UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ
U. F. R. Sci.F.A - Ecole Doctorale SESAMES
Laboratoire de Physique Moléculaire et de Collisions

THESE
présentée le 21 octobre 2011
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHYSIQUE
par

Dahbia OUBAZIZ

Double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons

Discipline : **Physique**
Spécialité : **Physique Moléculaire**

Directeur de Thèse : **Docteur C. CHAMPION**

Membres du jury :

Rapporteur	**M. Deleuze**	Professeur, Université de Hasselt (Belgique)
Rapporteur	**A. Mansouri**	Professeur, Université de Sétif (Algérie)
Examinateur	**J. Hanssen**	Professeur, Université Paul Verlaine-Metz
Examinateur	**C. Dal Cappello**	Professeur, Université Paul Verlaine-Metz
Co-directeur	**H. Aouchiche**	Professeur, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou (Algérie)
Directeur	**C. Champion**	Maître de Conférences (HDR), Université Paul Verlaine-Metz

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions de l'Université Paul Verlaine de Metz en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique Structure et Energétique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le Docteur Christophe Champion pour l'aide qu'il a su m'apporter afin de mener à bien ce mémoire. Durant ces années écoulées, il a su guider et encadrer mon travail avec le plus grand intérêt. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance, le suivi et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de cette étude. Je le remercie surtout de m'avoir considérée comme une collègue et non comme une esclave. Sa joie de vivre et son caractère convivial ont créé une atmosphère de confiance très appréciable qui m'a permis d'évaluer sereinement. Qu'il soit aussi remercié pour m'avoir initiée au travail de chercheur.

J'exprime également mes remerciements à mon co-directeur de thèse le Professeur Hocine Aouchiche de l'Université de Tizi-Ouzou (Algérie) pour avoir suivi mon travail.

Mes remerciements vont également au Professeur Michael Deleuze de l'Université de Hasselt (Belgique) et au Professeur Abdelaziz Mansouri de l'Université de Sétif (Algérie) qui ont bien voulu être les rapporteurs de mon travail.

J'exprime aussi ma gratitude à l'égard de Monsieur Jocelyn Hanssen, professeur à l'Université de Metz, qui a accepté de faire partie du jury chargé d'examiner ce travail. Je suis reconnaissante envers le Professeur Claude Dal Cappello pour ses suggestions et son aide en toute circonstance. Je le remercie aussi d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que tous les membres du Laboratoire de Physique Moléculaire et des Collisions soient ici remerciés pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je remercie enfin les personnes qui me sont les plus chères, à commencer par ma mère, mon frère et ma sœur Djamila pour leur soutien tout au long de mes années d'études et pour m'avoir donné la possibilité et la chance d'en arriver jusque là, je sais que je n'y serais jamais arrivée sans eux. Je remercie également toute ma famille. J'adresse enfin un immense merci à Djedjega pour le bonheur sans limite qu'elle m'apporte au quotidien, pour la motivation qu'elle me donne, pour ce qu'elle est et l'espoir qu'elle m'apporte.

Je termine enfin avec une pensée particulière pour celui qui m'a accompagnée, encouragée, motivée, et surtout supportée pendant tout ce temps. Tu sais tout ce que je pense de toi...

Introduction…….……..…….1

Chapitre I : Notions sur le processus de double ionisation

I.1 Introduction……7

I.2 Définition d'une réaction (*e*,3*e*)……..…7

I.3 Notion de sections efficaces.……..9

I.4 Approximations de Born……..……..…..10

I.5 Sections efficaces différentielles……..12

I.5.1 Sections efficaces simplement différentielles…….……..……13

I.5.2 Sections efficaces doublement et triplement différentielles….…….……13

I.5.3 Sections efficaces quadruplement différentielles…….…..……14

I.5.4 Sections efficaces quintuplement différentielles…….……..14

I.6 Mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation…..…….15

I.6.1 Mécanisme « Shake-Off »……..……....15

I.6.2 Mécanisme à deux étapes « TS1 »…..…..……...16

I.6.3 Mécanisme à deux étapes « TS2 »…….…..……...16

I.7 Conditions cinématiques et géométriques de la double ionisation……...18

I.7.1 Géométrie coplanaire symétrique……..…….18

I.7.2 Géométrie coplanaire asymétrique……..……...18

I.7.3 Géométrie non coplanaire symétrique…..……..20

I.7.4 Géométrie non coplanaire asymétrique..……21

I.8 Description du double continuum……...…….21

I.8.1 Description perturbative du premier ordre…….…..……..……...21

I.8.2 Au delà de la première approximation de Born……...……26

I.9 Importance de la corrélation…….27

I.10 Conclusion……..28

Chapitre II : Processus (*e*,3*e*) pour une molécule d'eau orientée

II.1 Introduction…….……30

II.2 Description de la molécule d'eau…....…….……...30

II.2.1 Description physique de la molécule d'eau……30

II.2.2 Etat électronique de la molécule d'eau……...32

II.2.3 Système du laboratoire et système de la molécule…….……...…….....34

II.2.3.1 Définition des rotations : les angles d'Euler...…….35

II.2.3.2 Opérateur de rotation……..…….36

II.2.4 Fonction d'onde de la molécule H_2O……...…….....37

II.3 Modèle théorique……38
II.3.1 Fonction d'onde de l'état initial……..38
II.3.2 Fonction d'onde de l'état final……39
II.4 Elaboration de la section efficace quintuplement différentielle……..40
II.4.1 Réduction de Bethe des intégrales de base……41
II.4.2 Etude de l'effet d'échange……..42
II.4.3 Développement des différents termes de l'amplitude de transition……..……45
II.5 Conclusion……...……50
Chapitre IIII. Résultats et discussion
III.1 Introduction……52
III.2 Géométrie et conditions générales……52
III.3 Etude du processus (*e*,3-1*e*) : section efficaces quadruplement différentielles…….……....54
III.3.1 Processus (*e*,3-1*e*) de première espèce….....54
III.3.2 Processus (*e*,3-1*e*) de deuxième espèce…….…….…….…….....54
III.3.3 Effet de l'orientation sur les sections efficaces d'une collision (*e*,3-1*e*)……....55
a) SEQdD sans la contribution du noyau……..55
b) SEQdD avec la contribution du noyau……63
III.4 Etude du processus (*e*,3*e*) : sections efficaces quintuplement différentielles……64
III.4.1 Processus simples……..……..……..……..65
a) Configurations parallèle et antiparallèle……..65
b) Première configuration perpendiculaire (α,β,γ) = (0°,90°,0°)……..……..……72
c) Deuxième configuration perpendiculaire (α,β,γ) = (0°,90°,90°)…….……...73
III.4.2 Processus mixtes…….……...……...76
a) Cas des orientations (α,β,γ) = (0°,0°,0°) et (α,β,γ) = (0°,180°,0)…...……76
b) Cas de l'orientation (α,β,γ) = (0°,90°,0°)……80
c) Cas de l'orientation (α,β,γ) = (0°,90°,90°)……..83
III.5 SEQD globales de la molécule d'eau……86
III.5.1 SEQDg dues aux processus simples…….....86
III.5.2 SEQDg dues à l'ensemble des processus simples et mixtes……..89
III.6 Conclusion……92
Conclusion générale……94
Bibliographie……...……...……..98

Introduction

Les processus inélastiques comme l'ionisation d'atomes et de molécules par impact de photons ou de particules chargées jouent un rôle central dans l'étude de la structure de la matière. Les travaux concernant ces processus, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux, contribuent à la compréhension des mécanismes réactionnels et des interactions fondamentales. Les résultats obtenus dans ce domaine trouvent ainsi leur application dans différentes branches de la physique comme la physique des plasmas, l'astrophysique ou encore dans l'étude des processus radio-induits sur la matière vivante.

L'étude du processus d'ionisation par impact électronique s'est notamment développée avec l'évolution des techniques expérimentales. En effet, les expériences de simple ionisation ont débuté avec Langmuir et Jones [1] qui ont étudié la collision d'électrons avec les molécules N_2 et H_2 et Rudberg [2] (pour mesurer l'énergie perdue lors de l'ionisation de la molécule N_2 par impact d'électrons), suivies par les travaux théoriques de Bethe [3] puis Massey et Mohr [4] qui ont réussi à décrire le processus en utilisant l'approximation de Born. Plus tard, en 1932, Hughes et McMillen [5] ont mesuré les sections efficaces totales, simplement et doublement différentielles de l'atome d'argon. Les premières expériences dites (*e*,2*e*) - dans lesquelles on détecte en coïncidence les électrons diffusé et éjecté résultant de l'ionisation simple par impact électroniques - sont réalisées simultanément en 1969 par Ehrhardt *et al.* [6] et Amaldi *et al*. [7]. Elles visaient à étudier la distribution angulaire des électrons éjectés respectivement au cours de l'ionisation de l'atome d'hélium et d'un film mince de carbone dans le cadre d'une géométrie coplanaire et dans des conditions cinématiques asymétriques pour Ehrhardt et symétriques pour Amaldi. A partir de cette date, les expériences et les travaux théoriques sur les réactions (*e*,2*e*) se sont multipliés pour diverses conditions cinématiques (cf par exemple les références [8-11]).

Après avoir exploité la plupart des résultats des expériences de simple ionisation, les physiciens s'intéressent aujourd'hui aux processus de double ionisation. Pour ce type de processus, qui fait l'objet de cette thèse, les premiers travaux théoriques de Geltman [12], Mittleman [13], Byron *et al.* [14] et de Kang *et al.* [15] ont surtout été motivés par les expériences de Carlson [16] et de Fiquet-Fayard *et al.* [17] qui ont réalisé des mesures de sections efficaces totales de double ionisation de l'hélium. Ces travaux ont ouvert la voie à d'autres études comme celles de Tweed [18], Amusia *et al.* [19], Neudatchin *et al.* [20] et Smirnov *et al*. [21] qui ont ainsi pu identifier les différents mécanismes de la double ionisation.

Actuellement, plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire le processus de double ionisation : un mécanisme en une étape - noté Shake-Off (SO) - et deux mécanismes en deux étapes notésTwo-Step 1 (TS1) et Two-Step 2 (TS2) [22]. Le premier mécanisme, examiné par

Byron *et al.* [14] et Tweed [18], consiste à considérer une seule interaction entre l'électron incident et l'un des électrons de la cible conduisant à l'éjection de ce dernier. Puis, un second électron de la cible peut être éjecté suite au changement brusque de potentiel auquel il est soumis. Quant au mécanisme TS1, il peut être décrit par une première collision entre l'électron incident et la cible, suivie d'une deuxième interaction entre l'électron éjecté et un autre électron de la cible qui sera lui aussi arraché. Le dernier mécanisme TS2 résulte d'une double interaction entre l'électron incident et la cible aboutissant à l'éjection de deux électrons. Les deux mécanismes SO et TS1 ne nécessitent qu'une seule interaction entre l'électron incident et la cible et peuvent donc être décrits dans le cadre de l'approximation de Born du premier ordre. Le mécanisme TS2 nécessite quant à lui deux interactions successives entre le projectile et la cible et doit donc être décrit dans la seconde approximation de Born.

L'un des problèmes fondamentaux de la double ionisation des atomes ou des molécules réside principalement dans la description du double continuum constitué par les deux électrons éjectés. Les premiers travaux menés par Geltman [12] consistent à décrire les deux électrons éjectés par des ondes coulombiennes et à imposer à ces mêmes électrons de sortir dans des directions opposées. Cette dernière hypothèse permettait de tenir compte de la répulsion électronique s'exerçant entre les deux électrons éjectés. Cependant, si l'on néglige la répulsion électronique, les sections efficaces différentielles sont maximales lorsque les électrons sont éjectés dans la même direction [23] et [24]. Ce dernier résultat montre l'importance du choix de la fonction d'onde décrivant le double continuum. Afin de décrire correctement les particules résiduelles, Joulakian et Dal Cappello [25] ont modifié l'étude précédente pour l'hélium en introduisant dans leurs calculs trois fonctions d'ondes coulombiennes (3C) pour le double continuum en se plaçant, là encore, dans la première approximation de Born. Ce dernier modèle, initialement proposé par Garibotti et Miraglia [26] pour décrire un système à deux électrons d'énergies positives dans le champ d'un centre coulombien, a été appliqué avec succès par Brauner *et al.* [11] à l'ionisation de l'atome d'hydrogène. Les travaux théoriques sur le processus (*e*,3-1*e*) se sont ensuite succédés : citons par exemple les travaux de Popov *et al.* [27], Berakdar et Klar [28], Gupta *et al.* [29] et Srivastava *et al.* [30]. L'avantage du modèle 3C est de décrire le double continuum des deux électrons éjectés dans le champ coulombien du noyau par une fonction d'onde dont la limite asymptotique est exacte. Malheureusement, ce modèle se prête mal à un développement en ondes partielles. Cependant, Dal Cappello *et al.* [31] ont montré que l'utilisation d'un modèle 3C approximé - noté ″2CWG″ et dans lequel la description de chaque électron éjecté est faite par une onde coulombienne et où la troisième fonction d'onde

coulombienne (qui tient compte de la répulsion électronique) est remplacée par un facteur dit ″facteur de Gamow″ - donnait également un bon accord qualitatif avec l'expérience.

D'autres tentatives pour introduire les effets de second ordre jouant un rôle prépondérant dans des situations où les mécanismes à deux étapes ″Two-Step″ sont prédominants ont également été proposées [32-35].

Citons enfin les travaux de Kheifets *et al.* [36-38] basés sur le modèle ″Convergent Close Coupling″ (CCC) qui donne des résultats encourageants, en bon accord avec les expériences. Plus récemment, un modèle très sophistiqué, connu sous le nom d'″approche 6C″ (un produit de six fonctions d'onde coulombiennes), a été utilisé avec succès dans le cas de la double ionisation de l'hélium [39]. Dans ce modèle, les interactions entre toutes les particules existant dans l'état final (l'électron diffusé et les deux électrons éjectés) et la cible doublement ionisée ont été prises en compte.

Du point de vue expérimental, le groupe d'Orsay a réalisé plusieurs expériences de type (*e*,3*e*) sur des cibles de gaz rare comme l'argon [40-43], le néon [44], le krypton et le xénon [45-46] ou encore sur l'atome d'hélium [47,48]. Dans ces expériences, les valeurs des énergies ainsi que les directions prises par l'électron diffusé et les deux électrons éjectés sont déterminées, donnant ainsi des informations très détaillées sur les mécanismes réactionnels de la double ionisation. Malheureusement, ce type d'expériences demeure difficile et rare et on doit souvent se ″satisfaire″ d'expériences de type (*e*,3-1*e*) dans lesquelles seuls deux électrons parmi les trois sont détectés [49-52].

En ce qui concerne les cibles moléculaires, les prédictions théoriques disponibles dans la littérature sont plus rares, notamment du fait de la complexité à décrire le double continuum multicentrique. Citons cependant les récents travaux de Serov *et al.* [53] utilisant la méthode ″Time Dependent Scaling″ (TDS), ceux de Chuluunbaatar *et al.* [54] qui utilisent la fonction d'onde à deux centres appelée ″Two Centre Continuum Wavefunction″ (TCC). En 2004, dans le cadre de sa thèse de doctorat, Mansouri [55] a étudié les réactions (*e*,3*e*) et (*e*,3-1*e*) induites sur la molécule H_2 en utilisant le modèle 2CWG dans le contexte de la seconde approximation de Born.

Contrairement aux expériences de double photo-ionisation qui ont été largement reportées [56-59], la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons reste très peu étudiée et limitée aux récentes données de type (*e*,3-1*e*) rapportées par Jones *et al.* [60]. Sur le plan théorique, seuls deux travaux, basés sur la première approximation de Born, sont disponibles dans la littérature. La première étude, proposée par Kada *et al.* [61], est limitée à

l'étude de la double ionisation de l'orbitale $1b_1$ en utilisant le modèle 3C. Plus récemment, Mansouri *et al.* [62] ont traité la double ionisation des quatre orbitales les plus externes de la molécule d'eau dans l'approche 2CWG. Dans ce dernier cas, les sections efficaces quintuplement différentielles sont rapportées pour une énergie incidente de 1 keV avec différentes énergies d'éjection (E_1+E_2 = 20 eV) et pour un angle de diffusion fixe $\theta_d = 1°$.

La présente étude apparaît donc comme l'une des premières approches théoriques développées pour décrire la double ionisation de la molécule d'eau dans sa globalité.

Le choix de l'étude de la molécule d'eau comme cible s'explique par le fait que cette dernière est la troisième molécule la plus abondante dans l'univers après H_2 et CO [63]. Par conséquent, plusieurs études fondamentales sur ses propriétés principales (structure électronique, réactions chimiques…) ont été rapportées dans divers domaines comme l'astrophysique, la physique des plasmas, la biophysique mais aussi la radiobiologie, le corps humain étant en effet composé d'eau pour plus de 80% en masse. La molécule d'eau représente donc une cible idéale pour étudier les processus ionisants induits dans la matière vivante par des particules chargées (ions et électrons) et nombreuses sont les simulations numériques (de type Monte Carlo) développées pour modéliser les conséquences biologiques radio-induites (cf par exemple [64-73]). Dans ces codes, l'histoire des particules chargées est décrite étape par étape par l'intermédiaire de sections efficaces (différentielles et totales) fournissant ainsi d'importantes informations sur la cartographie énergétique (cf par exemple le code développé par Champion *et al.* [74]). Ainsi, jusqu'à présent, la matière vivante est souvent modélisée par de l'eau, d'où l'importance de la présente étude dédiée au processus de double ionisation de la molécule d'eau.

Dans ce travail, nous nous limitons aux calculs des sections efficaces de la double ionisation de molécules d'eau orientées. Des observations dépendantes de l'orientation de la cible ont déjà été analysées dans le cas de molécules : citons par exemple les travaux de Takahashi *et al.* [75] sur l'ionisation et l'excitation de la molécule H_2 dans lesquels l'effet géométrique de l'orientation moléculaire sur l'amplitude du processus (e,2e) est clairement démontré. Citons également les travaux rapportés très récemment par Yamazaki *et al.* [76] sur la cartographie 3D de la photo-ionisation de molécules d'eau orientées dans l'espace.

L'étude menée dans cette thèse est réalisée dans le cadre de la première approximation de Born. Cette approximation est justifiée lorsque la vitesse de l'électron incident est grande devant la vitesse des électrons de la cible. Pour décrire le double continuum, nous avons utilisé le modèle 2CWG qui tient compte de la répulsion électronique entre les deux électrons éjectés. Ce modèle sera utilisé pour calculer les sections efficaces multiplement différentielles ainsi que les sections efficaces intégrées.

Le présent travail se compose de trois chapitres.

Le premier développe d'une manière générale les éléments de base concernant la théorie des collisions. Nous donnons en particulier l'expression de la section efficace multiplement différentielle pour les collisions (*e*,3*e*) dans le cadre de l'approximation de Born du premier ordre. Les mécanismes réactionnels directs, les conditions géométriques évoquées dans la troisième partie ainsi que les différents modèles théoriques utilisés dans le cadre de l'approximation de Born pour l'étude de la double ionisation sont ensuite présentés.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons notre approche théorique basée sur le modèle 2CWG pour le calcul de la matrice de transition en terme d'intégrales de base tenant compte de tous les effets d'échange possibles. Nous représentons aussi les fonctions d'onde décrivant les états initial et final du système en interaction. Le projectile est décrit par une onde plane alors que les deux électrons actifs liés à la molécule sont représentés par une fonction d'onde mono-centrique proposée par Moccia [77]. L'état final est décrit par un produit de deux fonctions d'onde coulombiennes et du facteur de Gamow.

Enfin, au cours du troisième chapitre, nous présentons et analysons l'ensemble des résultats obtenus. Différentes figures représentant la variation des sections efficaces (*e*,3*e*) en fonction des différentes paramètres du système (orientation moléculaire, angle de diffusion) sont interprétées en mettant en évidence les différents mécanismes réactionnels de la double ionisation. Nous analysons en particulier les sections efficaces associées au cas où seuls deux électrons parmi les trois sont détectés dans la voie finale, situation que l'on peut rapprocher d'une étude (*e*,2*e*). Les résultats obtenus dans ce cas, notés (*e*,3-1*e*), sont comparés aux données théoriques rapportées par Champion *et al.* [78] dans leur étude sur l'effet d'orientation de la molécule d'eau sur les sections efficaces du processus (*e*,2*e*).

Chapitre I

Notions sur le processus de double ionisation

I.1 Introduction

Dans ce chapitre introductif, nous rappelons les définitions et les principes de base de la théorie des collisions. Il est aujourd'hui bien connu que les résultats des expériences de collisions s'expriment au moyen de quantités, appelées sections efficaces, reliées directement au comportement asymptotique des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger. Notre objectif est de donner l'expression explicite de la section efficace différentielle nécessaire à la description de la double ionisation.

Les premiers calculs de sections efficaces ont été effectués au cours des années trente [3,4] en utilisant l'approximation de Born du premier ordre sur laquelle nous reviendrons en détails dans ce premier chapitre. Plus tard, dans les années soixante, ces modèles ont été améliorés en décrivant plus précisément les états finaux et initiaux [14,79]. La grande difficulté de ces descriptions est la prise en compte des comportements asymptotiques dans un potentiel coulombien où plusieurs particules sont en interaction. Dans le cas de la simple ionisation, des modèles tels que celui de BBK (du nom des auteurs Brauner Brigs et Klar) [11] ont permis de décrire de manière plus précise ce continuum. Depuis les années 80, les performances des calculs sur ordinateur ainsi que des algorithmes introduits dans les méthodes numériques ont largement contribué à l'amélioration des modèles. Des mécanismes plus complexes, de deuxième ordre par exemple [27], ont pu ainsi être introduits pour rendre compte de certains résultats expérimentaux [48].

Dans l'ensemble de notre travail, tous les calculs seront développés dans le système des unités atomiques (u.a.) sauf indications spécifiques contraires.

I.2 Définition d'une réaction (*e*,3*e*)

Dans notre cas, le processus de double ionisation, noté usuellement (*e*,3*e*), est dû à la collision d'un faisceau d'électrons monocinétiques, d'énergie E_i et d'impulsion $\vec{k}_i$, avec les électrons de la cible atomique où moléculaire que nous notons *X*. L'électron incident est diffusé dans une direction spatiale définie par l'angle polaire θ_d et l'angle azimutal φ_d. L'électrons diffusé est détecté avec une énergie E_d et une quantité de mouvement $\vec{k}_d$. Les deux électrons éjectés dans le continuum de l'ion résiduel sont détectés en coïncidence avec l'électron diffusé et sont caractérisés par leurs énergies cinétiques E_1 et E_2, par leurs quantités de mouvement $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ et par leurs directions d'éjection Ω_1 et Ω_2 relativement à la direction d'incidence.

Le processus de double ionisation peut alors être schématisé par la réaction suivante

$$e_i^- + X \rightarrow X^{2+} + e_1^- + e_2^- + e_d^-, \qquad \text{(I.1)}$$

où X^{2+} représente l'ion résiduel, e_i^-, e_d^-, e_1^- et e_2^- représentant respectivement les électrons incident, diffusé et éjectés. Nous représentons ce processus sur le schéma de la Figure I.1.

La masse de l'électron projectile étant très petite devant celle de la cible, le transfert d'énergie cinétique de l'électron à l'ion est négligeable. Ceci permet d'établir les équations de conservation d'énergie et de quantité de mouvement, données par

$$E_i = E_d + E_1 + E_2 + I^{2+} \tag{I.2}$$

et

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K}, \tag{I.3}$$

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

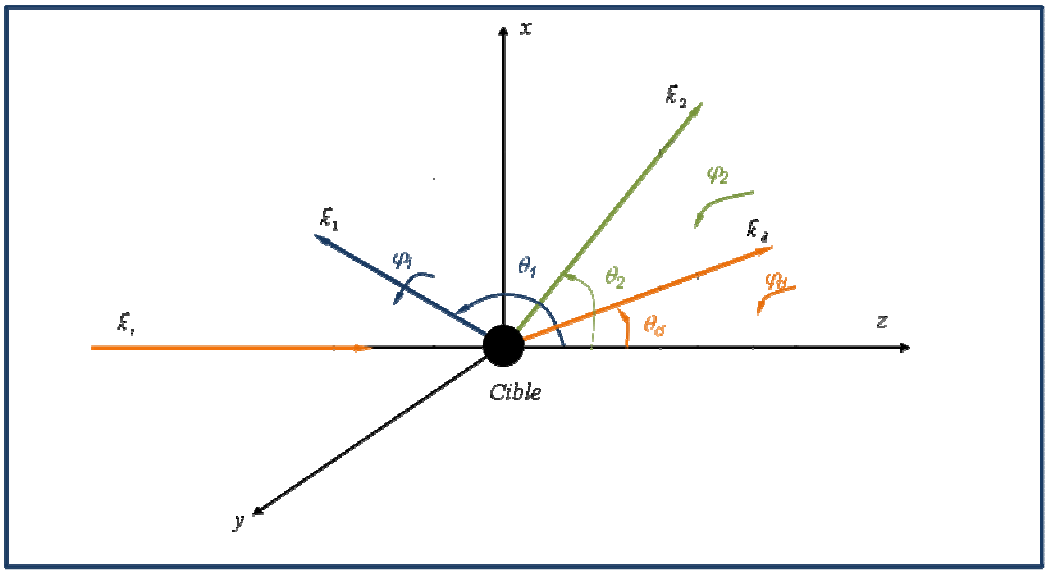


Figure I.1 : Représentation des différents vecteurs d'onde $\vec{k}_i$, $\vec{k}_d$, $\vec{k}_1$, et $\vec{k}_2$ associés respectivement aux électrons incident, diffusé et éjectés. θ_d, θ_1, et θ_2 sont les angles polaires de diffusion et d'éjection. φ_d, φ_1, et φ_2 sont les angles azimutaux de diffusion et d'éjection.

I.3 Notion de sections efficaces

Considérons un flux homogène F de particules incidentes mono-énergétiques qui entrent en collision avec une cible composée de n particules identiques. Soit N_f le nombre d'électrons

émergeant par unité de temps, dans une direction (θ,φ) d'un élément d'angle solide $d\Omega$. On considère que les cibles sont suffisamment loin l'une de l'autre pour avoir un seul choc par particule incidente. On a donc

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

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

La section efficace totale est définie par

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

L'expression (I.5) représente la surface du flux qui contient l'ensemble des particules diffusées et est reliée à la probabilité de transition P_{if} par unité de temps par la relation

$$\sigma = \frac{P_{if}}{F}, \tag{I.6}$$

où P_{if} est la probabilité de transition par unité de temps d'un état initial préparé avec une énergie E_i et une quantité de mouvement $\vec{k}_i$ vers un état final observé par les détecteurs appropriés avec une énergie $E_f = E_d + E_1 + E_2 + I^{2+}$ et une quantité de mouvement $\vec{k}_f$. Pour une telle transition quantique, la probabilité peut être donnée par la relation [81]

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

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

$$T_{fi} = \left\langle\psi_f(\vec{k}_d,\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\middle|T\middle|\psi_i(\vec{k}_i,\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right\rangle, \tag{I.8}$$

où T est un opérateur de transition, $\psi_i(\vec{k}_i,\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ et $\psi_f(\vec{k}_d,\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ étant respectivement les fonctions d'onde de l'état initial et final du système en interaction (électron-cible).

I.4 Approximations de Born

Le problème d'ionisation est un processus dont l'étude théorique est compliquée. Il est donc nécessaire de faire appel à un certain nombre d'approximations de manière à alléger les difficultés rencontrées dans la détermination des sections efficaces et donc de l'élément de transition associé à l'opérateur de transition T . Parmi les approches les plus utilisées, citons l'approximation de Born proposée dès 1926 [82] pour le calcul des sections efficaces d'ionisation de cibles atomiques et/ou moléculaires. Le principe de cette approximation repose sur le fait que le potentiel d'interaction coulombien entre le projectile et les différentes particules de la cible est faible devant l'énergie totale de la cible ainsi que celle du projectile incident. Par conséquent, le potentiel diffuseur peut être traité comme une perturbation. L'opérateur de transition T peut alors être défini à l'aide de la fonction de Green G_0^+ [83] et du potentiel d'interaction V . La formulation de Born [82] conduit alors à un développement de T qui contient évidement V , soit

$$T = V + VG_0^+V + VG_0^+VG_0^+V + \dots . \qquad \text{(I.9)}$$

Ce développement de l'expression de *T* est appelé développement de Born aux différents ordres. Nous pouvons remarquer qu'il correspond à un développement en puissances du potentiel d'interaction entre le projectile et la cible.

La première approximation de Born consiste alors à ne retenir que le premier terme du développement, c'est-à-dire à négliger la contribution des termes contenant les puissances supérieures à 1, tandis que la seconde approximation de Born équivaut à remplacer T par VG_0^+V et ainsi de suite.

Une représentation graphique de l'opérateur de transition est donnée sur la Figure I.2.

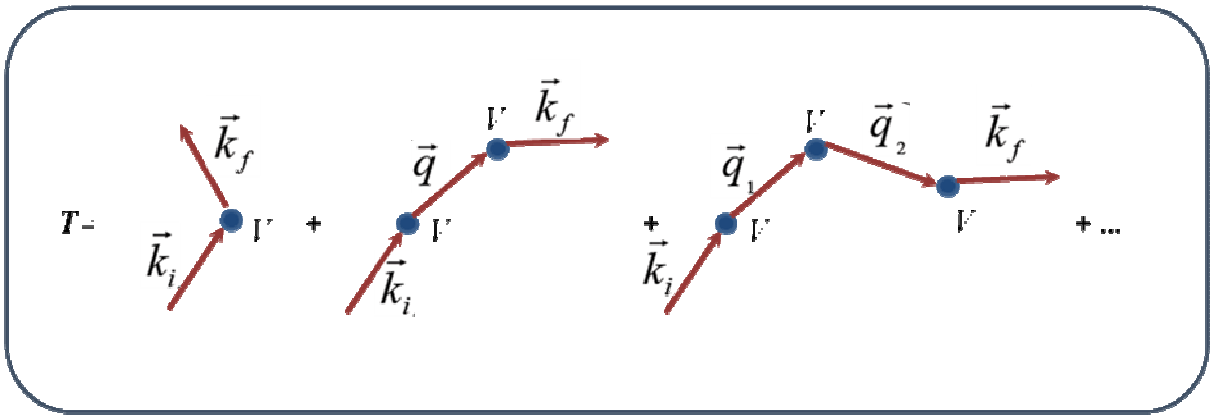


Figure I.2 : Représentation graphique de la matrice de diffusion.

La première partie de l'expression de T représente l'action de V qui fait passer la particule incidente de l'état initial $\langle \vec{k}_i |$ à l'état final $\langle \vec{k}_f |$. Le second terme représente l'action de V sur la particule incidente la faisant tout d'abord passer à l'état intermédiaire $\langle \vec{q} |$, puis de nouveau l'action de V conduisant à l'état final $\langle \vec{k}_f |$, et ainsi de suite pour les autres termes. L'état intermédiaire $\langle \vec{q} |$ peut être quelconque, car non observé. Finalement, l'ordre correspondant à la série de Born représente le nombre d'interactions de la particule incidente avec la cible. Une fois pour Born I, deux fois pour Born II…*etc*.

✓ *Validité de l'approximation de Born au premier ordre*

La validité et les limitations de l'approximation de Born peuvent être déterminées en interprétant les différents termes de l'équation (I.9). Le terme du premier ordre représente l'interaction simple de l'électron incident avec chacune des particules composant la cible. Les termes du *n*-ième ordre décrivent les *n* interactions successives du projectile avec ces mêmes particules. Ainsi, la première approximation de Born n'est valable que dans la mesure où l'on ne considère qu'une seule interaction du projectile avec la cible : c'est en général le cas pour des collisions ionisantes de cibles atomiques où moléculaires par des électrons dont la vitesse est grande devant celle des électrons liés à la cible [84-89].

La limite de validité de l'approximation Born I a été bien établie dans le cas de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène. Il faut en principe une énergie pour l'électron incident au moins égale à environ 25 fois l'énergie d'ionisation, ce qui fait une énergie de 340 eV. Le même calcul appliqué à l'atome d'Hélium donne une énergie de l'électron incident de l'ordre de 600 eV. Ceci correspond aux énergies pour lesquelles une grande partie des expériences (*e*,2*e*) à été effectuée [90]. En revanche, dans le cas de double ionisation, la frontière entre Born I et Born II n'est pas aussi claire. Toutefois, certaines expériences tendent à montrer qu'à énergies moyennes (autour de 700 eV), l'approximation Born I reste valable pour He [91].

