



HAL
open science

Étude théorique et expérimentale de l'ionisation simple et double de molécules par impact d'électrons

Rayan El Mir

► **To cite this version:**

Rayan El Mir. Étude théorique et expérimentale de l'ionisation simple et double de molécules par impact d'électrons. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0157 . tel-01752029

HAL Id: tel-01752029

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752029>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE EN COTUTELLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

**Etude théorique et expérimentale de l'ionisation simple
et double de molécules par impact d'électrons.**

PRÉSENTÉE PAR

Rayan EL MIR

SOUTENUE LE 12 NOVEMBRE 2015 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN COMPOSÉE DE :

Dr. Francis PENENT	Université Pierre et Marie Curie, France	Rapporteur
Prof. Marie ABOUD	Université Saint Joseph, Liban	Rapporteur
Prof. Boghos JOULAKIAN	Université de Lorraine, France	Examinateur
Prof. Salim HOUAMER	Université de Setif, Algérie	Examinateur
Prof. Adnan NAJA	Université Libanaise, Liban	Encadrant de thèse
Prof. Fawaz EL OMAR	Université Libanaise, Liban	Co-directeur de thèse
Prof. Claude DAL CAPPELLO	Université de Lorraine, France	Directeur de thèse

Membres invités :

Prof. Mevlut DOGAN
Université Afyon Kocatepe, Turquie.

Dr. Elena Magdalena STAICU-CASAGRANDE
Université Paris-Sud XI, France.

Dédicace

Je dédie ce travail :

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts... A ma mère Aïda...
Son amour dont elle ne cesse de me combler et sa présence dans mes
moments les plus difficiles sont les causes de ma réussite.*

*À celui qui m'a donné le goût du savoir et de la découverte ainsi que la
volonté nécessaire pour persévérer, à mon père Ghassan.*

*À mon cher mari Mohamad qui m'a encouragée, motivée, et surtout
soutenue tout au long de ce projet. Que Dieu protège notre petit Jawad
qui a éclairci notre vie.*

*À mes chères soeurs Sarah, Meryam; et à mon cher frère Hicham pour
leurs encouragements et support continus. Je vous souhaite tout le
bonheur dans la vie.*

Remerciements

Le travail théorique de cette thèse a été réalisé au sein de la plateforme de l'Ecole Doctorale des Sciences et Technologies (EDST) de l'Université Libanaise (Liban) en collaboration avec le Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) de l'Université de Lorraine (France). Le travail expérimental s'est déroulé au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) de l'Université Paris-Sud XI (France).

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, le Professeur **Claude DAL CAPPELLO** de l'Université de Lorraine. Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez accordée en acceptant de diriger mes travaux de thèse. Votre rigueur scientifique, votre profonde expérience ainsi que vos conseils m'ont beaucoup appris. Ils resteront des moteurs de mon travail de recherche.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon profond respect à mon codirecteur de thèse, le Professeur **Fawaz EL OMAR**, Doyen de l'Ecole Doctorale des Sciences et Technologies. Je vous remercie pour votre soutien et pour la confiance que vous m'avez témoignée.

J'adresse tous mes remerciements au Professeur **Adnan NAJA** de l'Université Libanaise. Merci pour ton soutien précieux durant mes années de thèse ainsi que pour la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux que tu m'as accordé, tout en gardant un oeil critique et avisé.

Je tiens à exprimer mes remerciements au Docteur **Elena Magdalena STAICU-CASAGRANDE** (Magda), Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud XI pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et me donner ainsi la chance d'effectuer un travail expérimental au cours de ma thèse. Je te remercie également pour m'avoir fait partager ton expérience et tes compétences.

Je témoigne mes remerciements aux membres du jury de m'avoir fait l'honneur de leur présence : le Docteur **Francis PENENT** de l'Université Pierre et Marie Curie-France et le Professeur **Marie ABOUD** de l'Université Saint Joseph-Liban. Je les remercie pour avoir accepté d'être rapporteurs du jury de ce mémoire et d'avoir consacré une partie de leur temps et de leurs efforts pour 'rapporter' sur mon travail.

J'adresse également mes remerciements au Professeur **Mevlut DOGAN** de l'Université Afyon Kocatepe-Turquie, le Professeur **Boghos JOULAKIAN** de l'Université de Lorraine-France et le Professeur **Salim HOUAMER** de l'Université de Setif-Algérie pour avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examineurs.

Merci beaucoup

Résumé

Une étude théorique et expérimentale sur la simple et double ionisation de petites molécules par impact électronique a été effectuée dans le présent travail.

Des expériences de simple ionisation des trois orbitales de valence de l'ammoniac pour une énergie incidente de l'ordre de 600 eV ont été réalisées à Orsay (ISMO). Ces expériences, notées (e,2e), consistent à détecter les électrons diffusé et éjecté en coïncidence. Nous avons comparé les expériences correspondantes à des théories perturbatives telles que la première approximation de Born : 1CW (One Coulomb Wave) et 1DW (One Distorted Wave). Ainsi que le modèle BBK (pour l'acronyme Brauner, Briggs and Klar). Nos résultats ont montré un accord raisonnable entre l'expérience et la théorie en ce qui concerne la distribution du lobe binaire. Par contre, le lobe de recul est largement sous-estimé. L'application du modèle BBK incluant la prise en compte des déphasages à courte portée est une intéressante perspective pour la description de l'ionisation simple de la molécule d'ammoniac.

De même, nous avons étudié les processus d'ionisation du méthane par impact d'électrons. Pour la simple ionisation du méthane, nous avons fourni des approches théoriques pour décrire la distribution angulaire des sections efficaces doublement et triplement différentielle. Nos résultats ont été comparés aux expériences réalisées à Afyon en Turquie. Pour la double ionisation du méthane, nous avons réalisé des expériences (e,3-1e) (dans laquelle l'électron diffusé et un des éjectés sont détectés en coïncidence) pour la couche externe $1t_2$ à Orsay (ISMO). La théorie que nous avons appliquée est du premier ordre et ne peut pas décrire complètement les deux lobes. Par conséquent, le développement d'un modèle dans le cadre de la deuxième approximation de Born s'avère nécessaire.

Mots Clés :

Molécules. Simple ionisation. Double ionisation. Section efficace différentielle.

Abstract

A theoretical and experimental study on simple and double ionization of small molecules by electron impact is reported in the present work.

Experiments of simple ionization of the three valence orbitals of ammonia with an incident energy of about 600 eV were performed in Orsay (ISMO). These experiments, named (e,2e), consist in the detection of the scattered and ejected electrons in coincidence. We compared the correspondent experiments to perturbative theories such as first Born approximation : 1CW (One Coulomb Wave) and 1DW (One Distorted Wave). In addition to the BBK model (for the acronym Brauner, Briggs and Klar). Our results show a reasonable agreement between the experiment and the theory concerning the distribution of the binary lobe. On the contrary, the recoil lobe was largely under-estimated. The application of the BBK model by taking into account the short range phases will be an interesting perspective for the description of simple ionization of ammonia molecule.

In addition, we studied the ionization process of methane by electron impact. For the simple ionization of methane, we developed theoretical approaches in order to describe the angular distribution of double and triple differential cross sections. Our results were compared to experimental data performed in Afyon in Turkey. For the double ionization of methane, we performed experiments for the external shell 1t2 in Orsay (ISMO) by using the (e,3-1e), during which the scattered and one of the two ejected electrons are detected in coincidence. The theory which we applied is of first order and it could not describe completely the two lobes. Consequently, the development of a second order model sounds necessary.

Key words :

Molecules. Simple ionization. Double ionization. Differential cross section.

Table des matières

Introduction générale	8
Chapitre I	12
I Éléments théoriques	13
I.1 Introduction	14
I.2 Théorie de la diffusion	15
I.2.1. Notion de la section efficace: totale et différentielle	15
I.2.2. Forme asymptotique des états stationnaires de diffusion	15
I.2.3. Equation intégrale de la diffusion	18
I.2.4. Equation de Lippmann-Schwinger	20
I.2.5. Expression de la section efficace différentielle	21
I.2.6. Développement de Born	23
I.3 Ionisation par impact électronique	24
I.3.1. Notion de corrélation électronique	24
I.3.2. Théorie de la simple ionisation	25
a. Section Efficace Triplement Différentielle	27
b. Section Efficace Doublement Différentielle	27
c. Section Efficace Simplement Différentielle	27
d. Cinématique de la simple ionisation	28
I.3.3. Théorie de la double ionisation	29
a. Section Efficace Quintuplement Différentielle	30
b. Section Efficace Quadruplement Différentielle	30
I.3.4. Mécanismes de double ionisation	31
a. Shake Off (SO)	32
b. Two-Step 1 (TS1)	33
c. Two-Step 2 (TS2)	33
Bibliographie	36
Chapitre II	36
II Dispositif Expérimental	37
II.1 Description générale	38
II.1.1. Jet de gaz	38
II.1.2. Canon	39
II.2 Analyseurs	40
II.2.1. Double analyseur toroïdal	40

II.2.2. Simple analyseur toroïdal	44
II.3 Détecteur sensible en position	45
II.3.1. Galettes à Micro-Canaux	45
II.3.2. Anode résistive	46
II.4 Mesures en coïncidence	47
II.4.1. Principe de mesures en coïncidence	48
II.4.2. Coïncidence (e,2e)	48
II.4.3. Coïncidence (e,3-1 e)	51
Bibliographie	52
Chapitre III	53
III Simple ionisation de l'ammoniac par impact d'électrons	53
III.1 Description théorique du processus d'ionisation	55
III.1.1. Fonction d'onde proposée par Moccia	55
III.1.2. Description de l'état initial du système	56
III.1.3. Description de l'état final	59
A. Modèle 1CW (One Coulomb Wave Model)	59
B. Modèle 1DW (One Distorted Wave Model)	60
C. Modèle BBK (Brauner, Briggs and Klar Model)	62
III.2 Résultats théoriques et expérimentaux de la simple ionisation de NH ₃ . .	65
III.2.1. Conditions expérimentales	65
III.2.2. Discussion	65
III.3 Conclusion	68
Bibliographie	69
Chapitre IV	69
IV Simple et double ionisation du méthane par impact d'électrons	70
Partie I: Simple ionisation du méthane	71
IV.1 Description théorique utilisée pour décrire la simple ionisation du méthane	73
IV.1.1. Description de l'état initial	73
IV.1.2. Description de l'état final	73
A. Modèle 1CW Gamow	73
B. Modèle 1CW Ward-Macek	75
C. Modèle DS3C: charges effectives dans le modèle BBK	75
IV.2 Sections efficaces triplement différentielles de CH ₄	75
IV.2.1. Conditions expérimentales	75
IV.2.2. Discussion	76
IV.3 Sections efficaces doublement différentielles pour l'ionisation du méthane	78
IV.3.1. Conditions expérimentales	78
IV.3.2. Discussion	78
IV.4 Conclusion pour l'étude de la simple ionisation du méthane	85
Partie II: Double ionisation du méthane	85
IV.5 Description théorique de la double ionisation du méthane	86
IV.5.1. Description de l'état initial	87

IV.5.2. Description de l'état final	87
IV.5.3. Modèle "Two Coulomb Waves-Gamow factor" (Modèle 2CWG) .	90
IV.5.4. Modèle "Two Coulomb Waves-Ward Macek factor" (Modèle 2CWWM)	91
IV.6 Résultats théoriques et expérimentaux de la double ionisation du méthane	91
IV.6.1. Conditions expérimentales	91
IV.6.2. Discussion	92
IV.7 Conclusion	95
Bibliographie	97
Conclusion générale	97
Annexe A Calcul des potentiels d'un simple analyseur toroïdal	100
Annexe B Intégrales nécessaires pour le calcul du potentiel moyen	103

Introduction générale

L'interaction des particules chargées avec des cibles atomiques ou moléculaires entraîne l'apparition de plusieurs processus. Parmi ceux-ci, nous nous intéressons à l'étude de l'ionisation simple et double. D'un point de vue fondamental, l'ionisation constitue un excellent outil pour la compréhension de la structure de la matière et de la dynamique de la collision. Elle présente également un intérêt tant fondamental que pratique pour la compréhension de nombreux phénomènes naturels dans divers domaines non seulement en physique mais aussi dans les sciences de la vie. De nombreuses études de l'ionisation ont été effectuées théoriquement et expérimentalement pour des cibles atomiques mais restent rares pour des cibles moléculaires. En fait, en raison de la nature complexe des molécules, diverses difficultés existent à la fois au niveau de l'expérience et de la théorie.

Les défis que rencontrent les modèles théoriques pour décrire l'ionisation des cibles moléculaires sont considérables. En effet, la collision avec des électrons donne lieu à de nombreuses difficultés qui doivent être soigneusement examinées. Une des premières difficultés provient de la présence de noyaux distribués dans toute la molécule, ce qui complique l'application des modèles appliqués habituellement aux atomes. De plus, les cibles moléculaires sont aléatoirement orientées dans presque toutes les études expérimentales, ce qui présente une autre complication pour la théorie. Il faut aussi prendre en compte les degrés de liberté internes (rotationnels et vibratoires).

Malgré toutes ces difficultés, un intérêt croissant pour l'étude des cibles moléculaires est apparu pendant ces dernières années. Certains efforts ont été consacrés à l'étude des processus $(e,2e)$ de petites molécules diatomiques telles que H_2 [1,2], O_2 [3], N_2 [1,4-6], puis à des cibles moléculaires plus complexes telles que N_2O [7], H_2O [8,9], CO_2 [10], CH_4 [11-13] et NH_3 [13,14], puis à des cibles moléculaires d'intérêt biologique telles que la thymine [15]. En plus, quelques mesures de double ionisation $(e,3e)$ ont été réalisées sur l'hélium [16,17], le néon [18], l'argon [19, 20] et le krypton [21]. Jusqu'à présent, seulement une seule $(e,3e)$ a été reportée sur une cible moléculaire N_2 [22] par le groupe d'Orsay. Une expérience $(e,3e)$ est techniquement difficile à réaliser. Il est intéressant de considérer une méthode de coïncidence intermédiaire dite $(e,3-1e)$, durant laquelle nous pouvons distinguer deux possibilités : la détection de l'électron diffusé et d'un électron éjecté en coïncidence, ou bien les deux électrons éjectés sont détectés en coïncidence. Le groupe d'Orsay a réalisé la première $(e,3-1e)$ sur l'argon [19,23], l'hélium [24], sur l'hy-

drogène moléculaire [25-27] et récemment sur Ne, Ar et N₂ [22,28] et sur Ne et CH₄ [29].

Cette thèse présente deux axes : le premier est un axe expérimental qui consiste en une série de mesures de sections efficaces de simple ionisation sur les cibles moléculaires NH₃ et CH₄, et une mesure de sections efficaces de la double ionisation de CH₄. Les sections efficaces multiplement différentielles sont mesurées dans une géométrie coplanaire asymétrique, grâce au dispositif expérimental d'Orsay (où une partie de cette thèse s'est déroulée). Ce dernier est caractérisé par une grande efficacité due à ses propriétés d'imagerie et de collection multi-angles. Le système est basé sur trois analyseurs toroïdaux équipés de détecteurs à galettes sensibles en position. D'autres mesures ont été fournies par le laboratoire eCOL localisé à Afyon en Turquie. Le second axe est théorique et avait pour but de concevoir et d'appliquer un modèle donnant de bons résultats dans le cas de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène à toute cible atomique et moléculaire. Ce modèle, connu sous le nom de 3C pour trois ondes coulombiennes, devait être modifié en incluant des ondes distordues à la place des ondes coulombiennes afin de mieux tenir compte des interactions électron incident-cible, électron diffusé-cible ionisée et électron éjecté-cible ionisée.

La présentation de ce mémoire s'articule de la façon suivante :

Dans le chapitre 1 sont développés quelques aspects de la théorie des collisions ainsi que l'ionisation par impact d'électrons.

Le dispositif expérimental et la méthode de mesure en coïncidence sont décrits dans le chapitre 2.

Dans le chapitre 3, les résultats obtenus pour la simple ionisation des trois orbitales externes de la cible moléculaire NH₃ sont présentés et discutés. Une description succincte des différents modèles théoriques utilisés pour la comparaison avec les mesures est donnée.

Au chapitre 4, nous avons étudié les processus d'ionisation du méthane : d'une part, la simple ionisation (e,2e) de sa couche externe $1t_2$ en essayant de fournir des approches théoriques pour pouvoir décrire les données expérimentales dans des cinématiques particulières. Puis la double ionisation (e,3-1e) de sa couche externe $1t_2$ est également étudiée. Les différents mécanismes de double ionisation sont aussi abordés.

