatrix}$$
(II.90)

$$\Gamma_{j_1 j_2}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{2}{\pi^3 q^2 k_1^2} \sum_{k_1 = 1}^{N_{at}(j_1)} X_{j_1 k_1}^{\ell_{j_1 k_1}} \sum_{k_2 = 1}^{N_{at}(j_2)} X_{j_2 k_2}^{\ell_{j_2 k_2}} \mathcal{S}_{m_{j_1 k_1, m_{j_2 k_2}}} \quad . \quad (II.91)$$

1.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le formalisme mathématique du processus de la double ionisation de la cible moléculaire de chlorure d'hydrogène orientée dans l'espace, pour calculer les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles. Dans un premier temps, nous avons déterminé les fonctions d'onde nécessaires à la description du système dans les états initial et final.

Chapitre II

Le système, dans son état initial, est composé d'un électron incident (décrit par une onde plane) et d'une cible moléculaire HC*l* au repos (décrite par une fonction donnée par Moccia). Dans l'état final, nous avons introduit le modèle à deux fonctions coulombiennes prenant en considération l'interaction des électrons éjectés avec l'ion résiduel. De plus les effets de corrélation entre les deux électrons éjectés dans le continuum sont pris en compte via l'introduction du facteur de Gamow. Finalement, nous avons développé les différents éléments de la matrice de transition des termes directs et d'échange qui servent aux calculs des sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation de la molécule de chlorure d'hydrogène. Nous avons ainsi donné les expressions des sections efficaces quadruplement, triplement et doublement différentielles. Quant à la section efficace quadruplement différentielle il

Références

- [1] Lahmam Bennani A, Dupré C and Duguet A, Phys. Rev. Lett. 63, 1582 (1989).
- [2] Hda H, DalCappello C and L anglois J, Z. Phys. D 29, 25 (1994).
- [3] Dal Cappello C, Hda H and Roy A. C, Phys. Rev. A **51**, 3 735 (1995).
- [4] Lahmam Bennani A, Duguet A, Grisogono A. M and Lecas M, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 25, 2873 (1992).
- [5] Champion C, Oubaziz D, Aouchiche H, Popov Yu. V and Dal Cappello C, Phys. Rev. A 81, 032704 (2010).
- [6] Kada I, Mansouri A, Dal Cappello C, Hervieux P. A and Roy A. C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 42, 025201 (2009).
- [7] Dal Cappello C, Haddadou A, Menas F and Roy A .C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 44, 015204 (2011).
- [8] Oubaziz D, Aouchiche H and Champion C, Phys. Rev. A 83, 012708 (2011).
- [9] Moccia R, J. Chem. Phys. 40, 2164 (1964).
- [10] Moccia R, J. Chem. Phys. 40, 2176 (1964).
- [11] David Lide R, *Handbook of chemistry and physics*, CRC, 89, juin 2008, 16^e éd., 2736 p. (<u>ISBN 142006679X</u> et <u>978-1420066791</u>), p. 9-50.
- [12] Adam M. Y, Phys. Scripta **35**, 477 (1987).
- [13] Kvalheim O. M, Chem. Phys. Lett. **98**, 457(1983).
- [14] Slater J. C, Quantum Theory of Atomic Structure. Vol. 2, McGraw-Hill, New-York, (1960).
- [15] Champion C, Hanssen J and Hervieux P. A, Phys. Rev. A 65, 022710 (2002).
- [16] Champion C, Hanssen J and Hervieux P.A, J. Chem. Phys. 121, 9423 (2004).
- [17] Messiah A, Mécanique quantique, Ed. Dunod Vol. 2 (1974).
- [18] Trygve H, Jorgensen P, and Olsen J, "Molecular Electronic Structure Theory" John Wiley Sons, New York (2000).
- [19] Alder K, Bohhr A, Huus T, Mottelson B and Winther A, Rev. Mod. Phys. 28, 2, (1956).
- [20] Mansouri A, Dal Cappello C, Kada I, Champion C and, Roy A. C, Phys. Lett. A 373, 3151 (2009).

- [21] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S, Mansouri A, Phys. Rev. A 73, 012717 (2006).
- [22] Champion C, Hanssen J, and Hervieux P. A, Phys. Rev. A 72, 059906E (2005).
- [23] Franz, Ming Tong and Altick P. L, Inst. Phys. Conf. 122, 129 (1 991).
- [24] Kheifets A, Bray I, Lahmam Bennani A, Duguet A and Taouil I, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, 5047 (1999).
- [25] Kheifets A, Bray I, Berakdar J et Dal Cappello C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 35, 21 (2001).
- [26] Kheifets A, Bray I, Phys. Rev. A 69, 050701 (2004).
- [27] Joulakian B and Dal Cappello C, Phys. Rev. A 21, 572 (1993).
- [28] Schafer O and Allen M, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24, 3069 (1991).
- [29] Bethe H, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 325 (1930).

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail portant sur le calcul des sections efficaces multiplement différentielles de double ionisation de la molécule HCl par impact d'électrons. Le but étant, d'une part de cerner les mécanismes réactionnels impliqués lors de la réaction de double ionisation et d'autre part d'étudier l'effet de l'orientation spatiale de cette molécule sur les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles. Cette présente étude peut être décomposée en deux parties : la première concerne l'étude des sections efficaces multiplement différentielles associées à l'éjection de deux électrons issus de la même orbitale moléculaire impliquant dans les états uniquement singulets. La seconde partie est réservée à l'étude des sections efficaces multiplement différentielles où les deux électrons sont éjectés de deux orbitales moléculaires différentes où on observe dans ce cas des états singulets et triplets. Dans les deux cas considérés, les calculs sont menés pour les quatre orbitales moléculaires externes du chlorure d'hydrogène 4σ , 5σ , $2\pi_x$ et $2\pi_y$ et pour trois orientations spatiales de la cible définies au moyen des angles d'Euler habituels (α, β, γ) et données par : $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ}), (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$.

III.2 Effet de l'orientation sur les sections efficaces multiplement différentielles – cas où les deux électrons sont issus de la même orbitale

Nous présentons dans les paragraphes qui suivent les sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation pour le cas où les deux électrons sont éjectés depuis une même orbitale moléculaire. En d'autres termes dans tous les calculs du chapitre II précédent, nous devons imposer aux indices j_1 et j_2 se rapportant aux orbitales moléculaires l'égalité $j_1 = j_2$.

III.2.1 Sections efficaces quintuplement différentielles

Nous discutons dans ce paragraphe les résultats obtenus pour les sections efficaces quintuplement différentielles tracées en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 des deux

électrons repérés relativement à la direction incidente, et ce pour les trois orientations spatiales (α , β , γ) = (0°,0°,0°), (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°) de la molécule de chlorure d'hydrogène. Les conditions cinématiques utilisées dans ce travail sont définies comme suit : l'énergie incidente $E_i = 1$ KeV, une énergie équitablement répartie entre les deux électrons éjectés $E_I = E_2 = 10$ eV. Nous nous sommes aussi placés dans le cas d'une géométrie coplanaire ($\varphi_d = \varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$), avec un angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$. Les conditions cinématiques considérées ici ont déjà été utilisées par différents auteurs qui ont rapporté différents résultats théoriques [1] et expérimentaux [2]. Comme nous l'avons déjà souligné, nous traitons le cas de la double ionisation des quatre orbitales moléculaires externes de la cible HCl : $2\pi_x$, $2\pi_y$, 5σ et 4σ . Concernant les orbitales moléculaires internes 1σ , 2σ , 3σ , $1\pi_x$ et $1\pi_y$, dont les énergies de liaisons sont élevées leurs contributions à la section efficace multiplement différentielle de double ionisation sont négligeables.

Par ailleurs, pour mieux comprendre le problème de la rotation de la molécule cible, nous avons illustré sur la figure III.1 les trois orientations spatiales étudiées : $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$, $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$. Dans la première configuration spatiale $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$, l'axe internucléaire de la molécule coïncide avec l'axe z qui est aussi la direction incidente, alors que dans les deux autres configurations $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$, l'axe internucléaire de la molécule est perpendiculaire à la direction incidente (voir l'annexe A pour plus de détails).



Figure III.1 Les différentes orientations spatiales étudiées de la cible. (a) - $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, (b) - $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$, (c) - $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$.

a – Cas de l'orientation spatiale (0°,0°,0°)

La Figures III.2 montre de manière très claire le comportement des sections efficaces quintuplement différentielles en fonction des angles d'éjections θ_1 et θ_2 des deux électrons du continuum, et ce pour le cas où ces deux derniers sont issus de la même



orbitale moléculaire $2\pi_x$, pour une orientation spatiale de la cible donnée par $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$.

Figure III.2. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale $2\pi_x$ de la molécule HCl dans la configuration $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}, E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^\circ$.

Notons, à ce niveau, que la contribution à la section efficace quintuplement différentielle de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ est négligeable. Ceci peut s'expliquer aisément par l'orientation de cette orbitale par rapport au plan de collisions. En effet, la figure (III.3) montre bien que l'orbitale atomique p_y gouvernant l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ présente un axe de révolution - l'axe y dans ce cas - perpendiculaire au plan de collisions. En d'autres termes, le plan de collisions défini par xz, passe par le nœud de l'orbitale atomique 3p_y et est perpendiculaire à l'axe orbitalaire (voir figure III.2). Ainsi l'électron incident ne traverse pas le nuage électronique et n'ionise donc pas cette orbitale, par conséquent la section efficace différentielle s'y rapportant est nulle.



Figure III.3 Orbitale atomique P_y gouvernant l'orbitale moléculaire $2\pi_{y}$.