I.5 Sections efficaces différentielles

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

préservant les conditions de conservation des énergies et des quantités de mouvement, données plus haut, soit

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int \delta(E_i - E_f)\delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K})) \left|T_{fi}\right|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \, d\vec{k}_d d\vec{K}. \qquad \text{(I.10)}$$

La fonction $\delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_d + \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{K}))$ permet, par ses propriétés mathématiques, d'éliminer une des intégrales. L'intégration de l'expression (I.10) sur $d\vec{K}$ conduit à

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

qui correspond à une expérience de collision dans laquelle seule l'existence de l'ion X^{2+} dans un état donné est observée.

Dans le cadre de la première approximation de Born, l'expression de l'amplitude de transition est donnée par

$$T_{fi} = \left\langle \psi_f(\vec{k}_d, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \middle| V \middle| \psi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle . \qquad \text{(I.12)}$$

Du point de vue expérimental, un détecteur est disposé loin de la zone d'interaction et mesure le nombre de particules diffusées ou éjectées par unité de temps. L'accumulation de divers paramètres énergétiques et directionnels associés à chacune des particules émergentes implique une restriction dans les mesures de comptabilisation des particules de l'état final. Pour limiter la détection à des valeurs précises d'énergie et d'angles de direction, les détecteurs n'occupent qu'un angle solide $d\Omega$ et n'observent par conséquent qu'une partie des particules diffusées ou éjectées. Dans ce cas, on parle de sections efficaces différentielles.

I.5.1 Sections efficaces simplement différentielles

Si le détecteur permet de déterminer la direction de l'un des électrons émergents en coïncidence avec l'ion résiduel, la section efficace est dite simplement différentielle en angle. 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

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_d^2 dk_d \delta(E_i - E_f) \left|T_{fi}\right|^2 d\vec{k}_1 d\vec{k}_2. \qquad \text{(I.13)}$$

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

En plus de cette section efficace, on peut également définir la section efficace simplement différentielle en énergie, notée $d\sigma/dE$ et donnée par [92]

$$\frac{d\sigma}{dE_{j'}} = \frac{(2\pi)^4 k_{j'}}{k_i} \int d\Omega_{j'}\, \delta(E_i - E_f)\, \left|T_{fi}\right|^2 d\vec{k}_j d\vec{k}_d \,. \tag{I.14}$$

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

I.5.2 Sections efficaces doublement et triplement différentielles

Si le détecteur permet aussi la détection des deux électrons éjectés, on peut déterminer à partir de l'équation (I.13) les sections efficaces doublement et triplement différentielles décrivant la probabilité de détecter un ou deux électrons éjectés, respectivement dans les directions Ω_1 et Ω_2, soit

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

et

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

I.5.3 Sections efficaces quadruplement différentielles

Si l'on ajoute la possibilité d'une détection en énergie de l'un des électrons émergents, on peut déterminer la section efficace quadruplement différentielle en angle et en énergie. D'après l'égalité $E = k^2/2$ et en utilisant la relation $dE = kdk$ nous pouvons écrire, en partant de l'expression de la section efficace triplement différentielle

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

Dans un processus de double ionisation pour lequel l'énergie I^{2+} est connue, la valeur de l'énergie de l'électron incident E_i est choisie et les valeurs des énergies E_d, E_1 et E_2 sont

déduites à partir de la relation de conservation de l'énergie. Si le détecteur du premier électron éjecté est réglé sur une valeur donnée E_1, nous pouvons écrire la section efficace quadruplement différentielle comme

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

qui renseigne sur les distributions énergétiques du premier électron éjecté et angulaires des trois électrons détectés après la collision. Ce type d'expérience est souvent noté (*e,3-1e*) où l'un des électrons dans la voie finale n'est pas détecté. Lahmam Bennani *et al.* [49,93] ont réalisé de nombreuses expériences de ce type pour étudier le processus de double ionisation avec détection de deux électrons en coïncidence dans la voie de sortie sans tenir compte du sort du troisième électron.

I.5.4 Sections efficaces quintuplement différentielles

La section efficace est dite quintuplement différentielle si l'on peut détecter l'électron diffusé d'énergie connue à travers un angle solide Ω_d et les deux électrons éjectés avec des énergies E_1 et E_2 à travers des éléments des angles solides Ω_1 et Ω_2. Par conséquent, la section efficace quintuplement différentielle est une fonction de tous les paramètres cinématiques de la collision et s'écrit

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

C'est la section efficace la plus différentielle dans le cas de processus de double ionisation car elle contient toutes les informations nécessaires sur la réaction (*e*,3*e*) et représente la probabilité de détecter en coïncidence l'électron diffusé dans une direction donnée et les électrons éjectés dans des directions particulières et avec des énergies données**.**

Par ailleurs, dans le cas de cibles moléculaires, notons que nous devons également prendre en compte l'orientation de la cible dans l'espace, celle-ci étant communément décrite via les angles d'Euler (α,β,γ) sur lesquels nous reviendrons en détails dans le chapitre suivant. Il s'agit dans ce cas de sections efficaces six fois différentielles. Cependant, pour des commodités d'écriture dans ce travail, nous continuerons d'appeler ces dernières *sections efficaces quintuplement différentielles* et nous les étudierons en fonction de l'orientation relative de la cible ionisée. Nous verrons ainsi que dans le cas de la molécule d'eau, l'orientation de la cible joue un rôle important dans le processus de double ionisation.

I.6 Mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la section efficace s'exprime en fonction des éléments de la matrice de diffusion *T*. Des éléments du premier et du deuxième ordre, au sens de la série de Born, sont utilisés pour rendre compte des mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation. Ces différents scénarios sont développés ci-dessous [22,94].

I.6.1 Mécanisme « Shake-Off »

Le mécanisme ″Shake-Off″ (SO) est un mécanisme du premier ordre. Il consiste en une interaction unique de l'électron incident avec la cible qui éjecte deux électrons sous l'effet du potentiel *V*. Si l'atome est constitué de *N* électrons, *V* s'écrit

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

Dans cette expression, *Z* est la charge du noyau, r_0 la distance entre l'électron incident et le noyau et r_{0i} la distance entre l'électron incident et l'électron *i* de la cible. Ce mécanisme peut être vu de la manière suivante : le projectile interagit avec un seul électron de la cible et l'éjecte tandis que le deuxième électron est éjecté de l'ion résiduel. Ceci a été expliqué par le mécanisme SO dans lequel le réarrangement de la cible, dû au changement brutal de son potentiel suite à l'éjection du premier électron, entraîne l'éjection d'un deuxième électron (cf Figure I.3a). L'amplitude de transition s'écrit comme une transition entre l'état initial et final sous l'effet de potentiel *V*.

Dans le cas de petites cibles comme l'atome d'hélium, l'expression de *V* se réduit à trois termes. En revanche, dans le cas de cibles qui contiennent plus de deux électrons, l'expression de *V* devient plus complexe. Une première étape consiste alors à se placer dans l'approximation du cœur gelé dans laquelle seuls deux électrons ″actifs″ sont pris en compte : c'est l'approximation que nous retiendrons dans l'ensemble de notre travail. L'amplitude de transition s'écrit alors

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

où Ψ_i et Ψ_f représentent respectivement les états initial et final du système.

I.6.2 Mécanisme à deux étapes « TS1 »

Un autre mécanisme du premier ordre, mais séquentiel, en deux étapes, est le mécanisme TS1. Cette réaction est du premier ordre car l'électron incident n'interagit qu'une seule fois avec la cible en lui arrachant un électron qui, lui-même, entre en collision avec un second électron de

la cible et l'éjecte (cf Figure I.3b). Ce mécanisme se fait en deux temps et chaque séquence est représentée par une amplitude de transition de telle sorte que cette réaction est finalement le produit des amplitudes propres à chaque étape. Lors de la première ionisation, l'ion résiduel est dans n'importe quel état d'excitation. La transition globale est alors la somme des amplitudes de transitions sur tous les états intermédiaires. L'expression de cette amplitude s'écrit [95]

$$\begin{aligned} T_{TS1} = \left(-\frac{1}{\pi}\right)\sum_n \int \frac{d\vec{k}_1'}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_1'^2 - k_d^2 - 2I_n)} \left\langle \psi_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_n^+(\vec{k}_1'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle \\ \times \left\langle \psi_n^+(\vec{k}_1'; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle, \end{aligned} \tag{I.22}$$

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

I.6.3 Mécanisme à deux étapes « TS2 »

Un autre mécanisme pris en compte dans les modèles est un mécanisme de second ordre (au sens du développement de Born) où l'électron incident interagit deux fois avec la cible. La première interaction ionise une première fois la molécule, puis un second impact de l'électron incident sur la cible éjecte de nouveau un électron de la cible (cf Figure I.3c). Ce mécanisme se décrivant en deux temps, le formalisme vu dans le paragraphe précédent s'applique aussi dans ce cas. De ce fait, l'amplitude du mécanisme TS2 est la somme sur tous les états intermédiaires des amplitudes de chaque état ionique lié à la première ionisation. L'amplitude de transition de cette réaction est donnée par la relation [95]

$$\begin{aligned} T_{TS2} = & \left(-\frac{1}{\pi}\right)\sum_n \int \frac{d\vec{k}_d'}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_d'^2 - k_1^2 - 2I_n)} \left\langle \psi_f(\vec{k}_2, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_n^+(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d' r_0} \right\rangle \\ & \times \left\langle \psi_n^+(\vec{k}_1; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle \\ & + \left(-\frac{1}{\pi}\right)\sum_n \int \frac{d\vec{k}_d'}{(2\pi)^3 (k_i^2 - k_d'^2 - k_2^2 - 2I_n)} \left\langle \psi_f(\vec{k}_1; \vec{r}_1) e^{i\vec{k}_d \vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_{01}} \right| \psi_n^+(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \right\rangle \\ & \times \left\langle \psi_n^+(\vec{k}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_d' \vec{r}_0} \left| \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} \right| \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \right\rangle, \end{aligned} \tag{I.23}$$

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

L'expression (I.23) montre que la réaction peut être décrite comme deux interactions successives entre l'électron incident et la cible atomique ou moléculaire.

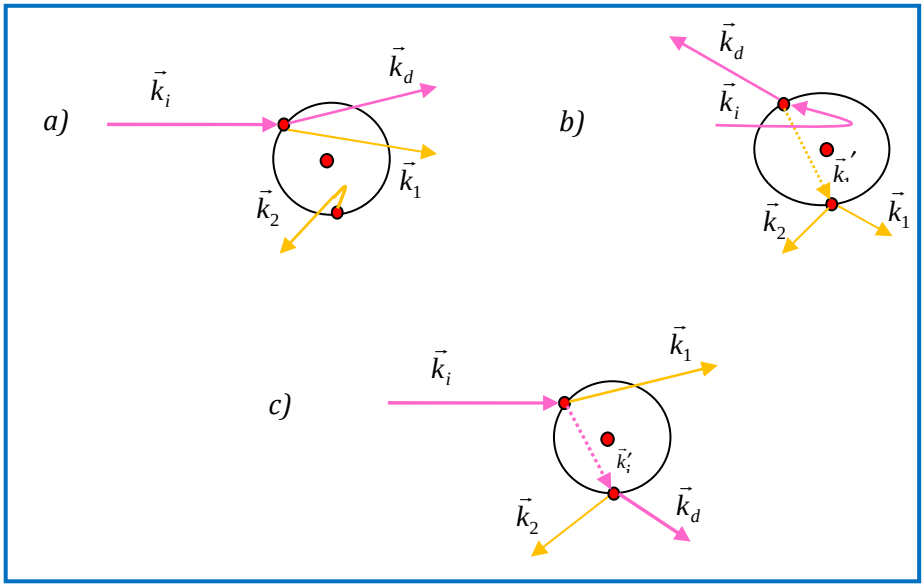


Figure I.3 : Représentation schématique des mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation. a) Mécanisme "SO", b) Mécanisme à deux étapes "TS1", c) Mécanisme à deux étapes "TS2".

I.7 Conditions cinématiques et géométriques de la double ionisation

Dans la présente partie, nous décrivons les différentes conditions cinématiques et géométriques généralement utilisées dans les expériences, la plupart d'entre elles étant réalisées dans des conditions géométriques coplanaires, c'est-à-dire avec trois électrons sortants détectés dans un plan contenant les angles θ_d, θ_1 et θ_2 par rapport à la direction d'incidence, alors que l'angle relatif azimutal $\Phi = |\varphi_1 - \varphi_2|$ prend les valeurs 0 ou π. Nous distinguons deux types de géométrie coplanaire : symétrique et asymétrique.

Notons cependant que d'autres expériences sont réalisées avec des conditions géométriques non coplanaires c'est-à-dire avec des électrons détectés en dehors du plan de collision. Dans ce cas aussi, on distingue deux types de géométrie, symétrique et asymétrique.

I.7.1 Géométrie coplanaire symétrique

Dans ce cas, les deux électrons éjectés sont détectés dans des directions symétriques par rapport à la direction d'incidence, autrement dit : $\theta_1 = 2\pi - \theta_2$ (cf Figure I.4) et avec des énergies égales et très petites devant celle de l'électron diffusé $(E_1 = E_2 << E_d)$. Cette symétrie a été utilisée dans plusieurs expériences sur différentes cibles atomiques comme le néon [44] et l'hélium [96].

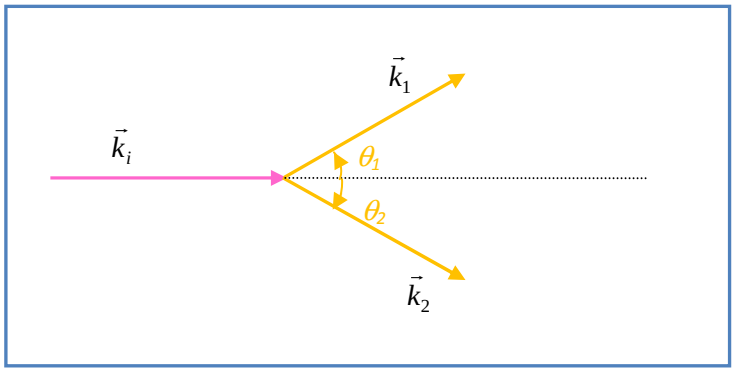


Figure I.4 : Géométrie coplanaire symétrique.

I.7.2 Géométrie coplanaire asymétrique

Ce type de géométrie suppose que les vecteurs d'impulsion $\vec{k}_i$, $\vec{k}_d$, $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ se trouvent dans le plan de collision. Les deux électrons éjectés sont détectés avec des énergies très faibles et différentes $(E_{1,2} << E_d)$. L'électron rapide est diffusé sous un angle θ_d généralement fixé à des valeurs inférieures à 1.5°. Pour les deux électrons éjectés, les deux angles polaires sont variables et différents. De façon générale, dans l'expérience, on distingue trois modes d'angle d'éjection qui sont succinctement décrits ci-dessous.

- *Mode de l'angle individuel fixé*

Ce mode consiste à fixer un des deux angles θ_1 ou θ_2 des deux électrons éjectés, tout en faisant varier l'autre angle entre 0 et 2π dans le sens trigonométrique (cf Figure I.5). Cette condition cinématique a été utilisée par Lahmam Bennani *et al.* [96] et Kheifets *et al.* [36] pour une cible d'hélium.

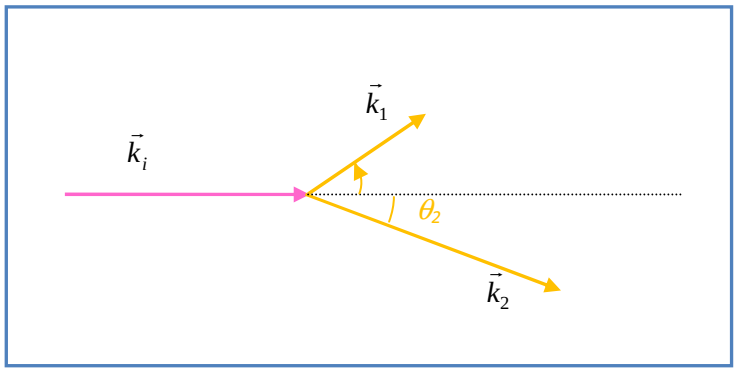


Figure I.5 : Mode de l'angle individuel fixé (θ_2 est fixé).

- *Mode de l'angle relatif constant*

Dans ce type de géométrie, les directions de l'électron éjecté sont déterminées de telle sorte que l'angle relatif $\theta_{12} = |\theta_1 - \theta_2|$ reste constant. Ce dernier est mesuré positivement dans le sens trigonométrique (cf Figure I.6). Ce type d'arrangement a été utilisé par El Marji *et al.* [40] et Schröter *et al.* [44] pour mesurer la section efficace quintuplement différentielle de la double ionisation de l'argon pour El Marji et de néon pour Schröter et par Taouil *et al.* [97] et Dorn *et al.* [98] pour étudier le processus (*e*,3*e*) de l'atome d'hélium.

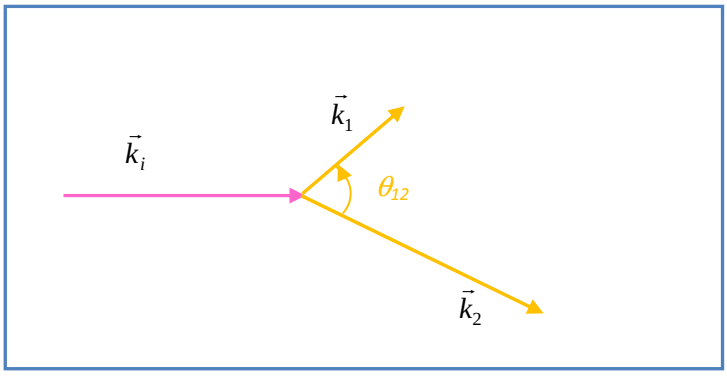


Figure I.6 : Mode de l'angle relatif constant.

- *Mode de l'angle mutuel intégré*

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

I.7.3 Géométrie non coplanaire symétrique

Ce type d'arrangement est caractérisé par l'éjection des deux électrons de la cible avec des angles polaires égaux et symétriques par rapport à la direction d'incidence, tandis que l'angle relatif azimutal prend les valeurs $\Phi = |\varphi_1 - \varphi_2 - \pi|$ (cf Figure I.7). Cette condition est plus générale que les précédentes car les deux électrons éjectés peuvent être détectés dans toutes les directions possibles de l'espace. Cette géométrie a été utilisée par Takahashi *et al.* [99,100] pour réaliser des expériences de simple ionisation de la molécule H_2, par Watanabe *et al.* [34,101] pour mesurer des sections efficaces de simple et de double ionisation de l'atome d'hélium et par Watanabe *et al.* [102] pour le calcul des sections efficaces quadruplement différentielles de double ionisation de l'hélium par impact d'électrons.

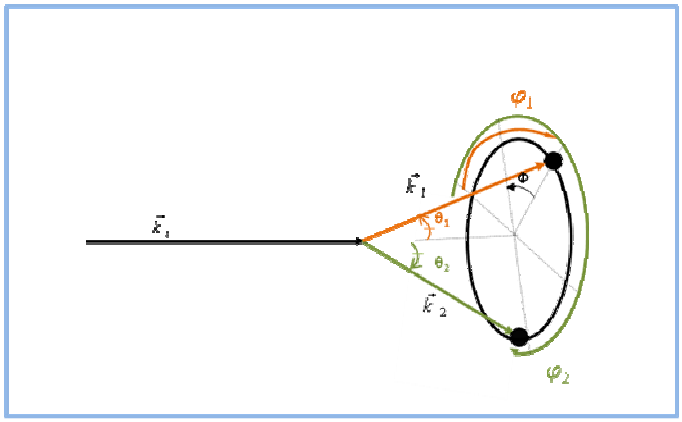


Figure I.7 : Géométrie symétrique non coplanaire.

I.7.4 Géométrie non coplanaire asymétrique

Dans ce type d'expérience, les électrons éjectés sont détectés avec des énergies différentes et les angles polaires sont également différents. Les électrons dans la voie de sortie sont détectés en dehors du plan de collision et l'angle relatif azimutal prend les valeurs suivantes $\Phi = |\varphi_1 - \varphi_2 - \pi|$ (cf Figure I.8).

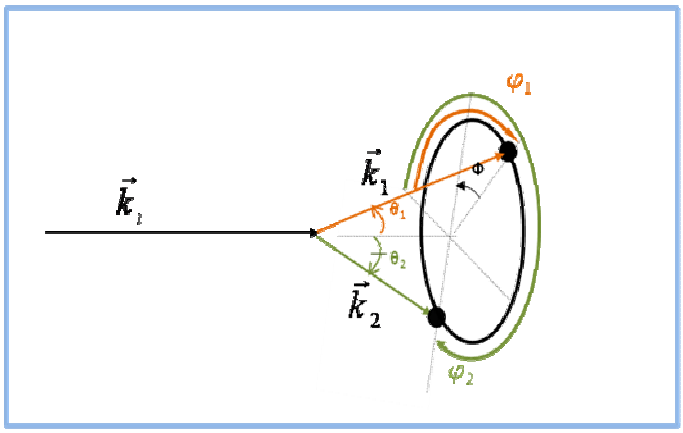


Figure I.8 : Géométrie asymétrique non coplanaire.

I.8 Description du double continuum

La fonction d'onde finale doit décrire les trois électrons libres dans le champ coulombien de l'ion résiduel. Ce problème est connu sous le nom de double continuum électronique dont la description est l'un des problèmes les plus importants, et non résolus exactement, de la physique atomique. Ce problème a engendré plusieurs types de descriptions qui ont eu pour conséquence d'introduire dans le cadre de Born I et Born II autant d'approximations. Cependant, depuis les années soixante, plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'étudier le processus de double ionisation d'un système atomique (ou moléculaire) par impact d'électrons rapides ou lents. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes fonctions appropriées pour décrire les électrons dans l'état du continuum.

I.8.1 Description perturbative du premier ordre

Bien que cette approximation ne prenne en considération que les processus du premier ordre, nous pouvons citer plusieurs modèles basés sur cette dernière.

- *Modèle des ondes planes*

Dans ce modèle tous les électrons participant à la collision sont décrits par des ondes planes. Ce modèle ne tient compte ni des interactions entre les deux électrons éjectés et l'ion résiduel, ni des interactions entre les deux électrons éjectés eux mêmes. Par conséquent, ce modèle n'est valide que pour des énergies d'éjection très élevées. Dans ce cas, l'amplitude de transition s'écrit sous la forme [21]

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

Ce modèle a été utilisé par Neudatchin *et al.* [20] qui ont montré que la distribution angulaire des trois électrons dans le continuum pour la double ionisation par impact électronique était très sensible à la corrélation inter-atomique. Les auteurs ont ainsi calculé la section efficace quintuplement différentielle pour des électrons incidents de 30 keV dans une géométrie coplanaire symétrique. Les deux électrons éjectés ont les mêmes impulsions en module mais sont éjectés dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau incident.

Smirnov et *al.* [21] ont effectué un travail similaire en utilisant la même approximation à grande énergie incidente. Ils ont montré le rôle et l'importance de la corrélation électron-électron dans la voie initiale.

- *Modèle des ondes coulombiennes à charges effectives fixes*

Dans ce modèle, introduit par Byron et Joachain [14,79] afin d'étudier la section efficace totale de la double ionisation de l'hélium, les deux électrons éjectés sont décrits par deux fonctions d'onde coulombiennes non corrélées. L'interaction des électrons éjectés avec l'ion résiduel est bien prise en compte tandis que la corrélation entre les deux électrons éjectés est complètement négligée. De plus, tout effet d'écran entre ces deux électrons a été ignoré ce qui implique que la charge vue par chaque électron est celle de l'ion résiduel ($Z = 2$).

Ce modèle a été utilisé en 1991 par Dal Cappello et Le Rouzo [23] qui ont étudié la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons rapides. Les auteurs ont conclu que l'introduction partielle de la corrélation dans l'état final conduisait à l'éjection des deux électrons dans la même direction (celle du moment de transfert). Ceci semble impossible dans la réalité surtout dans le cas où des électrons éjectés ont la même énergie.

- *Modèle des ondes coulombiennes à charges effectives variables*

Afin d'améliorer le modèle précédent, Dal Cappello et Le Rouzo [23] ont introduit la corrélation dans l'état final de façon approximative en décrivant les deux électrons éjectés par des fonctions d'onde coulombiennes à charges effectives variables dépendant des angles d'éjection. Dans ce cas, la fonction d'onde de la cible dans la voie finale doit être orthogonale à la fonction d'onde dans la voie initiale. Ces charges effectives sont, en quelque sorte, des paramètres ajustables qui doivent satisfaire les conditions de Peterkop [103] données par

$$\frac{Z_1}{k_1}+\frac{Z_2}{k_2}=\frac{2}{k_1}+\frac{2}{k_2}-\frac{1}{\left|\vec{k}_1-\vec{k}_2\right|}, \tag{I.25}$$

où les charges effectives Z_1 *et* Z_2 se calculent en utilisant la formule de Rudge [104] et Schulz [105]

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

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

Popov *et al.* [27], dans un travail portant sur la double ionisation de l'hélium à grande énergie, ont étudié la contribution des mécanismes à deux étapes dans le cadre de la seconde approximation de Born en se basant sur le modèle à ondes planes et le modèle à deux ondes coulombiennes à charges effectives variables. Ils ont conclu que le mécanisme TS2 était négligeable à grande énergie d'incidence. Ils ont aussi remarqué que pour des électrons éjectés d'énergies relativement grandes ($E_1 = E_2 = 500$ eV), la section efficace quintuplement

différentielle associée au mécanisme SO était centrée autour de la direction du moment de transfert, tandis que celle associée au mécanisme TS1 admettait un maximum si l'impulsion totale des électrons éjectés était comparable à celle du moment de transfert. Ils ont également conclu que, pour des énergies d'éjection faibles, les contributions des mécanismes SO et TS1 étaient du même ordre de grandeur et présentaient un important effet d'interférence.

- *Modèle des ondes distordues*

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

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

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

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

satisfaisant les conditions initiales

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

Dans l'expression (I.30), δ_l représente le déphasage de la $l^{ième}$ onde partielle du développement.

- *Modèle de BBK ou 3C*

Ce modèle, introduit par Brauner, Briggs et Klar en 1989 [11] pour l'étude de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène, permet de prendre en compte l'interaction entre le noyau et chacun des électrons éjectés ainsi que la répulsion entre ces derniers. Il vérifie aussi les conditions asymptotiques exactes du problème à trois corps. Ainsi, il améliore considérablement le modèle des ondes planes, le modèle des ondes coulombiennes qui négligeaient ou prenaient en compte de façon empirique la répulsion entre les deux électrons éjectés.

Le modèle BBK est actuellement le plus approprié pour décrire le double continuum. La fonction BBK s'écrit

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

où le facteur de coulomb $C(\alpha,\vec{k},\vec{r})$ est défini par

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

Où $\Gamma(1-i\alpha)$ et ${}_1F_1(a,b,c)$ représentent respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique confluente [106].
Dans l'expression (I.31), on a

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

Ce modèle présente un grand inconvénient - celui du temps de calcul - notamment pour évaluer la fonction d'onde contenant trois fonctions hypergéométriques confluentes. Pour y remédier, Dal Cappello *et al.* [31] ont proposé une nouvelle approche qui consiste à imposer arbitrairement à la troisième fonction hypergéométrique 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 angulaire dans l'état final. Hda *et al.* [107] ont ainsi vérifié avec succès cette approximation dans le cas de la double ionisation des gaz rares comme le krypton et l'argon. En effet, les auteurs ont observé la même forme de la distribution angulaire avec et sans la troisième fonction hypergéométrique avec cependant une différence d'amplitudes des sections efficaces. Ainsi, pour des énergies d'éjection $E_1 = 20$ eV et $E_2 = 10$ eV, les sections efficaces quintuplement différentielles du krypton différent des résultats expérimentaux d'un facteur 0.33. Dans les mêmes conditions cinématiques, les sections efficaces quintuplement différentielles de l'argon différent des résultats expérimentaux d'un facteur 60.

Joulakian et *al.* [108] ont étudié la double ionisation de l'hélium atomique par impact d'électrons rapide (5109 eV) en utilisant le modèle BBK. Les auteurs ont ainsi trouvé une section efficace nulle quand les deux électrons de la cible sont éjectés dans la même direction et avec la même énergie. De plus, ils ont montré que la corrélation dans l'état final a un effet plus important que dans l'état initial.

Toujours dans le cadre de ce même modèle, Lamy *et al.* [109] ont traité la double ionisation de l'ion H^- et de l'hélium atomique. Dans le cas d'une géométrie coplanaire à haute énergie, ils ont ainsi remarqué que pour H^-, la section efficace quintuplement différentielle est maximale dans la direction perpendiculaire au moment de transfert pour des énergies d'éjection égales et lorsque l'un des deux électrons de la cible est éjecté dans la même direction du moment de transfert, alors que pour des énergies différentes, le maximum est localisé dans la direction opposée à celle du moment de transfert. Ils ont aussi constaté que la section efficace quintuplement différentielle est plus grande si, d'une part, les énergies d'éjections sont petites, et d'autre part, les deux électrons sont émis avec des énergies différentes.

I.8.2 Au delà de la première approximation de Born

- *Seconde approximation de Born*

A faible énergie d'incidence, l'expérience a montré que la première approximation de Born est incapable de décrire la réaction (*e*,3*e*) [33], ce qui s'explique par la présence d'effets d'ordre supérieurs qui sont, par définition, non pris en compte dans la première approximation de Born qui ne considère que les effets de premier ordre de l'interaction projectile-cible. L'introduction du deuxième terme dans la série de Born permet de décrire les interactions successives subies par le projectile lors de sa collision avec la cible [110]. L'utilisation de cette approximation dans l'étude de la double ionisation nécessite cependant un temps de calcul très long.

- *Modèle 6C*

Ce modèle prend en considération toutes les interactions possibles entre les différentes particules dans la voie de sortie. La fonction d'onde finale est décrite par un produit de six fonctions d'onde coulombiennes qui décrivent l'électron diffusé et les deux électrons éjectés en tenant compte de leur interaction avec le noyau, ainsi que toutes les interactions entre les trois électrons dans la voie finale. Les quatre particules dans la voie finale sont traitées comme étant identiques. En effet, ce modèle va au-delà de la deuxième approximation de Born. Le seul inconvénient représenté par ce modèle est le temps de calcul considérable nécessaire à l'évaluation de l'intégrale à neuf dimensions. Les résultats obtenus par cette méthode présentent un très bon accord avec les données expérimentales [39,111-113]

Elazzouzi *et al.* [113] ont utilisé le modèle 6C dans leur étude portant sur la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons à basse énergie (E_i = 601 eV). Afin de réduire le temps de calcul, ils ont tenu compte de la répulsion électron- électron par l'introduction de trois facteurs de Gamow. Ils ont effectué une comparaison entre les résultats obtenus par le modèle

6C et les résultats de la deuxième approximation de Born par l'application de l'approximation de la fermeture [114]. Les résultats obtenus dans le cadre du modèle 6C avec des charges effectives variables sont en bon accord avec les données expérimentales pour des distributions angulaires allant de 225° à 305°, alors que le modèle utilisant la seconde approximation de Born donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales pour des distributions angulaires allant de 310° à 340°. Les auteurs ont conclu qu'aucun modèle, à lui seul, n'était capable d'expliquer toutes les caractéristiques des distributions angulaires mesurées pour une énergie incidente de 601 eV.

- *Modèle BBK dans le cadre de la seconde approximation de Born*

Afin d'étudier la double ionisation de quelques gaz rares (le néon, l'argon, le magnésium et l'hélium), Grin *et al.* [114] ont développé le modèle BBK approximé dans le cadre de la deuxième approximation de Born. Ce formalisme consiste à remplacer la fonction d'onde coulombienne qui décrit l'interaction entre les deux électrons éjectés par un facteur de Gamow.
Le calcul du second terme dans l'approximation de Born, présente une grande difficulté puisqu'il exige la description de tous les états intermédiaires du système. Ce problème peut être simplifié en considérant que certains états sont très rares. De plus, la sommation sur les états intermédiaires peut être effectuée en introduisant l'approximation de fermeture

$$\sum_n |\Psi_n,\, n\rangle\langle n,\, \Psi_n| = 1. \tag{I.34}$$

Ancarani *et al.* [115] ont introduit pour la première fois le vrai modèle BBK dans le cadre de la seconde approximation de Born. Cependant, à grande énergie d'incidence, les résultats obtenus ne différent pas de ceux obtenus dans le cadre de la première approximation de Born.