Bibliographie

1. Jung K, Schubert E, Paul P A L and Ehrhardt H 1975 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 8, 1330
2. Cherid M, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Zurales R R, Lucchese R W, Dal Cappello M C and Dal Cappello C 1989 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 22, 3483
3. Yang J and Doering J P 2001 *Phys. Rev. A* 63, 032717
4. Avaldi L, Camilloni R, Fainelli E and Stefani G 1992 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 25, 3551
5. Doering J P and Yang J 1996 *Phys. Rev. A* 54, 3977
6. Rioual S, Nguyen V and Pochat A 1996 *Phys. Rev. A* 54, 4968
7. Cavanagh S J and Lohmann B 1999 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 32, L261
8. Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A 2006 *Phys. Rev. A* 73, 012717
9. Milne-Brownlie D S, Cavanagh S J, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A and Hansen J 2004 *Phys. Rev. A* 69, 032701
10. Hussey M J and Murray A J 2005 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 38, 2965
11. Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I, and Houamer S 2009 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 42, 165201
12. Tóth I and Nagy L 2010 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 43, 135204
13. Tóth I, Campeanu R I and Nagy L 2015 *Eur. Phys. J. D.* 69 2
14. Nixon K L, Murray A J, Chaluvadi H, Ning C, Colgan J and Madison D H 2013 *J. Chem. Phys.* 138, 174304
15. Bellm S M, Colyer C J, Lohmann B, and Champion C 2012 *Phys. Rev. A* 85, 022710
16. Taouil I, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Lecas M, and Avaldi L 1998 *Phys. Rev. Lett.* 81, 4600
17. Lahmam-Bennani A, Taouil I, Duguet A, Lecas M, Avaldi L, and Berakdar J 1999 *Phys. Rev. A* 59, 3548
18. Schröter C, El Marji B, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Lecas M, and Spielberger L 1998 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 31, 131
19. Lahmam-Bennani A, Ehrhardt H, Dupré C, and Duguet A 1989 *Phys. Rev. Lett.* 63, 1582
20. El Marji B, Schröter C, Duguet A, Lahmam-Bennani A, Lecas M, and Spielberger L 1997 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 30, 3677
21. Lahmam-Bennani A, Duguet A, Grisogono A M, and Lecas M 1992 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 25, 2873
22. Li C, Staicu-Casagrande E M, Lahmam-Bennani A, and Naja A 2012 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 45, 135201
23. El Marji B, Lahmam-Bennani A, Duguet A and Reddish T J 1996 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 29, L157
24. El Marji B, Duguet A, Lahmam-Bennani A, Lecas M, and Wellenstein H F 1995 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 28, L733
25. Lahmam-Bennani A, Duguet A, and Roussin S 2002 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 35, L59 .

26. Lahmam-Bennani A, Staicu-Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C, and Bolognesi P 2010 J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 43, 105201.
27. Staicu-Casagrande E M, Li C, Lahmam-Bennani A, Dal Cappello C, Schulz M, and Ciappina M 2011 J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 44, 055201
28. Li C, Lahmam-Bennani A, Staicu-Casagrande E M, and Dal Cappello C 2011 J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 44, 115201
29. Staicu Casagrande E M, Li C, Lahmam-Bennani A and Dal Cappello C 2014 J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 47, 15203

Eléments théoriques

Sommaire

I.1	Introduction	14
I.2	Théorie de la diffusion	15
I.2.1.	Notion de la section efficace: totale et différentielle	15
I.2.2.	Forme asymptotique des états stationnaires de diffusion	15
I.2.3.	Equation intégrale de la diffusion	18
I.2.4.	Equation de Lippmann-Schwinger	20
I.2.5.	Expression de la section efficace différentielle	21
I.2.6.	Développement de Born	23
I.3	Ionisation par impact électronique	24
I.3.1.	Notion de corrélation électronique	24
I.3.2.	Théorie de la simple ionisation	25
	a. Section Efficace Triplement Différentielle	27
	b. Section Efficace Doublement Différentielle	27
	c. Section Efficace Simplement Différentielle	27
	d. Cinématique de la simple ionisation	28
I.3.3.	Théorie de la double ionisation	29
	a. Section Efficace Quintuplement Différentielle	30
	b. Section Efficace Quadruplement Différentielle	30
I.3.4.	Mécanismes de double ionisation	31
	a. Shake Off (SO)	32
	b. Two-Step 1 (TS1)	33
	c. Two-Step 2 (TS2)	33
	Bibliographie	36

I.1 Introduction

La découverte du monde quantique s'est faite en étudiant divers phénomènes physiques et en particulier des processus de collision. En effet, la compréhension des processus de collision en physique atomique est d'une importance fondamentale pour une description complète de notre univers physique.

Lors d'une collision électronique, un faisceau de particules A (bien collimaté et mono énergétique) est dirigé vers une cible. Le faisceau incident ne doit pas être très intense pour que l'interaction entre les particules incidentes soit négligable, ni très faible pour qu'on puisse observer un nombre d'évènements considérable durant l'expérience. La cible contient un grand nombre de diffuseurs B. La distance entre eux est généralement très grande par rapport à la longueur d'onde de De Broglie de particules incidentes ($\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2.m.E}}$). Notons que dans ce cas, nous pouvons négliger les effets de cohérence entre les ondes diffusées par chaque centre de diffusion. En plus, si la cible est suffisamment mince, les diffusions multiples causées par plusieurs diffuseurs peuvent être négligées. Nous pouvons considérer chaque diffuseur B comme agissant seul. Ainsi, l'étude peut être simplifiée et considérée comme celle d'une collision typique entre une particule A du faisceau incident et un diffuseur B de la cible. Après la collision, la plupart des particules résultant de ce processus seront détectées à l'aide des détecteurs localisés à une distance macroscopique de la cible.

Plusieurs processus peuvent se produire lors de la collision :

1. Diffusion élastique :

Les deux particules A et B sont tout simplement diffusées sans aucun changement de leur structure interne.



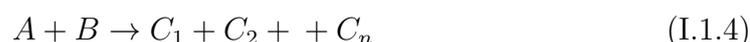
2. Diffusion inélastique :

Les deux particules A et/ou B subissent un changement de leur état quantique interne durant le processus de la collision. Notons A' et B' ces nouveaux états. Nous pouvons alors avoir :



3. Réaction :

Le système composite (A+B) donne naissance à deux nouvelles particules différentes de A et B, ou bien n>2 particules :



I.2 Théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion (ou théorie des collisions) consiste à étudier la collision entre deux ou plusieurs particules. L'importance des expériences de diffusion de particules pour l'étude de la matière est universellement connue : c'est en faisant interagir un grand nombre de particules (faisceau incident) de flux F_i sur une cible qui crée un potentiel de courte portée $V(\mathbf{r})$ et en analysant les caractéristiques du faisceau diffusé que l'on peut espérer obtenir des informations sur les interactions fondamentales, sur la dynamique interne de la cible, sur sa structure, etc. Le faisceau peut être soit de la lumière (photons), soit des particules massives (neutrons, électrons, atomes) dont on ajuste la longueur d'onde associée de De Broglie pour la rendre commensurable avec la dimension typique des diffuseurs microscopiques (noyaux, atomes..).

I.2.1. Notion de la section efficace : totale et différentielle

Le résultat d'une expérience de diffusion est généralement exprimé par une quantité caractéristique dite "section efficace". Par définition, la section efficace d'un certain type d'évènement dans un processus de collision est le rapport entre le nombre n de particules diffusées par unité de temps par la cible et le flux incident :

$$\sigma = \frac{1}{F_i} \cdot n \quad (\text{I.2.1})$$

Notons que la section efficace a la dimension d'une surface. En réalité, ce qui intéresse un physicien c'est la probabilité qu'une "réaction se produise". L'idée consiste à faire un grand nombre de mesures entre un grand nombre de particules incidentes et un grand nombre de noyaux cible et à détecter les particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ autour de (θ, ϕ) .

On vient de définir la section efficace différentielle (figure I.1) : c'est en différenciant l'expression de la section efficace totale σ par rapport à l'angle solide $d\Omega$ qu'on obtient l'expression de la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{F_i} \cdot \frac{dn}{d\Omega} \quad (\text{I.2.2})$$

dn représente le nombre de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ autour de (θ, ϕ) . La notion de section efficace est d'un très grand intérêt en physique. En fait, elle correspond à ce que mesure l'expérimentateur.

I.2.2. Forme asymptotique des états stationnaires de diffusion

Le système simple que nous allons étudier est celui d'une diffusion élastique de deux particules (considérées sans spin et non-relativistes) ayant une masse réduite μ ($\mu =$

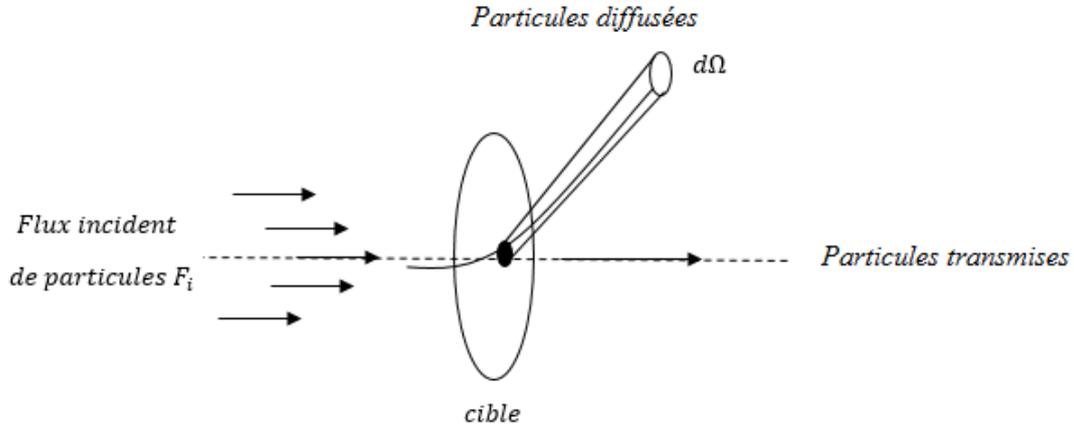


FIGURE I.1 – Section efficace

$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$). Ces deux particules sont diffusées dans un potentiel $V(\mathbf{r})$. L'Hamiltonien de notre système s'écrit alors :

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{I.2.3})$$

H_0 présente l'hamiltonien d'énergie cinétique du centre de masse égale à $\frac{p^2}{2\mu}$ et $V(\mathbf{r})$ un potentiel décroissant avec la distance plus vite que $\frac{1}{|\mathbf{r}|}$, non nécessairement central.

* Spectre de H_0 :

Il est intéressant de noter que le spectre de H_0 est un spectre continu de zéro à l'infini avec $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$ (\mathbf{k}_i étant le vecteur d'onde de la particule incidente). A chaque valeur de E_i sont associés les états propres $|\varphi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ qui dans la représentation \mathbf{r} s'écrivent $\langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k}_i} \rangle = \varphi_i(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ ¹.

* Spectre de H :

À chaque état propre $|\psi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ de H_0 , de valeur propre $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu}$, on peut associer au moins deux états propres $|\psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle$ de l'hamiltonien H , de même valeur propre E_i . Le spectre de H comprend donc au moins une partie continue qui va de zéro à l'infini. D'autre part, on sait que si V est attractif, il y a en plus un spectre discret de valeurs négatives. Les états correspondants sont des états liés (figure I.2).

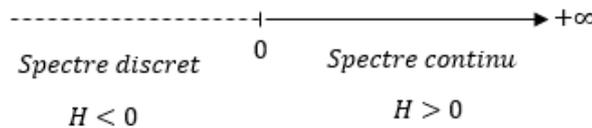


FIGURE I.2 – Spectre de H

Les états $|\psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle$, qui constituent ce qu'on appellera *les états stationnaires de diffusion*, ne forment donc certainement pas un système complet, car ils ne représentent pas la partie

1. Nous omettrons parfois dans la suite le facteur de normalisation $(2\pi)^{-3/2}$

discrète du spectre. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \widehat{H} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (I.2.4)$$

Elle décrit l'évolution de la particule diffusée par le potentiel $V(\mathbf{r})$ et admet des solutions d'énergie E bien définies :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot e^{-iEt/\hbar} \quad (I.2.5)$$

E étant l'énergie cinétique de la particule incidente avant qu'elle n'ait abordé la zone d'action du potentiel et $\psi(\mathbf{r})$ solution de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (I.2.6)$$

Nous pouvons mettre l'équation (I.2.6) sous la forme :

$$[\Delta_r + k^2 - U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (I.2.7)$$

avec $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$, $V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(\mathbf{r})$

Cette équation admet une infinité de solutions pour tout k (c'est-à-dire pour tout E). On va donc imposer certaines conditions pour limiter la gamme de solutions possibles. On définit alors les états stationnaires de diffusion comme étant les états propres de l'hamiltonien qui vérifient ces conditions et on appelle $\psi_k^{diff}(\mathbf{r})$ les fonctions d'onde associées.

Déterminons la forme asymptotique des états stationnaires de diffusion. Pour des temps très grands et négatifs (origine des temps pris au moment de la collision), la particule peut être considérée comme libre, vu qu'elle ne subit aucun potentiel ($U(\vec{r}) = 0$). La solution de l'équation sans second membre n'est autre qu'une *onde plane* $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Ainsi, l'onde incidente est simplement décrite par

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} \quad (I.2.8)$$

Si on se place maintenant à des temps très négatifs, la particule incidente aborde la région où règne le potentiel, une partie de l'onde va être diffusée alors qu'une autre partie va être simplement transmise. Ainsi, le paquet d'onde décrivant notre système sera composé du paquet d'*ondes planes transmises* poursuivant leur propagation dans le même sens et d'un paquet d'*ondes diffusées* :

$$\psi_k^{diff}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} + \text{onde diffusée}$$

L'onde diffusée doit présenter certaines caractéristiques pour des r très grands :

- i. sa dépendance radiale dans une direction (θ, ϕ) quelconque doit être $\frac{e^{ikr}}{r}$. En effet, le facteur $\frac{1}{r}$ vient des trois dimensions ; pour $r \gg r_0$: $(\Delta + k^2)e^{ikr} \neq 0$ alors que $(\Delta + k^2)\frac{e^{ikr}}{r} = 0$.
- ii. la diffusion n'est généralement pas isotrope, ce qui entraîne que l'amplitude de diffusion de l'onde sortante f_k soit une fonction de (θ, ϕ) .

Le comportement asymptotique de l'onde diffusée sera du type :

$$\psi_k^{diff}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (I.2.9)$$

I.2.3. Equation intégrale de la diffusion

La méthode qui va nous conduire à l'équation intégrale de la diffusion, est la méthode de Green. Il suffit, en effet, d'écrire l'équation (I.2.7) formellement sous la forme inhomogène

$$[\Delta_r + k^2]\psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.2.10})$$

et de considérer $U(\mathbf{r})$ comme "une source". Nous serons donc amenés à chercher la fonction de Green $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ de l'opérateur $(\Delta_r + k^2)$ vérifiant les bonnes conditions aux limites lorsque r tend vers ∞ .

L'équation vérifiée par $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ est

$$(\Delta_r + k^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.2.11})$$

$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ et $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ sont données par les transformées de Fourier suivantes :

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \int e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \tilde{G}(\mathbf{q}) d^3q \quad (\text{I.2.12})$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \int e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d^3q \quad (\text{I.2.13})$$

En substituant (I.2.12) et (I.2.13) dans (I.2.11) nous aurons :

$$(-q^2 + k^2)\tilde{G}(\mathbf{q}) = 1 \quad \Rightarrow \quad \tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{1}{-q^2 + k^2} \quad (\text{I.2.14})$$

L'expression $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ peut être obtenue en remplaçant $\tilde{G}(\mathbf{q})$ par sa valeur dans (I.2.12) et en passant en coordonnées sphériques :

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{k^2 - q^2} \int_0^\pi e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\theta} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (\text{I.2.15})$$

Intégrons sur l'angle θ en faisant le changement de variable $x = \cos\theta$:

$$\int_0^\pi e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\theta} \sin\theta d\theta = \int_{-1}^1 e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|x} dx = \frac{1}{iq|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}) \quad (\text{I.2.16})$$

d'où,

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_0^\infty \frac{q dq}{k^2 - q^2} (e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}) dq \quad (\text{I.2.17})$$

ou également

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k^2 - q^2} dq \quad (\text{I.2.18})$$

Cette intégrale diverge et admet deux pôles en $\mathbf{q} = \mathbf{k}$ et $\mathbf{q} = -\mathbf{k}$. Nous allons chercher à calculer cette intégrale à l'aide du théorème des résidus (figure I.3).

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 2i\pi \frac{1}{4\pi^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \text{Résidu} \left(\frac{q e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{k^2 - q^2} \right) \quad (\text{I.2.19})$$

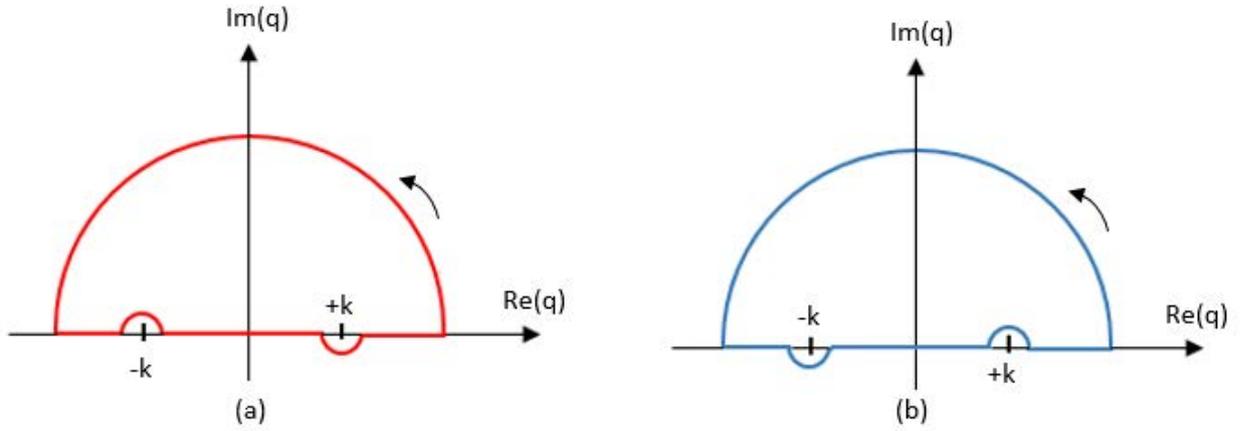


FIGURE I.3 – Application du théorème des résidus

Soit finalement,

$$G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{Onde sphérique sortante pour } q=+k \text{ (Fig I.3-a)} \quad (\text{I.2.20})$$

et

$$G_-(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{Onde sphérique entrante pour } q=-k \text{ (Fig I.3-b)} \quad (\text{I.2.21})$$

Comme l'onde diffusée est une onde sortante, donc nous utiliserons la fonction de Green G_+ (I.2.20).