La section efficace quintuplement différentielle correspondant à l'orbitale $2\pi_x$ pour une orientation de la cible $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ (figure III.2) montre quatre structures symétriques par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. La première structure s'étend dans la gamme angulaire allant de $\theta_1 = 70^\circ$ à $\theta_1 = 160^\circ$ avec θ_2 allant de 200° à 290°. Le maximum de cette structure est centré autour de $\theta_1 = 120^\circ$ et $\theta_2 = 240^\circ$ et le deuxième maximum est obtenu par symétrie - relativement à l'axe $\theta_1 = \theta_2$ - se situe autour de $\theta_1 = 240^\circ$ et $\theta_2 = 120^{\circ}$. Une autre structure, avec une amplitude réduite, s'étend de $\theta_1 = 15^{\circ}$ jusqu'à $\theta_1 = 165^\circ$ avec θ_2 compris entre 195° et 345°, cette structure présente un maximum centré aux alentours de $\theta_1 = 60^\circ$ et $\theta_2 = 300^\circ$. L'autre structure s'obtient simplement par symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Ces quatre régions formant des lobes peuvent être classées en deux groupes de maxima, caractérisés par les égalités $|\theta_1 - \theta_2| = |120^\circ - 240^\circ| = 120^\circ$ et $|\theta_1 - \theta_2| = |60^\circ - 300^\circ| = 240^\circ$, pour cette dernière nous pouvons prendre un angle de 120° entre les directions des deux électrons éjectés, comme le montrent les figures III.4 et III.5. Ces deux groupes de maxima comprennent des valeurs proches de celles trouvées par El Marji et *al*. [3] pour la double ionisation de l'atome d'argon isoélectronique avec la molécule HCl. Ainsi, les structures observées peuvent être le résultat du mécanisme en deux étapes TS1. De même que dans le cas des travaux portant sur la molécule d'eau – isoélectronique aussi à l'atome d'argon – rapportés par Champion et *al.* [1], par Kada et *al.* [4] et par Dal Cappello et *al.* [5], ces quatre structures ont été observées lors de l'ionisation double de l'orbitale moléculaire $1b_1$ dominée par la même orbitale atomique p_x étant été associées identifiées au mécanisme TS1.

Le premier groupe de maxima correspond à l'éjection vers l'arrière (θ_1 = 120°, θ_2 = 240°) où l'électron incident percute un électron de la cible avant d'être diffusé, puis est éjecté dans le sens opposé au moment de transfert \vec{q} ($\theta_{-\vec{q}}$ = 180°). Ensuite, cet électron éjecté interagit avec un second électron de la cible puis éjecte le deuxième électron dans une direction supérieure à 90° (120° dans notre cas) comme le montre la figure III.4. D'après Schröter et *al.* [6], si la deuxième collision est purement élastique l'angle entre les deux électrons éjectés est de 90°, mais cette valeur n'a jamais été observée. Comme cela a été mentionné par Dorn et *al.* [7], l'angle entre les directions des deux électrons éjectés peut être considéré de l'ordre de 120° (ou même un peu plus) à cause de la répulsion coulombienne entre les charges des deux électrons. En effet, la valeur de 120° est celle que nous retrouvons dans notre travail.



Figure III.4 Représentation des directions d'éjection des deux électrons actifs. Ejection vers l'arrière avec $|\theta_1 - \theta_2| = 120^\circ$; mécanisme TS 1.

Le second groupe de maxima, qui peut aussi être expliqué par le processus TS1, correspond à une diffusion vers l'avant ($\theta_1 = 70^\circ$, $\theta_2 = 300^\circ$). L'électron incident entre

en collision avec un électron actif de la cible qui sera éjecté dans la direction du moment de transfert $+\vec{q}$ (($\theta_{\vec{q}} = 0^\circ$), après sa première collision ce dernier percutera le deuxième électron actif de la cible et l'éjecte à son tour dans une direction supérieure à 90°. Ici on peut considérer un angle de 120° entre les directions des deux électrons éjectés (voir figure III.5).



Figure III.5 Représentation des directions d'éjection des deux électrons actifs. Ejection vers l'avant avec $|\theta_1 - \theta_2| = 240^\circ$; mécanisme TS 1.

La Figure III.6 représente la 5SED correspondant à l'orbitale moléculaire 5σ pour l'orientation spatiale (0°,0°,0°) de la cible. Nous observons quatre structures : la première s'étend de $\theta_1=0°$ à $\theta_1=45°$ avec θ_2 allant de 140° à 220°, la deuxième structure s'étend dans la gamme angulaire donnée par $\theta_1=140°$ à $\theta_1 = 220°$ avec θ_2 allant de 0° à 50°. Ces structures présentent deux maxima aux alentours de $\theta_1 = 0°$, $\theta_2 = 180°$ et $\theta_1 = 180°$, $\theta_2 = 360°$, caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| = 180°$ et les deux autres maxima sont déduits simplement par symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Ces groupes de maxima peuvent être expliqués par le mécanisme Shake off (SO), qui est caractérisé par un premier électron éjecté le long de la direction du moment de transfert \vec{q} . En suite, le réarrangement électronique de la cible induit l'éjection d'un second électron dans le sens inverse du moment de transfert \vec{q} , pour le premier groupe de maxima ($\theta_1=0°$, $\theta_2=180°$) et inversement pour le deuxième groupe ($\theta_1=180°$, $\theta_2=360°$) (Fig. III.7). En d'autres termes, dans le deuxième groupe le premier électron est éjecté dans la direction opposée à celle du moment de transfert et après réarrangement, le deuxième électron est éjecté dans la direction du moment de transfert.



Figure III.6 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 5σ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^{\circ}$.



Figure III.7. Représentation des directions d'éjection des deux électrons actifs. Ejections dans deux directions opposées ; mécanisme SO.

Pour la même configuration spatiale $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, la contribution de l'orbitale moléculaire 4σ à la section efficace quintuplement différentielle est montrée sur la figure III.8. Nous observons huit structures classés en deux groupes : le premier groupe présente des maxima aux alentours de $(\theta_1=0^{\circ}, \theta_2=180^{\circ})$ et $(\theta_1=180^{\circ}, \theta_2=360^{\circ})$, caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| = |0^{\circ} - 180^{\circ}| = 180^{\circ}$. Ce groupe de maxima peut être expliqué par le mécanisme SO, caractérisé par l'éjection d'un premier électron dans la direction du moment de transfert $+\bar{q}$ (où dans la direction opposée $-\bar{q}$) suivi d'un réarrangement brusque de la cible entrainant l'éjection d'un deuxième électron dans la direction opposée à celle du moment de transfert $-\bar{q}$ (ou dans la direction $+\bar{q}$). Le second groupe présente des maxima centrés aux alentours de $(\theta_1 = 70^{\circ}, \theta_2 = 190^{\circ})$ et $(\theta_1 = 170^{\circ}, \theta_2 = 290^{\circ})$ et caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| = |70^{\circ}-190^{\circ}| = |170^{\circ}-290^{\circ}| = 120^{\circ}$. Ces maxima sont dus aux mécanismes TS1 pour les mêmes raisons que précédemment.

Les deux mécanismes TS1 et SO ont déjà été observé en compétition par Champion et *al.* [1,7] sur la molécule d'eau orientée dans l'espace avec l'angle de diffusion $\theta_d = 0^\circ$, et par Kada et *al.* [3,8] pour la même molécule dans les mêmes conditions, excepté pour l'angle de diffusion $\theta_d = 1^\circ$. Notons finalement que les deux autres structures de la figure III.8 peuvent être déduites par simple symétrie par rapport à l'axe $\theta_1 = \theta_2$. Par ailleurs, il nous parait d'une importance capitale de mentionner que les interférences entre les deux mécanismes SO et TS1 sont observées pour HCl dans le cas de l'orbitale 4σ dominée par l'orbitale atomique S et dans le cas de H₂O [1] pour l'orbitale 2a₁ aussi dominée par l'orbitale atomique S et pour les deux cas dans l'orientation spatiale de la cible (0°,0°,0°).



Figure III.8 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 4σ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^{\circ}$.

b - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,0°)

En appliquant l'opération de rotation R_0 (0°,90°,0°) à la molécule de chlorure d'hydrogène, son axe internucléaire devient parallèle à l'axe x (voir figure III.1b). Ainsi, plusieurs changements peuvent être observés au niveau de l'ordre de grandeur et de la forme des sections efficaces quintuplement différentielles. En se rappelant que les orbitales moléculaires les plus externes $2\pi_x$, $2\pi_y$, 5σ et 4σ sont principalement gouvernées par les orbitales atomiques $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, et 3s, respectivement, les changements observés lors de cette rotation peuvent être expliqués par les propriétés des rotations et de l'orientation prise par les différentes orbitales atomiques par rapport au plan de collision. Ainsi pour la configuration spatiale $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$, les orbitales atomiques se transforment comme suit :

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ}) : \begin{cases} P_X \to P_Z \\ P_Y \to P_Y \\ P_Z \to P_X \end{cases}$$
(III.1)

Les Figures III.9, III.10 et III.11 indiquent les variations des 5SEDs pour les orbitales moléculaires $2\pi_x$, 5σ et 4σ en fonction des angles d'éjections θ_1 et θ_2 , pour l'orientation (0°,90°,0°). Notons d'abord que, la contribution à la section efficace quintuplement différentielle de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ reste toujours négligeable dans cette nouvelle orientation. En effet, l'orbitale atomique dominante $3p_y$ est toujours perpendiculaire au plan de collision puisque la rotation s'effectue autour de l'axe y et la position de l'orbitale p_y reste inchangée comme l'indique la relation de transformation (III.1).

Dans le cas de la Figure III.9, correspondant à l'orbitale moléculaire $2\pi_x$, on observe immédiatement quatre structures principales et d'autres structures dont les amplitudes peuvent être négligées. La première structure s'étend de $\theta_1 = 0^\circ$ jusqu'à $\theta_1 = 35^\circ$ avec θ_2 allant de 85° à 280° . Une deuxième structure s'étend de $\theta_1 = 85^\circ$ à $\theta_1 = 280^\circ$ avec θ_2 allant de 330° à 360° et les deux autres structures se déduisent par simple symétrie. Les maxima de ces différentes structures observées sont localisés aux alentours de ($\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 180^\circ$) et ($\theta_1 = 180^\circ$, $\theta_2 = 360^\circ$) respectivement. Ces derniers sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| = |0^\circ - 180^\circ| = 180^\circ$ et $|\theta_1 - \theta_2| = |180^\circ - 360^\circ| = 180^\circ$. Ceci est la signature du mécanisme SO, contrairement au cas (0°,0°,0°) où la contribution de cette orbitale $2\pi_x$ impliquait le mécanisme TS1. Nous remarquons par ailleurs beaucoup de ressemblances entre les 5SED des figures III.2 et III.9. Ceci est très facile à expliquer, puisque l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ dominée par l'orbitale atomique p_x avec un axe de révolution parallèle à x dans la configuration initiale $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ devient dans cette configuration $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ parallèle à l'axe z et ce conformément aux relations (III.1). Ainsi les ressemblances entre les sections efficaces quintuplement différentielles dues à l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ dans la configuration

 $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$, Fig. (III.9), et celles dues à l'orbitale 5σ (dominée par p_z) dans la première configuration $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$, Fig. (III.2), sont justifiées.