I.9 Importance de la corrélation

Un des phénomènes les plus importants de la double ionisation est la sensibilité à la corrélation inter-électronique. Dans leurs travaux portant sur la distribution angulaire de la double ionisation de l'hélium par impact d'électrons, Dal Cappello et Le Rouzo [23] ont montré l'importance de la corrélation dans l'état final et, dans une moindre mesure, dans l'état initial. L'importance de la corrélation dans l'état initial a aussi fait l'objet de plusieurs études rapportées par Byron et Joachain [14], puis par Smirnov *et al.* [21].

Les corrélations se traduisent par des interactions coulombiennes qui existent entre les électrons de l'atome où de la molécule, exprimées par des potentiels ayant la forme $1/r_{ij}$ rendant

impossible la détermination exacte des solutions de l'équation de Schrödinger pour toute cible de plus de deux électrons. Cependant, l'énergie de corrélation peut être définie comme la différence entre l'énergie de l'état fondamental d'une cible atomique où moléculaire calculée par la méthode d'interaction de configuration et l'énergie de la molécule cible calculée avec une fonction de type Hartree Fock.

Par ailleurs, des corrélations peuvent aussi être engendrées lors de la collision puisque l'électron incident interagit avec le noyau et les électrons de la cible, ce qui introduit une polarisation de la cible et une distorsion de la surface de l'onde décrivant l'électron incident qui ne peut plus être décrite par une onde plane. Ces effets sont d'autant plus importants que le projectile s'approche lentement de la cible. Cependant, à grande vitesse d'impact, ces derniers deviennent pratiquement négligeables car l'électron incident reste un temps très court ″en face″ de la cible. Par contre, les conséquences des interactions post-collisionnelles sont beaucoup plus importantes. La répulsion coulombienne entre les électrons émergeant de la cible et l'action de l'ion résiduel sur ces électrons devrait être prise en compte. En effet, lors d'une ionisation produite par un projectile rapide, on retrouve après la collision un électron rapide qui est l'électron diffusé, dont le terme répulsif avec l'électron éjecté lent est faible. Ce n'est donc que dans la double ionisation que l'effet de la répulsion coulombienne entre les deux électrons éjectés lents sera important. Cependant, la répulsion entre l'électron diffusé et les électrons éjectés devient aussi importante si la collision a lieu à basse énergie. Afin de mettre en évidence l'importance de la corrélation dans la voie finale, entre les électrons éjectés, on a l'habitude d'introduire le facteur de Gamow qui traduit la forte répulsion entre les deux électrons éjectés, en particulier dans le cas d'énergies d'éjection voisines.

I.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé les quelques définitions nécessaires à l'étude du processus de double ionisation d'une cible atomique ou moléculaire. Nous avons également présenté les différents modèles théoriques existant pour calculer les sections efficaces multiplement différentielles tout en soulignant les difficultés rencontrées par les théoriciens pour décrire, de la manière la plus réaliste qui soit, le phénomène de double ionisation. Nous sommes donc en mesure de présenter dans le chapitre suivant le formalisme théorique développé dans le cadre de ce travail pour étudier la double ionisation d'une molécule d'eau orientée.

Chapitre II

Processus (*e*,3*e*) pour une molécule d'eau orientée

II.1 Introduction

L'étude que nous entamons porte sur la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons**.** Dans ce chapitre, nous déterminerons tout d'abord les fonctions d'onde initiale et finale décrivant notre système avant et après la collision doublement ionisante tout en gardant à l'esprit que dans le cas de collisions électroniques à grande vitesse d'impact, l'approximation de Born au premier ordre permet de décrire ce type de problème. Avant l'interaction, nous supposons que l'électron incident et la molécule d'eau sont très éloignés l'un de l'autre et considérons donc leur interaction comme nulle. Après l'interaction, on se retrouve alors avec un système formé de quatre corps : l'ion résiduel, un électron diffusé et deux électrons éjectés. L'équation de Schrödinger d'un tel système à quatre corps n'a pas de solution exacte. Pour écrire ce système, nous utiliserons le modèle 2CWG dans lequel l'état final est d'écrit par deux fonctions d'onde coulombiennes ″couplées″ par un facteur de Gamow. Cette approche théorique nous permettra de déterminer les sections efficaces quintuplement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule d'eau.

Enfin, notons que dans le cadre de la double ionisation de cibles multicentriques, l'éjection de deux électrons peut à la fois concerner deux électrons provenant de la même couche ou bien issus de deux couches distinctes. Ces deux possibilités seront prises en compte dans notre travail.

II.2 Description de la molécule d'eau

II.2.1 Description physique de la molécule d'eau

La structure géométrique de la molécule d'eau n'est pas linéaire mais plutôt à géométrie coudée (cf Figure II.1a), l'angle formé par les deux liaisons covalentes O-H étant de 104.5°. La liaison O-H a pour longueur 1.81 (u.a.) [116]. L'atome central est celui d'oxygène et la molécule possède deux directions de liaisons et deux doublets non liants. Ainsi, la géométrie de cette molécule est tétraédrique (de type AX2E2) comme le montre la Figure II.1b.

La molécule d'eau est constituée de cinq orbitales moléculaires contenant chacune deux électrons. Sa configuration électronique est alors donnée par [117]: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ et les énergies nécessaires pour ioniser chacune de ces orbitales sont : 20.52, 1.32, 0.68, 0.55, 0.49 (u.a.).

Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné plus haut, dans le cas de la double ionisation les deux électrons éjectés peuvent être issus de la même orbitale moléculaire ou bien de deux orbitales différentes. En effet, quand les deux électrons sont issus de deux couches différentes la molécule d'eau se trouve soit dans un état triplet de spin soit dans un état singulet de spin. La Table II.1 reporte les énergies de double ionisation pour l'ensemble des états finaux considérés et

calculées par Tarantelli *et al.* [118] dans le cadre de l'approximation « algebraic diagrammatic construction ». Nous avons également reporté sur la même table les résultats expérimentaux de Siegbahn *et al*. [119].

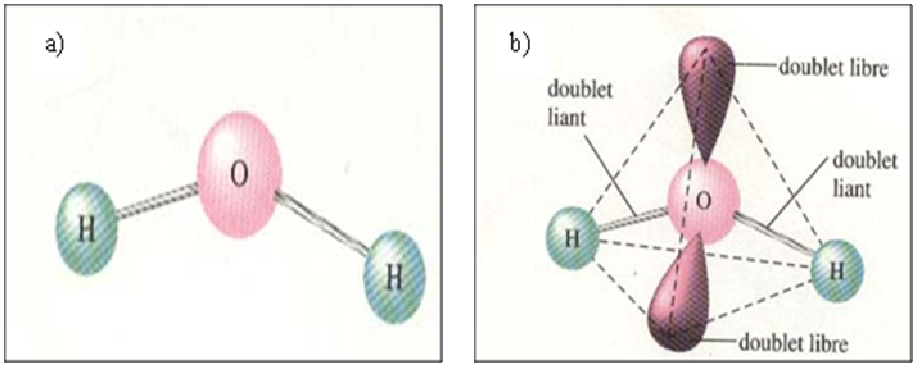


Figure II.1 : a) Structure moléculaire de la molécule d'eau, b) Disposition tétraédrique des quatre doublets d'électrons autour de l'oxygène.

Orbitales Moléculaires	Etat de multiplication	Données théoriques [118]	Données expérimentales [119]
$1b_1^{-2}$	Singulet	39.7	41.3
$3a_1^{-2}$	Singulet	44.4	46.1
$1b_2^{-2}$	Singulet	52.2	53.2
$2a_1^{-2}$	Singulet	83.3	82.2
$3a_1^{-1}1b_1^{-1}$	Singulet Triplet	41.3 38.6	41.3 39.1
$1b_2^{-1}1b_1^{-1}$	Singulet Triplet	44.9 43.0	46.1 -
$2a_1^{-1}1b_1^{-1}$	Singulet Triplet	63.9 57.1	64.6 57.8
$1b_2^{-1}3a_1^{-1}$	Singulet Triplet	47.1 44.9	46.1 -
$2a_1^{-1}3a_1^{-1}$	Singulet Triplet	65.2 58.8	67.5 57.8
$2a_1^{-1}1b_2^{-1}$	Singulet Triplet	70.3 63.9	72.2 -

Table II.1*: *Energies de double ionisation (eV) pour les différents états de la molécule d'eau.

II.2.2 Etat électronique de la molécule d'eau

La construction d'orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques, centrées en des origines différentes, présente des difficultés numériques notamment pour le calcul d'intégrales. Ces difficultés peuvent être surmontées en utilisant des fonctions d'onde mono-centriques ramenant ainsi le problème moléculaire à une situation atomique. Le choix de ce centre n'étant pas unique, il est cependant judicieux de le faire coïncider avec le noyau le plus lourd de la molécule [120]. Cette méthode a été appliquée avec succès par Moccia (1964) aux molécules de type AH_n telles que CH_4 [120], NH_3 [121] et H_2O [77].

Dans notre travail, l'état fondamental de la molécule d'eau est donc décrit par la fonction d'onde mono-centrique proposée par Moccia [77]. Dans son approche, l'auteur décrit chacune des cinq orbitales de la molécule d'eau par le biais de fonctions de type Slater centrées sur une origine commune (qui coïncide avec le noyau d'oxygène). La fonction d'onde moléculaire ainsi obtenue dans l'approche dite ″SCF-LCAO″ (Self Consistent Field-Linear Combination of Atomic Orbitals) est très précise et reproduit de manière satisfaisante les principales caractéristiques de la molécule d'eau telles que le moment dipolaire (μ), le premier potentiel d'ionisation (*IP*) et les paramètres géométriques de la molécule (voir Table II.2). Parallèlement, Champion *et al.* [122] ont testé la validité de cette fonction d'onde dans le cadre d'expériences de type EMS [123] (Electron Momentum Spectroscopy). Dans ce type d'expériences, les sections efficaces triplement différentielles sont directement proportionnelles au module carré de la densité électronique de l'orbitale ionisée, ce qui en fait un outil puissant pour étudier la structure électronique de cibles atomiques et/ou moléculaires [124-127]. Ainsi, dans le but de tester la qualité de la fonction d'onde proposée par Moccia, Champion *et al.* [122] se sont placés dans les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles reportées par Bawagan *et al.* [123] et ont calculé les sections efficaces triplement différentielles pour une énergie incidente de 1200 eV, un angle de détection de 45° et dans une géométrie non coplanaire symétrique. Les résultats obtenus ont montré un très bon accord théorie-expérience.

	Valeurs théoriques [77]	Valeurs expérimentales [128]
μ (u.a.)	0.820	0.728
IP (u.a.)	0.495	0.463
O-H (u.a.)	1.814	1.810
H-H (u.a.)	2.907	2.873
$\widehat{HOH}$	106.5°	104.5°

Table II.2 : Comparaison entre les grandeurs caractéristiques de la molécule H_2O calculées par Moccia et celles issues de l'expérience.

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

$$\upsilon_j(\vec{r}) = \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} a_{j\bar{k}} . \Phi^{\xi_{j\bar{k}}}_{n_{j\bar{k}}\ell_{j\bar{k}}m_{j\bar{k}}}(\vec{r}), \qquad \text{(II.1)}$$

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

Dans l'expression (II.1), $\Phi^{\xi_{j\bar{k}}}_{n_{j\bar{k}}\ell_{j\bar{k}}m_{j\bar{k}}}(\vec{r})$ peut se décomposer comme

$$\Phi^{\xi_{j\bar{k}}}_{n_{j\bar{k}}\ell_{j\bar{k}}m_{j\bar{k}}}(\vec{r}) = R^{\xi_{j\bar{k}}}_{n_{j\bar{k}}}(r) . S_{\ell_{j\bar{k}}m_{j\bar{k}}}(\hat{r}), \qquad \text{(II.2)}$$

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

$$R^{\xi_{j\bar{k}}}_{n_{j\bar{k}}}(r) = \frac{\left(2\xi_{j\bar{k}}\right)^{n_{j\bar{k}}+1/2}}{\sqrt{(2n_{j\bar{k}})!}} r^{n_{j\bar{k}}-1} e^{-\xi_{j\bar{k}} r} \qquad \text{(II.3)}$$

et où la partie angulaire $S_{\ell_{j\bar{k}}m_{j\bar{k}}}(\hat{r})$ s'exprime au moyen d'harmoniques sphériques solides réelles [120], ces dernières pouvant cependant s'écrire en termes d'harmoniques sphériques complexes sous la forme

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

n	*l*	*m*	ξ	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
1	0	0	12.600	0.05167	0.01889	-0.00848		
1	0	0	7.450	0.94656	-0.25592	0.08241		
2	0	0	2.200	-0.01708	0.77745	-0.30752		
2	0	0	3.240	0.02497	0.09939	-0.04132		
2	0	0	1.280	0.00489	0.16359	0.14954		
2	1	0	1.510	0.00107	0.18636	0.79979		
2	1	0	2.440	-0.00244	-0.00835	0.00483		
2	1	0	3.920	0.00275	0.02484	0.24413		
3	2	0	1.600	0.00000	0.00695	0.05935		
3	2	0	2.400	0.00000	0.00215	0.00396		
3	2	2	1.600	-0.00000	-0.06403	-0.09293		
3	2	2	2.400	0.00003	-0.00988	0.01706		
4	3	0	1.950	-0.00004	-0.02628	-0.01929		
4	3	2	1.950	-0.00008	-0.05640	-0.06593		
2	1	-1	1.510				0.88270	
2	1	-1	2.440				-0.07083	
2	1	-1	3.920				0.23189	
3	2	-1	1.600				0.25445	
3	2	-1	2.400				-0.01985	
4	3	-1	1.950				0.04526	
4	3	-3	1.950				-0.06381	
2	1	1	1.510					0.72081
2	1	1	2.440					0.11532
2	1	1	3.920					0.24859
3	2	1	1.600					0.05473
3	2	1	2.400					0.00403
4	3	1	1.950					0.00935
4	3	3	1.950					-0.02691

***Table II.3** : Liste des coefficients et des nombres quantiques (n,l,m) intervenant dans la décomposition des orbitales moléculaires de l'eau [77].*

II.2.3 Système du laboratoire et système de la molécule

Par ailleurs, il est important de noter que la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de la molécule d'eau proposée par Moccia est définie dans un repère *(OXYZ)* lié à la molécule. Or, dans le laboratoire, les vecteurs d'onde sont définis dans un repère fixe *(Oxyz)*. Il est donc nécessaire de ramener les fonctions d'onde moléculaires dans le repère du laboratoire, ce qui se fait par l'application de l'opérateur de rotation, selon les angles d'Euler usuels (α, β, γ).

II.2.3.1 Définition des rotations : les angles d'Euler

Une rotation autour d'un point *O* est un déplacement d'ensemble des points de l'espace, dans lequel *O* reste fixe. Soient *Oxyz* un trièdre direct fixe, *OXYZ* le trièdre obtenu lorsqu'on applique à *Oxyz* la rotation $R(\alpha,\beta,\gamma)$ et $(O,\vec{u})$ un axe perpendiculaire au plan (O, z, Z) (cf Figure II.2). Les angles d'Euler sont donnés par

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

La rotation $R(\alpha,\beta,\gamma)$ est le résultat de trois rotations successives [83] :

- rotation $R_z(\alpha)$ d'angle α autour de $Oz \rightarrow$ (Oy vient en Ou)
- rotation $R_u(\beta)$ d'angle β autour de $Ou \rightarrow$ (Oz vient en OZ)
- rotation $R_Z(\gamma)$ d'angle γ autour de $OZ \rightarrow$ (Ou vient en OY)

$R(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit donc

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = R_Z(\gamma)\, R_u(\beta)\, R_z(\alpha). \qquad \text{(II.5)}$$

Les angles d'Euler sont des quantités algébriques comptées positivement ou négativement suivant que les rotations correspondantes autour des axes orientés *Oz*, *Ou* et *OZ* sont positives ou négatives. Le trièdre *OXYZ* étant choisi une fois pour toutes, la même rotation peut être définie par plusieurs jeux d'angles d'Euler différents. Pour que l'on ait $R(\alpha,\beta,\gamma) = R(\alpha_1,\beta_1,\gamma_1)$, il faut et il suffit que

$$\begin{cases} \alpha_1 = \alpha + 2\pi n_\alpha \\ \beta_1 = \beta + 2\pi n_\beta \\ \gamma_1 = \gamma + 2\pi n_\gamma \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \alpha_1 = \alpha + \pi + 2\pi n_\alpha \\ \beta_1 = -\beta + 2\pi n_\beta \\ \gamma_1 = \gamma - \pi + 2\pi n_\gamma \end{cases} \qquad \text{(II.6)}$$

où n_α, n_β et n_γ sont des entiers quelconques

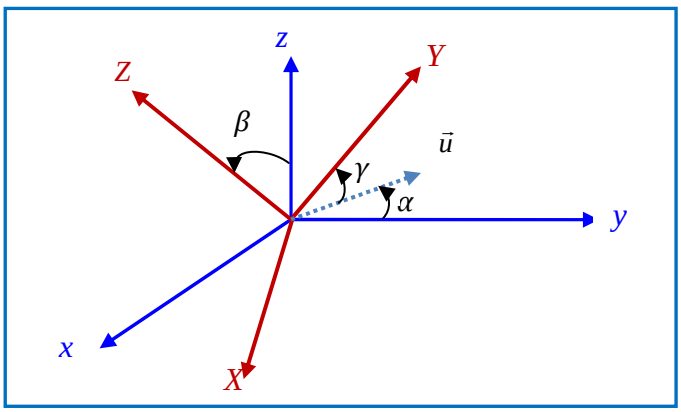


Figure II.2 : Représentation des angles d'Euler (α,β,γ) liant le référentiel (Oxyz) du laboratoire à celui de la molécule d'eau (OXYZ).

II.2.3.2 Opérateur de rotation

Dans ce qui suit, nous allons raisonner sur un système à une seule particule. La généralisation à un système à plusieurs particules est simple à faire.

Soit $|\psi\rangle$ un état dynamique possible de cette particule et $\psi(\vec{r})$ la fonction d'onde représentant cet état. Soit $|\psi'\rangle$ l'état dynamique obtenu lorsqu'on lui fait subir une rotation R_O et $\psi'(\vec{r})$ la fonction d'onde correspondante. On a

$$|\psi'\rangle = R_O|\psi\rangle \qquad \text{et} \qquad \psi'(\vec{r}) = R_O\psi(\vec{r}). \tag{II.7}$$

La valeur de la fonction $\psi'(\vec{r})$ au point $\vec{r}$ de l'espace est égale à celle de la fonction $\psi(\vec{r})$ au point $\vec{r}_1$ qui se transforme en $\vec{r}$ par la rotation R_O, soit

$$\psi'(\vec{r}) = R_O[\psi(\vec{r})] = \psi(\vec{r}_1), \tag{II.8}$$

avec $\vec{r}_1 = R_O^{-1}\vec{r}$.

La relation (II.8) établit une correspondance linéaire entre $\psi(\vec{r})$ et $\psi'(\vec{r})$: il existe alors un opérateur de rotation R tel que

$$\psi' = R\psi. \tag{II.9}$$

Cet opérateur est unitaire car les normes des deux fonctions d'onde sont égales

$$\int |\psi'(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |\psi(R_O^{-1}\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |\psi'(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \tag{II.10}$$

Ces résultats se généralisent sans difficulté à un système de *N* particules. La fonction $\psi(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)$ se transforme dans la rotation R en

$$R_O[\psi(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)] = \psi(R_O^{-1}\vec{r}_1,...,R_O^{-1}\vec{r}_N) = R\psi(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N). \tag{II.11}$$

Donc, à toute rotation R_O d'un système physique donné est associé un opérateur *R* tel que

$$RR^+ = R^+R = 1 \tag{II.12}$$

$$|\psi'\rangle = R|\psi\rangle, \tag{II.13}$$

l'opérateur de rotation R étant linéaire et unitaire.

Dans ces conditions et conformément aux conventions d'écriture de la Figure II.1, l'opérateur de rotation $R(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\gamma J_z} e^{-i\beta J_u} e^{-i\alpha J_z}. \tag{II.14}$$

Pour ne figurer dans cette expression que les composantes du moment cinétique suivant les axes de coordonnées, nous écrivons l'opérateur J_u en fonction de J_y. On sait que, d'après la loi de transformation des opérateurs [83],

$$J_u = R_z(\alpha)\, J_y\, R_z^+(\alpha) = e^{-i\alpha J_z} J_y e^{+i\alpha J_z}. \tag{II.15}$$

Par suite, on a

$$e^{-i\beta J_u} = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{+i\alpha J_z}. \tag{II.16}$$

En substituant cette expression au second membre de (II.14), il vient

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\gamma J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\alpha J_z}. \tag{II.17}$$

En effectuant sur J_Z une manipulation analogue à celle qui vient d'être effectuée sur J_u, on obtient finalement

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\gamma J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\alpha J_z}. \tag{II.18}$$

II.2.4 Fonction d'onde de la molécule H_2O

Pour une orientation donnée, la fonction d'onde moléculaire de H_2O en fonction des angles d'Euler peut être donnée dans le repère du laboratoire par

$$v_j(\vec{r},\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}}(r) \sum_{\mu=-\ell_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}} D^{m_{j\bar{k}}}_{\mu,\ell_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma) S^{\mu}_{\ell_{j\bar{k}}}(\hat{r}), \tag{II.19}$$

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

et où $D^{m_{j\bar{k}}}_{\mu,\ell_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)$ est la matrice de rotation définie par

$$D^{m_{j\bar{k}}}_{\mu,\ell_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-im_{j\bar{k}}\alpha}\, d^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\beta)\, e^{-i\mu\gamma}, \tag{II.20}$$

où $d^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\beta)$ est donnée par la formule de Wigner [83]

$$d^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}} = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^t \frac{\sqrt{(\ell_{j\bar{k}}+\mu)!(\ell_{j\bar{k}}-\mu)!(\ell_{j\bar{k}}+m_{j\bar{k}})!(\ell_{j\bar{k}}-m_{j\bar{k}})!}}{(\ell_{j\bar{k}}+\mu-t)!(\ell_{j\bar{k}}-m_{j\bar{k}}-t)!t!(t-\mu+m_{j\bar{k}})!} .\xi^{2\ell_{j\bar{k}}+\mu-m_{j\bar{k}}-2t} .\eta^{2t-\mu+m_{j\bar{k}}}, \tag{II.21}$$

avec $\begin{cases} \xi = \cos(\beta/2) \\ \eta = \sin(\beta/2) \end{cases}$

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

Dans ces conditions, la fonction d'onde décrivant la molécule d'eau en fonction des harmoniques sphériques habituelles est donnée par [78]

$$\upsilon_j(\vec{r},\alpha,\beta,\gamma)=\sum_{\bar{k}=1}^{N_{at}(j)} f_{j\bar{k}}(r)\sum_{\mu=-\ell_{j\bar{k}}}^{\ell_{j\bar{k}}} \Delta^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)Y^{\mu}_{\ell_{j\bar{k}}}(\hat{r}), \tag{II.22}$$

où

$$\begin{aligned}
\Delta^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)&=\frac{D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,-m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)-D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \quad \text{si } j=1 \text{ c'est}-\text{à}-\text{dire pour l'obitale } 1b_1,\\
\Delta^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)&=i.\frac{D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,-m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}} \quad \text{si } j=3 \text{ c'est}-\text{à}-\text{dire pour l'obitale } 1b_2,\\
\Delta^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)&=\frac{D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,-m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.\delta_{m_{j\bar{k}},2}+D^{\ell_{j\bar{k}}}_{\mu,m_{j\bar{k}}}(\alpha,\beta,\gamma).\delta_{m_{j\bar{k}},0} \quad \text{pour les autres.}
\end{aligned} \tag{II.23}$$

II.3 Modèle théorique

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

Le système collisionnel est composé dans la voie d'entrée d'un électron incident rapide et d'une molécule d'eau immobile dans le repère du laboratoire. Par conséquent, nous pouvons décrire notre système de collision dans la voie d'entrée comme le produit d'une onde plane représentant l'électron incident et d'une fonction d'onde mono-centrique décrivant l'état fondamental de la molécule d'eau.

Dans ces conditions, la fonction d'onde représentant l'état initial s'écrit

$$\left|\Psi_i(\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle=\left|\Phi(\vec{k}_i,\vec{r}_0)\times\varphi_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \tag{II.24}$$

avec

$$\Phi(\vec{k}_i,\vec{r}_0)=1/(2\pi)^{3/2}\,e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}, \tag{II.25}$$

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

La fonction d'onde $\varphi_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)$ est donnée sous la forme d'un produit de deux fonctions mono-centriques de Moccia symétriques ou antisymétriques (nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe II.4.2), soit

$$\varphi_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)=\frac{\left(\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\pm\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right)}{\sqrt{2}}, \tag{II.26}$$

où $\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)$ est le produit de deux fonctions mono-centriques de Moccia

$$\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)=\left(\upsilon_{j_1}(\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\times\upsilon_{j_2}(\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right), \tag{II.27}$$

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

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

Dans l'état final, le système est constitué de huit électrons liés à l'ion résiduel et de trois électrons émergents : le diffusé et les deux éjectés. L'électron diffusé sera représenté par une fonction d'onde plane alors que les deux électrons éjectés seront décrits par deux fonctions d'onde coulombiennes. Le terme de corrélation entre les deux électrons éjectés est quant à lui introduit dans nos expressions via le facteur de Gamow $\varphi_{\mathrm{G}}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)$ défini par

$$\varphi_G(\vec{k}_1,\vec{k}_2)=\Gamma\left(1-i\frac{1}{(\vec{k}_1-\vec{k}_2)}\right)\exp\left(-\frac{\pi}{2(\vec{k}_1-\vec{k}_2)}\right). \tag{II.28}$$

Ce facteur est capable d'expliquer la répulsion qui existe entre des électrons lents ayant des vitesses voisines [107]. Lorsque la différence entre les vitesses des électrons éjectés devient importante (l'un des électrons devenant très rapide devant l'autre) l'interaction répulsive entre eux devient négligeable et le facteur répulsif de Gamow tend vers 1.

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

$$\left\langle\Psi_f(\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right|=\left\langle\Phi(\vec{k}_d,\vec{r}_0)\times\varphi_{\mathrm{f}}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\times\varphi_{\mathrm{G}}(\vec{k}_1,\vec{k}_2)\right|, \tag{II.29}$$

avec

$$\Phi(\vec{k}_d,\vec{r}_0)=1/(2\pi)^{3/2}\,e^{i\vec{k}_d\vec{r}_0}, \tag{II.30}$$

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

La fonction $\varphi_f(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ est la fonction d'onde finale des deux électrons éjectés définie comme

$$\varphi_f(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) \pm \Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\right). \quad \text{(II.31)}$$

Ces deux fonctions d'onde peuvent conserver leur signe ou en changer lors d'une permutation des coordonnées des deux électrons éjectés, c'est-à-dire que les fonctions d'onde associées sont symétriques dans le premier cas ou antisymétriques dans le second cas (cf le paragraphe II.4.2).

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

$$\Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \varphi_c(\vec{k}_1,\vec{r}_1)\times\varphi_c(\vec{k}_2,\vec{r}_2), \quad \text{(II.32)}$$

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

$$\varphi_c(\vec{k},\vec{r}) = 1/(2\pi)^{3/2}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}\, e^{\frac{\pi}{2}\eta}\, \Gamma(1+i\eta)\, {}_1F_1(i\eta,1,-i(kr+\vec{k}\vec{r})), \quad \text{(II.33)}$$

où $\Gamma(1+i\eta)$ est la fonction gamma d'Euler complexe et ${}_1F_1(i\eta,1,-\mathrm{i}(kr+\vec{k}\vec{r}))$ la fonction hypergéométrique confluente [106]. η représente le paramètre de Sommerfeld et est défini comme le rapport entre la charge du noyau vue par l'électron éjecté (charge effective) [86] et son vecteur d'onde. La charge effective peut être fixe et égale à la valeur de la charge de l'ion résiduel ou bien dépendre des vecteurs d'ondes $\vec{k}_d,\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ comme dans les travaux de Berakdar [129] et de Zhang [130] sur la simple ionisation ou bien ceux d'ELazzouzi *et al*. [113] sur la double ionisation. Dans ce travail, nous considérons que la valeur de la charge effective Z est fixe et égale à 2.

II.4 Elaboration de la section efficace quintuplement différentielle

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

$$\begin{aligned}\sigma^{(5)}_{j_1j_2} &= \frac{d^5\sigma_{j_1j_2}}{d\Omega_d d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} \\ &= (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i}\left|T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\right|^2_{j_1j_2}.\end{aligned} \quad \text{(II.34)}$$

La matrice de transition $T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$, pour une orientation donnée de la molécule d'eau, peut s'écrire sous la forme

$$T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \left\langle \Psi_f(\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\middle|V\middle|\Psi_i(\vec{r}_0,\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle, \quad \text{(II.35)}$$

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

V représente le potentiel d'interaction entre l'électron projectile et la cible et ne dépend que des distances inter-particules. Sa forme est donnée simplement par l'expression

$$V = -\frac{8}{r_0} - \frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{R}_{OH_1}\right|} - \frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{R}_{OH_2}\right|} + \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{r}_i\right|}, \tag{II.36}$$

où R_{OH_1} et R_{OH_2} représentent les longueurs de liaison O-H ($R_{OH_1} = R_{OH_2} = 1.814\,\text{u.a.}$) alors que $\vec{r}_i$ est le vecteur position du $i^{ème}$ électron par rapport au centre du noyau d'oxygène.

Enfin, notons que dans notre travail, nous nous sommes placés dans l'approximation du cœur gelé qui simplifie le problème à *n* corps à un problème à deux corps. Cette approximation consiste à ne tenir compte que des deux électrons actifs de la cible, car nous considérons que seuls les deux électrons éjectés sont concernés par l'interaction. Le potentiel d'interaction s'écrit donc comme

$$V \equiv V(r_0,r_1,r_2) = -\frac{2}{r_0} + \sum_{i=1}^{2} \frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{r}_i\right|}. \tag{II.37}$$

Ainsi, en substituant les équations (II.24), (II.29) et (II.37) dans l'expression de l'amplitude de transition, on obtient

$$\begin{aligned} T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \Big\langle \Phi(\vec{k}_d,\vec{r}_0)\times\varphi_f(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\Big| -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{r}_1\right|} \\ + \frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{r}_2\right|}\Big|\Phi(\vec{k}_i,\vec{r}_0)\times\varphi_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\Big\rangle \times \varphi_G(\vec{k}_1,\vec{k}_2). \end{aligned} \tag{II.38}$$

Avant d'introduire les fonctions d'onde précédemment citées dans l'expression (II.38), nous allons apporter une réduction supplémentaire en effectuant l'intégration sur les coordonnées d'espace de l'électron incident.

II.4.1 Réduction de Bethe des intégrales de base

La détermination explicite des termes de l'amplitude de transition figurant dans l'équation (II.38) nécessite le calcul des intégrales de Bethe I_{Beth}, de type

$$I_{Beth} = \left\langle e^{i\vec{k}_d\vec{r}_0}\left|\frac{1}{\left|\vec{r}_0 - \vec{r}_i\right|}\right|e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}\right\rangle. \tag{II.39}$$

Cette intégrale se ramène à [3]

$$I_{Beth} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\vec{r}_i}, \tag{II.40}$$

où $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ représente la quantité de mouvement transférée à la molécule d'eau par l'électron incident.

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

$$\left\langle e^{i\vec{k}_d\vec{r}_0} \left| \frac{1}{r_0} \right| e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0} \right\rangle = \frac{4\pi}{q^2}. \tag{II.41}$$

L'utilisation de l'intégrale de Bethe sur tout l'espace de coordonnées $\vec{r}_0$ dans les intégrales permet donc d'écrire $T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}$ sous la forme réduite

$$T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \frac{1}{2\pi^2 q^2} \left\langle \varphi_f(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) \middle| U \middle| \varphi_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) \right\rangle \times \varphi_{\mathrm{G}}(\vec{k}_1,\vec{k}_2), \tag{II.42}$$

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

$$U = -2 + e^{i\vec{q}\vec{r}_1} + e^{i\vec{q}\vec{r}_2}. \tag{II.43}$$

Avant de passer à la section suivante, il est intéressant d'étudier l'effet d'échange entre les deux électrons éjectés, ce qui nous amène au calcul de l'élément de matrice de transition.