Reprenons l'équation (I.2.10) et traitons le second membre $U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ comme une source $\rho(\mathbf{r})$. Nous savons que les fonctions de Green permettent de construire les solutions :

$$\begin{aligned} \psi^+(\mathbf{r}) &= \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\ &= \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{I.2.22})$$

Ajoutons à $\psi(\mathbf{r})$ la solution de l'équation sans second membre représentée par une onde plane (I.2.8) :

$$\psi^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (\text{I.2.23})$$

Cette équation est dite *équation intégrale de la diffusion*. En effet, tout ce que nous venons de faire est de réécrire l'équation différentielle de Schrödinger (I.2.10) par sa forme intégrale qui est plus adéquate pour la théorie de la diffusion.

Remarquons que dans (I.2.23), pour \mathbf{r} fixé, nous intégrons sur toutes les valeurs possibles de \mathbf{r}' . Ce sont les points de l'espace où agit le potentiel $U(\mathbf{r}')$. Ainsi, pour \mathbf{r} fixé,

nous sommes conduit à considérer le vecteur $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ et cela est assuré par la fonction de Green.

Montrons, en effet, que les solutions $\psi(\mathbf{r})$ ont le bon comportement asymptotique. Le potentiel U devient rapidement négligeable avec \mathbf{r}' et on peut donc dire, que sauf pour les \mathbf{r}' très petits devant \mathbf{r} , on a $U(\mathbf{r}') = 0$. En posant $\mathbf{r} = r\mathbf{u}$ (\mathbf{u} vecteur unitaire dans la direction (θ, ϕ) de \mathbf{r}), on obtient alors, en faisant un développement limité au premier ordre :

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2r\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'} = r\sqrt{1 + \frac{r'^2}{r^2} - 2\frac{\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'}{r}} = r\left(1 - \frac{\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}'}{r}\right) = r - \mathbf{u}\cdot\mathbf{r}' \quad (\text{I.2.24})$$

d'où :

$$G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sim -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{I.2.25})$$

L'expression (I.2.23) devient en tenant compte du fait que $k\mathbf{u} = \mathbf{k}_d$

$$\psi^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\mathbf{k}_d\cdot\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^+(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{I.2.26})$$

En comparant la forme de l'équation (I.2.9) avec celle de la forme intégrale, on en conclut que l'expression de l'amplitude de diffusion est :

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_d\cdot\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^+(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{I.2.27})$$

Bref, l'expression (I.2.26) nous donne bien le comportement asymptotique vu l'expression (I.2.27). Ainsi, les solutions de l'équation intégrale (I.2.23) sont bien les ondes stationnaires de diffusion cherchées. Notons que $|k_i| = |k_d|$ en tant que module, ayant différentes directions en tant que vecteurs. Nous verrons dans la section (I.2.5.) que l'amplitude de diffusion joue un rôle essentiel dans le calcul des sections efficaces.

I.2.4. Equation de Lippmann-Schwinger

Essayons de trouver le lien entre les fonctions de Green $G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ et le propagateur H_0 : Rappelons que le propagateur de H_0 s'écrit :

$$\mathcal{G}_+(E_i) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - H_0 + i\varepsilon} \quad (\text{I.2.28})$$

De plus, la transformée de Fourier de la fonction de Green (I.2.12) peut s'écrire :

$$G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{k_i^2 - q^2 + i\varepsilon} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{q} \quad (\text{I.2.29})$$

Appelons $|\mathbf{q}\rangle$ les états propres de H_0 de valeur propre $\frac{\hbar^2 q^2}{2m}$ représentant une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{q} . Nous avons les relations :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{q} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{I.2.30})$$

$$\langle \mathbf{q} | \mathbf{r}' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{I.2.31})$$

À l'aide de ces relations et du fait que l'ensemble $|\mathbf{q}\rangle$ est complet, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int \langle \mathbf{r} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} | \mathbf{q}' \rangle \langle \mathbf{q}' | \mathbf{r}' \rangle d\mathbf{q} d\mathbf{q}' \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int \langle \mathbf{r} | \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} | \mathbf{r}' \rangle \end{aligned}$$

soit finalement,

$$G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}_+(E_i) | \mathbf{r}' \rangle \quad (\text{I.2.32})$$

Ainsi, l'équation intégrale de diffusion (I.2.23) peut s'écrire en considérant $\psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ comme la fonction d'onde du vecteur $|\psi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ dans la représentation $|\mathbf{r}\rangle$. En notant :

$$\langle \mathbf{r}' | V | \mathbf{r}'' \rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}') \quad (\text{I.2.33})$$

d'où,

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle = \langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{k}_i} \rangle + \int \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}_+(E_i) | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | V | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (\text{I.2.34})$$

ce qui représente la projection sur $|\mathbf{r}\rangle$ de l'équation entre vecteurs d'états :

$$|\psi_i^+\rangle = |\phi_i\rangle + \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} V |\psi_i^+\rangle \quad (\text{I.2.35})$$

Cette dernière représente l'équation de Lippmann-Schwinger de la diffusion considérée comme étant l'équation intégrale de base de la théorie de diffusion indépendante du temps. On peut lui associer l'équation conjuguée entre bras :

$$\langle \psi_i^+ | = \langle \phi_i | + \langle \psi_i^+ | V \frac{1}{E_i - H_0 - i\varepsilon} \quad (\text{I.2.36})$$

Nous pouvons obtenir, à partir de l'équation (I.2.35), un développement en série de l'état stationnaire de collision :

$$|\psi_i^+\rangle = \left[1 + \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} V + \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} V \frac{1}{E_i - H_0 + i\varepsilon} V + \dots \right] |\phi_i\rangle \quad (\text{I.2.37})$$

Ce développement constitue le développement de Born de l'état stationnaire de collision. Il nous permettra d'obtenir le développement à différents ordres de la section efficace différentielle de diffusion.

I.2.5. Expression de la section efficace différentielle

Le calcul de la section efficace revient à résoudre l'équation de Schrödinger avec une condition asymptotique appropriée. Dans ce paragraphe, on utilisera la théorie des courants de probabilité afin de calculer l'expression de la section efficace différentielle.

Il est indispensable de noter que la fonction d'onde associée à une particule a une interprétation statistique dans le cadre de la mécanique quantique. Si une particule est décrite par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$, bien normalisée à l'unité, la probabilité de trouver cette particule à un instant t dans un volume élémentaire $d\mathbf{r} = dx dy dz$ à une distance \mathbf{r} est :

$$P(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{I.2.38})$$

En effet, l'expression du courant de probabilité $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ associé à une particule de masse μ et de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu} \Re e [-i\hbar\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})] \quad (\text{I.2.39})$$

On conçoit facilement que le flux incident F_i soit proportionnel à la norme du vecteur \mathbf{J}_i (courant de probabilité lié à la particule incidente) :

$$F_i = C|\mathbf{J}_i| \quad (\text{I.2.40})$$

De même, le nombre de particules diffusées dn par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ est proportionnel au flux \mathbf{J}_d à travers la surface $dS = r^2 d\Omega$ perpendiculaire à la direction (θ, ϕ) :

$$\frac{dn}{r^2 d\Omega} = C|\mathbf{J}_d| \quad (\text{I.2.41})$$

Donc, d'après l'équation (I.2.2), la section efficace différentielle en fonction des courants de probabilité sera :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|\mathbf{J}_d|}{|\mathbf{J}_i|} \cdot r^2 \quad (\text{I.2.42})$$

Sachant que l'électron incident est décrit par une onde plane (I.2.8) et l'électron diffusé par la fonction suivante :

$$\psi_d(\mathbf{r}) = f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{I.2.43})$$

Utilisons le gradient en coordonnées sphériques :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \mathbf{u}_\phi \quad (\text{I.2.44})$$

Nous obtenons l'expression du courant incident \mathbf{J}_i :

$$\mathbf{J}_i = \frac{\hbar k}{\mu} \mathbf{u}_r \quad (\text{I.2.45})$$

et l'expression du courant diffusé \mathbf{J}_d :

$$\mathbf{J}_d = J_d)_r \mathbf{u}_r + J_d)_\theta \mathbf{u}_\theta + J_d)_\phi \mathbf{u}_\phi \simeq J_d)_r \mathbf{u}_r \quad (\text{I.2.46})$$

d'où

$$\mathbf{J}_d \simeq \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f|^2 \mathbf{u}_r \quad (\text{I.2.47})$$

Finalement, l'expression de la section efficace différentielle n'est autre que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = f_k^*(\theta, \phi) f_k(\theta, \phi) = |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (\text{I.2.48})$$

I.2.6. Développement de Born

Le développement de Born permet d'exprimer l'amplitude de diffusion en termes du potentiel d'interaction V entre l'électron incident et la cible. Rappelons l'expression de l'amplitude de diffusion calculée dans la section (I.2.3.) :

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Cherchons une forme de cette amplitude de diffusion, mais qui ne contient pas $\psi(\mathbf{r})$. Dans ce but, utilisons la méthode de Born qui consiste à obtenir l'expression de $f_k(\theta, \phi)$ par itérations successives sur $\psi(\mathbf{r})$. En effet :

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{I.2.49})$$

Cette dernière expression peut également se mettre sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + \int G_+(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \quad (\text{I.2.50})$$

En substituant (I.2.50) dans (I.2.49) nous aurons :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') [e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + \int G_+(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}''] d\mathbf{r}' \\ &= e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + \int e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.2.51})$$

Introduisons l'expression $\psi(\mathbf{r})$ dans celle de $f_k(\theta, \phi)$. Cette dernière sera elle même un développement de plusieurs termes. Sachant que les deux premiers termes correspondent respectivement aux termes Born 1 (fb_1) et Born 2 (fb_2) :

- Born 1 :

$$fb_1 = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{I.2.52})$$

- Born 2 :

$$fb_2 = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \left(\int e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) d\mathbf{r} \quad (\text{I.2.53})$$

Le développement de Born peut s'interpréter comme étant une série de diffusions multiples dans laquelle le projectile interagit de façon répétitive avec le potentiel V et se meut librement entre deux interactions successives.

I.3 Ionisation par impact électronique

L'ionisation est un important processus de collision. C'est le phénomène par lequel un atome ou une molécule perdent un ou plusieurs électrons et deviennent ainsi porteurs de charges électriques. L'ionisation présente un intérêt fondamental dans divers domaines d'applications tels que la *physique des plasmas* (processus de transfert d'énergie au sein de plasmas chauds), *l'astronomie* (rôle essentiel des mécanismes élémentaires d'interaction - ionisation, excitation, capture - qui interviennent lors de la formation d'objets cosmologiques). En plus, citons le domaine de *la biophysique*. En effet, chaque jour l'ionisation contribue à sauver des vies, à préserver la santé et à protéger l'environnement. A titre d'exemple, dans la chimie des plastiques : l'ionisation améliore les caractéristiques mécaniques des films en polyéthylène et permet, à performance égale, de réduire les épaisseurs de 40 à 60%. Dans la pharmacie/cosmétique : l'ionisation s'applique de plus en plus aux emballages vides, aux matières premières, mais aussi aux produits finis ; dans le domaine médical/chirurgical : l'ionisation ne laisse aucun résidu toxique dans les matériaux ionisés et permet de ce fait, l'utilisation immédiate du matériel après stérilisation. D'une efficacité reconnue dès le début des années 50, l'ionisation est le procédé de stérilisation leader dans les pays économiquement développés en particulier aux Etats-Unis. Partout dans le monde, les usines utilisant le processus d'ionisation fonctionnent sans risque et stérilisent efficacement les dispositifs médicaux demandés par les chirurgiens et autres professionnels du milieu médical pour une utilisation en bloc opératoire ou pour les soins (par exemple, les seringues, les aiguilles, les gants chirurgicaux, les compresses, les champs opératoires, etc...). Les astronautes mangent des aliments ionisés pour éviter les intoxications alimentaires quand ils sont en mission dans l'espace. A travers le monde, une grande variété d'aliments est ionisée, pour réduire le gaspillage, prolonger la durée de vie du produit durant son stockage, et détruire les organismes dangereux qui peuvent provoquer des maladies ou même la mort. C'est intéressant de parler de la société IONISOS (www.ionisos.com). C'est un prestataire de services pour le traitement par rayonnements ionisants dont les utilisations principales sont : Stériliser, Conserver, Assainir et Réticuler.

Dans ce qui suit, nous allons traiter le cas de l'ionisation par impact électronique. Nous détaillerons la théorie de la simple ionisation et celle de la double, mais avant nous expliquerons brièvement la notion de corrélation électronique.

I.3.1. Notion de corrélation électronique

Les corrélations électroniques sont au coeur des expériences d'ionisation. Il est nécessaire de définir de manière précise de quoi il s'agit. Le mot corrélation est apparu pour la première fois dans les années 1930 (Wigner et Seitz) [McG1997]. La définition moderne du mot corrélation a été introduite par Löwdin en 1959 pour un système atomique. Dans le cadre de la physique atomique et moléculaire, cette corrélation signifie que toute perturbation appliquée à une partie identifiable du système se répercute alors sur toutes les autres parties. Pour une bonne description du système et pour une meilleure interprétation, il faut tenir compte des corrélations électroniques par le choix d'une bonne

fonction d'onde décrivant la cible.

Le type de corrélation qui intervient de manière la plus fondamentale dans les collisions qui nous intéressent est celle qui existe entre les états liés de la cible ainsi que celles entre les électrons du continuum. C'est ce qu'on appelle la **corrélation structurelle**. En effet, il s'agit des interactions coulombiennes entre les électrons de la cible, exprimées par des potentiels en $1/r_{ij}$, qui rendent impossible la détermination exacte des solutions de l'équation de Schrödinger pour tout atome possédant au moins deux électrons. La structure de ces atomes ne peut donc être décrite que par approximation, ainsi, l'étude de la corrélation structurelle consiste à produire des solutions approchées sans cesse améliorées.

Un autre type de corrélation est celui induit par la collision elle-même, cette corrélation est appelée **corrélation dynamique**. En effet, lors de l'impact électronique, le projectile (ayant une faible énergie de l'ordre d'une centaine d'eV) interagit avec la cible qui s'en trouve alors polarisée, ce qui a pour effet réciproque de modifier la fonction d'onde de l'électron incident. Ces effets de *corrélation dynamique en voie d'entrée*, sont pris en compte par des modèles à ondes distordues. Enfin, les interactions coulombiennes des électrons issus de l'ionisation, doivent être présentes dans la description de la fonction d'onde de l'état final. Cette dernière corrélation est appelée *corrélation dynamique en voie de sortie*.

I.3.2. Théorie de la simple ionisation

Le processus de la simple ionisation SI, étudié par la technique $(e, 2e)$, est schématisé par la figure (I.4) et peut être résumé par l'équation suivante :

$$e_0(E_0, \vec{k}_0) + C \rightarrow C^+ + e_a(E_a, \vec{k}_a) + e_b(E_b, \vec{k}_b) \quad (\text{I.3.1})$$

La notation $(e, 2e)$ exprime la présence d'un électron incident à l'état initial du système et de deux électrons (diffusé et éjecté) détectés en coïncidence temporelle² à l'état final. La première contrainte cinématique de la réaction est la conservation de l'énergie :

$$E_0 = E_a + E_b + IP^+ + E_{rec} \quad (\text{I.3.2})$$

Ainsi que la conservation de l'impulsion :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{q} \quad (\text{I.3.3})$$

Chaque électron mis en jeu se caractérise par une énergie E_j et un vecteur d'impulsion \vec{k}_j , sachant que les indices 0, a et b réfèrent respectivement aux électrons incident, diffusé et éjecté. Notons IP^+ l'énergie d'ionisation qui correspond à l'extraction d'un électron d'une orbitale considérée de la cible. E_{rec} désigne l'énergie de recul de l'ion. Cette dernière sera négligée dans le bilan énergétique vu qu'elle est très petite par rapport aux énergies des particules mises en jeu. Il est d'usage de considérer l'électron le plus rapide comme étant le diffusé, et l'électron le plus lent comme étant l'éjecté. Le vecteur \vec{q} représente le moment de recul de l'ion.

2. Le principe de mesure en coïncidence consiste à déterminer, parmi tous les électrons détectés, ceux qui proviennent de la même collision (voir chapitre II, section II.4.2.).