Figure III.9 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale $2\pi_x$ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^\circ$.

La figure III. 10 représente la contribution de l'orbitale moléculaire 5σ à la section efficace quintuplement différentielle dans la configuration (0°,90°,0°). Nous observons quatre structures principales et d'autres dont l'amplitude peuvent être négligées. La première s'étend dans la gamme angulaire allant de $\theta_1 = 10^\circ$ à $\theta_1 = 50^\circ$ avec θ_2 allant de 230° à 290°. La deuxième structure s'étend de $\theta_1 = 90^\circ$ à $\theta_1 = 125^\circ$ avec θ_2 allant de 305° à 350°. Ces structures présentent des maxima aux alentours de ($\theta_1 = 30^\circ$, $\theta_2 = 265^\circ$) et ($\theta_1 = 95^\circ$, $\theta_2 = 330^\circ$), qui peuvent être caractérisés par les égalités | $\theta_1 - \theta_2$ | = | 30° - 265° | = | 95° - 330° | = 235° . Nous assistons au mécanisme

TS1, avec l'éjection d'un électron vers l'avant et l'autre vers l'arrière, puisqu' un angle de 125° peut être considéré entre les directions des deux électrons éjectés.



Figure III.10 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 5 σ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration (0°,90°,0°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^\circ$.

La contribution à la section efficace quintuplement différentielle de l'orbitale moléculaire 4σ est donnée par la figure III.11. Nous distinguons clairement quatre structures : la première présente un maximum aux alentours de ($\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 180^\circ$) et la deuxième aux alentours de ($\theta_1 = 180^\circ$, $\theta_2 = 360^\circ$). Le mécanisme SO, où les électrons éjectés partent dans deux directions opposées, est clairement identifié dans le cas de cette orbitale moléculaire, puisque l'angle relatif entre les deux électrons éjectés est donné par $|\theta_1 - \theta_2| = |0^\circ - 180^\circ| = |180^\circ - 360^\circ| = 180^\circ$.



Figure III.11 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 4σ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^{\circ}$.

c - Cas de l'orientation (0°,90°,90°)

Quand la deuxième rotation R_0 (0°,90°, 90°) est appliquée à la molécule cible HCl, l'axe internucléaire de cette dernière devient parallèle à l'axe x (voir figure (III.1c)), ce qui conduit aux transformations suivantes :

$$(\alpha, \beta, \gamma) = R_0(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ) : \begin{cases} P_X \to P_Y \\ P_Y \to P_Z \\ P_Z \to P_X \end{cases}$$
(III.2)

Pour cette nouvelle orientation les contributions à la section efficace quintuplement différentielle des différentes orbitales moléculaires peuvent aussi être expliquées par les propriétés de la rotation et l'orientation des orbitales atomiques dominantes dans les orbitales moléculaires. Les sections efficaces quintuplements différentielles pour la double ionisation des orbitales moléculaires $2\pi_y$, 5σ et 4σ pour la configuration spatiale (0°, 90°, 90°) sont reportées sur les figures III.12, III.13 et III.14. L'orbitale moléculaire $2\pi_x$ ou plutôt l'orbitale atomique dominante P_x ayant son axe de symétrie initialement le long de l'axe x le "voit" devenir sur l'axe y. Cette nouvelle position justifie l'extinction de la section efficace quintuplement différentielle correspondant à l'orbitale $2\pi_x$ puisque, maintenant, cette dernière se retrouve le long de l'axe y comme le montrent les relations de transformation (III.2) et devient donc perpendiculaire au plan de collisions.

La figure III.12 montre de manière claire l'émergence de la 5SED correspondant à l'orbitale moléculaire $2\pi_y$. En effet après son absence totale dans les deux configurations (0°, 0°, 0°) et (0°, 90°, 0°), dans la nouvelle orientation (0°, 90°, 90°) l'axe de symétrie de révolution de l'orbitale atomique dominante p_y coïncide avec l'axe d'incidence z et n'est plus perpendiculaire au plan de collisions. Par ailleurs, la contribution de cette orbitale moléculaire a exactement la même forme que celle donnée par la figure III.9 correspondant à la contribution de l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ dans la configuration (0°, 90°, 0°). Ces similitudes sont dues à l'orientation de l'orbitale smoléculaire dominante $2\pi_x$ dans la configuration (0°,90°,0°) – l'axe principal de l'orbitale est colinéaire avec l'axe z – qui est identique à l'orientation de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ – l'axe principal de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ – l'axe principal de l'orbitale par se transforme en p_z dans la rotation R_0 (0°,90°,0°) et p_y se transforme en p_z dans la rotation R_0 (0°,90°,0°) et p_y se transforme en p_z dans la rotation R_0 (0°,90°,0°) et p_y se transforme en p_z dans la rotation R_0 (0°,90°,0°) et p_y se transforme en p_z dans la rotation (0°, 90°).



Figure III.12 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale $2\pi_y$ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration (0°,90°,90°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^\circ$.

Concernant l'orbitale moléculaire 5σ , dont la section efficace quintuplement différentielle est reportée sur la figure III.13, le mécanisme à deux étapes TS1 est clairement identifié conformément aux positions des maxima des structures observées qui satisfont les égalités $|\theta_1 - \theta_2| = |30^\circ - 260^\circ| = 130^\circ$ pour le premier groupe de maxima et $|\theta_1 - \theta_2| = |100^\circ - 330^\circ| = 230^\circ$ pour le deuxième groupe. Par ailleurs, beaucoup de similitudes sont observées avec la contribution à la 5SED de l'orbitale 5σ dans la configuration (0°, 90°, 0°) rapportée par la figure (III.9). L'explication peut être donnée par le comportement de l'orbitale atomique dominante P_z . En effet l'axe principal de cette dernière dans la nouvelle orientation (0°, 90°, 90°) est l'axe x conformément à la relation (III.2). Dans le cas de l'orientation (0°, 90°, 0°) l'orbitale P_z possède aussi l'axe x comme axe principal (voir la relation III.1). Ainsi, les similitudes des 5SED des figures (III.13) et (III .10) s'expliquent.



Figure III.13 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 5σ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration (0°,90°,90°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^\circ$.

La 5SED correspondant à la double ionisation de l'orbitale moléculaire 4σ dans la configuration (0°, 90°, 90°) est représentée sur la figure III.14. D'après les positions des maxima, il est évident que le mécanisme mis en jeu est du SO. Par ailleurs, nous remarquons des similitudes importantes avec la 5SED de la figure III.11 représentant la contribution de 4σ dans l'orientation spatiale (0°, 90°, 0°). Ces ressemblances ne peuvent être directement expliquées par les transformations (III.1) et (III.2), d'autant plus qu'elles sont différentes de la contribution de l'orbitale 4σ dans l'orientation (0°, 0°, 0°) (Fig. III.8). En effet, la symétrie de révolution de l'orbitale moléculaire 4σ autour de l'axe internucléaire joue un rôle important. Cette dernière peut être clairement illustrée par les figures III.15.a, b et c où sont montrées les trois positions de cette orbitale moléculaire résultant d'une liaison covalente polarisée entre les orbitales atomiques 1s de l'hydrogène et 3s du chlore. L'orientation de l'orbitale 4σ montrée sur les figures III.15.b et III.15.c explique de manière très claire la ressemblance entre les 5SED dans les deux configurations (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°) étant donné que dans les deux cas, l'électron incident "voit" exactement la même forme du nuage électronique. Alors que la figure III.15.a montre que l'axe de révolution de l'orbitale 4σ est colinéaire à l'axe d'incidence, de plus la forme du nuage électronique "vu" par l'électron incident n'est plus la même. Ainsi se justifie la différence de la 5SED dans la configuration (0°, 0°, 0°) des deux autres configurations (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°, 90°). En d'autres termes, l'effet de l'orbitale 1s de H apparait dans le cas de la configuration (0°,0°,0°), en introduisant des maxima de type TS1.



Figure III.14 Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 4σ de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration (0°,90°,90°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2 . Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : $E_i = 1 \text{ keV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$. L'électron diffusé est dans une direction donnée par $\theta_d = 0^\circ$.



Figure III.15. Représentation de l'orbitale moléculaire 4 σ HCl formée par une liaison covalente polarisée entre l'orbitale 1s de l'hydrogène et l'orbitale 3s du chlore.

III.2.2 Sections efficaces quadruplement différentielles

Comme nous l'avons déjà souligné, le processus (*e*, 3-1*e*) consiste à détecter deux des électrons émergeants (électrons éjecté et électron diffusé) en coïncidence sans se préoccuper de la direction du troisième électron. En tenant compte de ces considérations, nous étudions les effets de l'orientation spatiale sur les sections efficaces quadruplement différentielles (4SED) pour la double ionisation de la molécule de chlorure d'hydrogène. Les 4SED sont calculées par une simple intégration numérique de l'expression de la 5SED donnée par l'équation (II.84) sur l'angle solide

 Ω_2 – plutôt sur l'angle d'éjection θ_2 puisqu'il s'agit d'une géométrie coplanaire – de l'électron éjecté 2. Ainsi les 4SED seront représentées en fonction de l'angle θ_1 de l'électron éjecté 1 pour un angle de diffusion θ_d nul.

Les figures III.16, III.17, III.18 et III.19 montrent les sections efficaces quadruplement différentielles pour les orbitales moléculaires les plus externes $2\pi_x$, $2\pi_y$, 5σ et 4σ de la molécule de chlorure d'hydrogène pour les trois orientations spatiales suivantes (0°, 0°, 0°), (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°). D'un point de vue général, nous constatons que toutes les courbes représentant les 4SEDS sont symétriques par rapport à l'axe $\theta_1 = 180^\circ$ pour les quatre orbitales moléculaires, ce qui était prévisible.