II.4.2 Etude de l'effet d'échange

La double ionisation de la molécule d'eau par impact électronique donne lieu à un état final du système constitué par la molécule ionisée et trois électrons, l'un diffusé et deux éjectés. Les effets d'échange entre l'électron projectile (le diffusé) et les électrons éjectés sont négligeables puisque l'on considère que l'électron incident (le diffusé) possède une vitesse très grande devant celle des deux électrons éjectés. En revanche, l'effet d'échange entre les deux électrons éjectés peut être très important surtout dans le cas d'une géométrie symétrique.

Afin de décrire complètement l'effet d'échange entre les deux électrons éjectés, nous devons tenir compte des états de spin de ces deux derniers. Deux cas sont alors possibles, les deux électrons de la molécule cible pouvant avoir des spins parallèles ou antiparallèles. La situation peut être schématisée comme suit

$$\begin{aligned} I \quad & e_i^- + (H_2O)\uparrow\downarrow \to H_2O^{++} + e_d^- + e_1^- \uparrow + e_2^- \downarrow \\ & \to H_2O^{++} + e_d^- + e_1^- \downarrow + e_2^- \uparrow \\ II \quad & e_i^- + (H_2O)\uparrow\uparrow \to H_2O^{++} + e_d^- + e_1^- \uparrow + e_2^- \uparrow \end{aligned}$$

où les symboles $\uparrow$ ou $\downarrow$ sont associés aux deux fonctions de spin $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$.

Le spin de l'électron étant 1/2, les seules valeurs possibles de la projection de ce spin sur l'axe z sont $M_s = ½$ et $M_s = -½$. Par conséquent, le couplage de spin des deux électrons actif de la molécule d'eau permet alors de construire les quatre états de spin comme états propres des opérateurs S^2 et S_z dont les valeurs propres sont respectivement $S(S+1)$ et M_s où S prend la valeur 0 ou 1 et $M_s = -S, -S+1,...,S$.

✔ Si les deux électrons ont des spins antiparallèles, la seule fonction d'onde correspond à un état antisymétrique singulet ($S=0$ et $M_s=0$) des deux électrons et s'écrit

$$S_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\right]. \tag{II.44}$$

La fonction d'onde orbitale est alors symétrique par échange et les fonctions d'onde initiale et finale sont données par

$$\varphi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}}\ \left(\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) + \vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right)\times S_s(1,2). \tag{II.45}$$

$$\varphi_f(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) + \Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\right)\times S_s(1,2) \tag{II.46}$$

L'amplitude de transition $T_S(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ pour un état de spin singulet s'écrire alors

$$\begin{aligned} T_S(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \frac{1}{2}\Bigg[& \frac{1}{2\pi^2q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \\ & + \frac{1}{2\pi^2q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \\ & + \frac{1}{2\pi^2q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \\ & + \frac{1}{2\pi^2q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \Bigg]\times\varphi_G(\vec{k}_1,\vec{k}_2). \end{aligned} \tag{II.47}$$

On appelle amplitudes de double ionisation directe $f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ les termes

$$f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi^2q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \tag{II.48}$$

$$h(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi^2q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \tag{II.49}$$

et amplitudes d'échange les termes

$$d(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi^2 q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle \quad \text{(II.50)}$$

$$g(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi^2 q^2}\left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\middle|U\middle|\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\right\rangle . \quad \text{(II.51)}$$

Un simple changement de variables permet de voir que les deux termes directs sont égaux ainsi que les deux termes d'échange.

L'expression de l'amplitude de transition singulet est alors donnée par

$$T_S(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = 2\left[f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} + d(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}\right] \quad \text{(II.52)}$$

✔ Si les spins des deux électrons sont parallèles, la fonction d'onde de spin est symétrique avec ($S=1$ et $M_s=-1,\ 0$ ou 1).

Pour cet état triplet, trois cas distincts sont alors possibles

$$S_T(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad \text{(II.53.a)}$$

$$S_T(1,2) = \beta(1)\beta(2) \quad \text{(II.53.b)}$$

$$S_T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad \text{(II.53.c)}$$

La fonction d'onde orbitale dans ce cas est antisymétrique et les fonctions d'onde initiale et finale sont données par

$$\varphi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) - \vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_2,\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\right)\times S_T(1,2). \quad \text{(II.54)}$$

$$\varphi_f(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) - \Phi_{2c}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_2,\vec{r}_1)\right)\times S_T(1,2) \quad \text{(II.55)}$$

L'amplitude de transition pour un état triplet de spin $T_T(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}$ s'écrit alors

$$T_T(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = 2\left[f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} - d(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}\right] \quad \text{(II.56)}$$

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

$$\left|T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma)\right|^2{}_{j_1 j_2} = \left[\left|T_S(\alpha,\beta,\gamma)\right|^2{}_{j_1 j_2} + 3\times\left|T_T(\alpha,\beta,\gamma)\right|^2{}_{j_1 j_2}\right]\times\left[\varphi_G(\vec{k}_1,\vec{k}_2)\right]^2, \quad \text{(II.57)}$$

conduisant à une section efficace quintuplement différentielle donnée par

$$\sigma^5 = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \times \left[\left| T_S(\alpha,\beta,\gamma) \right|^2_{j_1 j_2} + 3 \times \left| T_T(\alpha,\beta,\gamma) \right|^2_{j_1 j_2} \right] \times \left[\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \right]^2. \quad \text{(II.58)}$$

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

Dans ce qui suit, nous développons de façon explicite le terme direct $f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}$. Quant au terme d'échange, nous le déduirons directement à partir de l'expression du premier terme. Ainsi, en substituant l'équation (II.43) dans (II.48), l'expression du terme direct devient

$$f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \frac{1}{4\pi^2 q^2} \left(f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} + f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} + f_3(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} \right) \quad \text{(II.59)}$$

où

$$f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| e^{i\vec{q}\vec{r}_1} \right| \vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) \right\rangle \quad \text{(II.60)}$$

$$f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| e^{i\vec{q}\vec{r}_2} \right| \vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) \right\rangle \quad \text{(II.61)}$$

et

$$f_3(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = -2 \left\langle \Phi_{2C}(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{r}_1,\vec{r}_2) \left| \vartheta_{j_1 j_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) \right\rangle \right., \quad \text{(II.62)}$$

ce dernier terme caractérisant l'interaction de l'électron incident avec le noyau de la molécule cible.

- *Développement du terme* $f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}$

En introduisant dans l'équation (II.60) les fonctions d'onde mono-centriques de Moccia ainsi que les fonctions colombiennes exprimées respectivement par les relations (II.27) et (II.32), il vient

$$f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \left\langle \varphi_c(\vec{k}_1,\vec{r}_1) \times \varphi_c(\vec{k}_2,\vec{r}_2) \left| e^{i\vec{q}\vec{r}_1} \right| \upsilon_{j_1}(\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma) \right\rangle \quad \text{(II.63)}$$

c'est-à-dire

$$f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_1,\vec{r}_1) \times \varphi_c^*(\vec{k}_2,\vec{r}_2)\, \upsilon_{j_1}(\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma) \times \upsilon_{j_2}(\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\, e^{i\vec{q}\vec{r}_1}\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad \text{(II.64)}$$

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

$$\begin{cases} \varphi_c(\vec{k},\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{kr} \sqrt{2/\pi}\, i^\ell\, e^{-i\sigma_\ell}\, F_\ell(k,r) Y_\ell^{*m}(\hat{k}) Y_\ell^m(\hat{r}) \\ e^{i\vec{q}\vec{r}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} 4\pi\, i^\ell\, j_\ell(qr) Y^{*m}_{\ell}(\hat{q}) Y_\ell^m(\hat{r}), \end{cases} \quad \text{(II.65)}$$

où $F_\ell(k,r)$ est la fonction d'onde coulombienne sphérique d'ordre ℓ, $j_\ell(qr)$ la fonction de Bessel sphérique d'ordre ℓ et σ_ℓ le déphasage coulombien défini par

$$\sigma_\ell = \arg\Gamma\left(\ell+1+\frac{i}{k}\right). \tag{II.66}$$

En introduisant l'expression de la fonction d'onde mono-centrique (donnée par la relation (II.22)) dans l'équation (II.64) et en tenant compte des relations (II.65), le terme $f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}$ devient

$$\begin{aligned} f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\sum_{\ell_1=0}^{\infty}\sum_{m_1=-\ell_1}^{+\ell_1}\sqrt{2/\pi}\, i^{-\ell_1} e^{i\sigma_{\ell_1}} \frac{F_{\ell_1}(k_1,r_1)}{k_1 r_1} Y_{\ell_1}^{m_1}(\hat{k}_1)\, Y^{*m_1}_{\ell_1}(\hat{r}_1) \\ &\sum_{\ell_2=0}^{\infty}\sum_{m_2=-\ell_2}^{+\ell_2}\sqrt{2/\pi}\, i^{-\ell_2} e^{i\sigma_{\ell_2}} \frac{F_{\ell_2}(k_2,r_2)}{k_2 r_2} Y_{\ell_2}^{m_2}(\hat{k}_2)\, Y^{*m_2}_{\ell_2}(\hat{r}_2) \\ &\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{+\ell} 4\pi\, i^{\ell}\, j_\ell(qr_1) Y^{*m}_{\ell}(\hat{q}) Y^{m}_{\ell}(\hat{r}_1) \\ &\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)} f_{j_1\bar{k}_1}(r_1) \sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma)\; Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}(\hat{r}_1) \\ &\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)} f_{j_2\bar{k}_2}(r_2) \sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma) Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{r}_2). \end{aligned} \tag{II.67}$$

En remplaçant le vecteur $d\vec{r}$ par son expression $d\vec{r} = r^2 dr d\hat{r}$ où $d\hat{r} = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, l'expression du terme $f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2}$ devient

$$\begin{aligned} f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1 j_2} = &\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)}\sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)}\sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma) \\ &\sum_{\ell=0}\sum_{\ell_1=0}\sum_{\ell_2=0}\sum_{m=-\ell}\sum_{m_1=-\ell_1}\sum_{m_2=-\ell_2} \frac{8}{k_1 k_2} i^{\ell-\ell_1-\ell_2} e^{i(\sigma_{\ell_1}+\sigma_{\ell_2})} Y^{*m}_{\ell}(\hat{q}) Y^{m_1}_{\ell_1}(\hat{k}_1) Y^{m_2}_{\ell_2}(\hat{k}_2) \\ &\int dr_1 r_1 j_\ell(qr_1) F_{\ell_1}(k_1,r_1) f_{j_1\bar{k}_1}(r_1) \int dr_2 r_2 F_{\ell_2}(k_2,r_2) f_{j_2\bar{k}_2}(r_2) \\ &\int d\hat{r}_1 Y^{*m_1}_{\ell_1}(\hat{r}_1) Y^{m}_{\ell}(\hat{r}_1) Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}(\hat{r}_1) \int d\hat{r}_2 Y^{*m_2}_{\ell_2}(\hat{r}_2) Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{r}_2). \end{aligned} \tag{II.68}$$

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

$$\begin{cases} \int d\hat{r}_1\, Y^{*m_1}_{\ell_1}(\hat{r}_1)\, Y^{m}_{\ell}(\hat{r}_1)\, Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}(\hat{r}_1) = (-1)^{m_1}\sqrt{\dfrac{\hat{\ell}\hat{\ell}_1\hat{\ell}_{j_1k_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \\ \int d\hat{r}_2\, Y^{*m_2}_{\ell_2}(\hat{r}_2) Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{r}_2) = \delta_{\mu_2,m_2}\delta_{\ell_2,\ell_{j_2\bar{k}_2}}, \end{cases} \tag{II.69}$$

où $\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix}$ représente le produit des symboles *"3j"* respectivement reliés aux coefficients de Clebsch-Gordan $\left\langle \ell_1 \quad \ell \quad 0 \quad 0 \middle| \ell_{j_1\bar{k}_1} \quad 0 \right\rangle$ et $\left\langle \ell_1 \quad \ell \quad -m_1 \quad m \middle| \ell_{j_1\bar{k}_1} \quad \mu_1 \right\rangle$.

Notons que dans la relation (II.69), $\hat{\ell} = (2\ell+1)$.

Le terme $f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ prend alors la forme suivante

$$\begin{aligned} f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \frac{8}{k_1k_2}\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)}\sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{\ell,\ell_1,m,m_1} i^{\ell-\ell_1} e^{i\sigma_{\ell_1}} Y^{*m}_{\ell}(\hat{q}) Y^{m_1}_{\ell_1}(\hat{k}_1) X^{\ell,\ell_1}_{j_1\bar{k}_1}(k_1) \\ \times(-1)^{m_1}\sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_1\hat{\ell}_{j_1k_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ -m_1 & m & \mu_1 \end{pmatrix} \\ \times\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)}\sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma)\, i^{-\ell_{j_2\bar{k}_2}} e^{i\sigma_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}} Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{k}_2) X'^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{j_2\bar{k}_2}(k_2), \end{aligned} \tag{II.70}$$

où $X^{\ell,\ell_1}_{j_1\bar{k}_1}(k_1)$ et $X'^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{j_2\bar{k}_2}(k_2)$ sont les intégrales radiales définies par

$$X^{\ell,\ell_1}_{j_1\bar{k}_1}(k_1) = \int dr_1 r_1 j_\ell(qr_1) F_{\ell_1}(k_1,r_1) f_{j_1\bar{k}_1}(r_1) \tag{II.71.a}$$

$$X'^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{j_2\bar{k}_2}(k_2) = \int dr_2 r_2 F_{\ell_2}(k_2,r_2) f_{j_2\bar{k}_2}(r_2). \tag{II.71.b}$$

En appliquant les règles de sélection régissant les coefficients de Clebsch-Gordan, il vient $m = m_1 - \mu_1$. Le terme $f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ peut donc s'écrire

$$f_1(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2) \tag{II.72}$$

avec

$$\begin{aligned} \Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) = \frac{8}{k_1}\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)}\sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma) \sum_{\ell,\ell_1,m_1} i^{\ell-\ell_1} e^{i\sigma_{\ell_1}} Y^{*m_1-\mu_1}_{\ell}(\hat{q}) Y^{m_1}_{\ell_1}(\hat{k}_1) X^{\ell,\ell_1}_{j_1\bar{k}_1}(k_1) \\ \times(-1)^{m_1}\sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_1\hat{\ell}_{j_1k_1}}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell & \ell_{j_1\bar{k}_1} \\ -m_1 & m_1-\mu_1 & \mu_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{II.73}$$

et

$$\hat{\Pi}_{j_2}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2\right)=\frac{1}{k_2}\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)}\sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma)\, i^{-\ell_{j_2\bar{k}_2}} e^{i\sigma_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}} Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}\left(\hat{k}_2\right) X'^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{j_2\bar{k}_2}(k_2). \tag{II.74}$$

- *Développement du terme* $f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$

De la même manière on peut calculer le terme $f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$. Soit

$$f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}=\iint\varphi^*_c(\vec{k}_1,\vec{r}_1)\times\varphi^*_c(\vec{k}_2,\vec{r}_2)\,\upsilon_{j_1}(\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\times\upsilon_{j_2}(\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\, e^{i\vec{q}\vec{r}_2}\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \tag{II.75}$$

qui prend la forme

$$\begin{aligned} f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}=&\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)}\sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma)\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)}\sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma)\\ &\sum_{\ell=0}\sum_{\ell_1=0}\sum_{\ell_2=0}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{m_1=-\ell_1}^{\ell_1}\sum_{m_2=-\ell_2}^{\ell_2}\frac{8}{k_1k_2}i^{\ell-\ell_1-\ell_2}e^{i\left(\sigma_{\ell_1}+\sigma_{\ell_2}\right)}Y^{*m}_{\ell}(\hat{q})Y^{m_1}_{\ell_1}\left(\hat{k}_1\right)Y^{m_2}_{\ell_2}\left(\hat{k}_2\right).\\ &\int dr_2 r_2 j_\ell(qr_2)F_{\ell_2}(k_2,r_2)f_{j_2\bar{k}_2}(r_2)\int dr_1 r_1 F_{\ell_1}(k_1,r_1)f_{j_1\bar{k}_1}(r_1)\\ &\int d\hat{r}_2 Y^{*m_2}_{\ell_2}(\hat{r}_2)Y^{m}_{\ell}(\hat{r}_2)Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{r}_2)\int d\hat{r}_1 Y^{*m_1}_{\ell_1}(\hat{r}_1)Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}(\hat{r}_1). \end{aligned} \tag{II.76}$$

En appliquant les relations d'orthogonalité données par (II.69) et les règles de sélection sur les coefficients de Clebsch-Gordan, on écrit

$$f_2(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}=\Pi_{j_2}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2\right)\hat{\Pi}_{j_1}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1\right), \tag{II.77}$$

où

$$\begin{aligned} \Pi_{j_2}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2\right)=&\frac{8}{k_2}\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)}\sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma)\sum_{\ell,\ell_2,m_2} i^{\ell-\ell_2}e^{i\sigma_{\ell_2}}Y^{*m_2-\mu_2}_{\ell}(\hat{q})Y^{m_2}_{\ell_2}\left(\hat{k}_2\right)X^{\ell,\ell_2}_{j_2\bar{k}_2}(k_2)\\ &\times(-1)^{m_2}\sqrt{\frac{\hat{\ell}\hat{\ell}_2\hat{\ell}_{j_2\bar{k}_2}}{4\pi}}\begin{pmatrix}\ell_2 & \ell & \ell_{j_2\bar{k}_2}\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell_2 & \ell & \ell_{j_2\bar{k}_2}\\ -m_2 & m_2-\mu_2 & \mu_2\end{pmatrix} \end{aligned} \tag{II.78}$$

et

$$\hat{\Pi}_{j_1}\left(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1\right)=\frac{1}{k_1}\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)}\sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma)\, i^{-\ell_{j_1\bar{k}_1}} e^{i\sigma_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}} Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}\left(\hat{k}_1\right) X'^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{j_1\bar{k}_1}(k_1). \tag{II.79}$$

- *Développement du terme* $f_3(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$

Enfin, on écrit

$$f_3(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}=-2\iint\varphi^*_c(\vec{k}_1,\vec{r}_1)\times\varphi^*_c(\vec{k}_2,\vec{r}_2)\,\upsilon_{j_1}(\vec{r}_1,\alpha,\beta,\gamma)\times\upsilon_{j_2}(\vec{r}_2,\alpha,\beta,\gamma)\; d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{II.80}$$

ou encore

$$f_3(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = -2\sum_{\bar{k}_1=1}^{N_{at}(j_1)}\sum_{\mu_1=-\ell_{j_1\bar{k}_1}}^{\ell_{j_1\bar{k}_1}} \Delta^{\ell_{j_1\bar{k}_1}}_{\mu_1,m_{j_1\bar{k}_1}}(\alpha,\beta,\gamma)\sum_{\bar{k}_2=1}^{N_{at}(j_2)}\sum_{\mu_2=-\ell_{j_2\bar{k}_2}}^{\ell_{j_2\bar{k}_2}} \Delta^{\ell_{j_2\bar{k}_2}}_{\mu_2,m_{j_2\bar{k}_2}}(\alpha,\beta,\gamma)$$
$$\sum_{\ell_1=0}\sum_{\ell_2=0}\sum_{m_1=-\ell_1}\sum_{m_2=-\ell_2}\frac{2}{\pi k_1k_2}i^{-\ell_1-\ell_2}e^{i(\sigma_{\ell_1}+\sigma_{\ell_2})}Y^{m_1}_{\ell_1}(\hat{k}_1)Y^{m_2}_{\ell_2}(\hat{k}_2) \quad , \tag{II.81}$$
$$\int dr_2 r_2 F_{\ell_2}(k_2,r_2) f_{j_2\bar{k}_2}(r_2)\int dr_1 r_1 F_{\ell_1}(k_1,r_1) f_{j_1\bar{k}_1}(r_1)$$
$$\int d\hat{r}_2 Y^{*m_2}_{\ell_2}(\hat{r}_2) Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{r}_2)\int d\hat{r}_1 Y^{*m_1}_{\ell_1}(\hat{r}_1) Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}(\hat{r}_1)$$

avec

$$\int d\hat{r}_2 Y^{*m_2}_{\ell_2}(\hat{r}_2) Y^{\mu_2}_{\ell_{j_2\bar{k}_2}}(\hat{r}_2) = \delta_{\ell_2,\ell_{j_2\bar{k}_2}}\,\delta_{m_2,\mu_2}$$
$$\int d\hat{r}_1 Y^{*m_1}_{\ell_1}(\hat{r}_1) Y^{\mu_1}_{\ell_{j_1\bar{k}_1}}(\hat{r}_1) = \delta_{\ell_1,\ell_{j_1\bar{k}_1}}\,\delta_{m_1,\mu_1}. \tag{II.82}$$

En introduisant (II.82) dans (II.81), l'expression devient

$$f_3(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = -\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1) \tag{II.83}$$

Finalement, l'expression analytique du terme direct $f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ prend la forme

$$f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \frac{1}{4\pi^2q^2}\Big[\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)+\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)$$
$$-\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\Big]. \tag{II.84}$$

L'expression du terme d'échange $d(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ est reliée au terme direct $f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2}$ par la relation suivante

$$d(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = f(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_2j_1}. \tag{II.85}$$

Soit,

$$d(\alpha,\beta,\gamma)\big|_{j_1j_2} = \frac{1}{4\pi^2q^2}\Big[\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)+\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)$$
$$-\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\Big]. \tag{II.86}$$

Ainsi, on peut écrire l'expression analytique de la section efficace quintuplement différentielle en fonction de l'orientation moléculaire pour la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons sous la forme

$$\sigma^{(5)}_{j_1 j_2} = c(\vec{k}_1,\vec{k}_2)\times\left\{\begin{array}{l}\left|\begin{array}{l}\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)+\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\\ +\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)+\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\\ -\frac{4}{\pi}\left(\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)-\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\right)\end{array}\right|^2\\ +3\left|\begin{array}{l}\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)+\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\\ -\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)-\Pi_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\\ -\frac{4}{\pi}\left(\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)+\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_2}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\right)\end{array}\right|^2\end{array}\right., \qquad \text{(II.87)}$$

où

$$c(\vec{k}_1,\vec{k}_2)=\frac{4}{q^4}\frac{k_d k_1 k_2}{k_i}\times\left[\varphi_G(\vec{k}_1,\vec{k}_2)\right]^2$$

Dans le cas où les deux électrons éjectés sont issus de la même couche l'expression (II.87) devient simplement

$$\sigma^{5}_{j_1} = 2\times c(\vec{k}_1,\vec{k}_2)\left|\begin{array}{l}\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)+\Pi_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\\ -\frac{4}{\pi}\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_1)\hat{\Pi}_{j_1}(\alpha,\beta,\gamma,\vec{k}_2)\end{array}\right|^2. \qquad \text{(II.88)}$$

Dans ce dernier cas, la section efficace associé à l'état du triplet est négligeable puisque les deux électrons éjectés sont indiscernables, le principe de Pauli les oblige alors à avoir des spins antiparallèles : c'est une collision impliquant des états singulet. De plus tout effet d'échange dans la voie initiale est négligeable.

II.5 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre le formalisme mathématique indispensable au calcul des sections efficaces quintuplement différentielles de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans l'espace. Dans un premier temps, nous avons déterminé les fonctions d'onde nécessaires à la description du système dans son état fondamental. Pour décrire le système dans son état final, nous avons introduit le modèle à deux fonctions coulombiennes dans lequel les effets de corrélation entre les deux électrons éjectés dans le continuum sont pris en compte par l'introduction du facteur de Gamow. Notons que cette dernière s'intensifie dès lors que les électrons émergeant de la réaction ont des vitesses comparables, rendant alors indispensable leur prise en compte dans la description des mouvements des électrons dans le continuum. Finalement, nous avons développé le calcul de la section efficace quintuplement différentielle en introduisant les différents termes d'échange possibles dans l'élément de la matrice de transition.

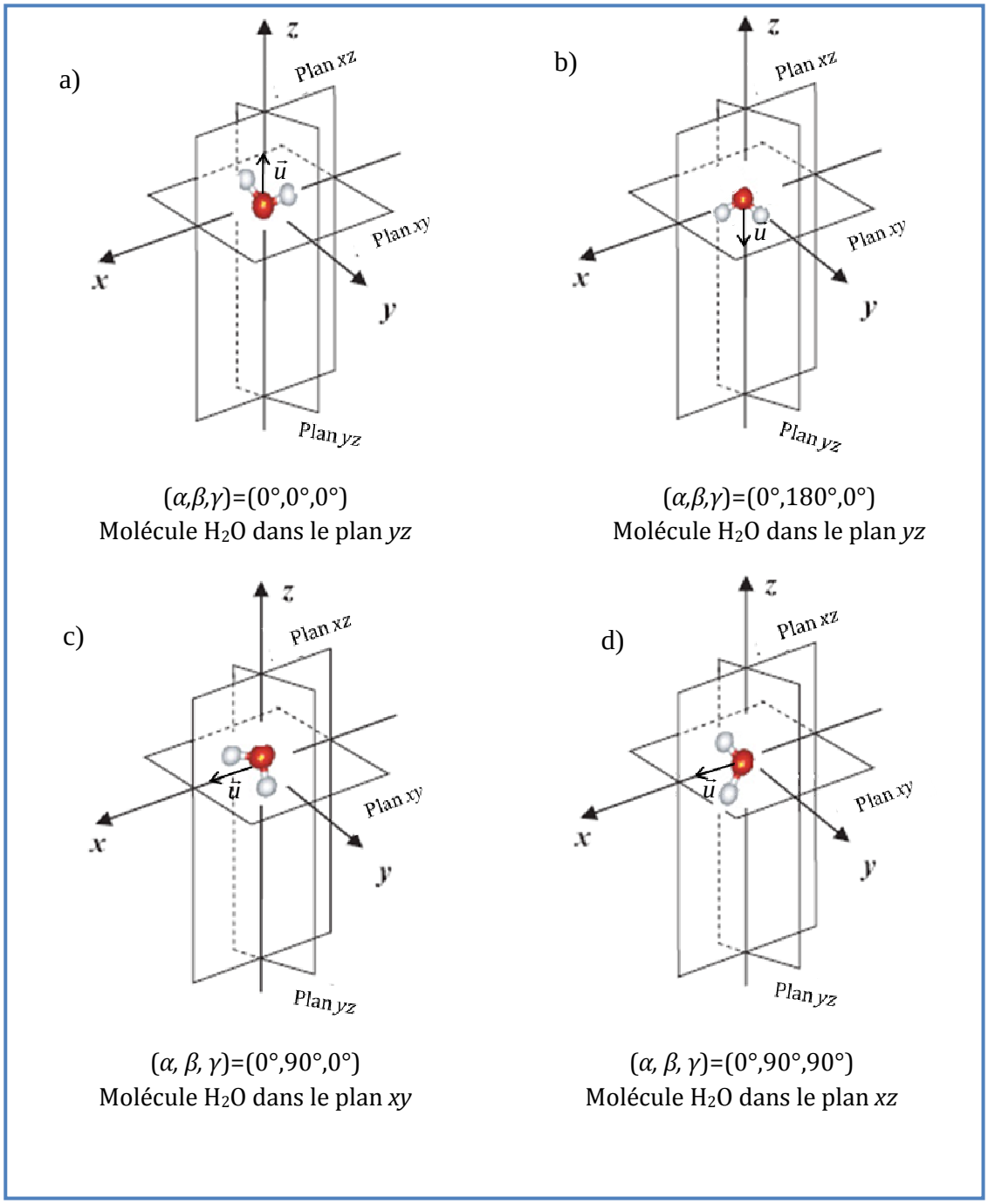
Chapitre III
Résultats et discussion

III.1 Introduction

Après avoir présenté dans le chapitre précédent notre approche pour la détermination de la section efficace quintuplement différentielle de double ionisation de la molécule H_2O, nous reportons dans le présent chapitre l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail, le but étant, d'une part de cerner les mécanismes réactionnels impliqués dans la double ionisation de la molécule d'eau, et d'autre part d'étudier l'effet d'orientation de la molécule d'eau sur les sections efficaces différentielles. Cette analyse se décompose en deux parties principales qui sont l'étude du processus (*e*,3-1*e*) et du processus (*e*,3*e*) dans des conditions cinématiques particulières.

III.2 Géométrie et conditions générales

La molécule d'eau présente un plan de symétrie puisqu'elle est constituée de deux atomes d'hydrogène qui sont situés symétriquement de part et d'autre de l'atome d'oxygène. En revanche, il est possible de définir un plan moléculaire (HOH) dont la bissectrice ($O\vec{u}$) est définie à un angle de 53.27° par rapport à chaque liaison OH (cf Figure III.1). Dans ces conditions, il nous a semblé pertinent de calculer les sections efficaces de double ionisation pour quatre orientations particulières. La première orientation, nommée ″configuration parallèle″ (cf Figure III.1a), correspond au cas où la bissectrice de l'angle $\widehat{H_1OH_2}$ coïncide avec la direction d'incidence et où l'électron incident interagit ″tout d'abord″ avec l'atome d'oxygène. Dans la deuxième orientation, nommée ″configuration antiparallèle″ (cf Figure III.1b), la bissectrice de la molécule est orientée dans le sens opposé à la direction d'incidence et le faisceau incident rencontre en ″premier lieu″ les atomes d'hydrogène. La troisième orientation, nommée ″configuration perpendiculaire″ (cf Figure III.1c), correspond au cas où le plan moléculaire fait un angle de 90° par rapport à la direction d'incidence, dans ce cas les atomes d'hydrogène se trouvent dans le plan *xy* et la bissectrice de la molécule est dirigée suivant l'axe *Ox*. Enfin, la dernière orientation, également nommée ″configuration perpendiculaire″ se distingue de la troisième configuration par le fait que les atomes d'hydrogène sont situés ici dans le plan *xz*. Dans ce cas, le plan de la molécule d'eau coïncide avec le plan de collision (cf Figure III.1d). Ces quatre orientations sont respectivement définies au moyen des angles d'Euler suivants : (0°,0°,0°), (0°,180°,0°), (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°).



(α,β,γ)=(0°,0°,0°)
Molécule H_2O dans le plan *yz*

(α,β,γ)=(0°,180°,0°)
Molécule H_2O dans le plan *yz*

(α, β, γ)=(0°,90°,0°)
Molécule H_2O dans le plan *xy*

(α, β, γ)=(0°,90°,90°)
Molécule H_2O dans le plan *xz*

Figure III.1 : Représentation schématique des quatre orientations particulières étudiées dans ce travail.

III.3 Etude du processus (*e*,3-1*e*) : sections efficaces quadruplement différentielles

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats des sections efficaces quadruplement différentielles associées au processus (*e*,3-1*e*) à ceux obtenus par Champion *et al.* [78] dans le cadre de processus (*e*,2*e*). Dans l'étude de processus (*e*,3-1*e*), l'un des électrons éjectés n'est pas détecté (dans notre cas c'est l'électron qui porte l'indice 2) et la section efficace est appelée section efficace quadruplement différentielle (SEQdD). Cette dernière est obtenue par intégration numérique de la section efficace quintuplement différentielle (SEQD), décrite dans le chapitre précédent, sur l'angle solide du deuxième électron éjecté. Notons que dans notre travail nous nous plaçons dans les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles rapportées par Champion *et al.* [78,131] dans leur étude sur l'influence de l'orientation de la molécule d'eau sur les sections efficaces triplement différentielle dans le processus de simple ionisation. L'énergie de l'électron incident est ici fixée à 250 eV, les deux électrons éjectés ayant des énergies égales $(E_1 = E_2 = 5\ \text{eV})$. L'étude est faite dans une géométrie coplanaire, soit $\varphi_1 = \varphi_2 = 0°$ avec un angle de diffusion nul ($\theta_d = 0°$). Du point de vue classique, cette situation correspond à une collision à grand paramètre d'impact, domaine dans lequel les SEQD donnent des informations utiles sur la densité électronique moléculaire de chaque état de la molécule [78].