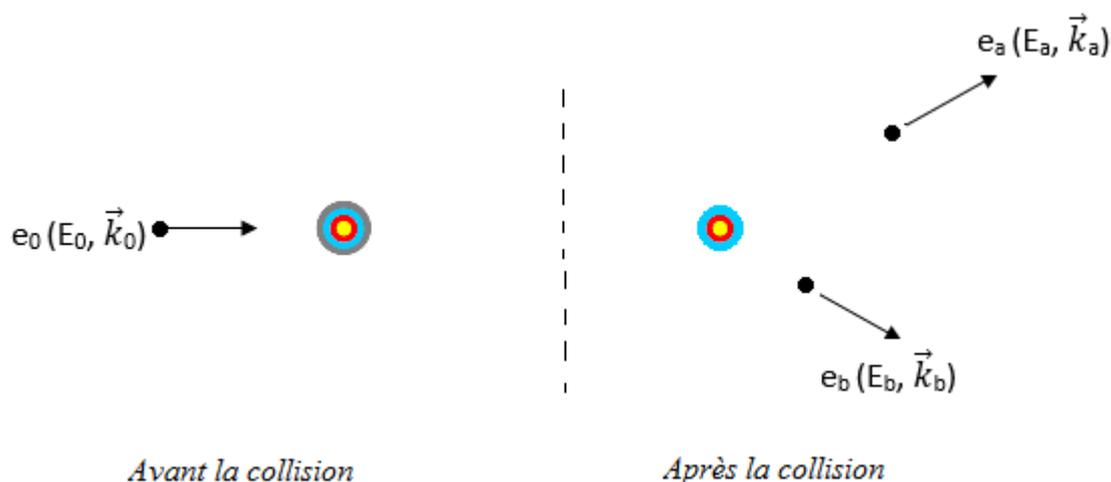


FIGURE I.4 – Schéma illustrant la cinématique de la simple ionisation

Il s'agit d'un électron incident e_0 avec un moment \vec{k}_0 et une énergie E_0 qui entre en collision avec la cible C (atomique ou moléculaire). Au moment de la collision, une partie de la quantité de mouvement du projectile est transférée à la cible tel que $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$, cette dernière étant dénommée moment de transfert. Après la collision, le projectile devient alors un électron diffusé e_a , ayant une quantité de mouvement \vec{k}_a et une énergie E_a et est diffusé suivant les angles (θ_a, φ_a) . Si l'énergie transférée à la cible est supérieure à IP^+ , un électron e_b sera éjecté avec une quantité de mouvement \vec{k}_b et une énergie E_b et la cible demeure un ion résiduel C^+ .

Il est indispensable de noter que la valeur du moment de transfert à la cible \vec{K} détermine le régime collisionnel et donc le type d'information obtenue suite à l'ionisation :

- ◇ Si $K < \sim 1-2$ u.a. (valeur faible ou moyenne de \vec{K}) :
on obtient des informations concernant la dynamique de la collision.
- ◇ Si $K > \sim 2-3$ u.a. (grande valeur de \vec{K}) :
on trouve des informations reliées à la structure de la particule cible, par exemple sur la distribution des quantités de mouvement des électrons ou encore les corrélations électroniques³ dans la cible. Cela est réalisé surtout lorsque la *condition de Bethe*⁴ est assurée.

Les deux aspects "structure" et "dynamique" ne peuvent pas être cependant totalement séparés car toute analyse théorique doit contenir une description complète de la cible.

Ce qui nous intéresse après toute expérience d'ionisation est la section efficace. Cette quantité caractéristique, comme mentionnée avant, représente la probabilité qu'une réaction

3. Notion détaillée dans la section I.3.1.

4. La condition de Bethe signifie que la quasi-totalité des transferts d'énergie et de quantité de mouvement à la cible doivent être absorbés par l'électron éjecté. L'ion résiduel n'aura aucun rôle : il reste un simple spectateur.

se produire.

a. Section Efficace Triplement Différentielle

La section efficace triplement différentielle (SETD) est la grandeur mesurable lors d'une expérience ($e, 2e$) et demeure l'outil le plus sensible depuis les efforts de Ehrhardt et al [EST1969] et Amaldi et al [AEM1969]. En effet, cette quantité fournit une description complète de la cinématique de la simple ionisation vu qu'elle est basée sur la détection des électrons (diffusé et éjecté) émergents de la zone de la réaction, ayant respectivement les énergies E_a, E_b et les vecteurs impulsions \vec{k}_a, \vec{k}_b , à travers les angles solides autour des directions de diffusion $\Omega_a \equiv (\theta_a, \varphi_a)$ et d'éjection $\Omega_b \equiv (\theta_b, \varphi_b)$, suite à une simple ionisation par impact électronique avec un électron incident d'énergie E_0 .

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_a} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} \frac{1}{(2\pi)^2} |T_{fi}|^2 \quad (\text{I.3.4})$$

Avec $T_{fi} = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$ l'élément de matrice de transition de l'état initial à l'état final. Afin de s'assurer que les électrons émergents proviennent du même évènement ionisant, ces électrons sont analysés en énergie et détectés en coïncidence temporelle ($e, 2e$).

La SETD constitue un outil sensible d'une grande importance permettant une compréhension détaillée du processus d'ionisation, elle fournit le test le plus sensible pour les différents modèles théoriques.

b. Section Efficace Doublement Différentielle

La section efficace doublement différentielle (SEDD) est simplement la SETD habituelle mais intégrée sur l'angle solide de détection de l'électron diffusé ou de l'électron éjecté. En d'autres termes, lors d'une réaction de simple ionisation, un électron sortant est détecté (selon une énergie et une direction donnée). Ce dernier peut être le diffusé ou même l'éjecté.

$$\sigma^{(2)} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_a dE_a} = \int d\Omega_b \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_a} \quad \text{si on s'intéresse à l'angle et l'énergie du diffusé}$$

$$\sigma^{(2)} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_b dE_b} = \int d\Omega_a \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_b} \quad \text{si on s'intéresse à l'angle et l'énergie de l'éjecté}$$

En fait, la détection de l'électron sortant se fait sans coïncidence, ainsi on ne peut pas savoir de quel processus ionisant il provient. Pour cela, les théories utilisées pour décrire la SEDD doivent prendre en considération tous les processus d'ionisation possibles et tous les états pouvant contribuer aux sections efficaces. Cette grandeur est moins intéressante pour le théoricien que la SETD.

c. Section Efficace Simplement Différentielle

Lorsqu'on détecte une des particules diffusée ou éjectée issue après l'ionisation suivant un certain angle solide, on définit ici la section efficace simplement différentielle en angle, notée $\frac{d\sigma}{d\Omega}$; et si cette particule est détectée selon une valeur précise d'énergie, on définit

la section efficace simplement différentielle en énergie $\frac{d\sigma}{dE}$. Cette quantité, notée SEDS, contient évidemment moins d'informations sur le processus d'ionisation comparée à celles obtenues par les SEDD et SETD.

d. Cinématique de la simple ionisation

Une réaction $(e, 2e)$ dépend normalement des énergies mises en jeu ainsi que de la valeur du moment de transfert K . Elle peut être symétrique ou asymétrique, coplanaire ou non coplanaire (voir le tableau (I.1)). Notons qu'un plan de collision est un plan défini par les deux vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k}_a . En général les trois vecteurs d'impulsions \vec{k}_0 , \vec{k}_a et \vec{k}_b ne se trouvent pas dans le même plan d'une géométrie coplanaire, sauf dans le cas où l'angle azimutal relatif aux deux électrons émergents, défini par $\varphi = \varphi_b - \varphi_a$, prend les valeurs 0 ou π .

Géométries	Coplanaire	Non-coplanaire
Symétrique	\vec{k}_a et \vec{k}_b dans le plan de collision $E_a = E_b$	\vec{k}_a et \vec{k}_b chacun dans un plan, $E_a = E_b$
Asymétrique	\vec{k}_a et \vec{k}_b dans le plan de collision $E_a \neq E_b$	\vec{k}_a et \vec{k}_b chacun dans un plan, $E_a \neq E_b$

TABLE I.1 – Géométries possibles des collisions

Selon la géométrie et l'énergie de l'électron incident on peut définir le régime d'étude du processus d'ionisation correspondant.

I- Géométrie asymétrique coplanaire

(i) Haute énergie ($E_0 \geq 600$ eV) :

- Régime impulsionnel (à grand transfert d'impulsion) : la réaction dans ces conditions se caractérise par une collision binaire entre l'électron incident et un des électrons de la cible. Ainsi, le pic de la section efficace triplement différentielle, nommé pic binaire, se trouve dirigé dans la direction du moment de transfert \vec{K} . La première approximation de Born suffit généralement pour décrire ce genre de collision qui fournit un test important pour l'étude de la structure de la cible.
- Régime dipolaire (à faible transfert d'impulsion) : dans ce régime, la collision n'est plus binaire. En effet, l'électron incident très rapide se comporte comme un pseudo-photon. La section efficace triplement différentielle montre deux lobes, un lobe binaire dans la direction du transfert \vec{K} et un lobe de recul dans la direction opposée $-\vec{K}$. En effet, l'électron éjecté quitte la cible après la collision avec une faible vitesse et subit une réflexion à 180° due à l'interaction avec le noyau et sort enfin dans la direction opposée au transfert [EFJ1982].

(ii) Energie intermédiaire ($100 \text{ eV} \leq E_0 \leq 600 \text{ eV}$) :

Dans dans cette gamme d'énergie, la section efficace triplement différentielle comporte un lobe binaire et un lobe de recul. Cependant, les deux pics correspondants se trouvent décalés par rapport à la direction du moment de transfert vers les grands angles [SSR1991]. Ce résultat peut être expliqué par l'effet des interactions post-collisionnelles (Post-Collision Interactions : PCI) entre les deux électrons sortants. Divers modèles théoriques qui tiennent compte des interactions entre les particules émergentes [EJK1986, JPP1985, BBK1989], peuvent expliquer ce décalage.

(iii) Basse énergie ($20 \text{ eV} \leq E_0 \leq 100 \text{ eV}$) :

Il apparaît également un lobe binaire et un lobe de recul décalés vers les grands angles par rapport au transfert. Dans cette région d'énergie, le processus de collision est beaucoup plus complexe. En effet, plusieurs effets contribuent à cette complexité : les effets PCI, des effets de polarisation de la cible par le projectile, des effets de distorsion des électrons émergents, des effets de collision multiple, etc...

II- Géométrie symétrique coplanaire

Le processus de collision dans cette géométrie, proposée par Amaldi et al. [AEM1969], se réduit à une interaction binaire entre l'électron incident et l'électron de la cible, le moment de transfert dans ce cas est grand, et ce processus fournit l'information sur la structure de la cible. Le facteur d'échange entre les deux électrons n'est pas dans ces conditions négligeable, il joue un rôle important dans la description théorique du mécanisme collisionnel [Hou2004].

III- Géométrie symétrique non-coplanaire

Cette géométrie de collision est généralement la plus utilisée dans les mesures de densité de moment électronique qu'on appelle spectroscopie de moment électronique (EMS) ou spectroscopie ($e, 3e$) [Bri1986]. Cette technique est un moyen très efficace pour les mesures d'énergies de liaison (ou d'ionisation) et les distributions de moments électroniques des orbitales de valences dans les atomes et les molécules [WMc1999].

I.3.3. Théorie de la double ionisation

Lors du processus de la double ionisation DI, l'électron incident e_0 entre en collision avec la cible et entraîne l'éjection de deux électrons. Cette réaction peut être étudiée par la technique ($e, 3e$) vu qu'on a un électron incident dans l'état initial du système et trois électrons dans l'état final : l'électron diffusé et deux électrons éjectés. La DI peut être schématisée par la figure (I.5).

L'équation de la double ionisation sera :

$$e_0(E_0, \vec{k}_0) + C \rightarrow C^{++} + e_a(E_a, \vec{k}_a) + e_b(E_b, \vec{k}_b) + e_c(E_c, \vec{k}_c) \quad (\text{I.3.5})$$

avec e_0 l'électron incident, e_a l'électron diffusé et e_b, e_c les deux électrons éjectés, auxquels sont associés une énergie E_j et un vecteur impulsion \vec{k}_j . Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion seront :

$$E_0 = E_a + E_b + E_c + IP^{++} + E_{rec} \quad (\text{I.3.6})$$

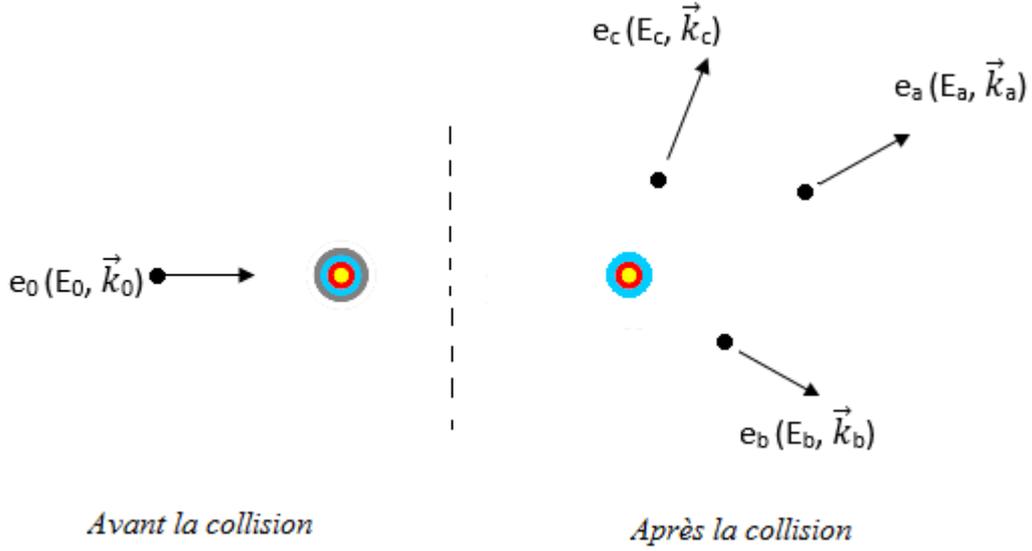


FIGURE I.5 – Schéma illustrant la cinématique de la double ionisation

$$\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a = \vec{k}_b + \vec{k}_c + \vec{q} \quad (\text{I.3.7})$$

avec IP^{++} l'énergie nécessaire pour l'extraction de deux électrons de la cible.

a. Section Efficace Quintuplement Différentielle

Lors des expériences de DI, on a trois électrons dans l'état final ayant neuf paramètres cinématiques. En considérant une géométrie coplanaire de l'expérience et en appliquant la loi de conservation de l'énergie avant et après la collision, ces neuf paramètres cinématiques seront réduits en cinq : les énergies des deux électrons éjectés E_b , E_c et la direction des trois électrons sortant Ω_a , Ω_b et Ω_c . Si, durant la DI, ces cinq paramètres sont bien déterminés, l'expérience est dite 'complète' : la section efficace correspondante sera notée section efficace quintuplement différentielle (5SED).

$$\sigma^{(5)} = \frac{d^5\sigma}{dE_b dE_c d\Omega_a d\Omega_b d\Omega_c} = \frac{k_a k_b k_c}{k_0} \frac{1}{(2\pi)^2} |T_{fi}|^2 \quad (\text{I.3.8})$$

Avec $T_{fi} = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$ l'élément de matrice de transition de l'état initial à l'état final. Notons que la détection de l'électron diffusé et des deux électrons éjectés se fait par une technique de coïncidence (e,3e), ce qui assure que les électrons détectés proviennent du même événement ionisant. Cette expérience fournit le plus de détails sur le processus de double ionisation et peut être considérée comme un test direct des différents modèles théoriques décrivant ce processus.

b. Section Efficace Quadruplement Différentielle

Une section efficace quadruplement différentielle notée 4SED est une intégration de la 5SED (I.3.8) généralement sur l'angle solide d'éjection de l'électron non-détecté Ω_c , nous aurons alors :

$$\sigma^{(4)} = \int \sigma^{(5)} d\Omega_c = \frac{d^4\sigma}{dE_b dE_c d\Omega_a d\Omega_b} \quad (\text{I.3.9})$$

La 4SED est dite non-complète vu qu'elle décrit la distribution angulaire d'une paire choisie parmi les trois électrons issus d'un processus de double ionisation.

I.3.4. Mécanismes de double ionisation

Trois principaux mécanismes réactionnels sont à prendre en considération : deux sont de premier ordre (impliquant une seule interaction avec la cible) connus sous le nom de Shake Off et Two-Step 1, et un autre de deuxième ordre (impliquant deux interactions avec la cible) dit Two-Step 2.

En principe, la corrélation électron-électron dans la cible peut être étudiée pour tous les ordres. Dans ce qui suit, nous allons présenter une discussion à propos du fractionnement de l'hamiltonien total H en fonction de l'arrangement des canaux. Cette approche est dite en anglais '*multi-channel multiple expansion approach*' [NLP1999]. Le canal '*input*', dénoté α , s'écrit :

$$H = H_\alpha + V_\alpha \quad (\text{I.3.10})$$

avec,

$$H_\alpha = \frac{k_0^2}{2} + \frac{k_b^2}{2} + \frac{k_c^2}{2} - \frac{z}{r_1} - \frac{z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{I.3.11})$$

$$V_\alpha = \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} - \frac{z}{r_0} \quad (\text{I.3.12})$$

où \mathbf{r}_i étant le vecteur position de l'électron i par rapport au noyau. $i = 0$ pour l'incident et $i = 1$ ou 2 pour les deux électrons qui seront éjectés. \mathbf{k}_i représente les vecteurs impulsions. r_{ij} est défini par $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ et V_α représente l'interaction entre l'électron incident e_0 avec la cible. Dans le canal '*output*', dénoté β , on définit :

$$H = H_\beta + V_\beta \quad (\text{I.3.13})$$

avec,

$$H_\beta = \frac{k_a^2}{2} + \frac{k_b^2}{2} + \frac{k_c^2}{2} - \frac{z}{r_1} - \frac{z}{r_2} - \frac{z}{r_0} \quad (\text{I.3.14})$$

$$V_\beta = \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{I.3.15})$$

où V_β représente l'interaction entre tous les électrons émergents.