La figure III.16 représente la contribution de l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ à la 4SED dans les différentes orientations spatiales étudiées. La courbe en ligne continue associée à l'orientation (0°, 0°, 0°) présente une forme particulière avec quatre maxima repérés aux alentours de $\theta_1 = 40^\circ$, $\theta_1 = 120^\circ$ les deux autres s'obtiennent par simple symétrie, ceci est la signature de l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ dominée par l'orbitale atomique p_x .

La courbe en lignes discontinue représente la contribution de l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ à la 4SED pour l'orientation spatiale (0°, 90°, 0°). Nous observons immédiatement des maximums aux alentours de $\theta_1 = 0^\circ$ (360°), $\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_1 = 180^\circ$ et $\theta_1 = 280^\circ$. De plus, nous constatons que les maxima observés dans la configuration (0°, 0°, 0°) deviennent des minima dans la nouvelle configuration et vice versa. Ceci est la signature de l'orbitale atomique p_x – ayant x comme axe de révolution – qui après avoir subi la première rotation devient parallèle à l'axe z. Notons dans ce cas l'extinction totale de la 4SED pour la configuration (0°, 90°, 90°), due à la nouvelle orientation de l'orbitale atomique dominante p_x devenue parallèle à l'axe y, conformément aux relations de transformations III.1.



Figure III. 16. Effet de l'orientation sur les sections efficaces quadruplement différentielles de l'ionisation double (e, 3-1e) de l'orbitale $2\pi_x$. $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV, $\theta_d = 0^\circ$.

La Figure III.17 montre la contribution de l'orbitales moléculaires $2\pi_y$ à la 4SED pour l'orientation spatiale (0°, 90°, 90°). Notons d'abord, l'absence de la contribution à la 4SED de cette orbitale dans les deux configurations (0°, 0°, 0°) et (0°, 90°, 0°). Ceci est dû bien sûr, comme on l'a déjà expliqué, au fait que l'orbitale atomique p_y dominante est perpendiculaire au plan de collisions. Dans le cas de l'orientation (0°, 90°, 90°), nous observons quatre maximums aux alentours de $\theta_1 = 0^\circ$ (360°), $\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_1 = 180^\circ$ et $\theta_1 = 280^\circ$, et quatre minimums qui se positionnent autour de $\theta_1 = 55^\circ$, $\theta_1 = 110^\circ$, $\theta_1 = 250^\circ$ et $\theta_1 = 310^\circ$. Nous remarquons aussi de grandes ressemblances entre cette contribution à la 4SED et celle de l'orbitale $2\pi_x$ (Fig. III.16 trait discontinu), ces dernières s'expliquent aisément par l'orientation (0°, 90°, 0°) et

l'orbitale p_y dans l'orientation (0°, 90°, 90°) admettent le même axe d'incidence z comme axe de symétrie de révolution.



Figure III. 17. Effet de l'orientation sur les sections efficaces quadruplement différentielles de l'ionisation double (e, 3-1e) de l'orbitale $2\pi_{y}$. $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV, $\theta_d = 0^\circ$.

La contribution de l'orbitale moléculaire 5σ à la section efficace quadruplement différentielle dans l'orientation $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$ est représentée sur la Figure III.18, symbolisée par une ligne continue. Nous observons cinq maximums aux alentours de $\theta_1 = 0^{\circ} (360^{\circ}), \theta_1 = 100^{\circ}, \theta_1 = 180^{\circ}, \text{ et } \theta_1 = 260^{\circ}$. Notons que l'orbitale 5σ est gouvernée par une orbitale atomique de type p_z . La 4SED obtenue après la première rotation, c'est-à-dire dans la configuration $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ est représentée en trait discontinu. La plupart des maxima et des minima conservent leurs positions initiales mais leurs amplitudes diminuent, avec de plus l'apparition de fluctuations. Ceci est la signature de l'orbitale p_z dans ce cas le long de l'axe x. Concernant la configuration (0°,90°, 90°), la 4SED est représentée en pointillés. Nous remarquons une parfaite superposition de cette dernière avec celle de l'orientation (0°, 90°, 0°) (ligne discontinue). Comme nous l'avons déjà dit, l'orbitale moléculaire 5 σ est gouvernée par l'orbitale atomique p_z , dont l'axe de symétrie de révolution est l'axe x dans ces deux dernières configurations et ce conformément aux relations de transformations III.1 et III.2.



Figure III. 18. Effet de l'orientation sur les sections efficaces quadruplement différentielles de l'ionisation double (e, 3-1e) de l'orbitale $5\sigma_{i} E_{i} = 1 \text{ keV}$, $E_{1} = E_{2} = 10 \text{ eV}$, $\theta_{d} = 0^{\circ}$.

La contribution de l'orbitale moléculaire 4σ à la 4SED dans la configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ est représentée en une ligne continue sur la figure III.19. Nous observons des maximums aux alentours de $\theta_1 = 0^{\circ}$ (360°), $\theta_1 = 90^{\circ}$, $\theta_1 = 180^{\circ}$ et $\theta_1 = 270^{\circ}$. Quand à l'orientation (0°, 90°, 0°) la contribution est représentée en trait discontinu. Cette dernière présente approximativement les mêmes positions des maxima dans

l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ avec une diminution de l'amplitude. Nous assistons également à l'apparition de quelques interférences.

Par ailleurs nous constatons une parfaite superposition des courbes des deux configurations (0°, 90°,0°) et (0°, 90°, 90°). Ceci ne peut s'expliquer directement par les relations III.1 et III.2. La contribution de l'orbitale moléculaire 4 σ peut s'expliquer par la position géométrique de cette orbitale (voir la figure III.15). En effet, dans la configuration (0°, 0°, 0°), l'orbitale 4 σ présente une symétrie de révolution autour de l'axe d'incidence z (Fig. III.15.a). Alors que dans les deux autres orientations spatiales (0°, 90°,0°) et (0°, 90°, 90°), l'orbitale 4 σ admet l'axe x comme axe de révolution (Fig. III.15b et c). L'électron incident "voit" la même forme du nuage électronique dans les deux dernières orientations. Il est évident que les sections efficaces quadruplement différentielles des deux orientations (0°, 90°,0°) et (0°, 90°, 90°) de la molécule de chlorure d'hydrogène soient identiques.



Figure III. 19. Effet de l'orientation sur les sections efficaces quadruplement différentielles de l'ionisation double (e, 3-1e) de l'orbitale 4σ . $E_i = 1$ keV, $E_1 = E_2 = 10$ eV, $\theta_d = 0^\circ$.

III.2.3 Sections efficaces triplement différentielles

Les sections efficaces triplement différentielles (3SEDs) de la double ionisation de la molécule de chlorure d'hydrogène sont obtenues par la double intégration de la section efficace quintuplement différentielle, donnée par l'Eq. II.84, sur les sous-espaces des deux électrons éjectés Ω_1 et Ω_2 (sur les angles d'éjection θ_1 et θ_2). Ces sections efficaces triplement différentielles, notées $\sigma^{(3)}(\Omega_d, E_1, E_2)$, sont calculées pour une orientation de la molécule cible bien définie dans l'espace, des énergies d'éjections E_1 et E_2 fixées et pour un angle de diffusion θ_d allant de 0° à 360° :

$$\sigma^{(3)}(\Omega_d, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2) = \iint d\Omega_1 d\Omega_2 \sigma^5(\Omega_d, \Omega_1, \Omega_2, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2)$$
(III.3)

avec

$$d\Omega_i = \sin \theta_i d\theta_i. \tag{III.4}$$

Les figures (III.20), (III.21), (III.22) et (III.23) montrent les différentes contributions à la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle de diffusion θ_d pour les orbitales moléculaires les plus externes $2\pi_x$, $2\pi_y$, 5σ et 4σ et ce pour les trois orientations spatiales (0°,0°,0°), (0°, 90°,0°) et (0°, 90°, 90°). Comme il a été montré [11], les effets de l'orientation sont plus perceptibles à basse énergie dans le cas des sections efficaces triplement différentielles, nous avons alors mené les différents calculs pour une énergie incidente de 100 eV.

La contribution de l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ à la 3SED pour les trois orientations étudiées ((0°, 0°, 0°) en ligne continu, (0°, 90°,0°) en ligne discontinu et (0°, 90°, 90°) en pointillés) est représentée sur la Figure III.20. Dans la première configuration, l'orbitale $3p_x$ dominante se trouve le long de l'axe x. Lorsque la première rotation est appliquée à la molécule, cette orbitale atomique devient le long de l'axe z (voir Eq. III.1), ceci se manifeste par une légère augmentation de la 3SED. Dans la dernière configuration (0°, 90°, 90°), l'orbitale atomique $3p_x$ devient le long de l'axe y – perpendiculaire à l'axe d'incidence z – conduisant à une petite diminution de l'amplitude de la 3SED.



Figure III.20. Effet de l'orientation sur la section efficace triplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale $2\pi_x$ de la molécule de chlorure d'hydrogène. $E_i = 100 \text{eV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$, $\phi_d = 0^\circ$.

La contribution à la 3SED de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ pour les trois orientations étudiées est représentée sur la Figure III. 21. Dans les deux configurations $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ et $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, l'orbitale atomique dominante $3p_y$ reste dans la même position, c'est-à-dire le long de l'axe y, n'introduisant ainsi aucun changement au niveau de la 3SED. Cependant, quand la deuxième rotation est appliquée, l'orbitale atomique $3p_y$ devient le long de l'axe z, ce qui conduit à une augmentation de la contribution de la 3SED. Notons que des observations similaires ont été faites pour la contribution de l'orbitale moléculaire $2\pi_x$ dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ (figure III.20) et $2\pi_x$ dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ (figure III.21). Ces observations trouvent leur explication dans le fait que les deux orbitales deviennent dans ces deux configurations alignées le long de l'axe d'incidence z.



Figure III.21. Effet de l'orientation sur la section efficace triplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale $2\pi_y$ de la molécule de chlorure d'hydrogène. $E_i = 100 \text{eV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$, $\phi_d = 0^\circ$.