III.3.1 Processus (e,3-1e) de première espèce

Ce processus consiste à détecter les deux électrons éjectés ″1″ et ″2″ en coïncidence sans se préoccuper de l'électron diffusé tout en respectant la conservation des énergies. La section efficace associée, appelée ″section efficace quadruplement différentielle″ est obtenue en intégrant la SEQD sur l'angle solide de diffusion et s'écrit

$$SEQdD(1,2) = \frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1 dE_2} = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \int \left| T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma) \right| d\Omega_d . \qquad \text{(III.1)}$$

Dans ce cas, les contributions des grands angles de diffusion peuvent être négligées afin de réduire le temps de calcul notamment dans les intégrations numériques.

III.3.2 Processus (e,3-1e) de deuxième espèce

Contrairement à ce qui précède, il s'agit ici de détecter en coïncidence l'électron diffusé ″d″ et l'un des électrons éjectés (″1″ ou ″2″), l'autre électron éjecté étant émis dans une direction qui reste indéterminée. La section efficace quadruplement différentielle associée est obtenue en intégrant la SEQD sur toutes les directions d'éjection possible de l'un ou l'autre des deux électrons éjectés ″1″ ou ″2″. Par ailleurs, l'indiscernabilité des deux électrons éjectés impliquant

$SEQdD(d,1) = SEQdD(d,2)$ nous avons choisi ici d'intégrer sur toutes les directions de l'électron $''2''$, soit

$$SEQdD(1,2) = \frac{d^4\sigma}{d\Omega_d d\Omega_1 dE_1 dE_2} = (2\pi)^4 \frac{k_d k_1 k_2}{k_i} \int \left| T_{fi}(\alpha,\beta,\gamma) \right| d\Omega_2. \qquad \text{(III.2)}$$

Cependant, du point de vue expérimental les techniques de détection en (*e*,2*e*) des sections efficaces triplement différentielles de simple ionisation sont transposables aux mesures des SEQdD. La comparaison de ces deux situations devrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes de double ionisation.

Dans le présent travail nous avons calculé des sections efficaces quadruplement différentielles relatives au processus (*e*,3-1*e*) de deuxième espèce.

III.3.3 Effet de l'orientation sur les sections efficaces d'une collision (e,3-1e)

Nous présentons tout d'abord une comparaison entre les sections efficaces quadruplement différentielles et les sections efficaces triplement différentielles obtenues par Champion *et al*. [78] dans le cas de la simple ionisation d'une molécule d'eau orientée pour les conditions cinématiques suivantes : E_i = 250 eV, θ_d = 0°, $E_1 = E_2$=5 eV et $\varphi_d = \varphi_1$ = 0°. Nous analyserons séparément la contribution des différents termes du potentiel d'interaction à savoir l'interaction attractive (électron-noyau) et l'interaction répulsive (électron-électron).

a) SEQdD sans la contribution du noyau

La Figure III.2 représente les SEQdD de double ionisation des quatre orbitales les plus externes pour une molécule d'eau orientée suivant la direction (α,β,γ) = (0°,0°,0°). Ces sections efficaces sont obtenues sans prendre en considération l'interaction existant entre l'électron incident et le noyau de la molécule cible. Ces dernières sont représentées en fonction de l'angle d'éjection θ_1.

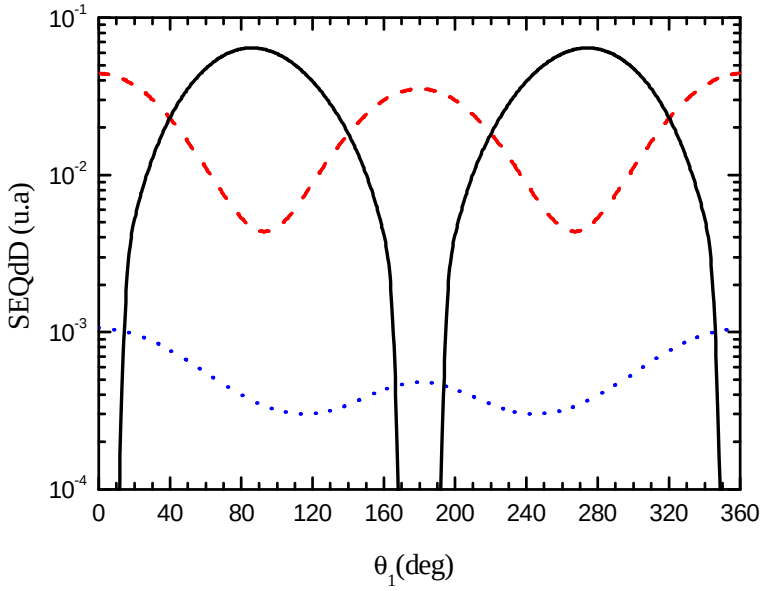


Figure III.2 : SEQdD de double ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, $E_1 = E_2$ = 5 eV, θ_d =0°,$\varphi_d = \varphi_1$ = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,0°,0°). Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

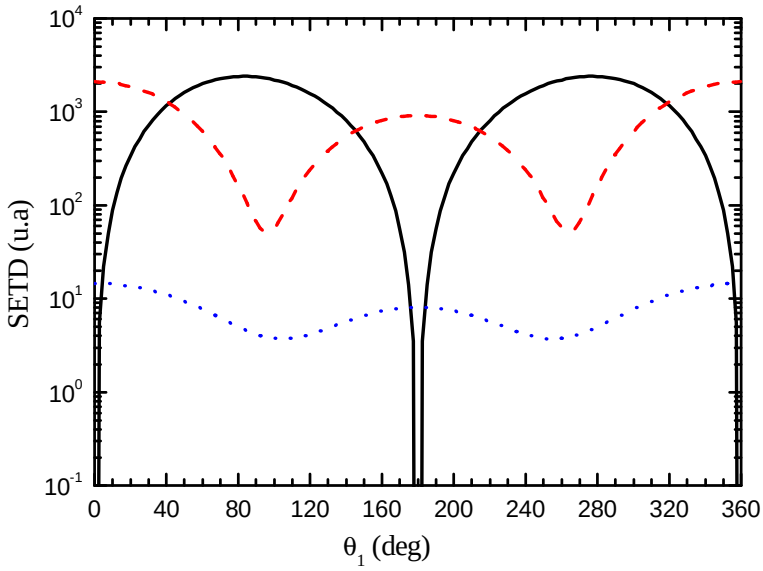


Figure III.3 : SETD de simple ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, E_1 = 5 eV, θ_d =0°,$\varphi_d = \varphi_1$ = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,0°,0°) [78]. Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

D'un point de vue général, on observe que les sections efficaces (*e*,3-1*e*) sont quasi-identiques à celles du processus (*e*,2*e*) obtenues par Champion *et al.* [78,131] et présentées sur la Figure III.3.

Par ailleurs, nous allons montrer dans ce qui suit que la distribution des sections efficaces en fonction de l'angle d'éjection peut être expliquée par l'orientation de chaque orbitale moléculaire, et plus particulièrement de la composante atomique dominante de l'orbitale moléculaire considérée (cf Table III.1).

Ainsi, pour une molécule d'eau orientée parallèlement dans la direction d'incidence (cf Figure III.2), la SEQdD de l'orbitale $1b_1$ présente deux maxima pour $\theta_1 = 90°$ et $\theta_1 = 270°$. Ce résultat montre que l'orbitale moléculaire $1b_1$ se comporte comme l'orbitale atomique $2p_{+1}$ qui est portée par l'axe *x* de la molécule [77]. Cette orbitale sera notée par la suite P_X. En ce qui concerne l'orbitale moléculaire $3a_1$, gouvernée par l'orbitale atomique $2p_0$ (notée P_Z par la suite), on observe également deux maxima, l'un dans la direction du moment de transfert ($\theta_1 = 0°$ (360°)) et l'autre dans la direction opposée au moment de transfert ($\theta_1 = 180°$). L'orbitale moléculaire $1b_2$, gouvernée par la composante atomique $2p_{-1}$ et portée suivant l'axe des *y*, présente ici des sections efficaces négligeables puisque la collision est ici étudiée dans le plan *xz* ($\varphi_1 = \varphi_d = 0°$), c'est-à-dire avec une orbitale $1b_2$ perpendiculaire au plan de collision ce qui explique la faible contribution de cette orbitale dans le processus de collision. Quant à la quatrième orbitale $2a_1$ essentiellement gouvernée par la composante atomique *2s*, on observe deux maxima, l'un dans la direction du moment de transfert ($\theta_1 = 0°$ (360°)) et l'autre dans la direction opposée ($\theta_1 = 180°$).

Notons que la comparaison des SEQdD (*e*,3-1*e*) aux SETD (*e*,2*e*) en terme d'amplitudes montre que le phénomène de simple ionisation est plus probable que celui de double ionisation. De plus, on observe que les orbitales $1b_1$ et $3a_1$ ont des contributions relativement équivalentes alors que l'orbitale la plus interne $2a_1$ présente des sections efficaces plus faibles (de près de deux ordres de grandeur) et cela sur toute la gamme angulaire d'éjection. Cela n'est pas dû uniquement à la différence d'énergies d'ionisation mais au fait que l'électron incident est très peu sensible à cette orbitale de type *s* au cours de collision à grand paramètre d'impact ($\theta_d = 0°$).

Lorsque l'on considère la configuration antiparallèle - obtenue par rotation de la molécule d'eau d'un angle $\beta = 180°$ (cf Figure III.4) - on remarque que la SEQdD de l'orbitale $1b_1$ est pratiquement identique à celle trouvée pour $(\alpha,\beta,\gamma) = (0°,0°,0°)$ à la fois en amplitude et en forme. Quant aux orbitales $3a_1$ et $2a_1$, les SEQdD présentent une légère différence en amplitude et en forme, avec en particulier des minima qui se déplacent vers les petits angles d'éjection (de

$\theta_1 = 90°(270°)$ vers $\theta_1 = 80°(280°)$ pour l'orbitale $3a_1$ et de $\theta_1 = 110°(250°)$ vers $\theta_1 = 60°(300°)$ pour l'orbitale $2a_1$), alors que la position des maxima reste inchangée.

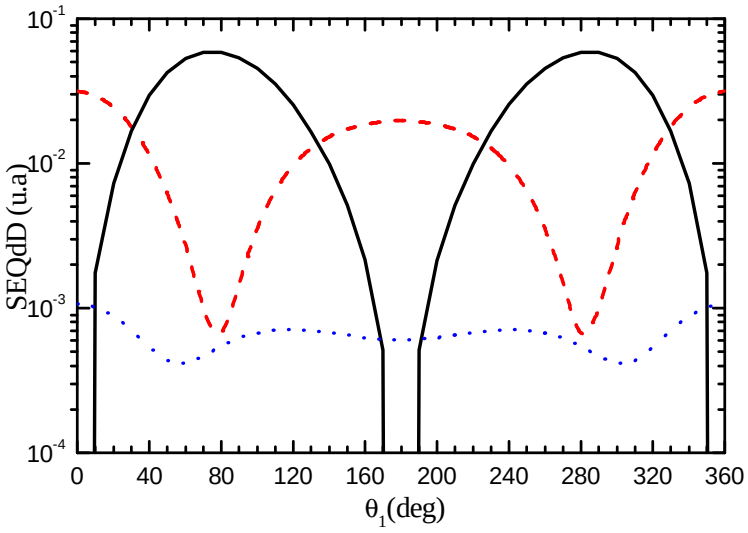


Figure III.4 : SEQdD de double ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, $E_1 = E_2$ = 5 eV, θ_d =0°,$\varphi_d = \varphi_1$ = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,180°,0°). Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

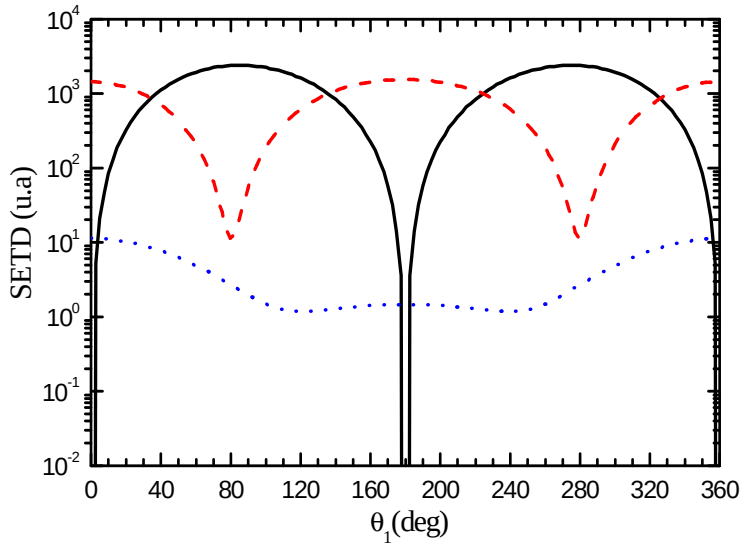


Figure III.5 : SETD de simple ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, E_1 = 5 eV, θ_d =0°,$\varphi_d = \varphi_1$ = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,180°,0°) [78]. Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

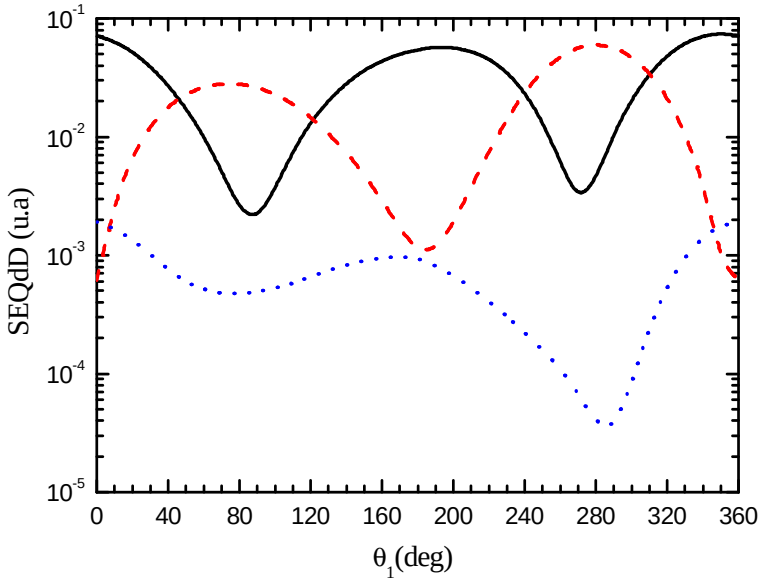


Figure III.6 : SEQdD de double ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, $E_1 = E_2$ = 5 eV, θ_d =0°,$\varphi_d = \varphi_1$ = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,90°,0°). Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

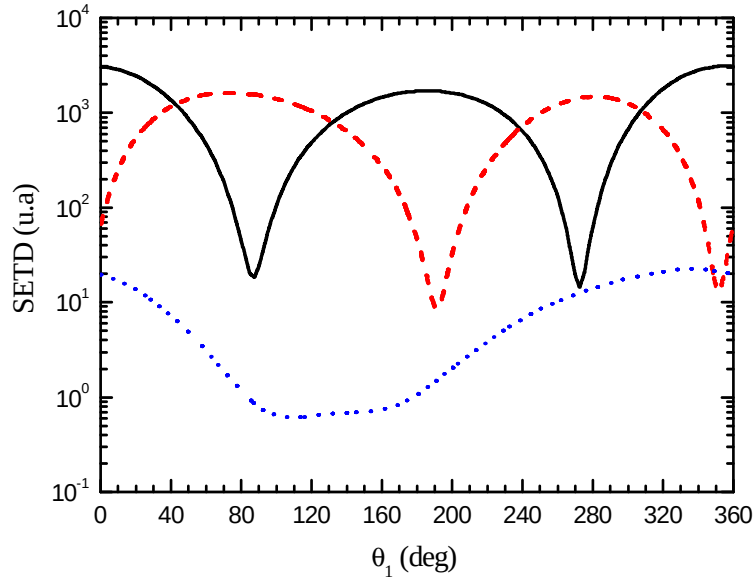


Figure III.7 : SETD de simple ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, E_1 = 5 eV, θ_d =0°,$\varphi_d = \varphi_1$ = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,90°,0°) [78]. Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

Sur les Figures III.6 et III.7, nous avons représenté les SEQdD et SETD pour une molécule d'eau orientée dans la direction (α,β,γ) = (0°,90°,0°). D'un point de vue général, nous observons clairement que lorsque la rotation est appliquée à la molécule d'eau, le rôle joué par les différentes orbitales est grandement modifié avec notamment la translation et/ou la disparition des maxima précédemment observés. Ces résultats peuvent être expliqués par l'orientation prise par les différentes orbitales moléculaires impliquées dans la collision.

Pour la présente configuration obtenue par la rotation R_0(0°,90°,0°) nous avons les transformations suivantes

$$R_0(0°,90°,0°):\begin{cases} P_X \rightarrow P_Z \\ P_Y \rightarrow P_Y \\ P_Z \rightarrow P_X \end{cases}. \qquad \text{(III.3)}$$

Ainsi, l'orbitale moléculaire $1b_1$ - initialement gouvernée par la composante atomique P_X - présente le même comportement que l'orbitale P_Z : nous sommes donc dans la même situation que celle de l'orbitale $3a_1$ pour une cible orientée dans la direction (α,β,γ) = (0°,0°,0°) (cf la rotation rapportée ci-dessus selon laquelle $P_X \xrightarrow{R_0(0°,90°,0°)} P_Z$). Dans ce cas, deux maxima sont également observés pour les angles d'éjection θ_1 = 0° et θ_1 = 180°. En revanche, l'orbitale $3a_1$ - majoritairement gouvernée par l'orbitale P_Z dans l'orientation (α,β,γ) = (0°,0°,0°) - joue ici le rôle de l'orbitale $1b_1$ dans une configuration parallèle et présente donc deux pics : l'un dans une direction perpendiculaire à celle du moment de transfert (θ_1 = 90°) et l'autre dans la direction perpendiculaire à la direction opposée au moment de transfert (θ_1 = 270°). L'expression (III.3) montre que l'orbitale $1b_2$ - initialement gouvernée par la composante P_Y - reste inchangée par rapport à la première orientation. Cela peut fortement expliquer la contribution négligeable des SEQdD et SETD pour cette orbitale. Quant à l'orbitale $2a_1$ - majoritairement dominée par la composante 2*s* - les résultats varient légèrement mais les positions des pics observés dans les deux orientations précédentes restent inchangées. Notons enfin que lorsque la contribution du noyau n'est pas prise en considération, les SEQdD sont identiques aux SETD avec cependant des amplitudes légèrement différentes.

Les sections efficaces obtenues pour la dernière orientation (α,β,γ) = (0°,90°,90°) sont reportés sur les Figures III.8 et III.9. De la même manière que précédemment, les résultats obtenus peuvent être expliqués à l'aide des transformations suivantes

$$R_0(0°,90°,90°):\begin{cases} P_X \rightarrow P_Y \\ P_Y \rightarrow P_Z \\ P_Z \rightarrow P_X \end{cases}. \qquad \text{(III.4)}$$

Ainsi, on constate que l'orbitale $1b_1$ présente des sections efficaces négligeables, ce qui s'explique par le fait que cette orbitale est colinéaire à l'axe *y* et donc perpendiculaire au plan de collision. Concernant l'orbitale $3a_1$, l'équation (III.4) montre que cette orbitale est dominée par la composante atomique P_X. Cela indique que nous sommes dans la même situation que l'orientation précédente ou encore comme celle de l'orbitale $1b_1$ pour une molécule d'eau orientée suivant la direction (0°,0°,0°) (cf les rotations rapportées par les expressions (III.3) et (III.4) selon lesquelles $P_Z \xrightarrow{R_0(0°,90°,0°)} P_X \xrightarrow{R_0(0°,90°,90°)} P_X$). Par conséquent, la SEQdD obtenue montre toujours deux maxima localisés en (θ_1 = 90°) et (θ_1 = 270°).

L'orbitale moléculaire $1b_2$ qui présentait des sections efficaces négligeables dans les trois orientations précédentes montre ici des résultats quasi-identiques à ceux obtenus par les orbitales moléculaires $1b_1$ et $3a_1$, respectivement, dans les orientations (α,β,γ) = (0°,90°,0°) et (α,β,γ) = (0°,0°,0°). En effet, pour cette nouvelle orientation, l'orbitale moléculaire $1b_2$ - initialement perpendiculaire au plan de collision - est strictement dominée par la composante atomique P_Z, ce qui conduit à une situation identique à celle de l'orbitale $3a_1$ dans l'orientation parallèle ou encore à celle de l'orbitale $1b_1$ pour une cible orientée suivant la direction (0°,90°,0). Enfin, l'orbitale $2a_1$ - majoritairement gouvernée par la composante atomique 2*s* - présente ici des sections efficaces légèrement différentes en forme et en amplitude : les maxima restent cependant localisés en θ_1 = 0° (360°) et θ_1 = 180°.

Notons pour finir que lorsque la contribution du noyau n'est pas prise en compte dans la description théorique du processus de double ionisation, les sections efficaces quadruplement différentielles (*e*,3-1*e*) sont très analogues aux sections efficaces triplement différentielles (*e*,2*e*) observées dans le cas de la simple ionisation et calculées par Champion *et al*.[78].

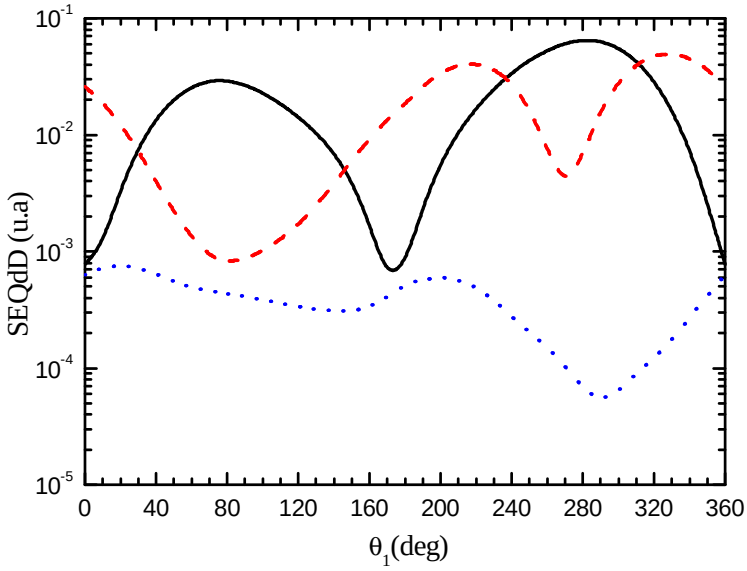


Figure III.8 : SEQdD de double ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, E_1 =E_2 = 5 eV, θ_d =0°,φ_d = φ_1 = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,90°,90°). Les trois orbitales $3a_1$, $1b_2$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

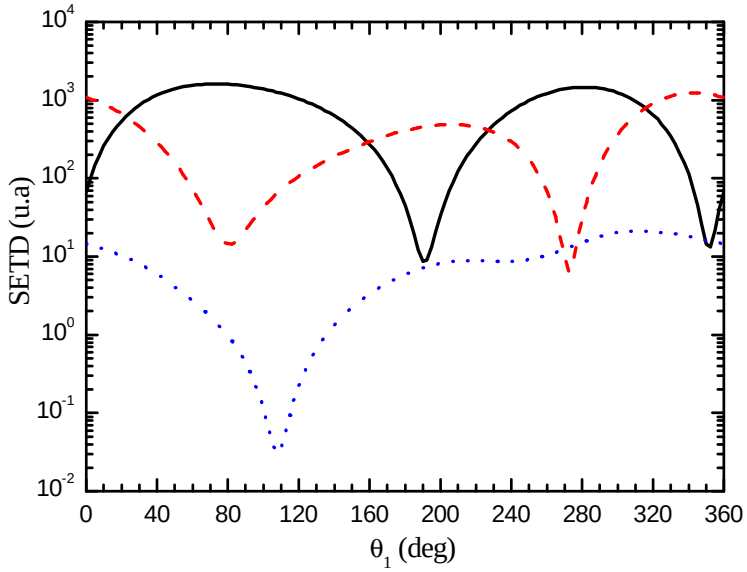


Figure III.9 : SETD de simple ionisation de la molécule d'eau sans la contribution du noyau pour les conditions cinématiques E_i = 250 eV, E_1 = 5 eV, θ_d =0°,φ_d = φ_1 = 0° et pour (α,β,γ) = (0°,90°,90°) [78]. Les trois orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne discontinue et une ligne pointillée.

b) SEQdD avec la contribution du noyau

Dans ce qui suit, nous présentons les SEQdD obtenues en introduisant la contribution du noyau et plus particulièrement pour une molécule d'eau orientée suivant la direction (α,β,γ) = (0°,0°,0°). Il va de soi qu'un raisonnement analogue pourra être tenu pour les trois autres orientations de la molécule d'eau étudiées précédemment.

Lorsque la contribution du noyau (c'est-à-dire le terme $-2/r_0$, cf Eq.(II.83)) est prise en considération dans le calcul des sections efficaces de double ionisation, un phénomène d'interférence dû à la présence du noyau est observé. Ce phénomène apparaît clairement pour le cas des deux orbitales les plus externes $1b_1$ et $3a_1$ (cf Figures III. 10a et III. 10b). Afin de mieux cerner ce phénomène, les sections efficaces obtenues en considérant individuellement l'interaction (électron-électron) et (électron-noyau) sont reportées sur la même figure (cf respectivement la ligne discontinue et la ligne pointillée).

Ainsi, pour l'orbitale $1b_1$, on observe que les SEQdD et les SETD obtenues en ne considérant que l'interaction (électron-noyau), présentent une forme très similaire à celles obtenues en ne prenant en compte que l'interaction (électron-électron), ce qui a par conséquence de faire apparaître deux minima en $\theta_1 = 90°$ et $\theta_1 = 270°$ pour les SETD. En revanche, le petit décalage observé entre les positions des maxima des SEQdD respectivement obtenues en prenant en compte l'interaction (électron-électron) et l'interaction (électron-noyau) entraîne l'apparition d'un nouveau minimum pour la section efficace du processus (e,3-1e).

De la même manière, pour l'orbitale $3a_1$, les petits décalages entre les positions des minima observés lorsque seules les contributions individuelles (électron-électron) et (électron-noyau) sont prises en compte dans le calcul des SEQdD induisent des nouveaux maxima pour la section efficace calculée en considérant le potentiel d'interaction total. Cet effet est encore plus visible dans le cas de la simple ionisation (cf Figures. III.10c et III.10d) car les SETD obtenues en prenant en compte les contributions individuelles (électron-électron) ou (électron-noyau) présentent des comportements très similaires.

Orbitale moléculaire	Composante atomique dominante
$1b_1$	$2p_{+1}$
$3a_1$	$2p_0$ (2s)
$1b_2$	$2p_{-1}(3d_{-1})$
$2a_1$	$2s$ ($1s$, $2p_0$)
$1a_1$	$1s$

Table III.1: Composantes atomiques dominantes impliquées dans la combinaison linéaire d'orbitales atomiques de chacune des orbitales moléculaires de la molécule d'eau. La composante atomique dominante est citée en premier.

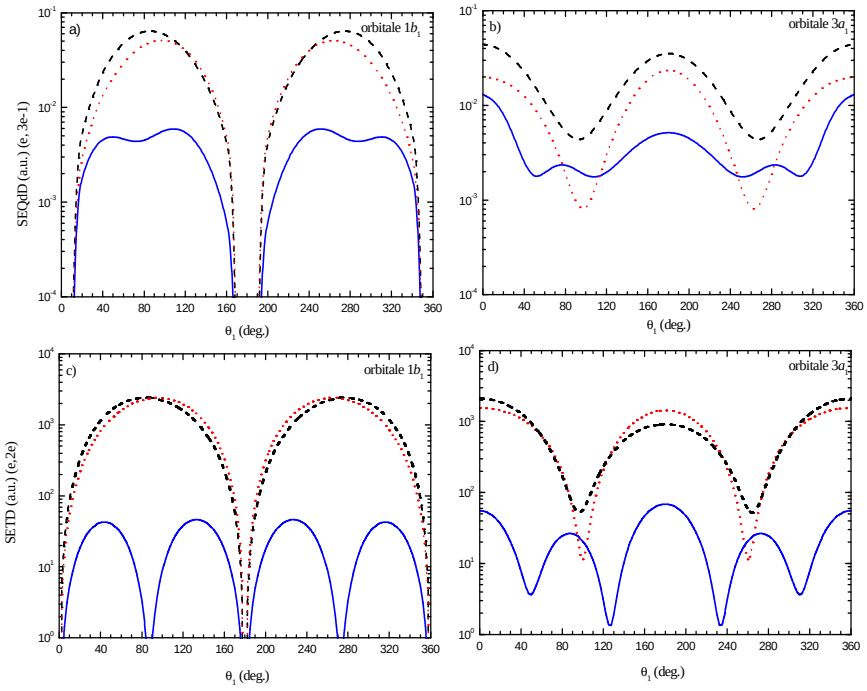


Figure III.10 : SEQdD et SETD pour les orbitales $1b_1$ (a, c) et $3a_1$ (b, d). Les contributions de l'interaction (électron-électron) et (électron-noyau) sont respectivement représentées par une ligne discontinue et pointillée. Les sections efficaces obtenues avec le potentiel d'interaction total sont représentées par une ligne continue. Les conditions cinématiques sont : E_i = 250 eV, E_1=E_2=5 eV, θ_d=0° et φ_d = φ_1 = 0° pour la double ionisation (a, b) et E_i = 250 eV, E_1 = 5 eV, θ_d = 0°, et φ_d = φ_1 = 0° pour la simple ionisation (c, d). Pour les deux cas, l'orientation de la molécule est donnée par (α,β,γ) = (0°,0°,0°).

III.4 Etude du processus (*e*,3*e*) : sections efficaces quintuplement différentielles

Dans cette partie nous étudions la variation des sections efficaces quintuplement différentielles en fonction des directions d'éjection pour les différentes orientations de la molécule citées précédemment. De plus, nous considérons ici toutes les configurations d'éjection possibles, à savoir un état final constitué de deux électrons éjectés issus d'une même orbitale ou

non : ces deux possibilités sont respectivement appelées ″processus simples″ et ″processus mixtes″. Dans les deux cas, les énergies d'éjection sont égales ($E_1 = E_2 = 10$ eV), l'énergie incidente étant $E_i = 1$ keV et l'angle de diffusion fixé à $\theta_d = 0$.

III.4.1 Processus simples

a) Configurations parallèle et antiparallèle

Sur la Figure III.11, nous avons reporté les résultats obtenus pour les orbitales moléculaires $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$.

Notons tous d'abord que sur la Figure III.11 nous n'avons pas représenté les résultats obtenus pour l'orbitale $1b_2$ car cette dernière présente des SEQD négligeables sur toute la gamme angulaire, ceci s'expliquant par le fait que l'orbitale en question est portée par l'axe *y* et donc perpendiculaire au plan de collision *xz*.

La SEQD correspondant à l'orbitale $1b_1$ (cf Figure III.11a) présente quatre régions de maxima. La première s'étend de $\theta_1 = 20°$ à $\theta_1 = 130°$ (avec θ_2 allant de $\theta_2 = 230°$ à $\theta_2 = 340°$) et la deuxième (avec un maximum plus important) s'étend de $\theta_1 = 75°$ à $\theta_1 = 160°$ (avec θ_2 allant de $\theta_2 = 200°$ à $\theta_2 = 285°$), les deux autres structures étant simplement obtenues par symétrie par rapport à la diagonale $\theta_1 = \theta_2$.

La distribution angulaire de ces sections efficaces présente une structure très similaire à celle rapportée par Kada *et al.* [61] pour l'orbitale $1b_1$ non orientée et pour des conditions cinématiques différentes, à savoir $\theta_d = 1°$. En fait, ces quatre structures peuvent être classées en deux groupes : un premier groupe caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240°$ avec un pic localisé en $(\theta_1,\theta_2) = (\theta_{\vec{q}} + 60° = 60°, \theta_{\vec{q}} - 60° = 300°)$ et un deuxième caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 120°$ avec un pic localisé en $(\theta_1,\theta_2) = (\theta_{-\vec{q}} - 60° = 120°, \theta_{-\vec{q}} + 60° = 240°)$. Le premier groupe correspond ainsi à une éjection vers l'avant alors que le second groupe favorise l'éjection vers l'arrière. C'est la signature du mécanisme TS1 selon lequel l'électron incident interagit avec un électron cible en l'éjectant suivant la direction du moment de transfert ($\vec{q} = \vec{0}$ c'est-à-dire $\theta_{\vec{q}} = 0°$). Dans un second temps, celui-ci entre lui aussi en collision avec un autre électron cible et l'éjecte. Notons que si la deuxième collision était purement élastique, l'angle entre les deux électrons éjectés serait de 90° [44] : ce qui n'est jamais le cas. En fait, Dorn *et al.* [132] ont montré que ce dernier était de l'ordre de 120° à cause de la répulsion entre les deux électrons éjectés.