On définit alors : $T_{fi} = \langle \Psi_f^{(\beta)-} | V | \Phi_i^\alpha \rangle$, avec Φ_i^α étant la valeur propre de H_α . Elle peut être exprimée par un produit d'une onde plane (décrivant l'électron incident) et une fonction d'onde décrivant la cible. $\Psi_f^{(\beta)-}$ représente la valeur propre de l'hamiltonien total H . Elle se comporte de façon asymptotique comme une onde entrante et elle respecte l'équation de Lippman-Schwinger (I.2.36) :

$$\Psi_f^{(\beta)-} = \Phi_f^{(\beta)} + \frac{1}{E_f^{(\beta)} - H_\beta - i\varepsilon} V_\beta \Psi_f^{(\beta)-} \quad (\text{I.3.16})$$

Si on applique une approximation de $\Psi_f^{(\beta)-}$ par $\Phi_f^{(\beta)}$ dans l'équation ci-dessus et si on la substitue dans l'expression de T_{fi} , nous aurons une expansion de l'élément de matrice de transition jusqu'au second ordre :

$$T_{fi}^{(1)} = \langle \Phi_f^{(\beta)} | \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} - \frac{z}{r_0} | \Phi_i^{(\alpha)} \rangle \quad (\text{I.3.17})$$

$$\begin{aligned} T_{fi}^{(2)} &= \langle \Phi_f^{(\beta)} | V_\beta \frac{1}{E_f^{(\beta)} - H_\beta - i\varepsilon} V_\alpha | \Phi_i^{(\alpha)} \rangle \\ &= \sum_\gamma \frac{\langle \Phi_f^{(\beta)} | V_\beta | \gamma \rangle \langle \gamma | V_\alpha | \Phi_i^{(\alpha)} \rangle}{E_f^{(\beta)} - E_\gamma - i\varepsilon} \end{aligned} \quad (\text{I.3.18})$$

où l'état intermédiaire $|\gamma\rangle$ est une valeur propre de H_β et E_γ étant son énergie. Le premier terme $T_{fi}^{(1)}$ décrit le mécanisme Shake Off. Le deuxième terme $T_{fi}^{(2)}$ peut être écrit comme suit :

$$T_{fi}^{(2)} = T_{fi-TS1}^{(2)} + T_{fi-TS2}^{(2)} + \text{autre contribution} \quad (\text{I.3.19})$$

avec

$$T_{fi-TS1}^{(2)} = \sum_\gamma \frac{\langle \Phi_f^{(\beta)} | \frac{1}{r_{12}} | \gamma \rangle \langle \gamma | \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} | \Phi_i^{(\alpha)} \rangle}{E_f^{(\beta)} - E_\gamma - i\varepsilon} \quad (\text{I.3.20})$$

$$T_{fi-TS2}^{(2)} = \sum_\gamma \frac{\langle \Phi_f^{(\beta)} | \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} | \gamma \rangle \langle \gamma | \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} | \Phi_i^{(\alpha)} \rangle}{E_f^{(\beta)} - E_\gamma - i\varepsilon} \quad (\text{I.3.21})$$

Bref, cette approximation traite les deux mécanismes TS1 et TS2 d'une manière équivalente. Elle diffère de la deuxième approximation de Born (Born 2) qui considère $H = H_\alpha + V_\alpha$ dans les deux canaux 'input' et 'output'. La contribution de TS1 ne peut pas être alors décrite par Born 2. L'avantage de la méthode 'multi-channel multiple expansion approach' réside dans sa possibilité de calculer analytiquement les éléments de matrice de transition sans utiliser une décomposition d'onde partielle.

Dans ce qui suit, nous allons présenter une description des trois mécanismes de double ionisation ainsi que l'expression de l'amplitude de transition dans le cas de la double ionisation de l'hélium.

a. Shake Off (SO)

Le processus Shake Off est un mécanisme de premier ordre. Une première ionisation aura lieu suite à un choc binaire entre un électron incident et un électron de la cible, qui sera éjecté. La seconde éjection résulte d'une relaxation électronique due à la variation brutale du potentiel d'interaction (diminution de la charge d'une unité) vue par le deuxième électron [Twe1992] [DuL1992]. Le mécanisme SO est schématisé dans la figure (I.6). L'amplitude de transition s'écrit simplement comme une transition entre l'état initial et l'état final sous l'effet de V dans le cas de la double ionisation de l'hélium :

$$f_{SO} = -\frac{1}{2\pi} \langle e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0} \psi_f^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) | V | e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \psi_i(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) \rangle \quad (\text{I.3.22})$$

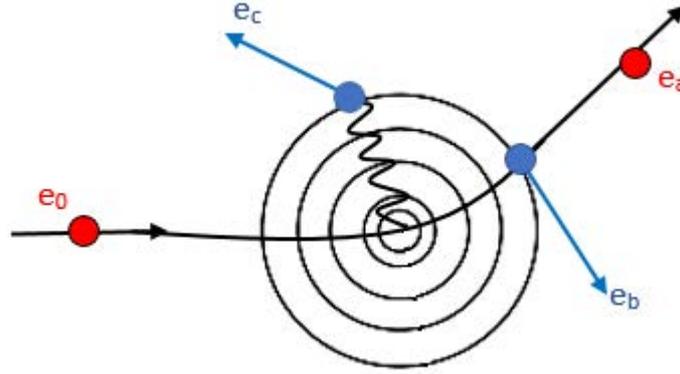


FIGURE I.6 – Schéma illustrant le mécanisme Shake Off de DI

b. Two-Step 1 (TS1)

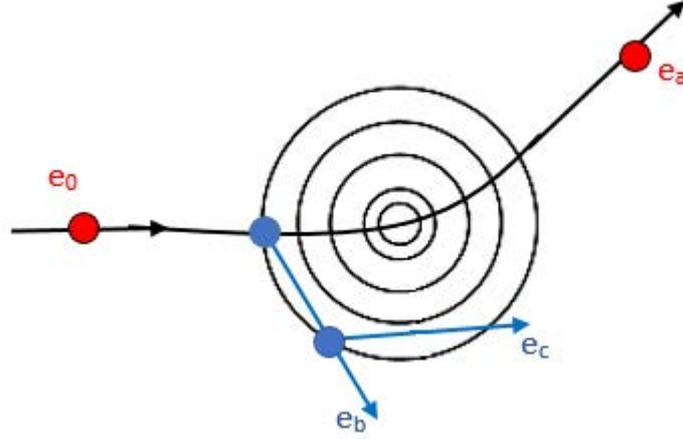
C'est un mécanisme de second ordre : durant ce processus une seule interaction entre l'électron incident et la cible entraîne deux ionisations en deux étapes, d'où sa nomenclature Two-Step 1. En effet, un électron incident interagit avec un électron de la cible, qui lui-même entre en collision avec un autre électron de la cible entraînant l'éjection de la paire. La figure (I.7) schématise ce mécanisme. L'amplitude de diffusion de ce mécanisme est donnée par le deuxième terme du développement de Born et s'écrit comme suit pour la double ionisation de l'hélium :

$$f_{TS1} = - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}_a'}{(2\pi)^3 [k_0^2 - k_a'^2 - k_a^2 - 2I_n]} \langle \psi_f^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) | \frac{1}{|\mathbf{r}_{bc}|} | \psi_n^{(+)}(\mathbf{k}_a'; \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) \rangle \\ \times \varphi(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|) \langle \psi_n^{(-)}(\mathbf{k}_a'; \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) | V | \psi_i(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) \rangle e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \quad (\text{I.3.23})$$

où I_n représente l'énergie nécessaire pour éjecter un électron de la cible, laissant l'ion résiduel dans son état fondamental ($n = 1$) ou excité ($n > 1$). ψ_n^+ (ou ψ_n^-) est le produit d'une onde coulombienne entrante (ou sortante) par la fonction d'onde de l'ion résiduel. Elle représente un état intermédiaire du premier électron éjecté. \mathbf{k}_a' représente le vecteur d'onde de l'électron éjecté lors de la première ionisation. Le premier électron éjecté joue le rôle d'un électron incident dans la deuxième ionisation. $\varphi(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|)$ représente le facteur de Gamow. En effet, si les deux électrons éjectés ont la même vitesse, ils seront éjectés dans la même direction. Ce qui est physiquement inacceptable. Ainsi, le facteur de Gamow corrige ce résultat.

c. Two-Step 2 (TS2)

Ce troisième mécanisme est un mécanisme de deuxième ordre (au sens du développement de Born) durant lequel l'électron incident interagit deux fois avec la cible. En effet, il s'agit de deux interactions entre l'électron incident et la cible en deux étapes, d'où sa nomenclature Two-Step 2. Au cours de la première interaction la cible est ionisée une première


 FIGURE I.7 – Schéma illustrant le mécanisme *Two-Step 1* de la DI

fois, puis un second impact de l'électron incident sur la cible désormais ionique provoque l'éjection d'un autre électron de la cible. Le mécanisme TS2 est schématisé par la figure (I.8). Une variante de ce mécanisme TS2 peut être aussi prise en compte. Il diffère des autres par le fait que la première étape consiste en une collision (élastique ou inélastique) sans ionisation entre l'électron incident et la cible. Puis la deuxième étape consiste en une double ionisation de la cible due à la redistribution des énergies et des quantités de mouvement données à la cible lors de la première collision. L'amplitude de diffusion de ce mécanisme est donnée par le deuxième terme du développement de Born et s'écrit comme suit dans le cas de la double ionisation de l'hélium :

$$\begin{aligned}
 f_{TS2} = & - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}_{a'}}{(2\pi)^3 [k_0^2 - k_{a'}^2 - k_b^2 - 2I_n]} \langle \psi_f^{(-)}(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_c) e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0} \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_{0c}|} \right| e^{i\mathbf{k}_{a'} \cdot \mathbf{r}_0} \psi_n(\mathbf{r}_c) \rangle \\
 & \times \varphi(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|) \langle \psi_n^{(-)}(\mathbf{k}_b; \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) e^{i\mathbf{k}_{a'} \cdot \mathbf{r}_0} | V | \psi_i(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \rangle \\
 & - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}_{a'}}{(2\pi)^3 [k_0^2 - k_{a'}^2 - k_c^2 - 2I_n]} \langle \psi_f^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_b) e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0} \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_{0b}|} \right| e^{i\mathbf{k}_{a'} \cdot \mathbf{r}_0} \psi_n(\mathbf{r}_b) \rangle \\
 & \times \varphi(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|) \langle \psi_n^{(-)}(\mathbf{k}_c; \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) e^{i\mathbf{k}_{a'} \cdot \mathbf{r}_0} | V | \psi_i(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \rangle \quad (I.3.24)
 \end{aligned}$$

Cette équation représente les interactions successives de l'électron incident avec les deux électrons de la cible.

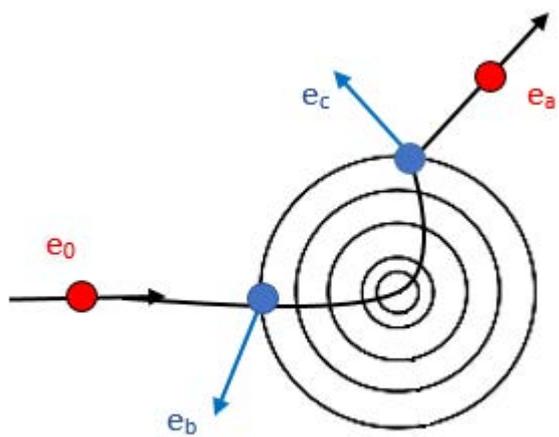


FIGURE I.8 – Schéma illustrant le mécanisme Two-Step 2 de la DI

Bibliographie

- [AEM1969] Amaldi U, Egidi A, Marconero R, and Pizzella G, Rev. Sci. Instrum. 40, 1001 (1969)
- [BBK1989] Brauner M, Briggs J S and Klar H J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 2265 (1989)
- [Bri1986] Brion C E, Int. J. Quantum Chem. 2 (1986)
- [DuL1992] Duguet A and Lahmam-Bennani A, Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters, 23, 383 (1992)
- [EFJ1982] Ehrhardt H, Fischer M, Jung K, Byron F W Jr, Joachain C J and Piraux B, Phys. Rev. Lett 48, 1807 (1982)
- [EJK1986] Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Schlemmer P, Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters, 13 (1986)
- [EST1969] Ehrhardt H, Schulz M, Tekaats T, and Willmann K, Phys. Rev. Lett. 22, 89 (1969)
- [Hou2004] Houamer S, M.C.F Université Setif - Thèse de Doctorat d'état algérienne soutenue à Setif (2004)"
- [JPP1985] Joachain C J, Piraux E, Potvliege R M, Furtado F and Byron F W Jr, Phys. Lett. A 112, 138 (1985)
- [McG1997] McGuire J H, "Introduction to Dynamic Correlation in Atomic Collisions", Cambridge University Press (1997)
- [NLP1999] Nebdi H, Lagmago Kamta G and Piraux B, J Phys IV France 9 (1999)
- [SSR1991] Schlemmer P, Srivastava M K, Rösel T and Ehrhardt H, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 24, 2719 (1991)
- [Twe1992] Tweed R J, Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters, 23, 309 (1992)
- [WMc1999] Weigold E, McCarthy I, *Electron Momentum Spectroscopy*, Physics of atoms and molecules,(1999)

Chapitre **II**

Dispositif Expérimental

Sommaire

II.1	Description générale	38
II.1.1.	Jet de gaz	38
II.1.2.	Canon	39
II.2	Analyseurs	40
II.2.1.	Double analyseur toroïdal	40
II.2.2.	Simple analyseur toroïdal	44
II.3	Détecteur sensible en position	45
II.3.1.	Galettes à Micro-Canaux	45
II.3.2.	Anode résistive	46
II.4	Mesures en coïncidence	47
II.4.1.	Principe de mesures en coïncidence	48
II.4.2.	Coïncidence (e,2e)	48
II.4.3.	Coïncidence (e,3-1 e)	51
	Bibliographie	52

Dans ce chapitre, on va décrire brièvement le dispositif expérimental qu'on a utilisé pour la réalisation des expériences de simple et de double ionisation. Il est possible d'étudier les mécanismes d'ionisation grâce à la possibilité de faire des expériences complètes, c'est à dire qu'on a accès à tous les paramètres cinématiques des électrons détectés (en terme d'énergie et de position). Une description plus détaillée a été donnée précédemment dans la thèse de F. Catoire [Cat2006] et plus tard dans la thèse d'A. Naja [Naj2008] et de C. Li [Li2013].

II.1 Description générale

Le dispositif expérimental est composé d'une enceinte cylindrique de ~ 100 cm de haut et de ~ 120 cm de diamètre. Cette dernière est maintenue sous un vide secondaire de l'ordre de 4.10^{-6} Torr grâce à deux pompes à diffusion d'huile couplées chacune à une pompe mécanique primaire assurant un vide primaire de 10^{-3} Torr. La pression de travail durant l'expérience en présence du gaz à étudier est de l'ordre de 3.10^{-5} Torr. Le système d'analyse est formé de trois analyseurs toroïdaux couplés chacun à un détecteur sensible en position. L'ensemble du dispositif expérimental est schématisé dans la figure (II.1).

La précision de mesure de la distribution angulaire des électrons analysés nécessite l'absence de toute perturbation extérieure, en particulier celle due au champ magnétique. Cette perturbation magnétique peut être d'origine terrestre : dans ce cas elle sera compensée par trois paires de bobines placées d'une façon orthogonale deux à deux en configuration Helmholtz ; ou même elle peut être créée par des masses métalliques ou des courants importants au voisinage de l'appareil : elle est rendue négligeable grâce à un blindage de l'enceinte par un μ -métal qui présente une très haute perméabilité magnétique (ex : un alliage de nickel et de fer).

C'est par la technique des faisceaux croisés que le processus de collision des différents partenaires est obtenu. Un jet de gaz croise perpendiculairement un faisceau d'électrons incident fourni par un canon à électrons.

II.1.1. Jet de gaz

Le jet de gaz, de type effusif, est obtenu par l'intermédiaire d'un capillaire métallique (dit buse) de 0.2 mm de diamètre et de 8 mm de long. Une vanne à pointeau, accessible de l'extérieur, permet de réguler la pression d'admission. Cette buse est mobile le long de l'axe z perpendiculaire à la direction donnée par le faisceau d'électrons. Elle est isolée électriquement du reste de l'appareil permettant ainsi la mesure de l'intensité du courant capté, facteur indispensable dans le positionnement du faisceau par rapport à la buse. Un bon réglage consiste à positionner le faisceau d'électrons à environ 1 mm de la sortie de la buse afin de minimiser toute diffusion du faisceau par la buse, d'une part, et de maximiser la densité du gaz dans le volume de collision difficile à quantifier d'autre part. Néanmoins, on peut l'estimer comme étant de l'ordre du mm^3 et la densité de gaz dans le volume de collision est de l'ordre de 10^{12} atomes ou molécules par cm^3 .