La contribution de l'orbitale moléculaire 5σ à la section efficace triplement différentielle est représentée sur la figure III.22. Cette dernière est gouvernée par l'orbitale atomique p_z qui est parallèle à l'axe d'incidence z. La diminution de la 3SED en passant de la première orientation (0°, 0°, 0°) à la deuxième (0°, 90°, 0°) peut aisément s'expliquer par la rotation de l'orbitale atomique dominante p_z . En effet, conformément à l'équation (III.1) l'orbitale atomique p_z (dans la première configuration) est parallèle à l'axe z au moment où dans la deuxième configuration cette orbitale se trouve le long de l'axe x, perpendiculaire à la direction incidente. Par ailleurs, nous remarquons que la contribution de l'orbitale p_z dans les deux configurations (0°, 90°, 0°) et (0°, 90°,90°) sont quasi-identiques, ceci peut être justifié par le fait que cette orbitale est alignée avec l'axe x dans les deux orientations. Finalement, notons que les ressemblances entre la contribution de l'orbitale moléculaire 5σ dans la configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ et celle de l'orbitale $2\pi_x$ dans l'orientation $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et celle de l'orbitale $2\pi_y$ dans l'orientation $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$ sont évidentes puisque toutes ces orbitales sont alignées avec l'axe d'incidence z.



Figure III.22. Effet de l'orientation sur la section efficace triplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 5σ de la molécule de chlorure d'hydrogène. $E_i = 100 \text{eV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$, $\phi_d = 0^\circ$.

Enfin, la contribution de l'orbitale moléculaire 4σ est représentée sur la figure III.23 pour les différentes orientations de la cible de chlorure d'hydrogène. Nous remarquons une superposition parfaite des 3SED dans les deux configurations $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$, cette similitude peut s'expliquer par les positions de l'orbitale moléculaire 4σ données par la figure III.15.b et c.



Figure III.23. Effet de l'orientation sur la section efficace triplement différentielle de la double ionisation de l'orbitale 4σ de la molécule de chlorure d'hydrogène. $E_i = 100 \text{eV}$, $E_1 = E_2 = 10 \text{ eV}$, $\phi_s = 0^\circ$.

III.2.4 Sections efficaces doublement différentielles

Les sections efficaces doublement différentielles (2SEDS) de la double ionisation sont obtenues par l'intégration de la section efficace triplement différentielle donnée par l'Eq. III.3 sur toutes les directions de l'électron diffusé Ω_d (sur θ_d). Ces 2SEDS, notées $\sigma^{(2)}(E_1, E_2)$, sont calculées pour une orientation de la molécule cible bien définie dans l'espace et des énergies d'éjection E_1 et E_2 fixées :

$$\sigma^{(2)}(E_1, E_2) = \int d\Omega_d \sigma^{(3)}(\Omega_d, E_1, E_2)$$
(III.5)

avec

$$d\Omega_d = \sin \theta_d d\theta_d. \tag{III.6}$$

Nous présentons dans les tableaux III.1 à III.4 suivants, les contributions aux sections efficaces doublement différentielles des orbitales $2\pi_x$, $2\pi_y$, 5σ et 4σ respectivement et

pour les trois orientations spatiales étudiées dans ce travail. Dans ces derniers calculs plusieurs énergies incidentes sont utilisées, notamment 100 eV, 500 eV, 1 keV, 5 keV et 10 keV pour des énergies d'éjection égales (10 eV). Pour mieux comprendre l'évolution de la 2SED avec les énergies incidentes et les orientations spatiales, nous avons reporté entre parenthèses la précision estimée pour chaque cas est définie

comme suit: $\frac{\sigma^{(2)}(\alpha,\beta,\gamma) - \sigma^{(2)}(0,0,0)}{\sigma^{(2)}(0,0,0)}$. Nous pouvons conclure que l'effet de

l'orientation de la cible est important quelle que soit l'énergie incidente. Cette influence diminue néanmoins quand l'énergie incidente augmente.

Energie incidente	(0°,0°,0°)	(0°,90°,0°)	(0°,90°,90°)
100 eV	0.041	0.035 (14%)	0.032 (21%)
500 eV	0.134	0.110 (18%)	0.096 (28%)
1 keV	0.161	0.128 (20%)	0.096 (40%)
5 keV	0.269	0.221 (18%)	0.193 (28%)
10 keV	0.572	0.532 (7%)	0.497 (13%)

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

Energie incidente	(0°,0°,0°)	(0°,90°,0°)	(0°,90°,90°)
100 eV	0.047	0.034 (29%)	0.038 (19%)
500 eV	0.197	0.102 (48%)	0.115 (41%)
1 keV	0.136	0.099 (27%)	0.132 (3%)
5 keV	0.2394	0.202 (15%)	0.231 (4%)
10 keV	0.5813	0.532 (8%)	0.567 (2%)

Tableau III.2. Effet de l'orientation spatiale sur les sections efficaces doublement différentielles de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$, pour des énergies d'éjection $E_1 = E_2 = 10$ eV et différentes énergies incidentes.

Energie incidente	(0°,0°,0°)	(0°,90°,0°)	(0°,90°,90°)
100 eV	0.078	0.070 (10%)	0.071 (10%)
500 eV	0.509	0.448 (12%)	0.448 (12%)
1keV	0.858	0.809 (6%)	0.809 (6%)
5 keV	3.127	3.098 (1%)	3.098 (1%)
10 keV	8.996	8.931 (1%)	8.931 (1%)

Tableau III.3. Effet de l'orientation spatiale sur les sections efficaces doublement différentielles de l'orbitale moléculaire 5σ , pour des énergies d'éjection $E_1 = E_2 = 10$ eV et différentes énergies incidentes.

Energie incidente	(0°,0°,0°)	(0°,90°,0°)	(0°,90°,90°)
100 eV	0.148	0.122 (18%)	0.122 (18%)
500 eV	1.794	1.628 (9%)	1.628 (9%)
1 keV	3.570	3.425 (4%)	3.425 (4%)
5 keV	15.726	15.655 (0.4%)	15.655 (0.4%)
10keV	37.307	37.170 (0.4%)	37.170 (0.4%)

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

III.3 Effet de l'orientation sur les sections efficaces multiplement différentielles - cas où les deux électrons sont issus de deux orbitales moléculaires différentes

Dans cette partie nous présentons les différents résultats concernant l'éjection des deux électrons depuis deux orbitales moléculaires différentes $(j_1 \neq j_2)$ de HCl. Ce cas ne peut pas être ignoré car, comme nous allons le constater par la suite, la distribution angulaire des sections efficaces multiplement différentielles présente une contribution non négligeable au processus de double ionisation de la molécule cible.
III.3.1 Sections efficaces quintuplement différentielles

L'ensemble des résultats obtenus dans les mêmes conditions que précédemment montre que les sections efficaces quintuplement différentielles présentent aussi $\theta_1 = \theta_2$ comme axe de symétrie. Ainsi, comme dans le cas précédent, l'analyse de chaque configuration spatiale portera uniquement sur la partie où $\theta_1 < \theta_2$, la seconde partie pouvant être déduite par simple symétrie.

a - Cas de l'orientation spatiale (0°,0°,0°)

Les différentes 5SEDS obtenues pour cette orientation sont reportées sur les figures III.24 à III.26. Notons d'abord que la distribution angulaire pour le cas de la double ionisation de $(2\pi_x)^2(2\pi_y)^2$ dans la configuration $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ présente des sections efficaces négligeables : ceci est dû au fait que l'axe principal de l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ est perpendiculaire au plan de collision.

La distribution angulaire de la 5SED des orbitales $(2\pi_x)^{-1}(5\sigma)^{-1}$ est reportée sur la figure III.24. Nous observons quatre groupes de maxima et d'autres dont l'amplitude est négligeable. Le premier groupe s'étend dans la plage angulaire donnée par $\theta_1 = 0^\circ$ jusqu'à $\theta_1 = 70^\circ$ et θ_2 allant de 102° à 260° . Le second s'étend de $\theta_1 = 105^\circ$ jusqu'à $\theta_1 = 260^\circ$ avec θ_2 allant de 290° à 360° . Les deux autres groupes s'obtiennent par symétrie. Les premiers groupes de maxima sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| = |35^\circ - 190^\circ| = |170^\circ - 325^\circ| = 155^\circ$, comme dans le cas de la molécule d'eau [8] où nous avons observé un angle relatif de 155° , nous pensons que ce cas présente des caractéristiques plutôt proches du mécanisme SO où les deux électrons éjectés partent dans deux directions opposées.



Figure III. 24. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales $(2\pi_x)$ et (5σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

La contribution de $(2\pi_x)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ à la 5SED pour la double ionisation est donnée par la figure III.25. L'analyse de cette distribution montre deux lobes centrés aux alentours de $(\theta_1 = 50^\circ, \theta_2 = 235^\circ)$ et $(\theta_1 = 125^\circ, \theta_2 = 310^\circ)$. Les deux maxima sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| = 180^\circ$. Nous identifions aisément le mécanisme SO dans lequel les deux électrons sortent dans deux directions opposées. Les deux autres groupes s'obtiennent par simple symétrie.



Figure III.25. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales $(2\pi_x)$ et (4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

La contribution à la 5SED de $(5\sigma)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ (figure III. 26) montre deux maxima principaux centrés aux alentours de $(0^{\circ}, 180^{\circ})$ et $(180^{\circ}, 360^{\circ})$, les deux autres s'obtiennent aussi par simple symétrie. D'autres maxima sont aussi observés mais avec des intensités réduites. Dans ce cas aussi, les deux lobes vérifient l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| = 180^{\circ}$, c'est à dire les deux électrons sont éjectés dans deux directions opposées dont l'une est la direction du moment de transfert, nous assistons au mécanisme SO.



Figure III.26. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales (5σ) et (4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

b - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,0°)

Avant de présenter les différents résultats obtenus dans cette nouvelle configuration (0°,90°,0°), nous préférons attirer l'attention sur le cas où les deux électrons éjectés sont issus des orbitales moléculaires $(2\pi_y)(2\pi_x)$, $(2\pi_y)(5\sigma)$ et $(2\pi_y)(4\sigma)$; celles-ci donnent toutes des contributions qui sont négligeables. En effet, l'orbitale atomique 3p_y dominant l'orbitale moléculaire $2\pi_y$ possède toujours l'axe y comme axe de symétrie de révolution, elle est ainsi toujours perpendiculaire au plan de collisions xz. De ce fait, les différentes contributions impliquant l'orbitale $(2\pi_y)$ dans cette configuration seront toutes nulles. La 5SED correspondant à l'éjection des deux électrons de $(2\pi_x)^{-1}(5\sigma)^{-1}$ est reportée sur la Figure III.27. Nous distinguons huit structures principales dont les maximums sont localisés aux alentours de (0°, 105°), (0°, 255°), (105°, 360°) et (255°, 360°) respectivement. Ces derniers vérifient tous l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| = 105°$, ainsi on reconnaît immédiatement le mécanisme à deux étapes TS1 où les directions d'éjection font un angle supérieur à 90°.