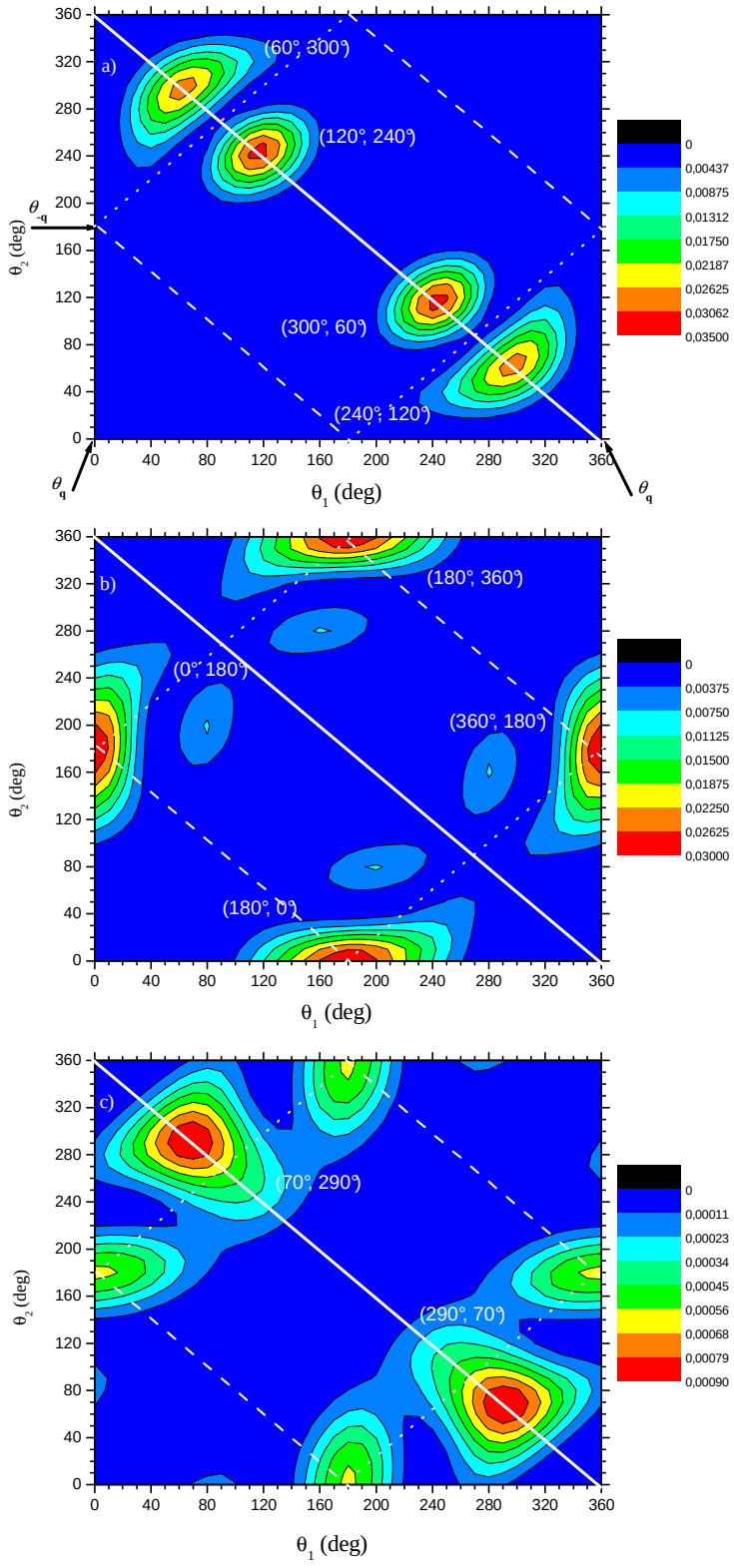


Figure III.11 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,0°,0°) et dans une géométrie coplanaire symétrique en fonction des angles d'éjection θ_1 et θ_2. Les énergies des électrons incident et éjectés sont respectivement : E_i = 1 keV, $E_1 = E_2$ = 10 eV . L'électron diffusé sort avec un angle θ_d = 0°. a) orbitale $1b_1$; b) orbitale $3a_1$; c) orbitale $2a_1$.

Sur la Figure III.11b, nous avons rapporté les SEQD pour l'orbitale $3a_1$. On observe clairement quatre lobes séparés en deux régions symétriques par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$. Le premier lobe correspond au groupe de maxima situés dans la gamme $\theta_1 \in [90°, 260°]$ centré en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{-\vec{q}} = 180°, \theta_{-\vec{q}} + 180° = 360°)$ alors que le second lobe, placé dans la zone $\theta_1 \in [0°, 40°]$, présente un maximum localisé en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}} = 0°, \theta_{\vec{q}} + 180° = 180°)$. On se trouve ici clairement en présence d'un mécanisme de type Shake-Off caractérisé par l'éjection d'un premier électron dans la direction du moment de transfert (ou dans la direction opposée). Le réarrangement de la cible suite à l'éjection du premier électron entraîne l'éjection d'un deuxième électron dans la direction opposée. Les deux autres lobes peuvent être déduits par simple symétrie. Par ailleurs, il est à noter que les quatre maxima sont du même ordre de grandeur.

Enfin, nous avons reporté les résultats correspondant à l'orbitale $2a_1$ sur la Figure III.11c. On note six lobes symétriques trois à trois. Deux ″gros″ lobes caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240°$ avec un maximum observé en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}} + 70° = 70°, \theta_{\vec{q}} - 70° = 290°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (290°, 70°)$ pour la partie symétrique. Ce groupe de maxima peut être d'origine TS1 pour les mêmes raisons que précédemment. Cependant, on note dans ce cas que l'émission vers l'arrière n'est pas favorable pour cette orbitale. Les quatre autres lobes, moins importants que les deux premiers, sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 180°$. Cela explique la contribution moins importante du mécanisme SO.

En ce qui concerne la configuration antiparallèle (cf Figure III.12), les résultats obtenus sont quasiment identiques à ceux trouvés pour l'orientation (α,β,γ) = (0°,0°,0°). Les distributions des SEQD pour les orbitales $1b_1$ et $2a_1$, présentent pratiquement les mêmes caractéristiques (structure et positions des pics) que les résultats obtenus dans la configuration parallèle avec cependant des amplitudes différentes. Par contre, pour la SEQD de l'orbitale $3a_1$ (cf Figure III.12c) le maximum observé suivant la direction du moment de transfert a disparu dans la nouvelle configuration (cf Figure III.12b). En effet, le mécanisme TS1 est majoritaire pour cette orbitale.

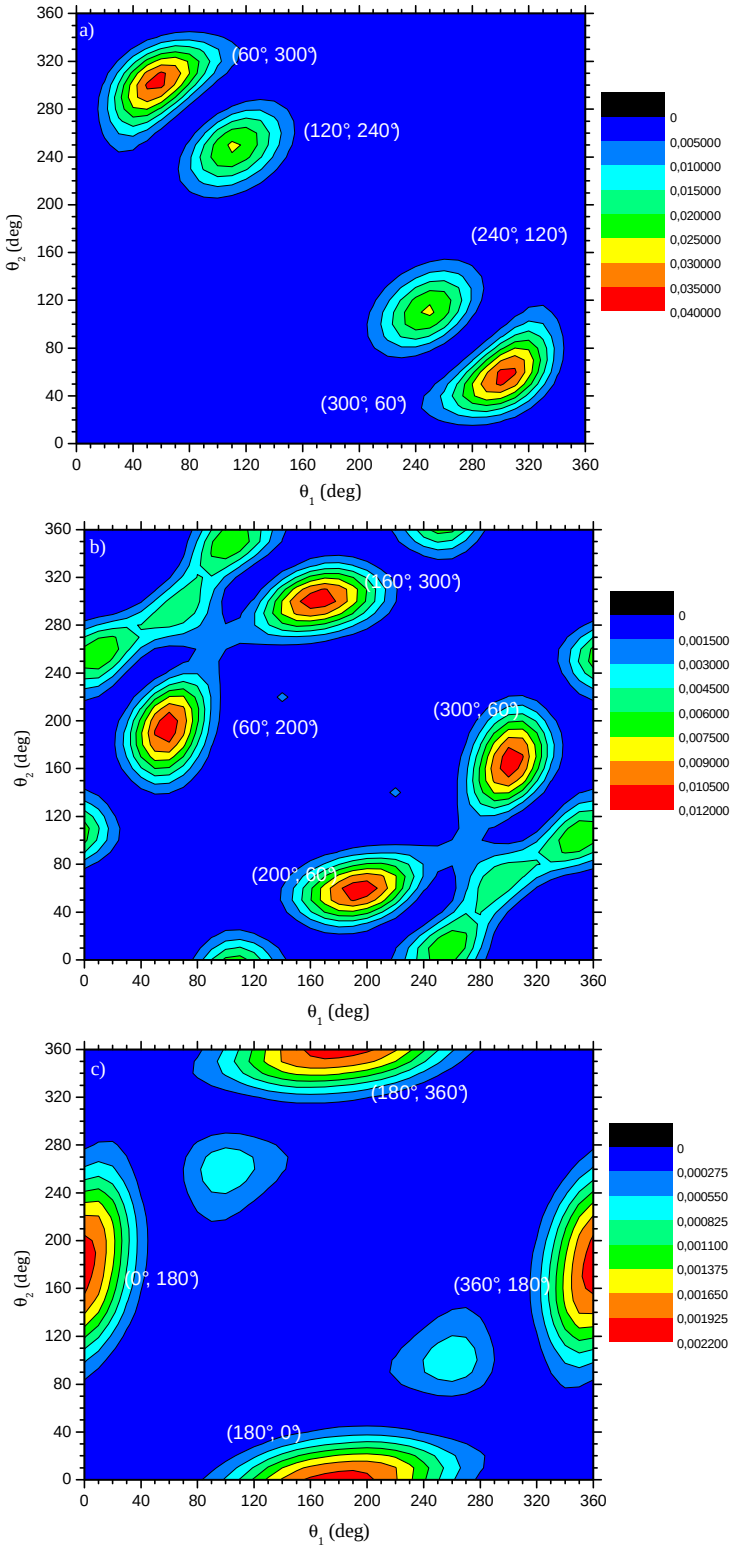


Figure III.12 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,180°,0°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) orbitale $1b_1$; b) orbitale $3a_1$; c) orbitale $2a_1$.

Zones favorables et zones interdites

De manière à analyser plus finement les zones favorables et interdites dans les différentes SEQD présentées ci-dessus, nous avons indiqué sur la Figure III.11 les droites qui correspondent à des situations particulières:

- ✓ la droite continue correspond à $\theta_2 = -\theta_1 + 2\pi$.
- ✓ la droite pointillée correspond à $\theta_2 = \theta_1 + \pi$.
- ✓ la droite discontinue correspond à $\theta_2 = -\theta_1 + \pi$.

Nous présentons sur la Figure III.13 la variation des SEQD en fonction de l'angle d'éjection du premier électron éjecté pour l'orbitale $1b_1$ suivant les trois directions citées ci-dessus.

Ainsi, lorsque les angles d'éjection θ_1 *et* θ_2 varient simultanément autour du moment de transfert $\vec{q}$ (c'est-à-dire en considérant la direction de $\vec{q}$ ($\theta_{\vec{q}} = 0°$) comme un axe de symétrie pour les vecteurs d'onde $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ des deux électrons éjectés) la valeur du deuxième angle d'éjection est imposée par la condition de symétrie $\theta_2 = -\theta_1 + 2\pi$. En effet, les résultats obtenus montrent que cette situation correspond à la direction optimale où la SEQD est importante. Le minimum de la section efficace correspond à la situation où les deux électrons sont éjectés dans des directions très proches (voire identiques) ce qui correspond à une situation interdite du fait de la répulsion coulombienne.

Par ailleurs, pour le cas où $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ ($\theta_2 = \theta_1 + \pi$), nous constatons sur la Figure III.13 que les SEQD sont faibles. Le maximum observé correspond, sur la Figure III.11a, au point d'intersection entre la ligne continue et la ligne pointillée c'est-à-dire le cas particulier où le vecteur d'onde du premier électron éjecté est perpendiculaire à la direction du moment de transfert. En effet, cela indique que l'émission dos à dos (back-to-back) due au mécanisme Shake-Off n'est pas la plus favorable pour cette orbitale.

Notons enfin que la courbe discontinue de la Figure III.13 représente la situation où les angles d'éjection varient simultanément par rapport à la direction perpendiculaire au moment du transfert ($\theta_2 = \pi - \theta_1$). Nous constatons que les SEQD sont faibles, voire négligeables, sur une large région. Cette direction d'éjection apparaît donc comme interdite pour cette orbitale moléculaire.

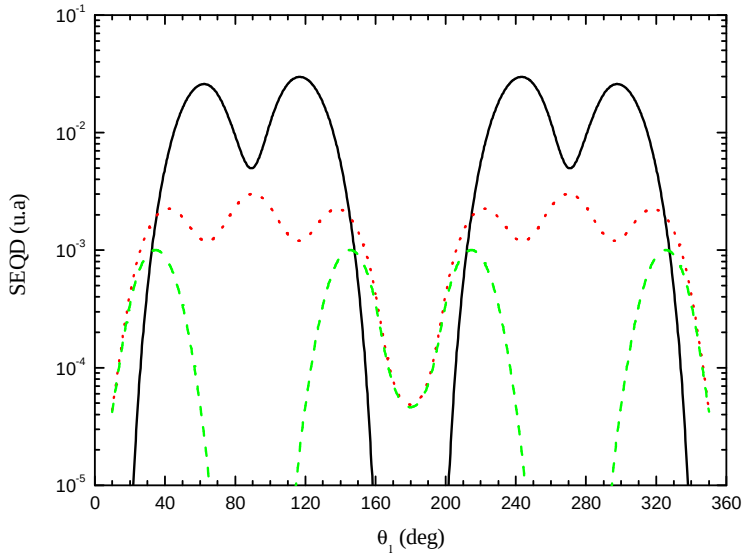


Figure III.13 : Variation de la SEQD de l'orbitale $1b_1$ pour E_i = 1 keV, $E_1 = E_2$ = 10 eV et θ_d = 0°. Les trois directions $\theta_2 = -\theta_1+2\pi$, $\theta_2 = \theta_1+\pi$ et $\theta_2 = -\theta_1+\pi$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne pointillée et une ligne discontinue.

Sur la Figure III.14 nous avons reporté les SEQD de l'orbitale $3a_1$ obtenues pour les trois directions d'éjection citées précédemment. Les résultats obtenus dans le cas où les deux électrons sont éjectés symétriquement par rapport à la direction de $\vec{q}$ (cf ligne continue de la Figure III.14) montrent que la contribution des SEQD de l'orbitale $3a_1$ suivant cette direction est négligeable alors que pour les directions $\theta_2 = \theta_1 + \pi$ et $\theta_2 = -\theta_1 + \pi$ (cf respectivement la ligne pointillée et la ligne discontinue de la Figure III.14), les SEQD obtenues montrent que ces deux directions sont les plus favorables pour cette orbitale. Il est à noter que pour ces deux dernières directions, les SEQD présentent trois maxima qui sont du même ordre de grandeur lorsque l'un des électrons est éjecté dans la direction du moment de transfert et/ou dans la direction opposée, ce qui indique que le mécanisme SO est le plus probable pour l'orbitale $3a_1$.

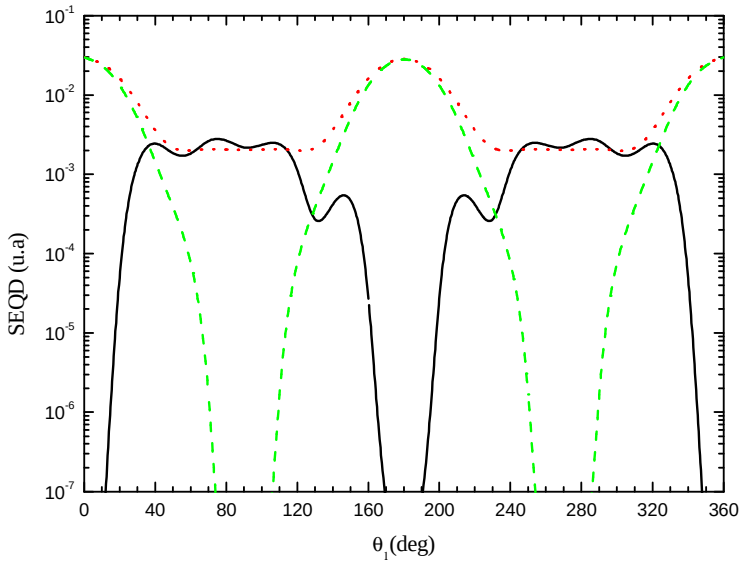


Figure III.14 : Variation de la SEQD de l'orbitale $3a_1$ pour E_i = 1 keV, $E_1 = E_2$ = 10 eV et θ_d = 0°. Les trois directions $\theta_2 = -\theta_1+2\pi$, $\theta_2 = \theta_1+\pi$ et $\theta_2 = -\theta_1+\pi$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne pointillée et une ligne discontinue.

Enfin, nous avons reporté sur la Figure III.15 la variation des SEQD en fonction de θ_1 obtenues pour l'orbitale $2a_1$. Les résultats montrent que les trois directions étudiées sont favorables pour cette orbitale moléculaire. Par ailleurs, notons que les minima enregistrés correspondent au cas où les deux électrons sont éjectés dans des mêmes directions ou dans des directions très proches.

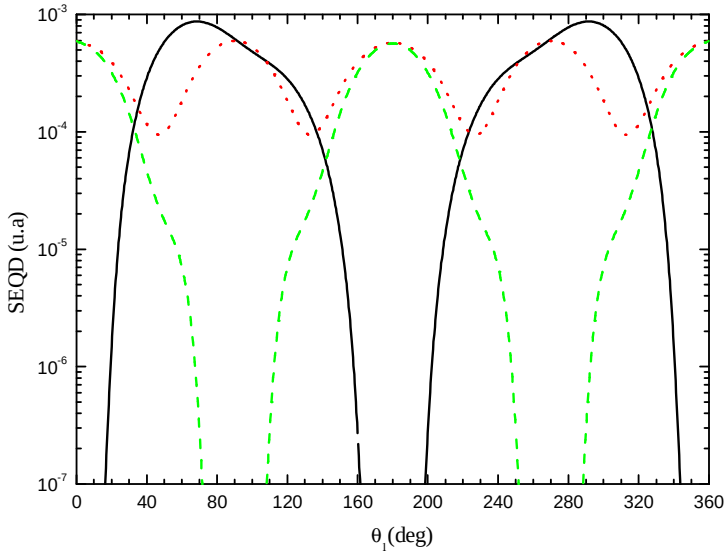


Figure III.15 : Variation de la SEQD de l'orbitale $2a_1$ pour E_i = 1 keV, $E_1 = E_2$ = 10 eV et θ_d = 0°. Les trois directions $\theta_2 = -\theta_1+2\pi$, $\theta_2 = \theta_1+\pi$ et $\theta_2 = -\theta_1+\pi$ sont respectivement représentées par une ligne continue, une ligne pointillée et une ligne discontinue

Notons enfin que la diagonale correspondant à $\theta_2 = \theta_1$ représente une région interdite pour laquelle les sections efficaces pour l'ensemble des trois orbitales moléculaire sont nulles, les deux électrons ne pouvant pas être éjectés dans la même direction et avec la même énergie. L'élargissement entre les deux groupes de maxima de symétrie est dû à la forte répulsion entre deux électrons de même énergie.

b) Première configuration perpendiculaire (α,β,γ) = (0°,90°,0°)

La Figure III.16 illustre les variations des SEQD pour les orbitales $1b_1$, $3a_1$ et $2a_1$ en fonction des angles d'éjection pour une molécule d'eau orientée suivant la direction (α,β,γ) = (0°,90°,0°). Dans cette orientation, la molécule d'eau se trouve dans le plan *xy* (cf Figure III.1c). Ici encore, la forme des sections efficaces peut être expliquée par l'orientation relative prise par les différentes orbitales atomiques après rotation de la molécule et est donc directement reliée aux transformations reportées dans la section précédente (cf Eq.(III.3)).

Ainsi, sur la Figure III.16a correspondant à la double ionisation de l'orbitale $1b_1$, plusieurs structures de maxima sont observées (douze lobes de maxima dont six déduits par symétrie). Deux lobes de maxima sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 120°$ avec deux pics centrés en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{-\vec{q}}, 300)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (60, \theta_{-\vec{q}})$ c'est-à-dire avec une direction préférentielle opposée au moment de transfert, tandis que pour les quatre autres lobes, l'un des électrons sort préférentiellement dans la direction du moment de transfert avec les caractéristiques suivantes $|\theta_1 - \theta_2| \cong 120°$ ou $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240°$ (les autres lobes de maxima étant déduits par symétrie). Ces résultats sont caractéristiques d'un mécanisme de type TS1.

La section efficace de double ionisation de l'orbitale moléculaire $3a_1$ (cf Figure III.16b) - initialement gouvernée par l'orbitale atomique P_Z - présente un comportement identique à celle de l'orbitale moléculaire $1b_1$ portée par l'axe *x* pour une cible orientée dans la direction *(α,β,γ)* = (0°,0°,0°) (cf le rôle de la rotation reporté dans l'Eq.(III.3) où $P_Z \xrightarrow{R0(0°,90°,0°)} P_X$). La seule différence à noter est la diminution des amplitudes des maxima par rapport à ceux observés pour l'orbitale $1b_1$ dans l'orientation parallèle.

La double ionisation de l'orbitale $2a_1$ dont la composante atomique dominante est de type *s* présente une structure approximativement identique à l'orbitale $1b_1$. Il est à noter que pour le cas de l'orbitale $1b_1$, les lobes de maxima qui favorisent l'éjection de l'un des électrons dans la direction du moment de transfert sont presque du même ordre de grandeur que ceux favorisant l'éjection dans la direction opposée au moment de transfert, ce qui n'est pas le cas pour l'orbitale $2a_1$ où la différence d'ordre de grandeur entre les deux groupes de maxima est importante.

Enfin, notons que dans la Figure III.16, l'orbitale $1b_2$ présente toujours des valeurs de SEQD négligeables compte tenu de sa configuration perpendiculaire par rapport au plan de collision *xz* ($\varphi_s = \varphi_1 = \varphi_2 = 0°$).

c) Deuxième configuration perpendiculaire (α,β,γ) = *(0°,90°,90°)*

Lorsque la rotation (α,β,γ) = (0°,90°,90°) est appliquée à la molécule d'eau (cf Figure III.17), l'orbitale $1b_1$ portée initialement par l'axe des *x* devient colinéaire à l'axe *y* dans cette nouvelle orientation, ce que explique la faible contribution de cette orbitale au processus de double ionisation.

La SEQD de l'orbitale $3a_1$ présente la même structure que celle obtenue dans la première configuration perpendiculaire avec évidement la signature du mécanisme TS1, cette orbitale n'étant pas affectée par l'orientation (cf Eq. (III.4)).

Quant à l'orbitale $1b_2$, qui présentait des valeurs négligeables de SEQD dans les trois configurations précédentes, elle présente ici une structure identique à celle de l'orbitale P_Z avec la signature du mécanisme Shake-Off comme nous l'avions observé pour l'orbitale $3a_1$ dans le cas de l'orientation (α,β,γ) = (0°,0°,0°).

Concernant l'orbitale $2a_1$, plusieurs structures de maxima sont observées qui peuvent être classées en trois groupes : un premier groupe caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 120°$ et un second caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240°$. Notons cependant que dans les deux situations, l'un des deux électrons éjectés sort préférentiellement suivant la direction du moment de transfert. Un troisième groupe présente un pic lorsque l'un des électrons est éjecté suivant la direction opposée au moment de transfert : ce résultat peut être attribué à une interférence entre les deux mécanismes SO et TS1.

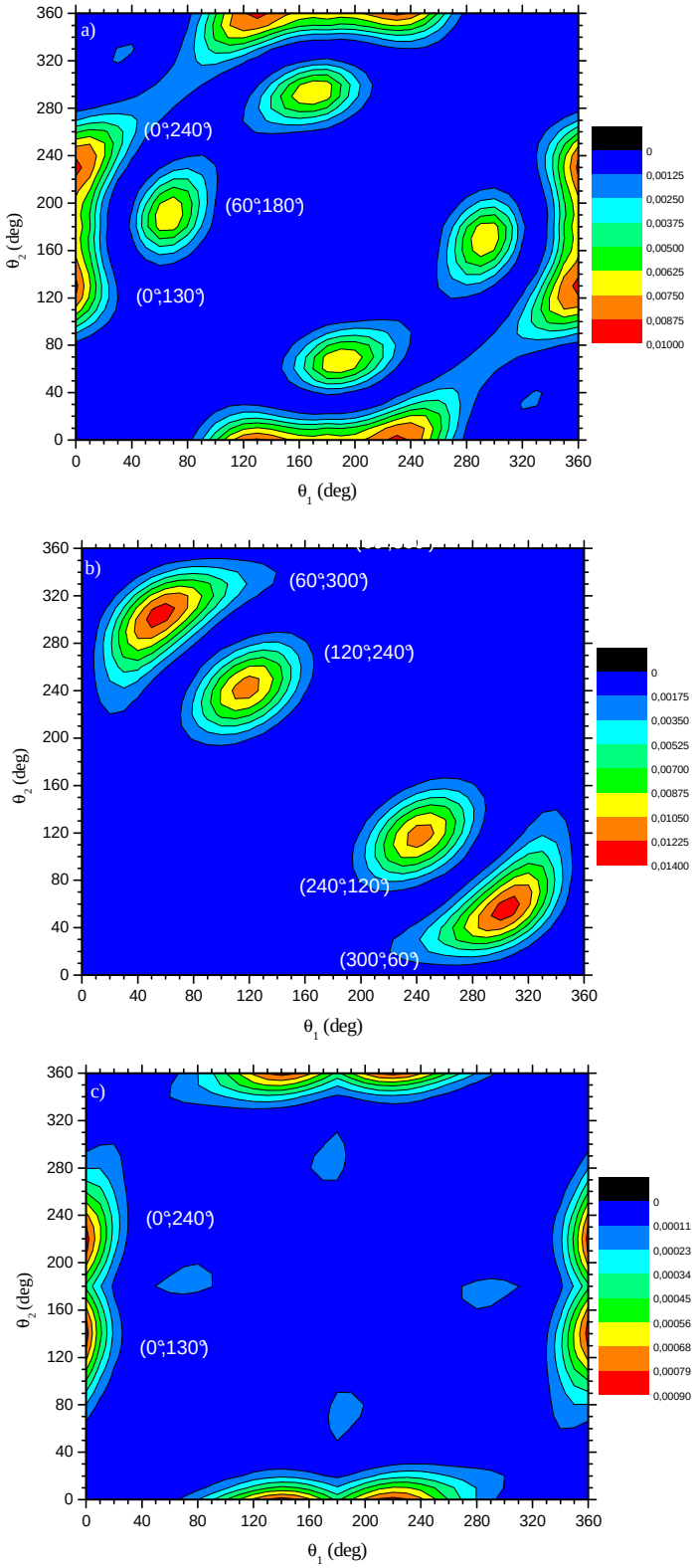


Figure III.16 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,90°,0°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) orbitale $1b_1$; b) orbitale $3a_1$; c) orbitale $2a_1$.

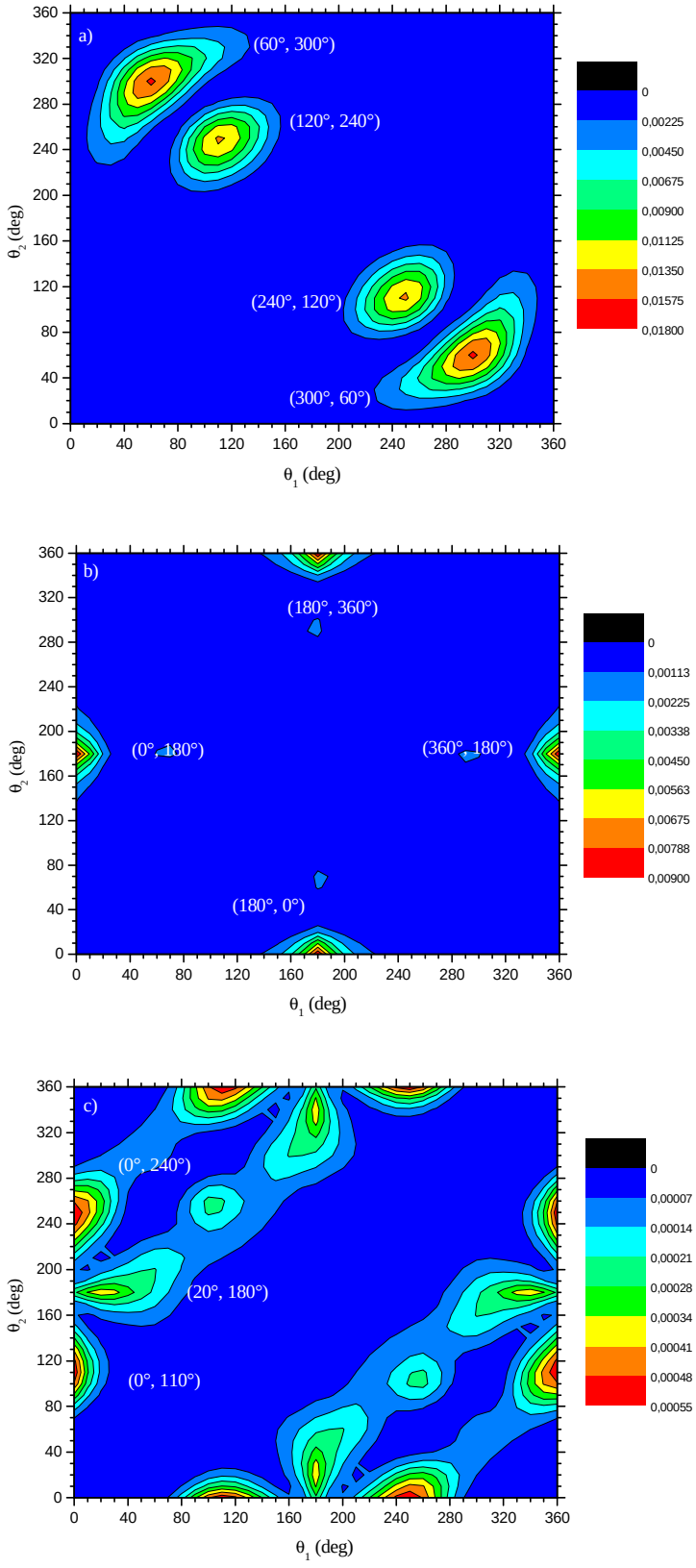


Figure III.17 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,90°,90°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) orbitale $3a_1$; b) orbitale $1b_2$; c) orbitale $2a_1$.

III.4.2 Processus mixtes

Comme nous l'avons déjà souligné, le processus de double ionisation de la molécule d'eau concerne également l'éjection de deux électrons issus de deux orbitales différentes. Ce phénomène ne peut être ignoré car, comme nous allons le constater par la suite, la distribution angulaire des SEQD présente dans ce cas une contribution importante au processus de double ionisation de la molécule cible.