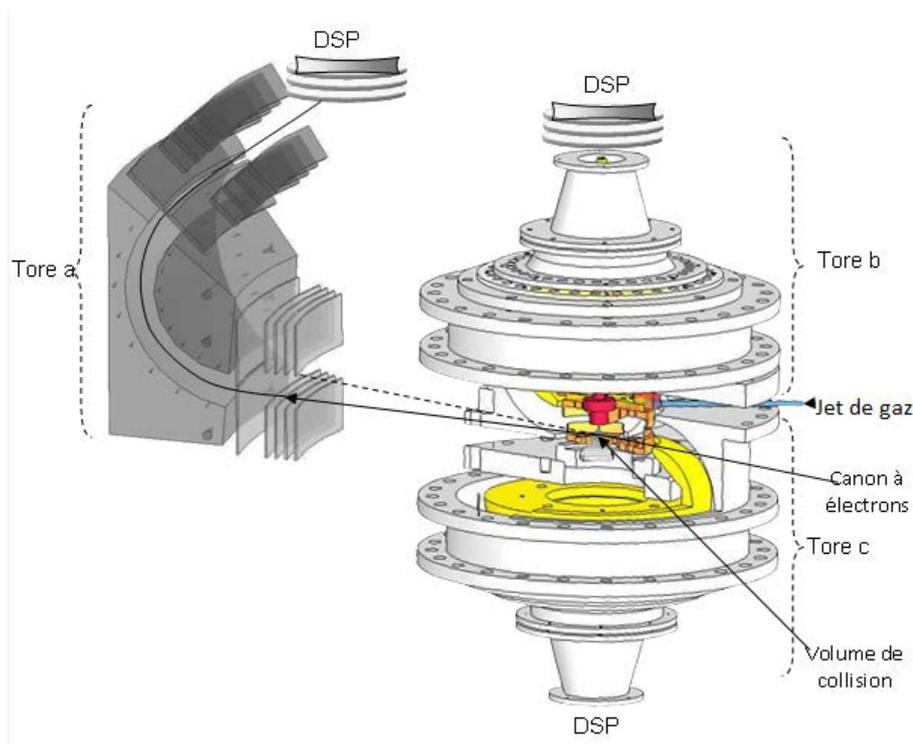


FIGURE II.1 – Vue globale de l'ensemble du dispositif expérimental

II.1.2. Canon

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons conçu par Ilham Taouil au cours de son travail de thèse [Tao2000]. La caractéristique principale de ce canon, schématisé sur la figure (II.2), est de produire un faisceau d'électrons aussi bien collimaté que possible pour une gamme d'énergie allant de ~ 400 eV à ~ 2000 eV. Il est composé de cinq parties principales :

- Une cathode polarisée négativement : il s'agit d'un filament en tungstène chauffé par effet Joule. Il est plié en forme d'épingle ayant une très fine pointe, cette dernière permet de mieux localiser l'émission des électrons et ainsi d'obtenir une source quasi-ponctuelle.
- Une anode L_0 polarisée positivement : elle sert à accélérer les électrons. En plaçant près du filament une plaque portée à un potentiel positif, cette dernière va attirer les électrons émis par la pointe du filament et un courant électrique va apparaître. Il est nécessaire que la différence de tension entre l'anode et la cathode soit très élevée (~ 25 V) afin de créer un champ électrique très fort qui va arracher les électrons de la cathode et les projeter à une très grande vitesse vers l'anode. Un certain nombre d'électrons passent par le petit trou de l'anode et forment le faisceau électronique.
- Entre la cathode et l'anode est placée une dernière électrode, nommée Wehnelt ou grille de contrôle : soumise à une tension plus ou moins négative que celle du filament, elle permet de régler le débit des électrons émis, d'optimiser leur trajectoire et par conséquent, réduit la dispersion angulaire du faisceau.

- Une lentille électrostatique est formée par un ensemble de trois électrodes cylindriques. Deux électrodes, L_1 et L_3 , sont reliées à la masse et disposées symétriquement de part et d'autre de la troisième électrode. L'électrode intermédiaire, L_2 , est soumise à un potentiel négatif réglable. Cette lentille, appelée lentille de Einzel, joue un rôle important dans le réglage de la focalisation du faisceau d'électrons.
- Deux paires de plaques défléctrices planes et orthogonales deux à deux, permettent de contrôler la déviation du faisceau d'électrons produit afin d'optimiser sa direction sur l'axe du jet de gaz. En effet, des tensions sont appliquées sur chaque plaque, ainsi, le faisceau d'électrons peut être dévié dans le sens vertical et horizontal séparément.

Pour contrôler les électrons du faisceau, après avoir traversé l'enceinte, ces derniers sont recueillis à l'aide d'un piège à électrons, dit en anglais "Beam Stop" (désigné par BS). En fait, il s'agit d'une sorte de cage de Faraday jouant des rôles multiples : elle permet d'une part de capturer les électrons du faisceau incident qui n'ont pas subi de collisions, afin d'éviter leurs réflexions sur les parois interne de l'enceinte, et d'autre part de mesurer l'intensité du courant électronique (I_{BS}). Le BS permet aussi de connaître la taille du faisceau. En effet, sur la face interne du BS est percé un trou, appelé "pin hole" (désigné par PH), de 0.1 mm de diamètre. On mesure le courant qui le traverse (I_{PH}). En particulier, pour avoir les meilleures conditions (faisceau parallèle, fin de l'ordre du mm) il faut que I_{PH} soit de l'ordre de 1 à 0.5 % de I_{BS} .

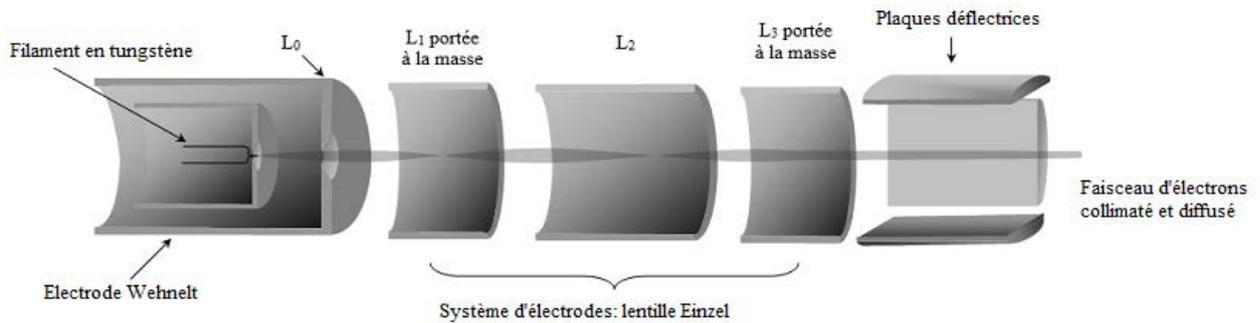


FIGURE II.2 – Schéma du canon à électrons

II.2 Analyseurs

Le système de détection est composé de trois analyseurs toroïdaux (figure II.3). Ces derniers assurent l'analyse et la détection en énergie des électrons diffusés ainsi que des électrons éjectés.

II.2.1. Double analyseur toroïdal

En général, un double analyseur toroïdal (DAT) est formé de deux secteurs toriques portés à des potentiels différents. Il permet de sélectionner en angle et en énergie tout électron éjecté dans un angle solide important. La figure (II.4) schématise un tel analyseur décrit par [MSL1997].

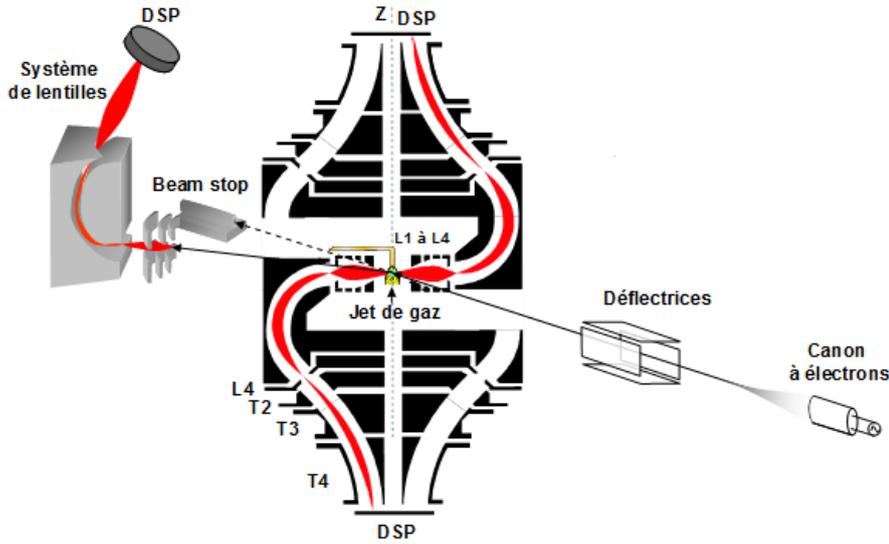


FIGURE II.3 – L'ensemble du dispositif expérimental

Ce type d'analyseur ne peut analyser que des électrons éjectés de même énergie. Un développement significatif adopté par l'équipe [Elm1996] était de scinder ce type d'analyseur en deux suivant le plan vertical. On obtient finalement deux demi-analyseurs toroïdaux B et C indépendants, chacun dans un demi plan (autour de l'axe de rotation). Sa caractéristique principale est d'assurer une détection d'électrons éjectés avec des énergies différentes dans chaque demi-plan. Une simulation numérique a été développée récemment par [ZXT2014] afin d'optimiser la condition de focalisation d'un analyseur électrostatique double torique.

La figure (II.5) montre un schéma simplifié du DAT. Les électrons éjectés dans chaque demi-plan sont défléchis de part et d'autre du centre de collision soit vers le haut soit vers le bas. En effet, les électrons produits dans le volume de collision sont focalisés sur la fente d'entrée de chaque analyseur par quatre lentilles électrostatiques (L_1 à L_4) cylindriques pour retarder ou accélérer les électrons éjectés selon les expériences. Afin de maintenir un champ électrique uniforme autour du centre de collision. L_1 est portée à la masse. L_2 et L_3 permettent la focalisation sur la fente d'entrée. Tandis que l'élément L_4 est soumis à une tension V_{L_4} qui détermine l'énergie de passage des électrons dans l'analyseur :

$$E_{pass} = E_{B,C} + eV_{L_4} \quad (\text{II.2.1})$$

L'analyseur torique présente une forme générale différente de tous les autres types d'analyseurs électrostatiques (cylindriques ou sphériques). Une étude théorique complète de ce type d'analyseur a été faite par différents auteurs [LeR1985, TLR1985] et a été reprise en détail par [Elm1996, Cat2006].

L'expression générale du potentiel qui permet de calculer les potentiels à appliquer sur les tores intérieur et extérieur pour une énergie de passage et une géométrie données

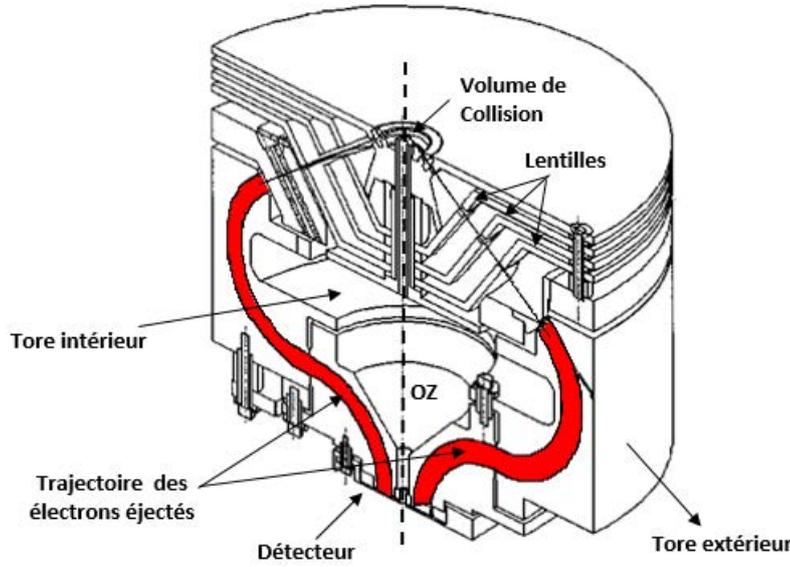


FIGURE II.4 – Exemple de Double Analyseur toroïdal en 3 dimensions (EPICEA)

s'écrit comme suit (voir annexe A) :

$$V(r) = \frac{2V_p}{a\pi} (a\pi + 2b) \ln \left[\frac{b(2r + a\pi)}{r(2b + a\pi)} \right] \quad (\text{II.2.2})$$

Notre double analyseur toroïdal a les paramètres géométriques suivants : $r_{int} = 60\text{mm}$, $r_{ext} = 90\text{mm}$, $b = 75\text{mm}$ et $a = 60\text{mm}$. En pratique, les potentiels calculés qu'on doit appliquer sur les tores intérieur et extérieur (notés T_{int} et T_{ext} respectivement) sont ajustés en fonction de l'énergie analysée afin d'assurer une bonne focalisation de l'image sur le détecteur.

Propriétés de focalisation

Les deux types d'analyseurs électrostatiques cylindrique et sphérique représentent des cas particuliers de la forme la plus générale qui est l'analyseur toroïdal. En effet, une certaine valeur de a et de b fixera la valeur de ω par la relation suivante :

$$\sin(p\omega) = 0 \Rightarrow \omega = \pi \sqrt{\frac{c\pi + 2}{2c\pi + 2}} \quad (\text{II.2.3})$$

où c est un paramètre de focalisation radiale et axiale, sans dimension donné par $c = a/b$ et $p = \sqrt{\frac{2(c\pi + 1)}{c\pi + 2}}$. Ainsi, l'analyseur toroïdal se trouve être un cas limite de deux analyseurs :

- analyseur cylindrique pour $c \rightarrow \infty$, $\omega = 127^\circ$ et $b \neq 0$,
- analyseur sphérique pour $c \rightarrow 0$, $\omega = 180^\circ$ et $b \neq 0$.

L'étude précédente peut être généralisée à tous les types d'analyseurs. Dans le cas du double analyseur B/C où $a = 60\text{mm}$ et $b = 75\text{mm}$, c prend la valeur 1.26 ce qui donne

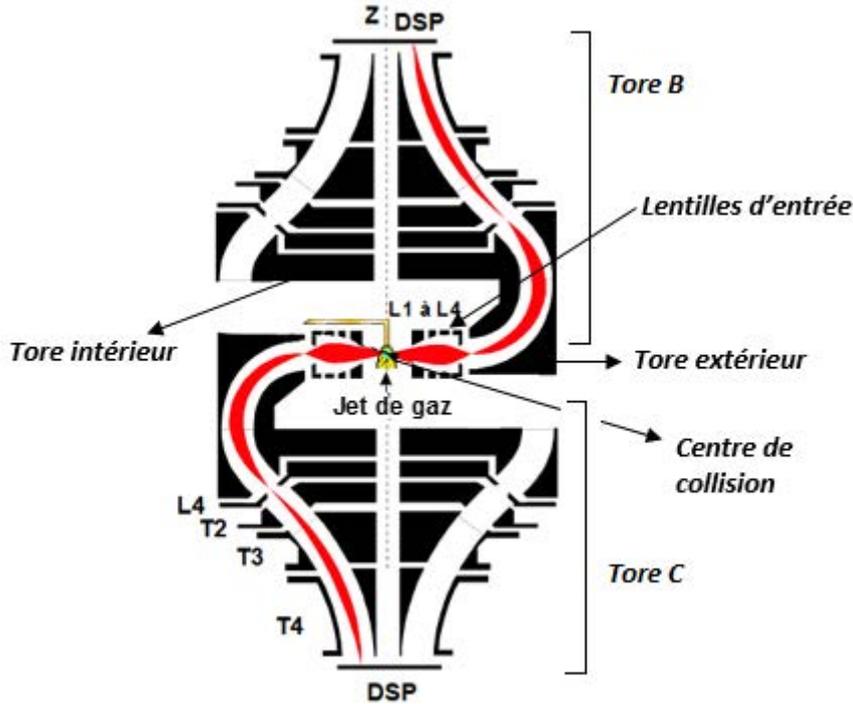


FIGURE II.5 – Schéma simplifié du Double Analyseur toroïdal

un angle de secteur torique de 142° . Tandis que dans le cas du simple analyseur A où $a = 245\text{mm}$ et $b = 110\text{mm}$, c prend la valeur 2.23 ce qui donne un angle de secteur torique de 135° .

La résolution en énergie, est l'un des paramètres les plus importants pour un spectromètre utilisant un analyseur toroïdal. Elle s'appuie sur les propriétés de focalisation dans les plans radiaux déterminés par le rapport c . Une fois que les paramètres a , b et ω sont fixés, la résolution en énergie peut être alors calculée [Roy1990] :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{D.b} + K\alpha^2 \quad (\text{II.2.4})$$

où ε_1 et ε_2 correspondent à l'ouverture azimutale des fentes d'entrée et de sortie respectivement (cf. figure A.1). Un tel analyseur doit avoir une focalisation aussi bonne suivant le plan radial que suivant le plan axial. En effet, la résolution radiale correspond à la résolution en énergie. La dispersion en énergie est donnée par la relation suivante [Wol1967] :

$$D = \frac{1 - \cos(\omega p)}{p^2} \quad (\text{II.2.5})$$

La résolution axiale correspond à la résolution angulaire. Cette dernière est déterminée en trouvant la relation entre la 'dimension' du volume de collision et celle de l'image à la sortie de l'analyseur. Une étude précise de l'image formée par un tel dispositif est faite par [TLR1985].