Figure III.27. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales $(2\pi_x)$ et (5σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

Considérons maintenant le cas des contributions à la 5SED de $(2\pi_x)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ reportées sur la figure III.28. Nous observons immédiatement quatre structures principales et quatre autres dont les intensités sont négligeables. Les maximas principaux sont repérés aux alentours de $(0^\circ, 180^\circ)$ et $(180^\circ, 360^\circ)$ vérifiant l'égalité

 $|\theta_1 - \theta_2| = 180^{\circ}$. Ainsi les deux électrons éjectés partent dans deux directions complètement opposées répondant au mécanisme SO.



Figure III.28. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales $(2\pi_x)$ et (4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

Toujours dans le cas de la configuration $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$, la contribution à la 5SED impliquant $(5\sigma)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ – dominées par les orbitales atomiques p_z et s respectivement – est reportée sur la figure III.29. Nous distinguons immédiatement quatre structures présentant des maxima aux alentours de $(30^{\circ},210^{\circ})$ et $(150^{\circ},330^{\circ})$ avec un angle relatif caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| = 180^{\circ}$, qui indique que les deux électrons sont éjectés dans deux directions opposées. Ainsi nous identifions le mécanisme SO. De plus deux autres structures, moins intenses mais non négligeables, sont repérées aux alentours de $(30^{\circ}, 160^{\circ})$ et $(200^{\circ},330^{\circ})$ satisfaisant l'égalité $|\theta_1 - \theta_2| = 130^{\circ}$ et donc associées au mécanisme TS1. Notons que dans le cas de la de la molécule d'eau [8], la contribution à la 5SED de $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ – dominées par les orbitales atomiques p_z et s respectivement – présente aussi une composante non négligeable du mécanisme TS1.



Figure III.29. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales (5σ) et (4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration ($0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ}$) et dans les mêmes conditions que précédemment.

c - Cas de l'orientation spatiale (0°,90°,90°)

Lorsque la rotation $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$ est appliquée à la molécule HCl, l'orbitale $2\pi_x$ portée initialement par l'axe x – dans la première configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, puis par l'axe z dans la seconde configuration $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ – est portée maintenant par y, l'axe de révolution de cette orbitale devient perpendiculaire au plan de collision xz (voir figure III.1 (a), (b) et (c)). Ainsi les contributions des orbitales suivantes : $(2\pi_y)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$, $(2\pi_x)^{-1}(5\sigma)^{-1}$ et $(2\pi_x)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ deviennent négligeables dans cette nouvelle orientation. Par ailleurs, nous avons reporté la 5SED de $(2\pi_y)^{-1}(5\sigma)^{-1}$ pour l'orientation $(0^\circ,90^\circ,90^\circ)$ sur la Figure III.30. Huit structures principales dont les positions des maxima sont caractérisées par la relation $|\theta_1 - \theta_2| = 105^\circ$ sont distinguées. Nous somme en présence du mécanisme TS1. Par ailleurs, nous remarquons des grandes ressemblances de la 5SED de $(2\pi_y)^{-1}(5\sigma)^{-1}$ dans cette configuration (fig.III.30) avec celle de $(2\pi_x)^{-1}(5\sigma)^{-1}$ dans la configuration $(0^\circ,90^\circ,0^\circ)$ (fig.III.27). Comme l'indique les deux relations (III.1) et (III.2) lors de la première rotation, l'orbitale atomique $p_x -$ gouvernant l'orbitale moléculaire $2\pi_x -$ se transforme en p_z et lors de la deuxième rotation, l'orbitale $p_y -$ gouvernant l'orbitale moléculaire $2\pi_y -$ se transforme aussi en p_z. Ainsi les ressemblances s'expliquent.



Figure III.30. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales $(2\pi_y)$ et (5σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

La Figure III.31 reporte la 5SED des orbitales $(2\pi_y)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ lorsque la molécule HCl est dans l'orientation (0°,90°,90°). Le mécanisme SO est évident puisque les deux électrons sont éjectés dans deux directions opposées, $|\theta_1 - \theta_2| = 180^\circ$. Nous remarquons dans ce cas, que la forme de la distribution angulaire est identique à celle des orbitales $(2\pi_x)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ dans la configuration (0°,90°,0°) (voir fig.III.28). Ces ressemblances s'expliquent facilement puisque les orbitales atomiques p_x et p_y dominant les orbitales moléculaires $2\pi_x$ et $2\pi_y$ respectivement sont toutes les deux le long de l'axe z dans les configurations (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°) respectivement.



Figure III.31. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales $(2\pi_y)$ et (4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

La contribution à la 5SED de $(5\sigma)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ est reportée sur la figure III.32 pour l'orientation (0°,90°,90°). Les structures de la distribution ressemblent beaucoup aux

structures obtenues pour les orbitales $(5\sigma)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ pour l'orientation $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ (fig.III.29). Ces ressemblances ne peuvent s'expliquer par les relations transformations de (III.1) et (III.2). L'orbitale 5σ dominée par p_z accepte x comme axe de symétrie de révolution dans les deux configurations $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$. De plus l'orbitale moléculaire 4σ résultant de la liaison 1s(H)-3s(Cl) "voit" son axe principal inchangé dans les deux configurations $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$ (voir figure III.15 (b) et (c)).



Figure III.32. Section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation des orbitales (5σ) et (4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène dans la configuration $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$ et dans les mêmes conditions que précédemment.

III.3.2 Section efficaces quadruplement différentielles

Nous analysons maintenant les effets de l'orientation spatiale sur les sections efficaces quadruplement différentielles (4SEDS) de la double ionisation de la molécule HCl. Dans le cas où les deux électrons sont issus de deux orbitales moléculaires différentes $(j_1 \neq j_2)$, les 4SEDS sont obtenues par simple intégration numérique de la 5SED

donnée par l'expression (II.82) sur l'angle θ_2 de l'électron éjecté 2. Ainsi les 4SEDS seront représentées en fonction de l'angle θ_1 de l'électron éjecté 1 et ce pour un angle de diffusion nul, comme précédemment. Nous avons ainsi mené les calculs pour le cas où les deux électrons sont éjectés de l'une des combinaisons d'orbitales suivantes $(2\pi_x)^2(2\pi_y)^2$, $(5\sigma)^2(2\pi_x)^2$, $(4\sigma)^2(2\pi_x)^2$, $(5\sigma)^2(2\pi_y)^2$, $(4\sigma)^2(2\pi_y)^2$ et ce pour les trois orientations (0°,0°,0°), (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°) dans les mêmes conditions cinématiques que précédemment.

Les 4SEDS obtenues pour les différents cas étudiés sont reportées sur les figures III.33 à III.37. De façon générale, nous remarquons que toutes les 4SEDS présentent une symétrie par rapport à l'axe θ_1 =180°, comme attendu. De plus nous remarquons l'absence totale de la contribution due à l'ionisation simultanée des orbitales ($2\pi_x$) et ($2\pi_y$) pour les trois orientations étudiées. En effet, ces orbitales moléculaires sont respectivement dominées par les orbitales atomiques p_x et p_y. En fait, quelque soit l'orientation considérée, l'une d'elles possède un axe de révolution perpendiculaire au plan de collision et ne peut donc être ionisée.

La contribution à la 4SED de $(5\sigma)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$ est représentée sur la figure III.33 pour les différentes orientations étudiées de la cible moléculaire. La courbe en continue associée à l'orientation $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$ montre trois maximums situés aux environs de 30°, 110° et 170°, les trois autres peuvent être obtenue par symétrie à l'axe θ_1 =180°. Quant à l'orientation (0°,90°,0°), elle est représentée en ligne discontinue. Nous remarquons immédiatement une nette diminution de l'amplitude de cette dernière relativement à l'orientation $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$. Ceci peut s'expliquer aisément par l'effet de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène qui se recouvre avec l'orbitale p_z de l'atome de chlore pour donner l'orbitale moléculaire 5σ le long de l'axe z – axe d'incidence – dans la configuration $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$. Dans l'orientation $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ cette orbitale se retrouve le long de l'axe x perpendiculaire à la direction d'incidence. De plus nous remarquons que les maximas (minimas) dans la première configuration se positionnent quasiment aux positions des minima (maxima) de la deuxième configuration $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$. Par ailleurs nous constatons que la contribution de ces orbitales (5 σ) et (2 π_x) dans l'orientation (0°,90°,90°) est nulle. En effet l'orbitale 2 π_x dominée par l'orbitale atomique p_x se retrouve le long de l'axe y dans cette dernière orientation conformément à la transformation (III.2), elle est ainsi perpendiculaire au plan de collision.



Figure III.33 Section efficace quadruplement différentielle de la double ionisation des orbitales (5σ) et ($2\pi_x$) de chlorure d'hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment.

La contribution de $(5\sigma)^{-1}(2\pi_y)^{-1}$ reportée sur la figure III.34 vient compléter celles du cas de $(5\sigma)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$, (Fig. III.33), en ramenant la 4SED manquante dans l'orientation $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$. En effet l'orbitale p_x est perpendiculaire au plan de collisions uniquement dans l'orientation $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ alors que p_y est perpendiculaire à ce plan dans les deux autres cas $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ et $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$. De plus, nous remarquons que la 4SED associée à $(5\sigma)^{-1}(2\pi_y)^{-1}$ (fig.III.34) dans l'orientation spatiale $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ est parfaitement identique à celle associée à $(5\sigma)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$ dans la configuration $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$. Ceci est justifié par le fait que les orbitales atomiques p_x et p_y (gouvernant respectivement les orbitales moléculaires $2\pi_x$ et $2\pi_y$) deviennent le long de l'axe z dans les orientations (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°), et ce conformément aux relations de transformations (III.1) et (III.2).