Dans l'ensemble des résultats reportés ci-après, les SEQD présentent un axe de symétrie $\theta_1 = \theta_2$. Par conséquent, leur analyse sera effectuée uniquement pour une partie de chaque figure, la seconde partie pouvant être déduite par simple symétrie par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$.

a) Cas des orientations (α,β,γ) = (0°,0°,0°) et (α,β,γ) = (0°,180°,0°)

La structure de la distribution angulaire de la SEQD pour la double ionisation de l'état $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$ présente deux plages symétriques par rapport à la direction $\theta_1 = \theta_2$ (cf Figure III.18a) contenant chacune quatre îles de maxima. Cette distribution angulaire est dominée par deux îles de maxima A et A′ qui s'étendent sur une plage $0° \le \theta_1 \le 50°$ et $160° \le \theta_2 \le 310°$ pour l'île de maximum A et sur une plage $50° \le \theta_1 \le 160°$ et $310° \le \theta_2 \le 360°$ pour l'île de maximum A′. Ces deux groupes de maxima sont caractérisés par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240°$ avec un pic localisé en $(\theta_1, \theta_2) = (20°, 270°)$ pour le groupe A et $(\theta_1,\theta_2) = (90°, 340°)$ pour le groupe A′. Ce résultat est caractéristique du mécanisme TS1 dans lequel le premier électron sort dans une direction privilégiée alors que le second électron est éjecté avec un angle relatif supérieur à 90° [44]. Deux îles de maxima secondaires (B, B′) sont aussi présents, respectivement aux coordonnées (0°, 100°) et (260°, 360°) qui sont symétriques l'un de l'autre.

Les résultats obtenus pour la double ionisation de l'état $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ montrent deux lobes de maxima principaux (A et A′) qui sont du même ordre de grandeur (cf Figure III.18b). Le premier lobe situé dans l'intervalle $\theta_1 \in [0°, 110°]$ et $\theta_2 \in [180°, 290°]$ présente un pic localisé en $(\theta_1, \theta_2) = (50°, 230°)$ alors que le second lobe, situé dans $\theta_1 \in [70°, 180°]$ et $\theta_2 \in [250°, 360°]$, présente un maximum situé en $(\theta_1, \theta_2) = (130°, 310°)$. Pour l'ensemble de ces deux lobes, on note un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| = 180°$ entre les deux directions d'éjection. Cette situation est caractéristique du mécanisme SO puisque l'émission se fait ″dos à dos″.

Enfin, la distribution angulaire pour la double ionisation de l'état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ est donnée par la Figure III.18c. L'analyse de cette distribution angulaire montre deux pics principaux A et

A′ autour du couple d'angles (15°, 253°) et (107°, 345°) et deux pics secondaires B et B′ autour du couple d'angles (0°, 112°) et (248°, 360°). Les deux pics A et A′ sont caractérisés par un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| \cong 240°$ et les pics B et B′ par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 110°$, ce qui illustre un mécanisme de type TS1 avec l'un des électrons sort préférentiellement dans le direction du moment de transfert.

Enfin, notons que la distribution angulaire pour le cas de la double ionisation des états $(1b_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$, $(3a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$ et $(1b_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$ présente des sections efficaces négligeables.

Comme dans le cas du processus simple, les résultats obtenus pour les processus mixtes pour une molécule d'eau orientée dans la direction (0°,180°,0°) sont presque identiques à ceux reportés pour l'orientation parallèle notamment pour les deux états moléculaires $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$ et $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ (cf Figures III.19a et III.19b). Pour l'état moléculaire $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$, on observe deux pics importants A et A′ centrés respectivement sur les positions $(\theta_1, \theta_2) = (0°, 180°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (180°, 0°)$ (cf Figure III.19c) qui peuvent être interprétés à l'aide du mécanisme SO.

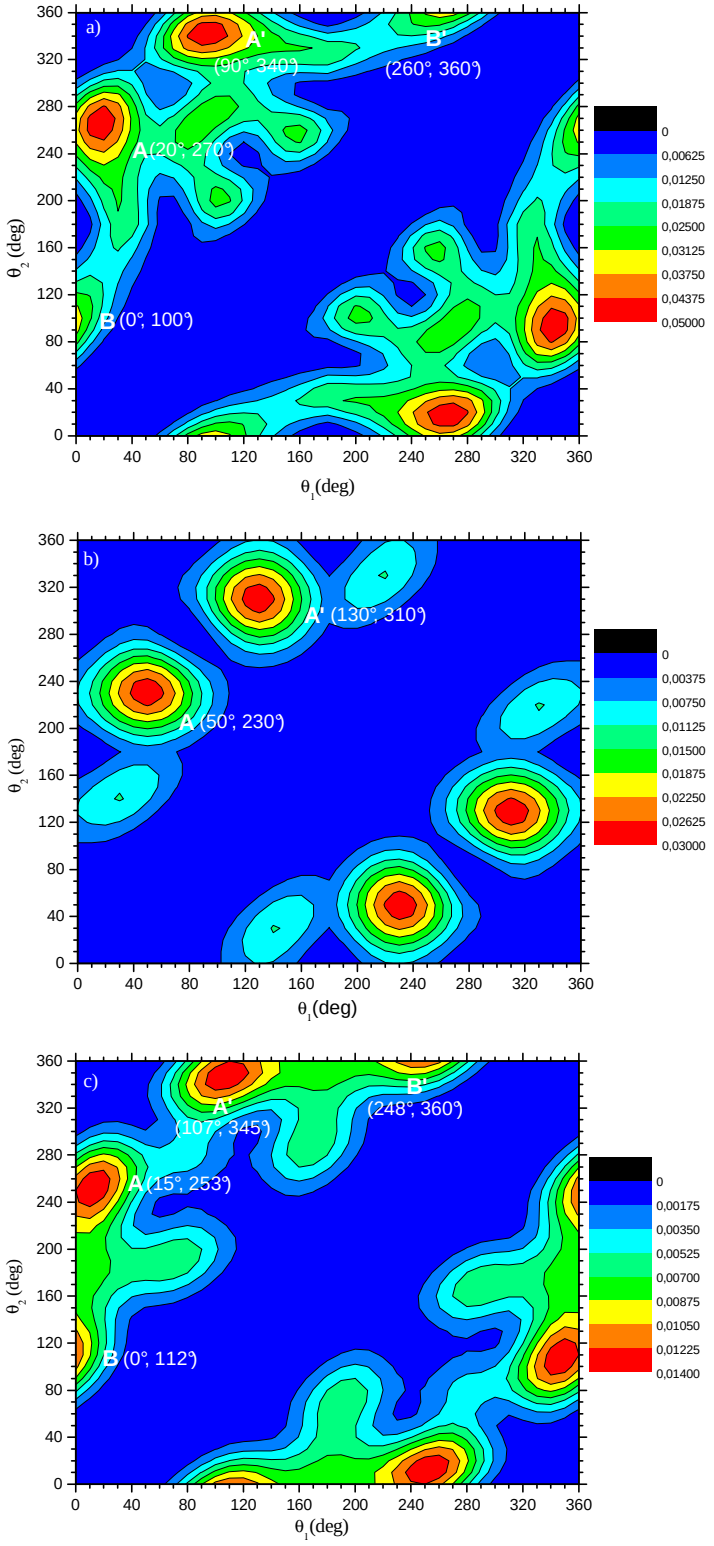


Figure III.18 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,0°,0°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) état $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$; b) état $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$; c) état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$.

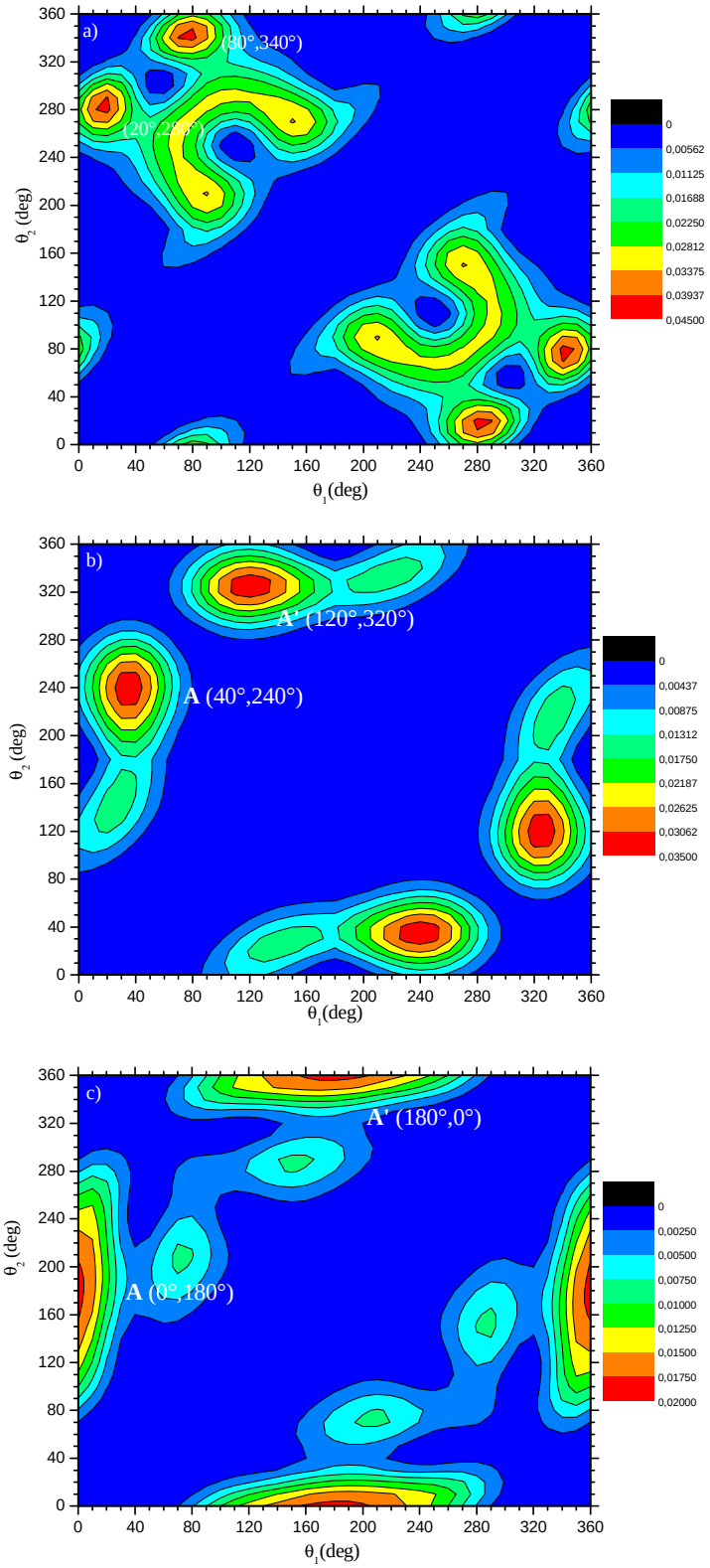


Figure III.19 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,180°,0°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) état $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$; b) état $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$; c) état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$.

b) Cas de l'orientation (α,β,γ) = (0°,90°,0°)

Lorsque l'opérateur de rotation est appliqué à la molécule, le rôle joué par les différentes orbitales est modifié, entraînant l'augmentation, la diminution, la translation et /ou la disparition des maxima cités plus haut. Dans la configuration initiale, les orbitales moléculaires $1b_1$, $3a_1$ et $1b_2$ sont respectivement colinéaires aux axes *x, z* et *y* de la molécule. Ainsi, dans le cas de la configuration (α,β,γ) = (0°,90°,0°) les trois dernières orbitales sont respectivement portées par les axes *z, x* et *y* (cf Eq.(III.3)). Dans ces conditions, la contribution des états moléculaires $(1b_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$, $(3a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$ et $(1b_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$ reste toujours négligeable, ce qui est dû essentiellement au fait que l'orbitale $1b_2$ portée par l'axe *y* dans la configuration initiale reste toujours perpendiculaire au plan de collision.

Sur la Figure III.20a, nous avons reporté la SEQD pour la double ionisation de l'état $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$. Cette dernière présente quelques modifications par rapport à celle obtenue pour une molécule d'eau orientée dans la direction (0°,0°,0°) (cf Figure III.18a) avec en particulier une diminution d'amplitude. On remarque aussi l'apparition de deux lobes de maxima (C et C′) localisés en (27°, 180°) et (180°, 333°). En fait, dans le présent cas, l'orbitale $1b_1$ se comporte comme l'orbitale P_Z, c'est-à-dire comme l'orbitale $3a_1$ dans la configuration initiale (α,β,γ)=(0°,0°,0°), tandis que l'orbitale $3a_1$ se comporte comme P_X, c'est-à-dire comme l'orbitale $1b_1$ dans le cas de la configuration (α,β,γ) = (0°,0°,0°). Ainsi, l'état moléculaire $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$ présente une distribution angulaire quasiment identique à celle présentée dans la configuration initiale.

Pour le cas de la double ionisation de l'état $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ (cf Figure III.20b), le mécanisme SO est capable d'expliquer les résultats obtenus avec l'un des électrons actifs de la cible percuté par l'électron incident et éjecté suivant $+\vec{q}$ ou $-\vec{q}$. La ″secousse″ de la molécule d'eau sous l'effet de la première collision entraîne ensuite l'éjection d'un second électron dans la direction opposée. On note que l'état moléculaire $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ est essentiellement gouverné par la composante $(P_Z)^{-1}(S)^{-1}$ c'est-à-dire identique à celle reportée sur la Figure III.18c. En particulier, l'orbitale $1b_1$ (gouvernée par l'orbitale atomique P_X) présente le même comportement que l'orbitale atomique P_Z (cf Eq.(III.3)), alors que l'orbitale moléculaire $2a_1$ n'est pas affectée par l'orientation. Par conséquent, la distribution angulaire de l'état moléculaire $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ est presque identique à celle trouvée pour l'état moléculaire $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ dans l'orientation (α,β,γ) = (0°,0°,0°). De plus, on observe clairement que la direction d'éjection préférentielle est celle du moment de transfert.

Considérons maintenant le cas de la double ionisation de l'état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ (cf Figure III.20c). Les résultats obtenus sont fortement dominés par deux crêtes principales A et A′ localisées en $(\theta_1, \theta_2) = (40°, 220°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (140°, 320°)$, et deux crêtes secondaires B et B′ situées en $(\theta_1, \theta_2) = (28°, 155°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (205°, 332°)$. Nous pouvons attribuer les deux crêtes principales A et A′ au mécanisme Shake-Off. Ceci est corroboré par le fait que les deux électrons s'éjectent ″dos à dos″ avec un angle relatif caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| = 180°$. Quant aux deux crêtes secondaires B et B′, elles peuvent attribuées au mécanisme TS1 : notons que dans ce cas, l'angle relatif entre les deux électrons éjectés est caractérisé par $|\theta_1 - \theta_2| \cong 120°$. De plus, la distribution angulaire de cet état moléculaire est identique à celle de la double ionisation de l'état $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ pour l'orientation $(\alpha,\beta,\gamma) = (0°,0°,0°)$ (cf Figure III.18b). La seule différence réside dans les petits décalages des pics des maxima ainsi que dans la diminution de l'amplitude de la SEQD. Cette ressemblance peut être expliquée par le fait que dans la présente configuration, l'état moléculaire $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ est gouverné par la composante atomique $(P_X)^{-1}(S)^{-1}$ comme c'est le cas pour l'état moléculaire $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ dans la configuration $(\alpha,\beta,\gamma) = (0°,0°,0°)$ (cf Figure III.18b).

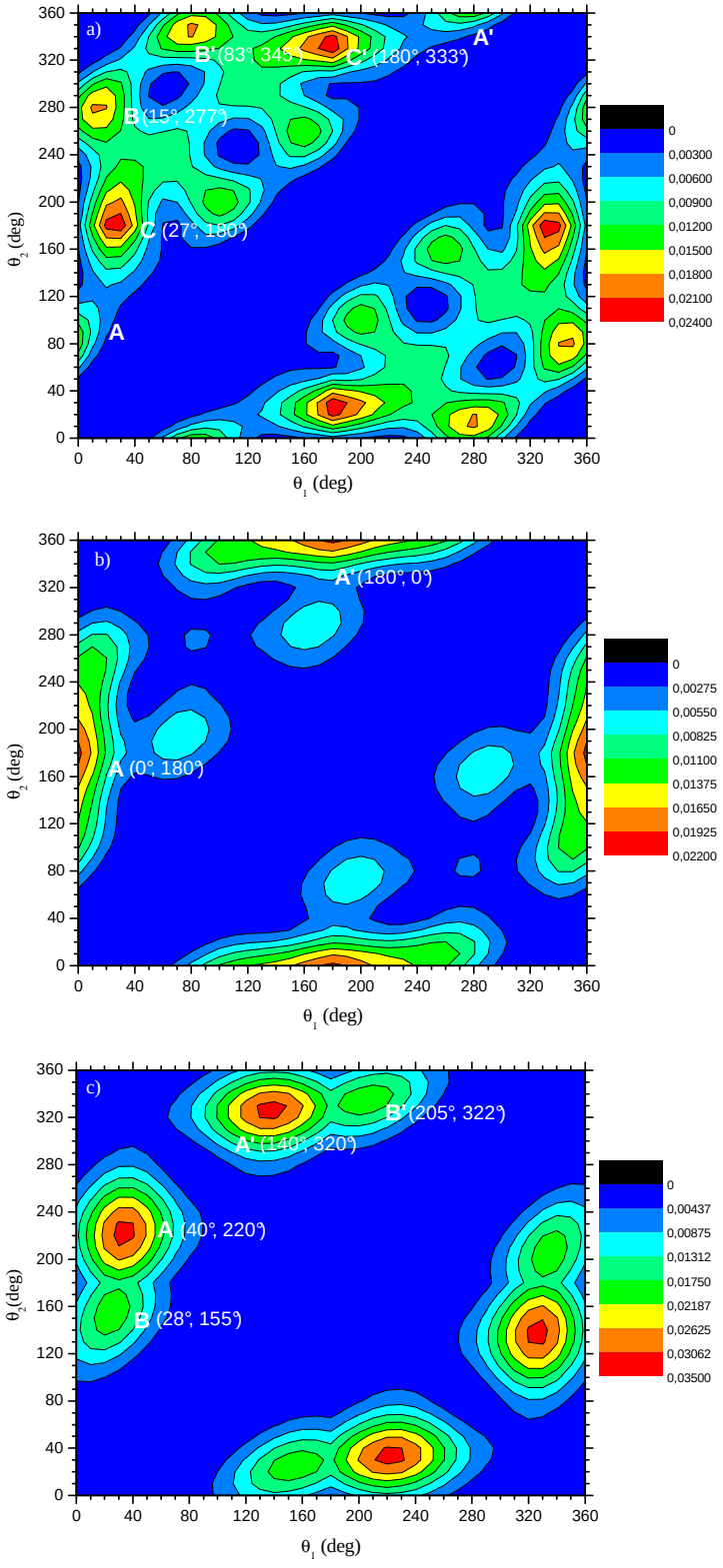


Figure III.20 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0°,90°,0°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) état $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$; b) état $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$; c) état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$.

c*) Cas de l'orientation (α,β,γ) = (0°,90°,90°)*

Considérons maintenant la Figure III.21 correspondant à la configuration (α,β,γ) = (0°,90°,90°) pour laquelle les transformations suivantes s'appliquent

$$R_0(0°,90°,90°):\begin{cases} P_X \rightarrow P_Y \\ P_Y \rightarrow P_Z \\ P_Z \rightarrow P_X \end{cases}. \qquad \text{(III.5)}$$

La SEQD de l'état moléculaire $(3a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$ présente deux pics importants C et C′ qui sont du même ordre de grandeur et symétriques l'un par rapport à l'autre. Le pic C est observé en $(\theta_1,\theta_2)=(35°,180°)$ et le pic C′ a pour coordonnées $(\theta_1,\theta_2)=(180°,325°)$. D'autres maxima moins importants (A, A′, B et B′) sont observés lorsque l'un des électrons est éjecté selon la direction du moment de transfert (pics A et A′) ou dans une direction proche de celle du moment de transfert (pics B et B′). En outre, la forme générale de la distribution angulaire pour cet état moléculaire est similaire à celle reportées sur les Figures III.18a et III.20a pour l'état moléculaire $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$. En effet, d'après l'Eq.(III.5), l'orbitale moléculaire $3a_1$ - initialement gouvernée par la composante atomique P_Z - se comporte dans le présent cas comme l'orbitale P_X, tandis que l'orbitale $1b_2$ - initialement gouvernée par l'orbitale P_Y - se comporte ici comme l'orbitale P_Z. Par conséquent, l'état moléculaire $(3a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$ sera gouverné par l'orbitale $(P_X)^{-1}(P_Z)^{-1}$ et présentera des SEQD identiques à celles des Figures III.18a et III.20a.

De la même manière, la distribution angulaire de la SEQD de l'état moléculaire $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ (cf Figure III.21b) présente une forme identique aux SEQD rapportées sur les Figures III.18b et III.20c. En effet, d'après l'Eq.(III.5), l'état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ se comporte comme la composante $(P_X)^{-1}(S)^{-1}$.

Sur la Figure III.21c qui représente l'état moléculaire $(1b_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$, la SEQD présente une structure à deux lobes de maxima, symétriques l'un par rapport à l'autre et du même ordre de grandeur. Le premier lobe de maxima situé en $\theta_1 \in [0°, 40]$ présente deux pics A et B respectivement localisés en $(\theta_1,\theta_2)=(\theta_{\vec{q}},140°)$ et $(\theta_1,\theta_2)=(\theta_{\vec{q}},220°)$. Le deuxième lobe, symétrique du premier, présente à son tour deux pics A′ et B′ de coordonnées $(\theta_1=140°,\theta_2=\theta_{\vec{q}})$ et $(\theta_1=220°,\theta_2=\theta_{\vec{q}})$. Ces pics peuvent être attribués au mécanisme TS1.

Dans la présente configuration, les contributions des états moléculaires $(1b_1)^{-1}(3a_1)^{-1}$, $(1b_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$ et $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ au processus de double ionisation sont négligeables, ceci étant dû au fait que l'orbitale $1b_1$ est perpendiculaire au plan de collision.

Enfin, notons que pour les quatre orientations étudiées ci dessus, on remarque que pour les processus de double ionisation des états $(1b_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$, $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$ et $(1b_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$, c'est-à-dire lorsqu'au moins un électron provient de l'orbitale $2a_1$, l'éjection ″dos à dos″ caractéristique du mécanisme Shake-Off est la plus probable. Ce résultat a déjà été établi par Kada dans le cadre de sa thèse de doctorat [133] mais pour des sections efficaces moyennées sur toutes les orientations possibles de la molécule d'eau.

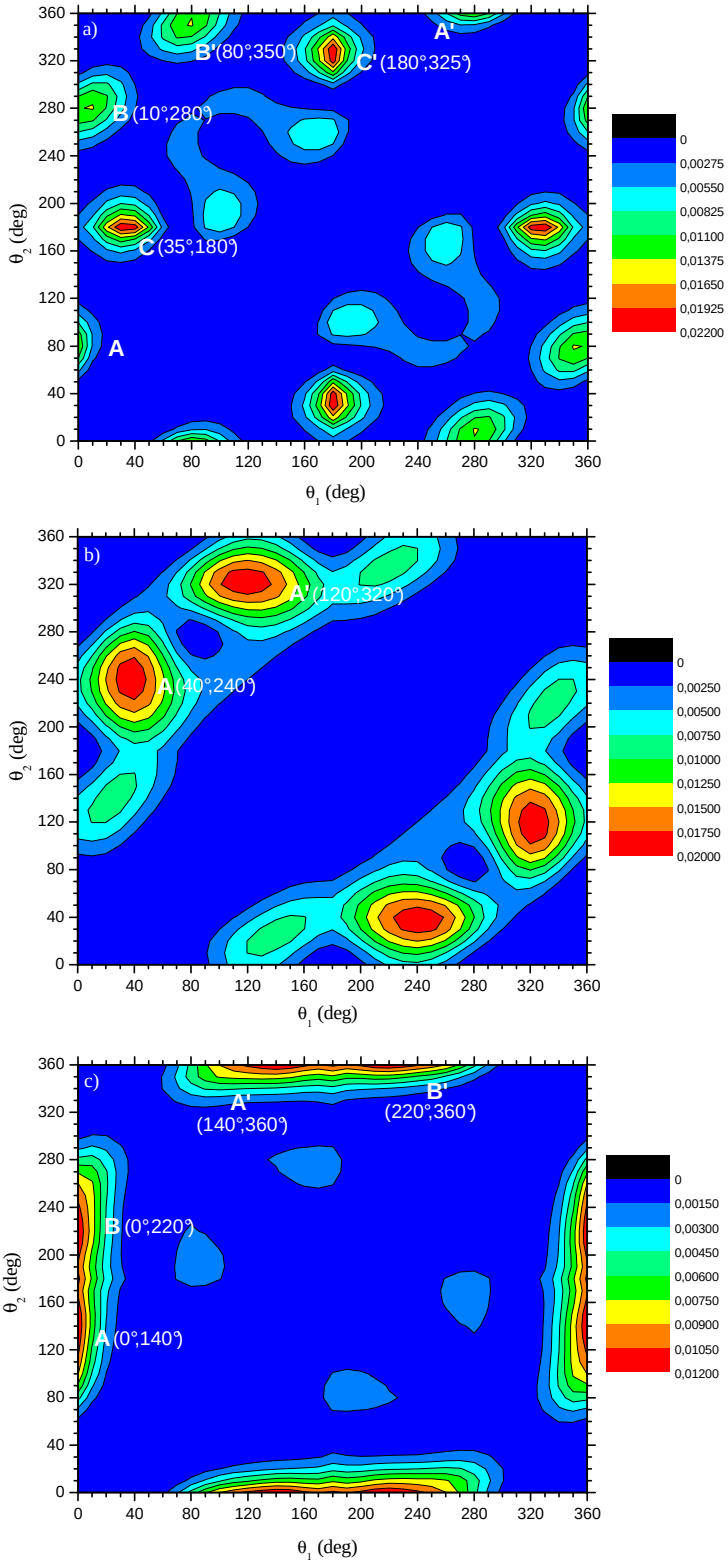


Figure III.21 : Variation des SEQD de double ionisation de la molécule d'eau orientée dans la direction (0,90°,90°) et pour les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) état $(3a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}$; b) état $(3a_1)^{-1}(2a_1)^{-1}$; c) état $(1b_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$.

III.5 SEQD globales de la molécule d'eau

Les sections efficaces quintuplement différentielles globales (SEQDg) de la double ionisation de la molécule d'eau sont finalement obtenues en effectuant la sommation sur toutes les orbitales concernées par le processus de double ionisation. D'après l'Eq.(II.58), on peut écrire

$$\sigma^5 = (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_i} \sum_{j_1}^{n} \sum_{j_2 \geq j_1}^{n} k_{d(j_1 j_2)} \left[\left| T_S(\alpha,\beta,\gamma) \right|^2_{j_1 j_2} + 3 \times \left| T_T(\alpha,\beta,\gamma) \right|^2_{j_1 j_2} \right] \times \left[\varphi_G(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \right]^2, \quad \text{(III.6)}$$

où n représente le nombre des états finaux de la molécule d'eau et $k_{d(j_1 j_2)}$ est le vecteur d'onde de l'électron diffusé dont l'expression est donnée par

$$k_{d(j_1 j_2)} = \sqrt{2(E_i - E_1 - E_2 - I^{++}_{j_1 j_2})} \quad \text{(III.7)}$$

où $I^{++}_{j_1 j_2}$ est l'énergie nécessaire pour doublement ioniser chaque état de la molécule d'eau.

III.5.1 SEQDg dues aux processus simples

Sur la Figure III.22, nous avons tracé les SEQDg de la molécule d'eau en fonction de l'orientation de la molécule cible dans le cas ou les deux électrons proviennent de la même couche.

Pour l'orientation $(\alpha,\beta,\gamma) = (0°,0°,0°)$ (cf Figure III.22a), on observe une distribution angulaire principalement dominée par quatre pics A, B, B′ et C, le pic B′ étant simplement le symétrique du pic B. Le pic A est centré sur la position $(\theta_1 = 120°, \theta_2 = 240°)$ et s'étale sur 80° environ, le pic B est centré sur la position $(\theta_1 = 0°, \theta_2 = 180°)$ et enfin le pic C est centré sur la position $(\theta_1 = 60°, \theta_2 = 300°)$. Ainsi, on peut définir un demi-plan ″avant″ par $0° < \theta_1 < 90°$ et $270° < \theta_2 < 360°$, un demi-plan ″arrière″ par $90° < \theta_1 < 180°$ et $180° < \theta_2 < 270°$ et une direction ″dos à dos″ par $|\theta_1 - \theta_2| = 180°$. Le pic A inclut les valeurs trouvées par Schröter *et al*. [44] pour la double ionisation du néon ($\theta_1 = 130°$ et $\theta_2 = 235°$). Ce groupe correspond à une éjection dans le demi-plan ″arrière″ qui peut être expliquée par le processus TS1 : l'électron incident percute l'un des électrons de la cible et l'éjecte suivant $\theta_1 = \theta_{-\vec{q}} - 60°$; ce dernier interagit alors avec un second électron et l'éjecte avec un angle supérieur à 90° par rapport à la direction du premier électron éjecté [132]. Les pics B et B′ favorisent l'émission ″dos à dos″ qui est d'origine SO. Enfin, le pic C correspond à une éjection dans le demi-plan ″avant″ : il contient aussi les valeurs obtenues par Schröter *et al* [44]. ($\theta_1 = 55°$ et $\theta_2 = 280°$). Cette situation peut être expliquée par le mécanisme

TS1 où l'électron incident entre en collision avec un électron cible et l'éjecte dans la direction $\theta_1 = \theta_{\vec{q}} + 60°$. L'électron éjecté heurte à son tour le deuxième électron de la cible et l'éjecte suivant la direction $\theta_1 = \theta_{\vec{q}} - 60°$. Du point du vue des amplitudes, les résultats obtenus montrent que le mécanisme TS1 avec émission vers l'arrière joue un rôle principal dans le cas d'une molécule d'eau orientée parallèlement à la direction d'incidence.

Sur la Figure III.22b, nous avons reporté les SEQDg pour l'orientation (0°,90°,0°). La structure de la distribution ressemble à celle obtenue pour l'orientation (0°,0°,0°). On remarque en particulier toujours quatre groupes de maxima qui apparaissent comme quatre pics de différentes amplitudes : un pic principal C situé dans le demi-plan ″avant″ avec un angle relatif $|\theta_1 - \theta_2| = 240°$, signature d'un mécanisme TS1 avec émission vers l'avant. Dans ce cas, l'électron incident percute un premier électron de la cible est l'éjecte suivant la direction $\theta_1 = \theta_{\vec{q}} + 60°$. L'électron éjecté entre alors en collision avec un second électron de la cible est l'éjecte selon la direction $\theta_2 = \theta_{\vec{q}} - 60°$, les deux électrons étant ainsi éjectés symétriquement par rapport à la direction du moment de transfert. Le deuxième groupe indique une contribution moins importante avec un pic A localisé autour de $\theta_1 = \theta_{-\vec{q}} - 60°$ et $\theta_2 = \theta_{-\vec{q}} + 60°$. Cette situation peut être expliquée par un mécanisme TS1 avec émission vers l'arrière. Les pics B et B′, qui sont du même ordre de grandeur, sont centrés sur les positions $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}}, \theta_{\vec{q}} + 130°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}}, \theta_{\vec{q}} + 230°)$ et peuvent être dus au processus TS1. Le minimum d'amplitude situé à $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}}, \theta_{-\vec{q}})$ indique que le mécanisme SO n'est pas le plus favorable pour l'orientation (0°,90°,0°).

La Figure III.22c reporte les SEQDg lorsque la molécule d'eau se trouve dans le plan de collision *xz*, c'est-à-dire (α,β,γ) = (0°,90°,90°). Dans ce cas, la forme de la distribution angulaire est presque identique aux deux précédentes avec conservation des directions préférentielles d'éjection. En effet, le mécanisme TS1 avec émission vers l'avant est toujours plus favorable dans la direction $\theta_1 = \theta_{\vec{q}} + 60°$ et $\theta_2 = \theta_{\vec{q}} - 60°$. Le petit lobe observé en $(\theta_1, \theta_2) = (\theta_{\vec{q}}, \theta_{-\vec{q}})$ montre une faible probabilité d'avoir une émission ″dos à dos″ due au mécanisme SO.

Du point du vue des amplitudes, les SEQDg pour la configuration parallèle montrent des valeurs importantes par rapport aux deux autres configurations, ce qui indique que l'orientation (0°,0°,0°) est la plus privilégiée.