Finalement, les propriétés de focalisation des électrons, à l'entrée et à la sortie de l'analyseur toroïdal, dépendent de la géométrie de ce dernier. Cette géométrie dépend à son tour du paramètre c et de l'angle ω .

II.2.2. Simple analyseur toroïdal

Dans ce paragraphe, nous présentons une brève description du simple analyseur toroïdal (SAT). Une étude plus détaillée des caractéristiques de cet analyseur est donnée dans [Cat2006, Cat2007].

Un analyseur à géométrie toroïdale sert à analyser les électrons diffusés lors de la collision. Il s'agit d'un dispositif purement électrostatique. Il est essentiellement composé d'un ensemble de lentilles d'entrée et de sortie assurant une bonne focalisation du faisceau d'électrons diffusés à l'entrée et à la sortie de la partie torique. Cette dernière est formée de deux électrodes (intérieure et extérieure) entre lesquelles on applique une différence de potentiel. Le champ électrique qui en résulte ne laisse passer que les électrons ayant une énergie spécifique. En fait, la fonction principale de la partie torique est de sélectionner en énergie les électrons diffusés. A l'entrée, l'analyseur possède une ouverture angulaire utile de 30° . Cependant, le détecteur, auquel l'analyseur est couplé, ne collecte qu'en partie le flux émergent sur environ 20° afin d'éviter les effets de bords dus aux perturbations du champ électrique.

L'ensemble est monté sur un support qui permet de manœuvrer la position de l'analyseur depuis l'extérieur selon deux degrés de liberté : une translation du tore dans la direction z donnée par celle du jet de gaz et une rotation autour de l'axe donnée par la fente d'entrée du tore. Une plaque percée de deux fentes à $+6^\circ$ et -6° est placée à l'entrée de l'analyseur et ne fait en aucun cas intervenir ces effets de bords. La largeur de chaque fente est de l'ordre de 1mm ce qui correspond à une largeur angulaire de 1° . La résolution angulaire de notre analyseur dépend d'une part, de l'extension spatiale du volume de collision qui n'est pas vraiment un centre ponctuel et, d'autre part, de la contribution du gaz résiduel dans l'enceinte. Pour l'estimer, nous analysons les sections efficaces doublement différentielles mesurées par le détecteur associé au tore A et en tenant compte de l'angle d'ouverture des fentes, nous déduisons la résolution angulaire, soit $\Delta\theta_a \sim 3^\circ$. Ainsi, durant notre travail, la détection des électrons diffusés se fait avec un angle de $\pm(6^\circ \pm 3^\circ)$.

L'énergie d'analyse du tore A (E_a) des électrons diffusés est donnée par :

$$E_a = E_{pass} + eV_{dec} \quad (\text{II.2.6})$$

En effet, à l'entrée de l'analyseur, les électrons sont décélérés avec une tension de décélération (V_{dec}) afin d'augmenter la résolution de l'analyseur. Ainsi, les électrons diffusés pénétrant entre les deux électrodes de l'analyseur ont une énergie de passage (E_{pass}), ils seront réaccélérés à leur vitesse initiale avant d'atteindre le détecteur. Cette procédure nous permet de changer facilement l'énergie E_a juste en modifiant la valeur moyenne de l'énergie de passage (E_{pass}).

Dans notre présent travail, le canon à électrons est réglé pour une énergie de 500eV. Nous avons fixé l'énergie de passage à 205 eV et la tension de décélération sera de 295 eV.

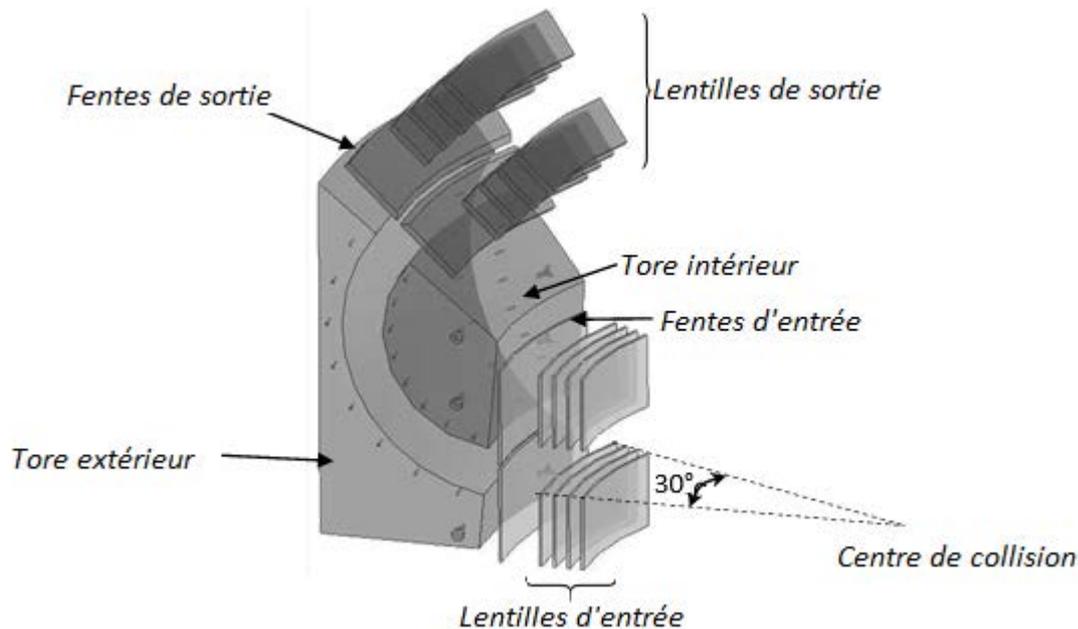


FIGURE II.6 – Vue générale du simple analyseur toroïdal

II.3 Détecteur sensible en position

Après avoir sélectionné en énergie les électrons issus du volume de collision, on détermine leur angle d'émission en fonction de leur point d'impact sur le détecteur sensible en position (DSP). Le rôle essentiel de ce dernier est de transformer l'image obtenue sur le détecteur en information utile. Le DSP est composé de trois galettes à micro-canaux couplées à une anode résistive à deux dimensions (voir figure II.7).

II.3.1. Galettes à Micro-Canaux

A chaque impact d'électrons sur leur surface, les Galettes à Micro-Canaux ou MCP (pour l'acronyme Multi-Channel Plate) permettent de produire un signal et de l'amplifier. Une galette MCP (fig II.8) se compose de plusieurs millions de canaux indépendants dont chaque canal présente un multiplicateur d'électrons. En d'autres termes, une MCP est constituée d'un réseau périodique bidimensionnel de canaux de très petit diamètre ($12.5\mu\text{m}$ dans notre cas) fusionnés et tranchés dans une plaque mince (d'épaisseur environ 1 mm et de diamètre utile 42 mm) faisant un angle de 8° avec la normale à la surface. La face interne de ces canaux est recouverte d'un matériau à fort rendement quantique secondaire. En effet, une particule incidente unique (dans notre cas des électrons) entre dans un canal et émet plusieurs électrons secondaires de la paroi de canal. Les électrons sont accélérés par un champ électrique développé par une tension appliquée entre les deux extrémités du MCP. Ils voyagent le long de leurs trajectoires paraboliques jusqu'à ce qu'ils frappent à leur tour la surface du canal, produisant ainsi des électrons secondaires en plus. Ce processus est répété de nombreuses fois le long du canal. En conséquence, ce processus en cascade donne un nuage de plusieurs milliers d'électrons, qui émergent de l'arrière de la plaque.

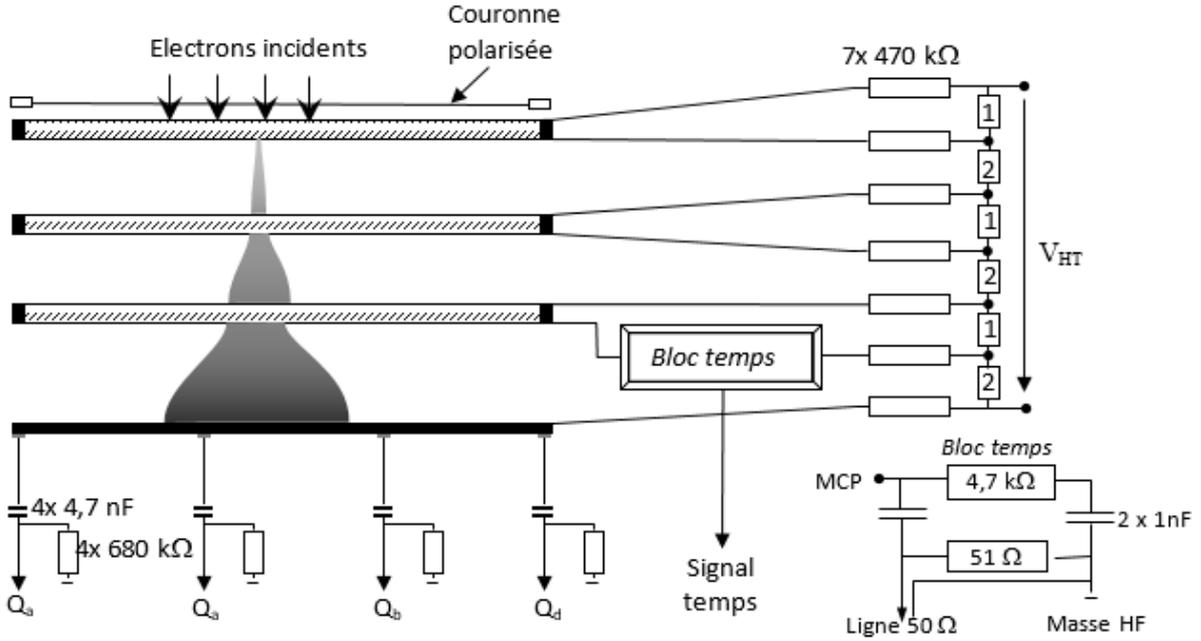


FIGURE II.7 – Montage de l'ensemble d'un détecteur sensible en position

Le bloc d'amplification de notre détecteur est formé d'un ensemble de trois MCP. Un seul évènement d'entrée génère une impulsion de 10^7 ou plus d'électrons en sortie. Ce flux d'électrons arrive ensuite sur l'anode résistive, qui va permettre d'en mesurer la position.

II.3.2. Anode résistive

Une étude théorique détaillée du fonctionnement des anodes résistives est donnée par Lampton et al [LaC1979]. Brièvement, lorsqu'une particule frappe la face avant de la MCP, le signal est amplifié. La charge totale ainsi produite est injectée en un point quelconque de la surface de notre anode résistive. Cette dernière est caractérisée par une structure particulière : ses bords sont en arc de cercle (figure II.9) et ont une résistance de telle sorte qu'elle assure une distribution linéaire en chaque coin d'une portion de la charge injectée. La mesure de la charge en chacun de ces coins (Q_a, Q_b, Q_c et Q_d) détermine la position de l'impact du flux. En effet, cette mesure nous permet de calculer les coordonnées cartésiennes de l'impact par les relations suivantes :

$$X = \frac{Q_c + Q_d}{Q} \quad (\text{II.3.1})$$

$$Y = \frac{Q_a + Q_d}{Q} \quad (\text{II.3.2})$$

avec $Q = \sum_i Q_i$ la charge totale collectée.

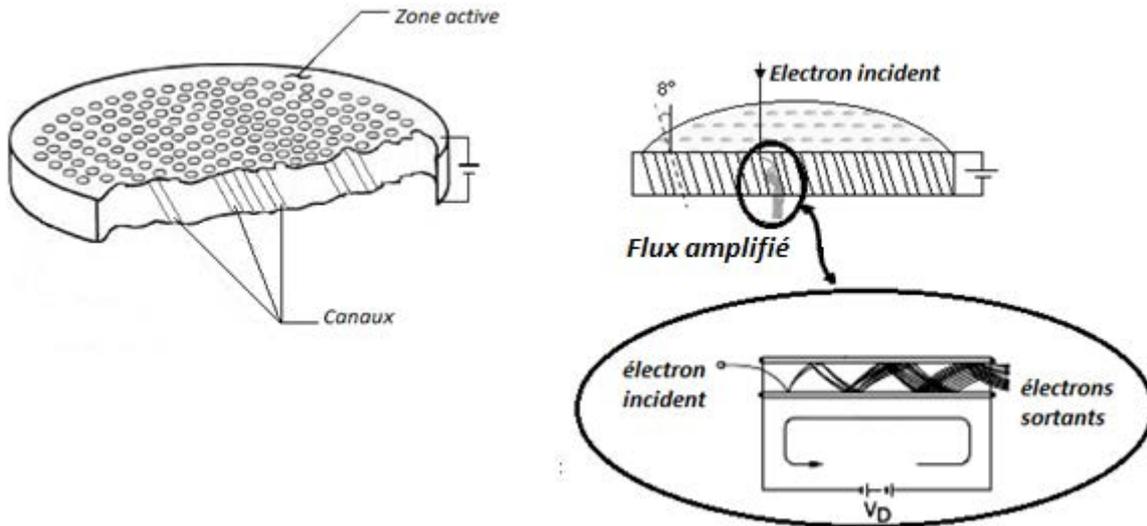


FIGURE II.8 – Vues en coupe d'une galette MCP

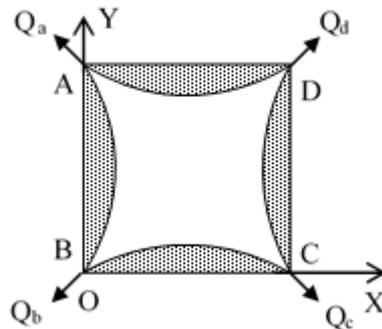


FIGURE II.9 – Schéma d'une anode résistive

II.4 Mesures en coïncidence

Après avoir détaillé les techniques d'analyse et de détection des particules issues du centre de collision, il reste alors à faire une sélection afin de distinguer les électrons corrélés entre eux. Autrement dit, c'est le fait de déterminer, parmi tous les électrons détectés, ceux qui proviennent de la même collision. La méthode de sélection qui reste la plus efficace pour séparer les électrons provenant d'un type de collision bien déterminé de ceux provenant des divers processus se déroulant dans l'enceinte à vide est la technique de mesure en *coïncidence*. Grâce à cette technique, nous mesurons les sections efficaces différentielles, ce qui nous permet d'étudier les mécanismes collisionnels et/ou la structure de la cible étudiée.

II.4.1. Principe de mesures en coïncidence

La procédure de sélection des électrons se fait en deux étapes. Un premier tri est fait parmi les électrons de toutes les énergies et de toutes les directions issus du centre de collision. En effet, les électrons arrivant sur un détecteur ont auparavant traversé un analyseur, donc leur énergie cinétique et la direction de leur trajectoire sont bien définies et précises. La seconde étape est la distinction des électrons corrélés entre eux (issus d'une même collision). Or ces électrons ont pour propriété commune, qui permet de les distinguer de tous les autres, d'être partis au même instant du centre de collision. Ainsi, le temps de vol¹ est une constante vu que les électrons atteignant les détecteurs possèdent une énergie et donc une vitesse bien déterminée, de plus, ils parcourent des trajets dont la longueur est aussi constante. La technique consiste à mesurer la différence de temps séparant les instants respectifs de détection d'un groupe d'électrons émis (deux ou trois) au même instant du centre de collision. Un convertisseur temps-amplitude dit TAC (en anglais : Time to Amplitude Converter), ayant un système analogue à un chronomètre, est déclenché et arrêté par les impulsions issues des détecteurs. En effet, le déclenchement est assuré par l'arrivée d'une impulsion sur l'entrée 'start' et l'arrêt par l'arrivée d'une impulsion sur l'entrée 'stop'. Le TAC produit ensuite une impulsion analogique dont l'amplitude est proportionnelle à l'écart de temps séparant les deux signaux 'start' et 'stop' appliqués sur ses entrées, avec une résolution de l'ordre d'une nanoseconde. Cette information pourra nous permettre de déterminer si ces électrons sont corrélés ou non.

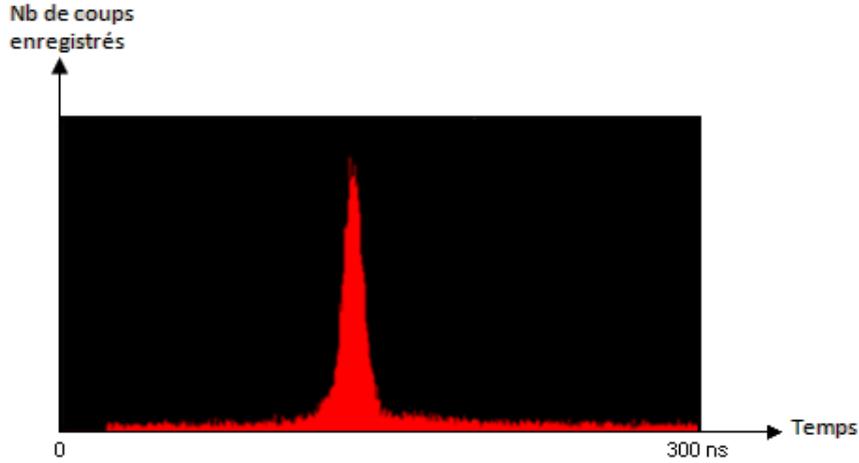
II.4.2. Coïncidence (e,2e)

Pendant l'étude d'une expérience (e,2e), durant laquelle on détecte un électron diffusé 'rapide' et un électron éjecté 'lent', un grand nombre d'évènements constituent un spectre de coïncidence ou spectre de temps. Le déclenchement de l'entrée 'start' se fait souvent par l'électron diffusé 'rapide'. Ainsi, trois possibilités peuvent arriver pendant une fenêtre temporelle, valant 300 ns :

1. soit un électron éjecté lent corrélé à l'électron rapide arrête le TAC sur l'entrée 'stop' à un temps t_0 donné. Il s'agit d'une coïncidence vraie.
2. soit un électron lent mais non corrélé à l'électron rapide arrête aléatoirement le TAC au bout d'un temps t variant entre 0 et 300 ns. Il s'agit d'une coïncidence fausse.
3. soit aucun électron lent n'arrête le TAC, soit parce qu'il n'y a pas d'électrons lents possédant l'énergie respectant le bilan énergétique, soit qu'il y en a un mais qui part dans une direction différente de celle de l'analyseur, ou encore qui n'a pas pu être détecté à cause de l'efficacité de détection inférieure à 100 %.