Figure III.34 Section efficace quadruplement différentielle de la double ionisation des orbitales (5σ) et ($2\pi_x$) de chlorure d'hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment.

La contribution des orbitales $(4\sigma)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$ à la 4SED est reportée sur la figure III.35 pour les différentes orientations spatiales de la cible HCl. La courbe en ligne continue représente l'orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$. Nous distinguons quatre maximums repérés aux alentours de 40° et 130° et les deux autres se déduisent par symétrie. La 4SED dans l'orientation $(0,90^\circ,90^\circ)$, en ligne discontinue sur la figure III.35, présente des maxima (minima) dont les positions coïncident avec celles des minima (maxima) de la 4SED dans l'orientation $(0^\circ,0^\circ,0^\circ)$ de la cible. Dans ce cas aussi, la contribution de l'orientation $(0^\circ,90^\circ,90^\circ)$ est négligeable puisque l'orbitale atomique p_x dominante devient, dans cette nouvelle configuration, le long de l'axe y qui est évidemment perpendiculaire au plan de collision.



Figure III.35 Section efficace quadruplement différentielle de la double ionisation des orbitales (4σ) et ($2\pi_x$) de chlorure d'hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment.

En passant maintenant à la contribution de $(4\sigma)^{-1}(2\pi_y)^{-1}$ représentée sur la figure III.36, nous constatons qu'elle vient aussi, comme précédemment, compléter la 4SED manquante dans le cas des orbitales $(4\sigma)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$ (Fig. III.35). En effet la contribution de $(4\sigma)^{-1}(2\pi_y)^{-1}$ est non nulle uniquement dans l'orientation spatiale $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ contrairement au cas de $(4\sigma)^{-1}(2\pi_x)^{-1}$ qui est présente uniquement dans les deux autres orientations. Ceci peut se justifier aussi par les orientations spatiales prises par les orbitales atomiques dominantes. En outre, la ressemblance parfaite de la courbe (figure III.36) à la courbe en discontinu sur la figure III.35 se justifie par les transformations (III.1) et (III.2).



Figure III.36. Section efficace quadruplement différentielle de la double ionisation des orbitales (4σ) et ($2\pi_v$) de chlorure d'hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment.

Enfin, nous avons reporté sur la Figure III.37 la 4SED correspondant à la contribution des orbitales $(4\sigma)^{-1}(5\sigma)^{-1}$. Les résultats montrent que les trois configurations spatiales étudiées sont favorables, c'est-à-dire que la 4SED est non nulle dans les trois cas d'orientations. La courbe en ligne continue dans l'orientation $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$ présente quatre maximums aux alentours de 0° (360°), 100°, 180° et 260°. Nous remarquons aussi que les contributions à la 4SED dans les deux configurations $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$, ligne discontinue et pointillés respectivement, sont parfaitement identiques. Ces ressemblances ne peuvent être expliquées par les relations de transformation (III.1) et (III.2). Cependant, les illustrations des figures III.15a, III.15.b et III.15.c montrent que la position de l'orbitale 4σ (liaison 1s(H)-

3s(Cl)) est inchangée dans les deux configurations $(0^{\circ},90^{\circ},0^{\circ})$ et $(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})$, ce qui justifie clairement cette identité.



Figure III.37. Section efficace quadruplement différentielle de la double ionisation des orbitales (5σ) et (4σ) de chlorure d'hydrogène dans les mêmes conditions que précédemment.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus sur les sections efficaces multiplement différentielles de la double ionisation de la molécule HCl par impact d'électrons dans une géométrie coplanaire symétrique. Les sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles sont présentées et analysées pour les quatre orbitales moléculaires externes ($2\pi_x$, $2\pi_y$, 5σ et 4σ) de la molécule de chlorure d'hydrogène. Les résultats sont obtenus pour le cas où les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale moléculaire puis dans le cas où ils sont issus de deux orbitales moléculaires et ce pour trois orientations spatiales de la cible, à savoir $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$. Nous avons constaté que les deux processus sont compétitifs et qu'il n ya aucun phénomène qui domine l'autre. De plus, des effets importants dus à l'orientation spatiale de la cible sur les sections efficaces multiplement différentielles ont été mis en évidence et ont été largement discutés dans tous les différents cas étudiés. Ces effets ont été expliqués aisément par l'orientation spatiale prise par l'orbitale atomique dominante dans l'orbitale moléculaire impliquée. Par ailleurs, les observations reportées en termes de localisation des maxima ont permis l'identification de manière très claire des mécanismes, bien connus, de double ionisation, à savoir le "Shake-Off " et le "Two-Step1" et ce pour les quatre orbitales externes $(2\pi_x, 2\pi_x, 5\sigma \text{ et } 4\sigma)$ de la molécule de chlorure d'hydrogène et pour les trois orientations spatiales considérées $(0^{\circ}, 0^{\circ}, 0^{\circ})$, $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$ et $(0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$.

Références

- [1] Champion C, Oubaziz D, Aouchiche H, Popov Yu. V, and Dal Cappello C, Phys. Rev. A 81, 032704 (2010).
- [2] Lahmam Bennani A, Duguet A, Gaboriaud M. N, Taouil I, Lecas M, Kheifets A, Berakdar J, and Dal Cappello C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 34, 3073(2001).
- [3] El Marji B, C. Schröter, A. Duguet, A. Lahmam-Bennani, M. Lecas, and L. Spielberger J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 30, 3677 (1997).
- [4] Kada I, Mansouri A, Dal Cappello C, Hervieux P. A, and Roy A. C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 42, 025201 (2009).
- [5] Dal Cappello C, Haddadou A, Menas F, and Roy A .C, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 44, 015204(2011).
- [6] Schröter C, Marji B. El, Lahmam Bennani A, Duguet A, Lecas M, and Spielberger L, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys **31**, 131 (1998).
- [7] A. Dorn, A. Kheifets, C. D. Schröter, B. Najjari, C. Höhr, R. Moshammer, and J. Ullrich, *Phys. Rev. A* 65, 032709 (2002).
- [8] Oubaziz D, Aouchiche H, and Champion C, Phys. Rev A 83, 012708 (2011).
- [9] Mansouri A, Dal Cappello C, Kada I, Champion C, and, Roy A., Phys. Lett. A 373, 3151 (2009).
- [10] Oubaziz D, Quinto M. A ,and Champion C, Phys Rev A 91, 022703 (2015).
- [11] Oubaziz D, Champion C, and Aouchiche H, Phys Rev A 88, 042709 (2013).

Conclusion générale

À travers ce travail, nous avons présenté un modèle théorique permettant le calcul des sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement, doublement et simplement différentielles de la double ionisation de la molécule de chlorure d'hydrogène pour des orientations bien définies dans l'espace. Le système présenté est une interaction d'électrons mono-énergétiques avec une molécule à deux centres diffuseurs que nous avons considérée dans une approche mono-centrique. Pour ce faire, nous avons construit la matrice de transition avec une description aussi précise que possible de l'état initial $\{e_i, HCl\}$, un choix bien adapté de l'état final $\{e_d, e_1, e_2, HCl^{++}\}$ atteint après l'interaction et un potentiel qui met en évidence les deux électrons actifs de la cible moléculaire.

Nous avons tout d'abord, rappelé dans un premier chapitre les notions indispensable à la description de la réaction (e, 3e) et les différents modèles existant pour l'étude du processus de double ionisation des cibles atomiques ou moléculaires. Nous avons également décrit en détails les principaux mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de la double ionisation tels que le mécanisme Shake-Off à une étape ainsi que les deux autres mécanismes plus complexes à deux étapes notés Two Step1 et Two Step2.

Dans un deuxième chapitre, nous avons développé dans le détail le modèle théorique développé pour exprimer analytiquement les différentes sections efficaces quintuplement, quadruplement, triplement et doublement différentielles en fonction des angles d'Euler décrivant l'orientation spatiale de la molécule cible. L'approche que nous avons proposée pour décrire la double ionisation de molécules par impact d'électrons est basée sur le formalisme quantique de développement en ondes partielles en utilisant en particulier des fonctions d'ondes mono-centriques pour décrire l'état initial de la cible moléculaire, une onde plane pour décrire l'électron incident et le diffusé, un modèle à deux ondes coulombiennes couplées par le facteur

121

de Gamow pour décrire le double continuum dans l'état final du système en interaction.

Enfin, nous avons présenté les différents résultats obtenus pour les quatre orbitales les plus externes (4σ , 5σ , $2\pi_y$ et $2\pi_x$) de la molécule de chlorure d'hydrogène, en considérant dans un premier temps le cas où les deux électrons éjectés sont extraits de la même orbitale moléculaire (cas où tous les états sont des singulets puisque toutes les autres orbitales sont pleines). Puis le cas où les deux électrons sont éjectés de deux orbitale différentes et ce pour trois orientations spatiales de la molécule cible, données par les angles d'Euler (α , β , γ) = (0° , 0° , 0°), (0° , 90° , 0°) et (0° , 90° , 90°). Les résultats obtenus ont montré que les deux phénomènes sont compétitifs et qu'il n'ya pas de processus dominant comme l'on aurait pu s'y attendre.

Par ailleurs, la forme et l'amplitude des distributions angulaires des sections efficaces multiplement différentielles obtenues pour chaque orientation ont été rapportées et analysées pour les quatre orbitales moléculaires et ce pour les conditions cinématiques étudiées. L'analyse des maximums observés nous a permis d'identifier le mécanisme dominant Shake-Off ou Two-Step 1 dans la double ionisation de la molécule du chlorure d'hydrogène. Nous avons aussi montré que l'orbitale atomique dominante dans l'orbitale moléculaire considérée joue un rôle important dans les réactions de type (e, 3e) et (e, 3-1e) pour les trois orientations étudiées de la molécule cible. De plus, nous avons observé, dans certains cas (exemple des contributions des orbitales $(4\sigma)^{-2}$, $(5\sigma)^{-1}(4\sigma)^{-1}$ etc.), que les deux mécanismes SO et TS1 sont compétitifs contrairement au cas général où seul un mécanisme est impliqué. Il faut aussi noter que le mécanisme TS2 est complètement absent dans nos résultats. Par ailleurs, nous avons montré pour les sections efficaces doublement différentielles que les effets de l'orientation de la cible sont importants quelque soit l'énergie incidente. Néanmoins, cette influence diminue quand l'énergie incidente augmente de 100 eV jusqu'à 10 keV et ce pour toutes les orbitales moléculaires et les orientations spatiales étudiées.