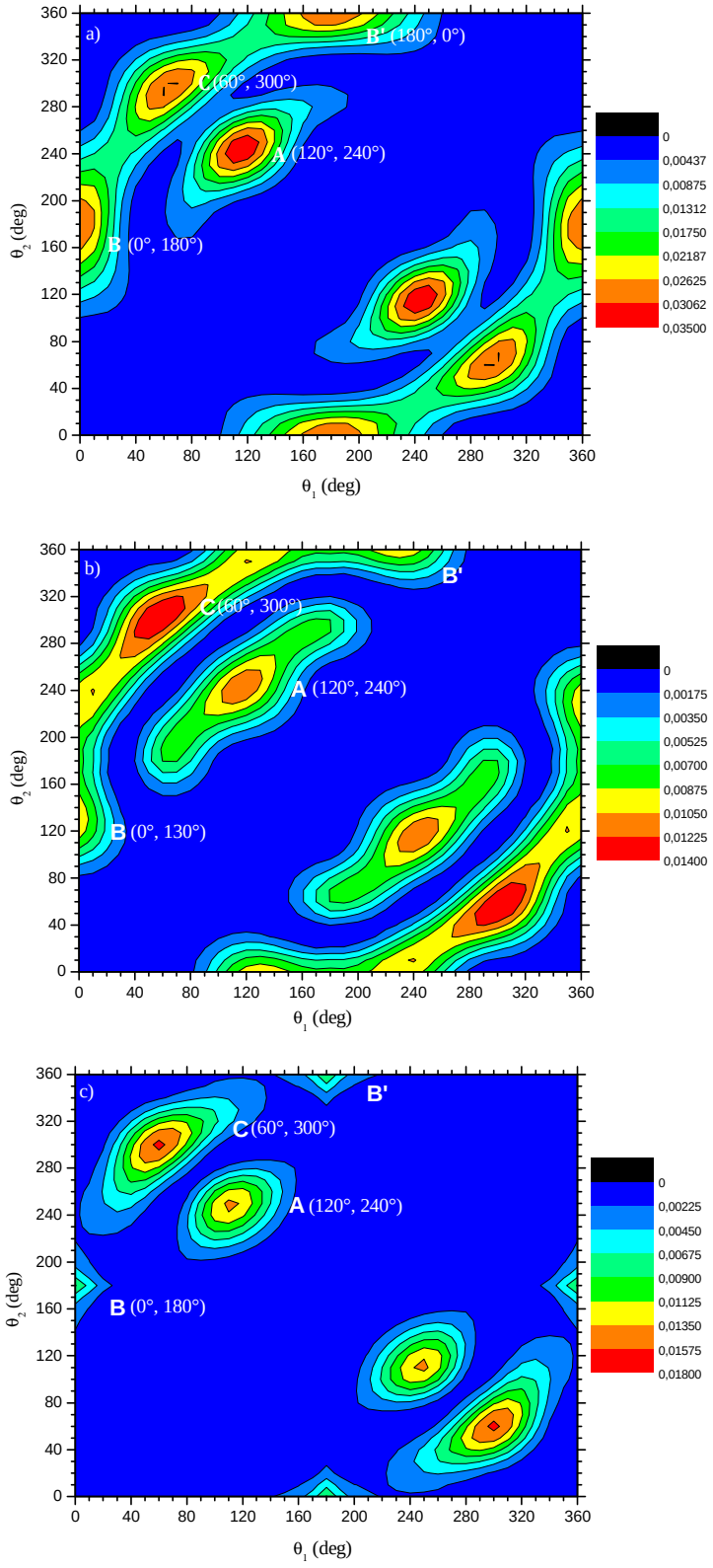


Figure III.22 : Variation des SEQDg dues aux processus simples lors de la double ionisation de la molécule d'eau avec les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) ; (α,β,γ) = (0°,0°,0°), b) ; (α,β,γ) = (0°,90°,0°) et c) ;(α,β,γ) = (0°,90°,90°).

III.5.2 SEQDg dues à l'ensemble des processus simples et mixtes

Sur la Figure III.23, il apparaît clairement que l'ajout des processus mixtes entraîne une modification importante des SEQDg dues aux processus simples aussi bien dans la forme que l'amplitude. On constate ainsi que certaines directions d'éjection préférentielles pour deux électrons issus de la même couche deviennent presque interdites lorsque l'on prend en considération le cas où les deux électrons peuvent être éjectés depuis deux orbitales différentes. Parallèlement, de nouvelles directions privilégiées apparaissent.

La Figure III.23a qui caractérise la distribution angulaire de la SEQDg pour l'orientation parallèle (α,β,γ) = (0°,0°,0°) comporte deux pics principaux A et A′ symétriques l'un par rapport à l'autre et respectivement de coordonnées $(\theta_1, \theta_2) = (20°, 260°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (100°, 340°)$. Deux pics secondaires B et B′ sont aussi présents, respectivement aux coordonnées $(\theta_1, \theta_2) = (0°, 100°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (250°, 360°)$. La présence des pics A, A′, B et B′ à ces endroits montre que la direction symétrique au moment de transfert n'est plus favorable comme c'était le cas pour les SEQDg dues aux processus simples (cf Figure III.22a).

La distribution angulaire des SEQDg pour une molécule d'eau orientée suivant la direction (0°,90°,0°) (cf Figure III.23b) est principalement dominée par deux pics A et A′, le pic A′ étant simplement le symétrique du pic A centré sur la position $(\theta_1, \theta_2) = (20°, 200°)$. Pour cette orientation, la contribution principale est due au mécanisme SO dont la position du pic est caractérisée par $|\theta_1 - \theta_2| = 180°$. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans le cas où la contribution des processus mixtes est négligée montre une différence importante tant du point de vue de la forme que de l'amplitude. En effet, lorsque le processus mixte est négligeable les deux électrons sortent symétriquement par rapport à la direction du moment de transfert tout en favorisant le mécanisme TS1 (cf Figure III.22b), tandis que les SEQDg obtenues en prenant en compte les processus mixtes (cf Figure III.23b) montrent que les deux électrons préfèrent s'éjecter ″dos à dos″, ce qui est caractéristique du mécanisme SO. Rappelons que ce mécanisme n'est pas favorable pour deux électrons issus de la même couche. Par conséquent, le mécanisme TS1 n'est plus le processus dominant pour les SEQDg et la direction $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ devient presque interdite.

Le dernier cas envisagé est celui où la molécule d'eau est orientée suivant la direction (0°,90°,90°) (cf Figure III.23c). La SEQDg présente deux pics importants situés en $(\theta_1, \theta_2) = (40°, 180°)$ et $(\theta_1, \theta_2) = (180°, 320°)$. Ce résultat montre que la direction la plus favorable

pour l'un des électrons éjectés est celle opposée au moment de transfert. Contrairement aux résultats des SEQDg dues aux processus simples (cf Figure III.22c), la direction symétrique par rapport au moment de transfert présente une faible contribution, ce qui explique l'importance de l'addition des processus mixtes.

L'augmentation de l'amplitude des sections efficaces montre que les processus mixtes jouent un rôle très important dans la double ionisation de la molécule d'eau et que ces derniers ne peuvent en aucun cas être négligés.

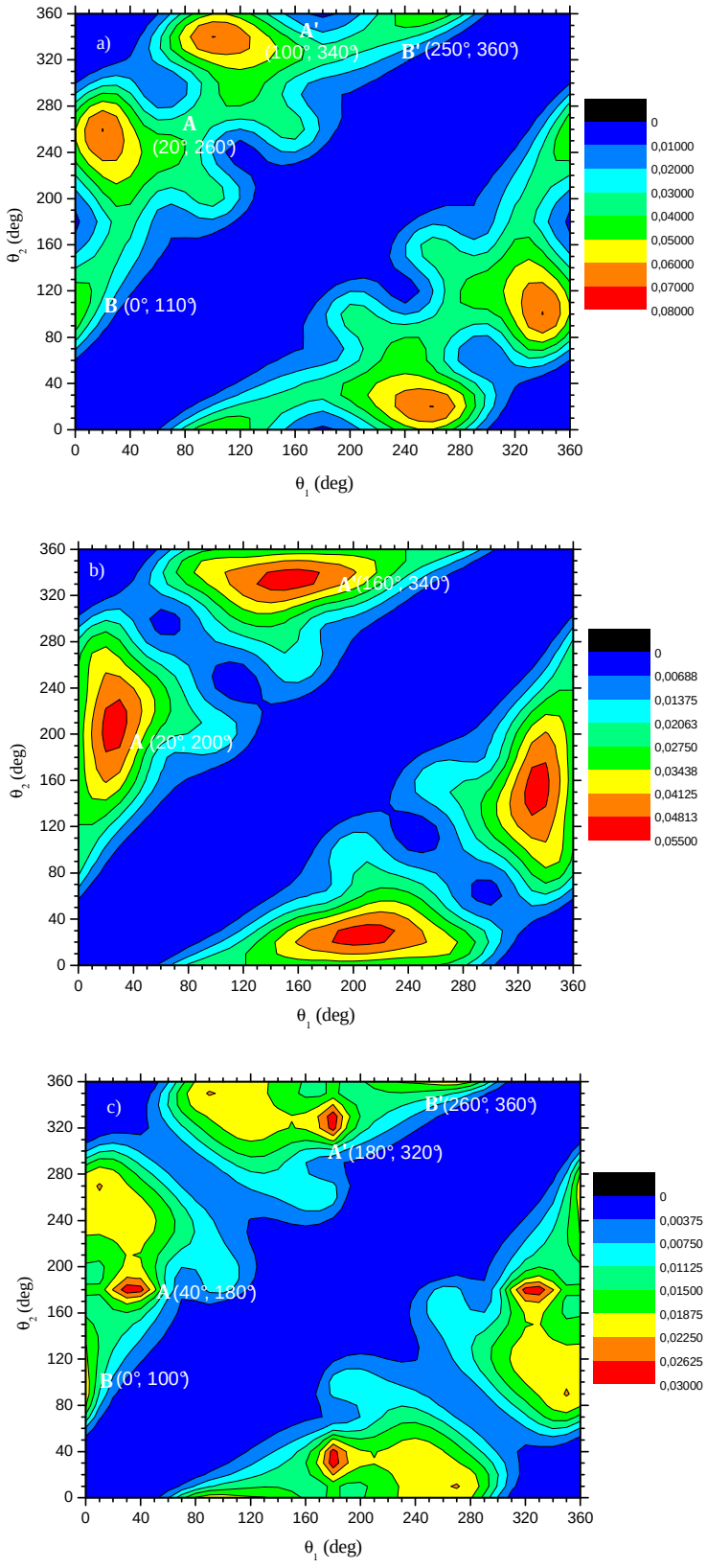


Figure III.23 : Variation des SEQDg lors de la double ionisation de la molécule d'eau (processus simples et mixtes), avec les mêmes conditions cinématiques et géométriques que celles de la Figure III.11. a) ; (α,β,γ) = (0°,0°,0°), b) ; (α,β,γ) = (0°,90°,0°) et c) ;(α,β,γ) = (0°,90°,90°).

III.6 Conclusion

Nous avons reporté dans ce chapitre les sections efficaces quintuplement différentielles (SEQD) correspondant à l'ionisation double d'une molécule d'eau orientée en prenant en compte les différentes voies de sortie envisageables : les processus simples correspondant à l'éjection de deux électrons issus de la même orbitale moléculaire et les processus mixtes dans lesquels les deux électrons considérés proviennent de deux couches moléculaires distinctes.

L'étude de ces SEQD en fonction de l'orientation moléculaire a fourni des informations de première importance sur les régions directionnelles les plus favorables à l'expérience. Ainsi avons nous constaté que les sections efficaces quintuplement différentielles correspondant à la réaction (*e*,3-1*e*) sont très similaires à celles calculées pour la réaction équivalente (*e*,2*e*). En outre, les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation ont clairement été identifiés pour les conditions cinématiques étudiées et pour les quatre orientations envisagées.

Par ailleurs, l'analyse des figures relatives à la variation des SEQD en fonction de l'orientation de la molécule H_2O a permis de mettre en évidence l'influence de l'orientation sur les SEQD.

Enfin, ce travail a, pour la première fois, mis en exergue le rôle important des processus mixtes dans la double ionisation de la molécule d'eau.

Conclusion générale

La motivation du travail que nous venons de présenter dans ce document a été d'étudier le plus finement possible, c'est-à-dire à l'échelle la plus différentielle qui soit, le processus de double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons rapides. Pour cela, nous nous somme placés dans une approche perturbative dite « première approximation de Born ». Trois points sont essentiels pour caractériser notre approche théorique : une description précise de l'état initial dans lequel est placée la molécule d'eau, un choix adéquat de la représentation de l'état final atteint après l'interaction proprement dite (description du double continuum, prise en compte de l'interaction répulsive entre les électrons éjectés…) et enfin la construction de la matrice de transition pour une cible moléculaire à deux électrons actifs en mettant en particulier en évidence les termes directs et d'échange.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord rappelé - dans un premier chapitre - les notions indispensables à l'étude de la réaction (*e*,3*e*). Nous avons ainsi passé en revue les différents modèles existant dédiés à l'étude du processus de double ionisation de cibles atomiques et/ou moléculaires ainsi que le traitement dynamique de quatre particules chargées dans le continuum. Nous avons également présenté et décrit en détails les principaux mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation à savoir, un mécanisme à une étape appelé ″mécanisme Shake-Off″ ainsi que deux mécanismes plus complexes - car nécessitant deux étapes - appelés ″mécanisme TS1″ et ″mécanisme TS2″. Enfin, nous avons dressé un aperçu des données expérimentales existant dans la littérature en insistant en particulier sur les conditions géométriques et cinématiques les plus utilisées.

Dans un second chapitre, nous avons présenté le modèle théorique que nous avons développé pour appréhender - à une échelle quintuplement différentielle - les sections efficaces de double ionisation d'une molécule d'eau orientée dans l'espace. L'approche que nous proposons s'appuie sur un 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 un modèle à deux ondes coulombiennes couplées avec le facteur de Gamow pour décrire le double continuum présent dans l'état final.

Enfin, dans le chapitre III, nous avons présenté les nombreux résultats obtenus. Quatre orientations particulières de la molécule d'eau ont été étudiées, respectivement caractérisées par les triplets d'Euler (0°,0°,0°), (0°,180°,0°), (0°,90°,0°) et (0°,90°,90°).

L'analyse des sections efficaces quintuplement différentielles, pour les conditions cinématiques étudiées, nous a ainsi permis d'interpréter les différents mécanismes impliqués dans le processus de double ionisation et de mettre clairement en évidence l'effet d'orientation sur les sections efficaces de double ionisation. La forme et l'amplitude des distributions angulaires des sections efficaces obtenues pour chaque orientation ont ainsi été commentées, orbitale moléculaire après orbitale moléculaire, et dans chaque cas, il nous est paru pertinent d'expliquer les résultats obtenus par l'orientation relative de chaque orbitale moléculaire, et plus particulièrement de la composante atomique dominante de l'orbitale moléculaire considérée.

En outre, cette étude a mis en exergue le fait que les sections efficaces quadruplement différentielles - correspondant à la réaction (*e*,3-1*e*) - étaient très analogues à celles calculées pour le processus de simple ionisation (*e*,2*e*) pourvu que l'interaction (électron-noyau) était ignorée. En revanche, lorsque cette dernière était prise en compte, un phénomène d'interférences entre les interactions (électron-noyau) et (électron-électron) a clairement été observé. Nos résultats ont également permis de donner des informations qualitatives quant aux régions spatiales favorables à la détection et à l'existence de directions interdites, en particulier lorsque deux électrons sont émis dans des directions identiques ou voisines. Par ailleurs, les sections efficaces obtenues ont montré que les orientations parallèle et/ou anti-parallèle étaient plus favorables que leurs deux homologues perpendiculaires.

Enfin, cette étude a permis de prévoir les mécanismes réactionnels impliqués dans le processus de double ionisation ***dans sa globalité***, en prenant en compte les différentes configurations envisageables dans l'état final : on parle de processus ″simples″ pour deux électrons éjectés issus de la même orbitale moléculaire ou de processus ″mixtes″ lorsque ces derniers sont originaires de deux orbitales moléculaires différentes.

D'un point de vue théorique, nous envisageons dans un avenir proche l'étude des distributions énergétiques des sections efficaces triplement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule d'eau. Ces dernières seront obtenues par le biais d'intégrations des SEQD, respectivement analytiques sur les angles solides d'éjection et numériques sur l'angle solide de diffusion. Les sections efficaces totales de double ionisation seront finalement obtenues après avoir effectué la moyenne sur toutes les orientations possibles de la molécule d'eau.

Par ailleurs, afin de mieux prendre en considération l'effet de corrélation dans l'état final, nous envisageons d'introduire dans notre approche des fonctions d'onde coulombiennes à charges

effectives variables afin de décrire de manière plus réaliste l'interaction entre les deux électrons éjectés et la molécule d'eau doublement ionisée.

Enfin, il est important de souligner que notre travail ouvre la voie à l'étude de la double ionisation de molécules analogues à celle de l'eau, c'est-à-dire des molécules possédant un ″gros″ atome central, comme c'est le cas pour les molécules de type AH_n (CH_4, NH_3 et H_2S) pour lesquelles le modèle proposé dans ce travail demeure approprié.

Pour finir, notons que l'approche expérimentale de la double ionisation de cibles moléculaires reste aujourd'hui très faiblement documentée et nous espérons que le travail théorique reporté ici proposera de nouvelles pistes aux expérimentateurs.

Bibliographie

[1] J. J. Langmuir and T. Jones, *Phys. Rev*. **31**, 357 (1928).
[2] E. Rudberg, *Proc.Roy.Soc.A* **129**, 628 (1930).
[3] H. A. Bethe, *Ann. Phys. Lpz* **5**, 325 (1930).
[4] H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, *Proc. Roy. Soc*. *A* **140**, 613 (1933).
[5] A. L. Hughes and J. H. McMillen, *Phys. Rev* **39**, 585 (1932).
[6] H. Ehrhardt, M. Schulz, T. Tekaat and K. William, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89 (1969).
[7] U. Amaldi, A. Egidi, R. Marconero and G . Pizella, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, l00l (1969).
[8] H. Ehrhardt, M. Fischer and K. Jung, *Zeit. Phys A*. **304**, 119 (1982).
[9] A. Lahmam Bennani, H. F. Wellenstein, C. Dal Cappello, M. Rouault and A. Duguet, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys*. **16**, 2219 (1983).
[10] C. T. Whelan, R. J. Allan, J. Rasch, H. R. J. Walters, X. Zhang, J. Roder, K. Jung and H. Ehrhardt, *Phys. Rev. A* **50**, 4393 (1994).
[11] M. Brauner, J. S. Briggs and H. Klar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **22**, 2265 (1989)
[12] S. Geltman, *J .Phys. Rev*. **102**, 17l (1956).
[13] M. H. Mittleman, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 498 (1966).
[14] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, *Phys. Rev*. **164**, 1 (1967).
[15] I. J. Kang, W. C. Henneberger and W. D. Flod, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1**, 524 (1968).
[16] T. A. Carlson, *Phys. Rev*. **156**, 142 (1967).
[17] F. F. Fayard, J. Chiari, F. Mullerand J. P. Ziesel, *J. Chem. Phys*. **48**, 478 (1967).
[18] R. J. Tweed, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 259 (1973).
[19] M. Ya. Amusia, E. G. Drukaref, V. G. Gorshkov and M. P. Kazachkov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **8**, 1248 (1975).
[20] V. G. Neudatchin, Y. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov and V. G. Levin, *Phys. Lett A* **64**, 31 (1977).
[21] Yu. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov, V. G. Levin and V. G. Neudatchin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **11,** 20 (1978).
[22] J. A. Carlson and M. O. Krause, *Phys. Rev*. **140**, 1057 (1965).
[23] C. Dal Cappello and H. Le Rouzo, *Phys. Rev. A* **43**, 1395 (1991).
[24] H. Le Rouzo and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **43**, 318 (1991).
[25] B. Joulakian and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **47**, 3788 (1993).
[26] C. R. Garibotti and J. E. Miraglia, *Phys. Rev. A* **21**, 572 (1980).
[27] Yu. V. Popov, C. Dal Cappello, B. Joulakian and N. M. Kuzmina, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1599 (1994).
[28] J. Berakdar and H. Klar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **26**, 4219 (1993).
[29] S. Gupta and M. K. Srivastava, *Phys. Rev. A* **52**, 2083 (1995).
[30] M. K. Srivastava, S. Gupta and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **53**, 4104 (1996).
[31] C. Dal Cappello, B. Joulakian and J. Langlois, *J. Physique* **3**, 125 (1993).
[32] S. Elazzouzi, F. Catoire, C. Dal Cappello, A. Lahmam Bennani and I. Charpentier, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **39**, 4961 (2006).
[33] M. Mansouri, C. Dal Cappello, S. Houamer, I. Charpentier and A. Lahmam Bennani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 1203 (2004).
[34] N. Watanabe, Y. Khajuria, M. Takahashi, Y. Udagawa, P. S. Vinitsky, Yu. V. Popov, O. Chuluunbaatar and K. A. Kouzakov, *Phys. Rev. A* **72**, 032705 (2005).
[35] R. W. Boeyen, N. Watanabe, J. W. Cooper, J. B. Doring, J. H. Moore and M. A. Coplan, *Phys. Rev. A* **73**, 032703 (2006).
[36] A. Kheifets, I. Bray, A. Lahmam Bennani, A. Duguet and J. Taouil, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 5047 (1999).
[37] A. Kheifets, I. Bray, J. Berakdar and C. Dal Cappello, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, L15 (2001).

[38] A. Kheifets and I. Bray, *Phys. Rev. A* **69**, 050701 (R) (2004).
[39] S. Jones and D. H. Madison, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073201 (2003).
[40] B. El Marji, C. Schröter, A. Duguet, A. Lahmam Bennani, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 3677 (1997).
[41] A. Lahmam Bennani, C. Dupré and A. Duguet, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1582 (1989).
[42] A. Duguet, C. Dupré and A. Lahmam Bennani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 675 (1991).
[43] C. C. Jia, A. Lahmam Bennani, A. Duguet, L. Avaldi , M. Lecas and C. Dal Cappello, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **35**, 1103 (2002).
[44] C. Schröter, B. El. Marji, A. Lahmam Bennani, A. Duguet, M. Lecas and L. Spielberger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 131 (1998).
[45] A. Lahmam Bennani, A. Duguet, A. M. Grisogono and M. Lecas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 2873 (1992).
[46] L. K. Jha, K. Santosh, O. P. Roy and P. Kumar, *Phys. Scr*. **77**, 015304 (2008).
[47] A. Lahmam Bennani, A. Duguet, M. N. Gaboriaud, I. Taouil, M. Lecas, A. Kheifets, J. Berakdar and C. Dal Cappello, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 3073 (2001).
[48] A. Lahmam Bennani, A. Duguet, C. Dal Cappello, H. Nebdi and B. Piraux, *Phys. Rev. A* **67**, 010701 (2003).
[49] A. Lahmam Bennani, H. Ehrhardt, C. Dupré and A. Duguet, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3645 (1991).
[50] B. El. Marji, A. Duguet, A. Lahmam Bennani, M. Lecas and F. S. Wellenstein, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, L733 (1995)
[51] A. Lahmam Bennani, C. C. Jia, A. Duguet and L. Avaldi, J. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, L215 (2002).
[52] A. Lahmam Bennani, E. M. Staicu Casagrande, A. Naja, C. Dal Cappello and P. Bolognesi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **43**, 105201(2010).
[53] V. Serov, V. Derbov, B. Joulakian and S. Vinitsky, *Phys. Rev. A* **75**, 012715 (2007).
[54] O. Chuluunbaatar, B. Joulakian, I. V. Puzynin, Kh. Tsookhuu and S. I. Vinitsky, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **41**, 015204 (2008).
[55] A. Mansouri, Thèse de Doctorat d'état, *Double excitation et double ionisation des cibles à deux électrons par impact d'électrons,* Université Ferhat Abbas Sétif, (2004).
[56] D. Winkoun, G. Dujardin, L. Hellner and M. J. Besnard, *J. Phys. B*: *At. Mol. Opt. Phys*. **21**, 1385 (1988).
[57] J. H. D. Eland, *Chem. Phys*. **323**, 391 (2006).
[58] E. C. Montenegro, S. W. J. Scully, J. A. Wyer, V. Senthil and M. B. Shah, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **155**, 81 (2007).
[59] S. Y. Truong, A. J. Yencha, A. M. Juarez, S. J. Cavanagh, P. Bolognesi and G. C. King, *Chem. Phys. Lett*. **474**, 41 (2009).
[60] D. B. Jones, N. Watanabe, M. Yamazaki and M. Takahashi, *J. Phys: Conf. Ser*. **194**, 052026 (2009).
[61] I. Kada, A. Mansouri, C. Dal Cappello, P. A. Hervieux and A. C. Roy, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 025201 (2009).
[62] A. Mansouri, C. Dal Cappello, I. Kada and C. Champion, A. C. Roy, *Phys. Lett. A* **373**, 3151 (2009).
[63] Yu. Itikawa and N. Mason, *J. Phys. Chem.* **34**, 1 (2005).
[64] S. Uehara, H. Nikjoo and D. T. Goodhead, *Phys. Med. Biol.* **38**, 1841 (1993).
[65] H. G. Paretzke, in *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, edited by G. R. Freeman (Wiley, New York, 1987), p. 89.
[66] V. A. Semenenko, J. E. Turner and T. B. Borak, *Radiat. Environ. Biophys*. **42**, 213 (2003).
[67] I. Plante and F. A. Cucinotta, *New J. Phys* **11**, 063047 (2009).
[68] F. A. Cucinotta, H. Nikjoo and D. T. Goodhead, *Radiat. Res.* **153**, 459 (2000).

[69] C. Champion, A. L'Hoir, M. F. Politis, P. D. Fainstein, R. D. Rivarola and A. Chetioui, *Radiat. Res.* **163**, 222 (2005).
[70] J. Medin and P. Andreo, *Phys. Med. Biol*. **42**, 89 (1997).
[71] A. Chatterjee and W. R. Holley, *Adv. Radiat. Biol*. **17**, 181 (1993).
[72] S. Uehara, L. H. Toburen and H. Nikjoo, *Int. J. Radiat. Biol.* **77**, 139 (2001).
[73] S. Uehara and H. Nikjoo, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11051 (2002).
[74] C. Champion, P. Zanotti Fregonara, and E. Hindié, *J. Nucl. Med*. **49**, 151 (2008).
[75] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa and J. H. D. Eland, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (2005).
[76] M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto, A. Yagishita, M. Stener and P. Decleva, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 051001(2009).
[77] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2186 (1964).
[78] C. Champion, J. Hanssen and P. A. Hervieux, *Phys. Rev. A* **73**, 059906 (E) (2005).
[79] F. W. Jr. Byron and C. J. Joachain, *Phys. Rev. Lett*. **16**, 1139 (1966).
[80] R. J. Tweed, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 270 (1973).
[81] M. L. Goldberger and K. M. Watson *'Collision Theory'* John Wiley and Sons, New York (1967).
[82] M. Born, *Z. Phys*. **37**, 863 (1926).
[83] A. Messiah, *Mécanique quantique*, *Ed. DUNOD* Vol. 2 (1974).
[84] H. Ehrhardt, M. Fischer and K. Jung, *Z. Phys. A* **304**, 119 (1982).
[85] F. W. Jr. Byron, and C. J. Joachain and B. Piraux, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **13**, L673 (1980).
[86] M. J. Brother and R. A. Bonham, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 4235 (1984).
[87] A. Lahmam Bennani, H. F. Wellenstein, C. Dal Cappello and A. Duguet, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 3159 (1984).
[88] A. Lahmam Bennani, L. Avaldi, E. Fainelli and G. Stefani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 2145 (1988).
[89] M. Chérid, A. Duguet and A. Lahmam Bennani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 187 (1987).
[90] H. Ehrhardt, K. H. Hesselbacher, K. Jung and K. Willmann, *Case Studies in Atomic Physics* **2**, 159 (North-Holland Publ. Comp. Amsterdam) (1972).
[91] A. Lahmam Bennani, F. Catoire, A. Duguet and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **71**, 26701 (2005).
[92] H. Ehrhardt, K. H. Hesselbacher, K. Jung, M. Schulz and K. Willmann, *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **5**, 2l07 (1972).
[93] A. Lahmam Bennani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2401 (1991).
[94] J. H. MC Guire, *Phys. Rev. Lett*. **49**, 1153 (1982).
[95] R. El Mkhanter and C. Dal Cappello, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 301 (1998).
[96] A. Lahmam Bennani, I. Taouil, A. Duguet, M. Lecas, L. Avaldi and J. Berakdar, *Phys. Rev. A* **59**, 5 (1999).
[97] I. Taouil, A. Lahmam Bennani, A. Duguet and L. Avaldi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4600 (1998).
[98] A. Dorn, R. Moshammer, C. D. Schröter, T. J. M. Zouros, W. Schmitt, H. Kollmus, R. Mann and J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2496 (1999).
[99] M. Takahashi, Y. Khajuria and Y. Udagawa, *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (2003).
[100] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, N. Karamaya, Y. Udagawa and H. D. Eland, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).
[101] N. Watanabe, M. Takahashi, Y. Udagawa, K. A. Kouzakov and Yu. V. Popov, *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007).
[102] N. Watanabe, Y. Khajuria and Y. Udagawa, *Phys. Rev. A* **77**, 032725 (2008).
[103] R. K. Peterkop, *Opt .Spectros.* **13**, 87 (1962).
[104] M. Rudge, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 564 (1968).
[105] M. Schultz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 2580 (1973).

[106] M. Abramowitz and I. Stegun, *Hundbook of mathematical function* ″New York: Dover″, (1972).
[107] H. Hda, C. Dal Cappello and J. Langlois, *Z. Phys. D* **29**, 25 (1994).
[108] B. Joulakian, C. Dal Cappello and M. Brauner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 2863 (1992).
[109] P. Lamy, C. Dal Cappello, B. Joulakian and C. Le Sech, J. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 3559 (1994).
[110] C. Dal Cappello, H. Hda and A. Roy, *Phys. Rev. A* **51**, 3735 (1995).
[111] A. W. Malcherek and J. J. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 44119 (1997).
[112] R. J. Gotz, M. Walter and J. J. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, L777 (2003).
[113] S. Elazzouzi, C. Dal Cappello, A. Lahmam Bennani and F. Catoire, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1391 (2005).
[114] M. Grin, C. Dal Cappello, R. El Mkhanter and J. Rasch, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 131 (2000).
[115] L. Ancarani, T. Montagnese and C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A* **70**, 012711 (2004).
[116] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, et M. M. Cox, *Principe de Biochimie*. Médecine science (1994).
[117] P. Le Floch, *Introduction à la chimie Moléculaires par la théorie des orbitales frontières*, Ecole Polytechnique Ed (2006).
[118] F. Tarantelli, A. Tarantelli and A. Sgamelloti, *J. Chem. Phys*. **83**, 4683 (1985).
[119] H. Siegbahn, L. Asplund and P. Kelfve, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 330 (1975).
[120] R. Moccia, *J. Chem. Phys*. **40**, 2164 (1964).
[121] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2176 (1964).
[122] C. Champion, C. Dal Cappello, S. Houamer, and A. Mansouri, *Phys. Rev. A.* **73**, 012717 (2006).
[123] A. O. Bawagan, C. E. Brion, E. R. Davidson and D. Feller, *Chem. Phys.* **113**, 19 (1987).
[124] M. A. Coplan, J. H. Moore and J. P. Doering, *Rev. Mod. Phys.* **66,** 985 (1994).
[125] V. G. Neudachin, Y. V. Popov and Y. F. Smirnov, *Phys. Usp.* **42,** 1017 (1999).
[126] N. Watanabe and M. Takahashi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **44**, 105201 (2011).
[127] I. E. McCarthy and E. Weigold, *Rep. Prog. Phys.* **51,** 299 (1988).
[128] W. Meyer, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New Yourk), Vol. 3, p.442 (1977).
[129] J. Berakdar, *Phys. Rev. A* **53**, 2316 (1996).
[130] S. Zhang, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3545 (2000).
[131] C. Champion, J. Hanssen and P. A. Hervieux, *Phys. Rev. A* **63**, 52720 (2001).
[132] A. Dorn, A. Kheifets, C. D. Schröter, B. Najjari, C. Höhr, R. Moshammer and J. Ullrich, *Phys. Rev. A* **65**, 032709 (2002).
[133] I. Kada, thèse de Doctorat, *Etude de la double ionisation de la molécule d'eau par impact d'électrons*, Université Ferhat Abbas Sétif (2009).