Enfin, il est important de souligner que notre travail ouvre d'autres voies pour l'étude de la double ionisation de molécules. Il nous parait en effet très pertinent d'introduire un modèle théorique à plusieurs centres où la molécule serait traitée en tant que tel et non comme un système quasi atomique. La difficulté serait certes plus grande et le temps de calcul plus important. Par ailleurs, il nous parait également intéressant d'appliqué le modèle actuel à les molécules diatomiques de type AH analogues à celle de chlorure d'hydrogène dans le cas d'une double ionisation induite par impact d'électrons, de positrons ou encore de protons. Cependant, notons que dans ces deux derniers cas, il serait nécessaire d'introduire d'autres ondes coulombiennes de manière considère les interactions entre la charge positive de la particule incidente et diffusée et les différentes particules chargée de la cible.

A.1 Rotation d'un système physique et l'opérateur de rotation

A.1.1 Rotation et Les angles d'Euler

Il est important de rappeler que les fonctions d'ondes décrivant la cible moléculaire, que nous avons utilisées dans ce travail, sont déterminées par Moccia pour une orientation spatiale bien déterminée de la cible. En d'autres termes, Moccia a travaillé dans un repère lié à la molécule, alors que les vecteurs d'onde que nous utilisons sont définis dans le repère du laboratoire. Nous devons donc ramener les fonctions d'onde moléculaires vers le repère du laboratoire. Pour ce faire, nous introduisons l'opérateur de rotation en définissant les angles d'Euler habituel (α, β, γ) et nous l'appliquons sur la fonction d'onde décrivant le comportement de la molécule cible. Ainsi, nous estimons nécessaire de rappeler brièvement quelques notions sur l'opérateur de rotation.

Une rotation est une isométrie dont une direction unique de l'espace reste invariante, cette dernière définit l'axe de rotation. L'angle maximum entre un vecteur et sa transformée apparait pour les vecteurs du plan orthogonal a l'axe de rotation, c'est par définition l'angle de la rotation. Nous noterons $R_{\theta,u}$ une rotation dans l'espace d'un angle θ autour d'un axe défini par un vecteur unitaire \vec{u} . Une rotation quelconque peut être décomposée en trois rotations successives d'angles α , β et γ autour respectivement de trois axes que nous précisons sur la figure A.1. Notons $R_Z(\gamma)$, $R_u(\beta)$ et $R_z(\alpha)$ les opérateurs correspondant respectivement à chacune de ces rotations successives (voir figure A.1) :

a. rotation	$R_z(\alpha)$ d'angle α autour de l'axe Oz	(l'axe Oy vient en Ou)
b. rotation	$R_u(\beta)$ d'angle β autour de l'axe Ou	(l'axe Oz vient en OZ)
c. rotation	$R_{z}(\gamma)$ d'angle γ autour de l'axe OZ	(l'axe Ou vient en OY).

A une rotation définie par les angles (α , β , γ), on peut associer un opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ donné par :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_Z(\gamma) R_{\gamma}(\beta) R_{\gamma}(\alpha)$$
(A.1)

ou les angles (α, β, γ) sont dits angles d'Euler et donnés par :





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

A.1.2 Rotation d'un système physique : opérateur de rotation

Considérons une particule d'un système quantique dont le comportement est décrit par la fonction d'onde ψ . Notons ψ' la fonction d'onde décrivant le comportement de cette même particule après application de la rotation \Re_o au système physique. C'est-àdire la rotation \Re_o permet de transformer le vecteur position \vec{r} en \vec{r}' . On peut ainsi définir un opérateur *R* tel que :

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle$$
 et $\psi'(\vec{r}) = R\psi(\vec{r}).$ (A.3)

Ce dernier restant physiquement identique à lui-même après cette transformation de rotation, la valeur de la fonction d'onde initiale $\psi(\vec{r})$ au point \vec{r} se trouve égale à la valeur de la fonction d'onde $\psi'(\vec{r'})$ au point $\vec{r'} = \Re_0 \vec{r}$, soit :

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \tag{A.4}$$

Comme $\vec{r} = \mathcal{R}_o^{-1} \vec{r'}$, l'équation précédente se transforme $\psi'(\vec{r'}) = \psi(\mathcal{R}_o^{-1} \vec{r'})$. Or le vecteur $\vec{r'}$ étant quelconque, il est possible de le remplacer par \vec{r} pour avoir la forme générale :

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\mathfrak{R}_0^{-1}\vec{r}) \tag{A.5}$$

L'équation (A.5) peut se généraliser pour un système de *N* particules de positions $\vec{r_1}$, $\vec{r_2}$, ... et $\vec{r_N}$; la fonction $\psi(\vec{r_1},...,\vec{r_N})$ se transforme dans la rotation *R* comme suit :

$$\psi'(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N) = \psi(\mathfrak{R}_O^{-1}\vec{r}_1,...,\mathfrak{R}_O^{-1}\vec{r}_N)$$
(A.6)

Nous concluons qu'à toute rotation d'un système physique l'opérateur de rotation *R* associé doit vérifier l'égalité :

$$RR^+ = R^+ R = \mathbf{1} \tag{A.7}$$

 R^+ est l'opérateur adjoint de R et le symbole 1 représenté l'opérateur identité

A.2 Rotation infinitésimale

Le paramètre α , défini précédemment étant continu, les rotations R(α) peuvent être considérées comme des applications qui transforment un point (x, y) de l'espace ponctuel à deux dimensions, en un autre point (x', y') du même espace, de sorte que :

Les deux fonctions $f_1(x, y, \alpha)$ et $f_2(x, y, \alpha)$ définissent analytiquement la rotation $R(\alpha)$.

Nous considérons une rotation infinitésimale, c'est à dire une rotation d'un angle (d α) infiniment petit. À cette rotation on associe un opérateur infinitésimal R(d α). De plus, nous considérons la rotation infinitésimale au voisinage de l'origine des angles, $\alpha = 0$. Les formules de transformation données par l'équation (A.8) des points du plan deviennent :

$$x' = x + dx = x \cos(d\alpha) - y \sin(d\alpha)$$

$$y' = y + dy = x \sin(d\alpha) + y \cos(d\alpha)$$
(A.9)

En développant les fonctions cosinus et sinus au voisinage de $\alpha = 0$ et en se limitant au premier ordre, on obtient :

$$dx = x' - x = -y d\alpha$$

$$dy = y' - y = x d\alpha$$
(A.10)

D'autre part, considérons une fonction F(x, y) dérivable par rapport à x et y, et utilisons la définition (A.4) d'un opérateur $R(d\alpha)$ associé à la rotation $R(d\alpha)$, agissant sur la fonction F(x, y):

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

= $\psi(x-dx, y-dy)$
= $\psi(x,y) - \frac{\partial\psi}{\partial x}dx - \frac{\partial\psi}{\partial y}dy$ (A.11)

En remplaçant dans (A.11) dx et dy par leurs expressions respectives données par (A.10), on obtient :

$$R_{z}(d\alpha)[\psi(x,y)] = (1 + y\frac{\partial}{\partial x}d\alpha - x\frac{\partial}{\partial y}d\alpha)\psi(x,y)$$
(A.12)

La fonction F(x,y) étant quelconque dans cette dernière relation, l'opérateur infinitésimal de rotation a pour expression :

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

= 1-*i*L_Zd\alpha (A.13)

avec :

$$L_{Z} = i(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y})$$
(A.14)

L'opérateur L_z est appelé le générateur infinitésimal du groupe des rotations planes.

Cette appellation vient du fait que tout opérateur de rotation finie $R(\alpha)$ peut s'exprimer en fonction de L_z. L'égalité (A.13) donne l'expression de $R(d\alpha)$ au voisinage de l'opérateur unité, la rotation d α étant effectuée au voisinage de $\alpha = 0$.

A.3 Construction de l'opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$

Soit la rotation $R_u(\theta)$. On considère que toute rotation finie est une succession de rotations infinitésimales, on a :

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

= $(1 - iJ_{u}d\theta)R_{u}(\theta)$ (A.15)

d'où

$$\frac{R_u(\theta + d\theta) - R_u(\theta)}{d\theta} = -iJ_u d\theta$$
(A.16)

où J est le moment cinétique totale du système.

Lorsque $d\theta$ tend vers zéro, on reconnait l'expression de la dérivée de l'opérateur de rotation par rapport au paramètre θ qui peut s'écrire :

$$\frac{d}{d\theta}R_{u}(\theta) = -iJuR_{u}(\theta) \tag{A.17}$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme d'une exponentielle, avec la condition initiale $R(\theta = 0) = 1$, elle s'écrit comme suit :

$$R_{u}(\theta) = e^{-i\theta Ju} \tag{A.18}$$

Dans ces conditions, l'opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ donné par $R(\gamma).R(\beta).R(\alpha)$ s'écrit :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\gamma J_Z} e^{-i\beta J_U} e^{-i\alpha J_Z}$$
(A.19)

L'expression peut s'exprimer uniquement en fonction de J_y et J_z et se réécrire sous la forme suivante :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}$$
(A.20)

Ecriture de la matrice de rotation

Chaque opérateur de rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$ est représenté par une matrice de rotation à (2J+1) dimensions, dépendant de *J* par définition [A. Messiah, Vol. 2 (1974)], on a

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

$$R_{m,m'}^{J}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle J,m | e^{-i\alpha Jz} e^{-i\beta Jy} e^{-i\gamma Jz} | J,m' \rangle$$
(A.21)

Finalement la matrice de rotation s'écrit sous la forme suivante :

$$R^{J}_{m,m'}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\alpha m} D^{J}_{m,m'}(\beta) e^{-i\gamma m'}$$
(A.22)

où les coefficients associés à l'opérateur D s'écrivent

$$D_{m,m'}^{J} = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^{t} \frac{\sqrt{(J+m)!(J-m)!(J+m')!(J-m')!}}{(J+m-t)!(J-m'-t)!t!(t-m+m')!} \cdot (\cos\frac{\beta}{2})^{2J+m-m'-2t} \cdot (\sin\frac{\beta}{2})^{2t-m+m'} \quad (A.23)$$

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