Un exemple de spectre de coïncidence (e,2e) est donné par la figure (II.10). L'axe horizontal représente la différence de temps entre les deux électrons détectés. L'origine de l'axe ($t = 0$) correspond au déclenchement du TAC. L'axe vertical représente le nombre

1. Le temps que prennent les électrons pour être détectés à partir du moment où ils sont émis du centre de collision


 FIGURE II.10 – Spectre de coïncidences ($e,2e$)

de coups enregistrés pour chaque différence de temps.

Le spectre se compose de deux contributions : *le bruit* (fausses coïncidences) réparti d'une façon uniforme dans tout le spectre, et le pic central, dit pic de coïncidence, constitué de la contribution des coïncidences fausses (en anglais : false d'où f) ainsi que des vraies (true d'où t), localisé dans une région bien déterminée, autour de t_0 . En réalité le terme t_0 n'est pas constant, ceci est dû en partie au fait que le volume de collision n'est pas ponctuel. Cela se traduit par une certaine dispersion du pic théorique.

La section efficace différentielle que l'on souhaite mesurer est proportionnelle au nombre de vraies coïncidences enregistrées. Il faut alors extraire de la zone du pic la contribution du bruit de fond. Cette contribution se trouve constante comme l'indique la figure (II.11), et peut-être calculée par :

$$N_f = N_{f1} + N_{f2}$$

$$r_f = \frac{N_f}{N_1 + N_2} = \frac{N_f}{N}$$

Avec N_f le nombre total de coïncidences fausses dans $N = N_1 + N_2$ canaux hors du pic et r_f le nombre de coïncidences fausses par canal toujours hors du pic.

Sachant que N_{tf} est le nombre total d'évènements comptés dans les n canaux de la zone du pic de coïncidence, il est possible de calculer le nombre de coïncidences vraies (noté N_t) qui contient l'information physique par la relation suivante :

$$N_t = N_{tf} - r.N_f \text{ avec } r = \frac{n}{N} \quad (\text{II.4.1})$$

Un spectre est de bonne qualité lorsqu'il permet d'obtenir la valeur d'une fréquence d'une coïncidence avec une bonne précision statistique. Cette incertitude statistique relative (en %) est mesurée par la déviation standard du nombre de coïncidences enregistrées pendant la durée de l'expérience, donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{N_{tf} + r^2 N_f}{N_t^2} = \frac{1}{N_t} + r(1+r) \frac{N_f}{N_t^2} \quad (\text{II.4.2})$$

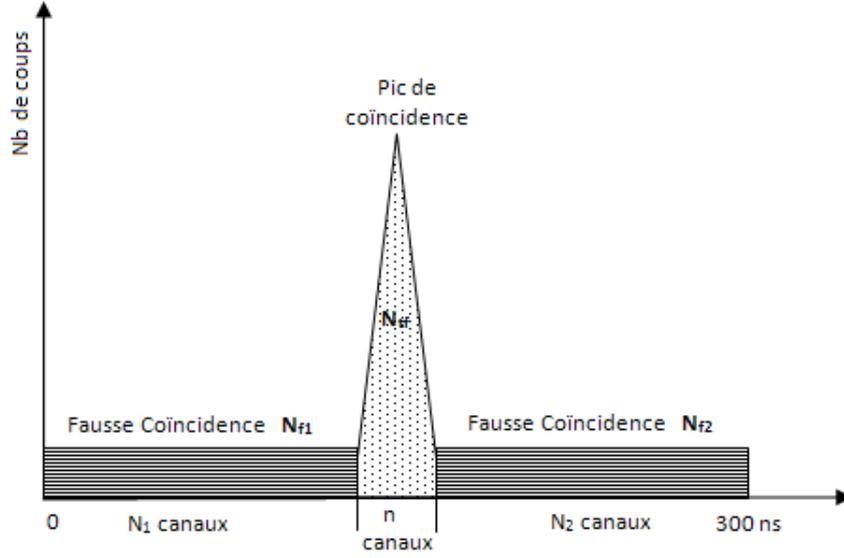


FIGURE II.11 – Schéma simplifié du spectre de double coïncidence

Le rapport signal sur bruit SNR^2 ainsi que σ doivent être optimisés afin d'avoir un pic de coïncidence de bonne qualité. En d'autres termes, le SNR doit être aussi grand que possible alors que le σ doit être le plus petit que possible.

Evidemment, les paramètres expérimentaux ont une influence sur la qualité des spectres de coïncidence. Soit $f_a = K_a \cdot i$ et $f_b = K_b \cdot i$ les fréquences d'arrivée des électrons sur les détecteurs des tores A et B respectivement, et $f_t = K_t \cdot i$ la fréquence des coïncidences. Ces dernières sont proportionnelles au courant i d'électrons du faisceau incident. Définissons T le temps d'accumulation des événements durant l'expérience et τ l'intervalle de temps correspondant à un canal de spectre. Ainsi, on peut écrire l'expression de la déviation standard σ du nombre de coïncidences de façon à faire apparaître ces paramètres :

$$N_t = T \cdot f_t \text{ et } N_f = TN\tau f_a f_b \quad (\text{II.4.3})$$

La précision statistique peut s'exprimer alors comme suit :

$$\sigma^2 = \frac{1}{TK_t i} + (1+r) \frac{n\tau K_a K_b}{T K_t^2} \quad (\text{II.4.4})$$

Cette expression comprend deux paramètres ajustables à chaque expérience : le courant i et le temps d'accumulation T .

D'autre part, le SNR prend la forme :

$$SNR = \frac{N_t}{N_f} = \frac{K_t}{TN\tau K_a K_b i} \quad (\text{II.4.5})$$

Il est clair qu'une augmentation de i dégrade le rapport SNR alors que l'on désire une évolution contraire, tandis que cette augmentation fait tendre la valeur de σ vers une limite donnée par T . Il faut donc adopter un compromis entre la durée d'expérience et le

2. Acronyme de Signal to Noise Ratio

courant. Notons qu'un temps trop long n'améliore quasiment plus la précision statistique. Pour cela, il faut choisir un courant élevé qui améliore σ sans trop dégrader le rapport SNR.

II.4.3. Coïncidence (e,3-1 e)

Les expériences (e, 3e) sont techniquement très difficiles à réaliser et nécessitent un temps très long à cause des petites sections efficaces de DI (2-3 fois plus petites que celles des expériences SI). Donc, il est intéressant de considérer une méthode de coïncidence intermédiaire entre (e, 2e) et (e, 3e). Ce type d'expériences est connu sous le nom de (e, 3 - 1e) : deux des trois électrons sortants sont détectés en coïncidence. L'énergie de l'électron non-détecté, disons e_c , peut être calculée à partir de la conservation de l'énergie de DI : $E_0 = E_a + E_b + E_c + IP^{++}$.

La paire d'électrons peut être (e_a, e_b) , (e_a, e_c) ou (e_b, e_c) . Les deux premières mesures sont dites de première espèce, quand à la troisième, elle est dite de seconde espèce. Dans les deux premiers cas, le 'start' du TAC est donné par l'électron le plus rapide. En revanche, dans le dernier cas, en terme de déclenchement du TAC une subtilité apparaît lorsque e_b et e_c ont la même énergie. Dans ce cas, les deux électrons auront exactement les mêmes temps de parcours ce qui entraîne une perte d'informations vu que le pic de coïncidence sera autour de l'instant $t = 0$. L'idée est alors d'ajouter une ligne à retard sur le signal STOP entre les deux voies. Le résultat est alors un déplacement du pic correspondant au temps ajouté.

Bibliographie

- [Cat2006] Catoire F, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (2006)
- [Cat2007] Catoire F, Staicu Casagrande E M, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Naja A, Ren X G, Lohmann B and Avaldi L, Rev. Sci. Instrum., 78, 013108 (2007)
- [Elm1996] El Marji B, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1996)
- [LaC1979] Lampton M and Carlson C W, Rev of Sc Inst, 50, 1093 (1979)
- [Li2013] Li C, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (2013)
- [LeR1985] Leckey R C and Riley J D, Appl. Surf. Sci, 22, 196 (1985)
- [MSL1997] Miron C, Simon M, Leclercq N, and Morin P, Rev of Sc Inst 68, 3728 (1997)
- [Naj2008] Naja A, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (2008)
- [Roy1990] Roy D, Tremblay D, Rep. Prog. Phys 53 1621 (1990)
- [Tao2000] Taouil I, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (2000)
- [TLR1985] Toffoletto F, Leckey R C G and Riley J D, Nucl. Instr. Meth. B 12, 282 (1985)
- [Wol1967] Wollnik H, Focussing of charged particules, ed. Septier, 2, 164 (1967)
- [ZXT2014] Panke Zhanga, Chunkai Xua, Yaguo Tanga, Xiangjun Chena, J of Elect Spect and Rel Phen 193, 39 - 42 (2014)

Chapitre **III**

Simple ionisation de l'ammoniac par impact d'électrons

Sommaire

III.1	Description théorique du processus d'ionisation	55
III.1.1.	Fonction d'onde proposée par Moccia	55
III.1.2.	Description de l'état initial du système	56
III.1.3.	Description de l'état final	59
	A. Modèle 1CW (One Coulomb Wave Model)	59
	B. Modèle 1DW (One Distorted Wave Model)	60
	C. Modèle BBK (Brauner, Briggs and Klar Model)	62
III.2	Résultats théoriques et expérimentaux de la simple ionisation de NH ₃	65
III.2.1.	Conditions expérimentales	65
III.2.2.	Discussion	65
III.3	Conclusion	68
	Bibliographie	69

Des informations détaillées sur l'ionisation par impact d'électrons peuvent être obtenues par une technique de coïncidence électron-électron telle que la technique (e, 2e). Cette dernière fournit de nombreuses informations pour l'étude des processus d'ionisation simple puisqu'elle consiste à effectuer des mesures cinématiquement complètes grâce à la détection en coïncidence des deux électrons sortants (le diffusé et l'éjecté). L'ionisation par impact électronique a été utilisée, d'une part, pour explorer la structure de la cible étudiée, et d'autre part pour comprendre la dynamique de collision des réactions correspondantes. De nombreuses études de l'ionisation simple (SI) ont été effectuées théoriquement et expérimentalement pour des cibles atomiques mais restent rares pour les cibles moléculaires. En fait, en raison de la nature complexe des molécules, diverses difficultés existent à la fois au niveau de l'expérience et de la théorie.

Dans ce chapitre, nous étudions le processus de SI de NH_3 pour deux raisons. Premièrement, l'équipe a déjà publié des mesures de SI pour le néon [NSC2008] et le méthane (CH_4) [LBN2009]. La comparaison de ces expériences avec les théories One Coulomb Wave (1CW) et BBK (pour l'acronyme Brauner, Briggs and Klar) donna un fort désaccord. Par conséquent, nous choisissons d'étudier l'ammoniac qui présente le même nombre d'électrons que les deux précédentes cibles. Ainsi, cela va nous permettre de tester à nouveau la validité de nos modèles. Deuxièmement, vu que seulement quelques expériences ont été réalisées sur NH_3 soit pour une faible énergie incidente [TCN2015, NMC2013], soit pour une énergie incidente élevée (expériences EMS) [BMF1988] il nous est apparu judicieux de réaliser des expériences de simple ionisation avec une énergie incidente ni trop basse ni trop élevée.

L'ammoniac est une cible intéressante à étudier pour les deux aspects expérimental et théorique. En effet, il est gazeux à la température ambiante et dispose de trois orbitales de valence bien séparées : $3a_1$, $1e$ et $2a_1$, avec un potentiel d'ionisation égal à 10,3, 16,6 et 30 eV, respectivement. Cela rend les mesures de ces états individuels simples à mener et à analyser. En outre, puisque l'ammoniac est une molécule relativement simple avec seulement quatre atomes et dix électrons, cela devrait aider à réduire la complexité des calculs théoriques. La théorie des orbitales moléculaires fournit trois niveaux d'énergies de valence.

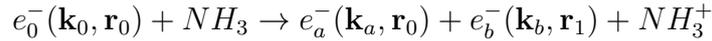
Le niveau d'énergie le plus élevé (en anglais : highest occupied molecular orbital, HOMO), est simplement dégénéré et présente une symétrie $3a_1$, de sorte qu'il se comporte selon la symétrie A_1 figurant dans la table de caractères de NH_3 . Dans ces configurations orbitales, "a" signifie que c'est une orbitale simplement dégénérée, l'indice "1" indique que l'orbitale est symétrique par réflexion par un miroir plan de σ_v (c.à.d vertical par l'intermédiaire du N et H et par dissection de l'angle de la liaison H-N-H), alors que le nombre "3" indique que c'est la troisième orbitale de ce type dans la molécule.

Le second niveau d'énergie, (en anglais : next highest occupied molecular orbital, NHOMO or HOMO-1) a une symétrie $1e_1$ où "e" désigne une orbitale doublement dégénérée. Les deux orbitales $3a_1$ et $1e_1$, d'après les mesures de 'Electron Momentum Spectroscopy' (EMS), ont un caractère de type p bien significatif. Le troisième niveau d'énergie $2a_1$, (en anglais : HOMO-2), est simplement dégénéré et a un caractère de type s contrairement

aux deux orbitales externes.

III.1 Description théorique du processus d'ionisation

L'ionisation par impact d'électrons de la molécule d'ammoniac peut être représentée par la réaction suivante :



où \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_a et \mathbf{k}_b sont les vecteurs d'onde respectivement des électrons incident, diffusé et éjecté. De même, les deux électrons incident et diffusé sont repérés par le vecteur position \mathbf{r}_0 tandis que l'électron éjecté est repéré par le vecteur position \mathbf{r}_1 .

III.1.1. Fonction d'onde proposée par Moccia

Nous considérons dans notre calcul une approximation dite du coeur gelé (frozen-core approximation) par laquelle, dans le cadre de la simple ionisation, un seul électron cible (appelé électron 'actif') participe à la collision. Les $N-1 = 9$ autres électrons sont considérés comme 'spectateurs' et n'interviennent pas dans la description théorique de la collision. De cette façon, le problème de $(N+1)$ corps est ramené à l'étude d'un système à trois corps 'libres' : l'ion moléculaire résiduel, l'électron diffusé et l'électron éjecté. Cette hypothèse suppose que l'électron incident possède une énergie cinétique grande devant l'énergie de l'électron cible considéré.

Moccia propose une description monocentrique de l'électron actif dans son état initial [Moc1964]. Dans cette approche, chaque orbitale moléculaire s'exprime comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\varphi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ (Linear Combination of Atomic Orbitals). Dans ces conditions, la fonction d'onde moléculaire de l'état lié $\psi_i(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (\text{III.1.1})$$

avec $\mathbf{r} = (x, y, z)$, $k = (n, l, m)$ et N_i correspond au nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire. Les coefficients a_{ik} ainsi que les différents nombres quantiques (n, l, m) introduits, sont caractéristiques des orbitales atomiques utilisés dans la combinaison linéaire décrivant l'orbitale moléculaire de type (i) . Chacune des orbitales atomiques est alors développée sur une base d'harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\hat{r})$ comme suit :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \left[\frac{(2\xi)^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} \cdot r^{n_{ik}-1} e^{-\xi_{ik}r} \right] S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{III.1.2})$$

où a_{ik} , ξ_{ik} , n_{ik} , l_{ik} et m_{ik} sont regroupés dans le tableau (III.1). Notons que les harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\hat{r})$ introduites dans l'équation (III.1.2) sont définies à l'aide des harmoniques sphériques complexes $Y_l^m(\hat{r})$ par :

$$\begin{aligned}
 & \text{si } m > 0 \text{ est pair } \begin{cases} S_{l\ m}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m}(\hat{r}) + Y_l^m(\hat{r})) \\ S_{l\ -m}(\hat{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m}(\hat{r}) - Y_l^m(\hat{r})) \end{cases} \\
 & \text{si } m > 0 \text{ est impair } \begin{cases} S_{l\ m}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m}(\hat{r}) - Y_l^m(\hat{r})) \\ S_{l\ -m}(\hat{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m}(\hat{r}) + Y_l^m(\hat{r})) \end{cases} \\
 & \text{et si } m=0 \quad S_{l0}(\hat{r}) = Y_l^0(\hat{r})
 \end{aligned}$$

Ces harmoniques sphériques forment une base orthogonale. La complexité de la description proposée par Moccia vient également du fait qu'elle correspond à une orientation bien particulière de la molécule dans l'espace, cette dernière étant caractérisée par les angles d'Euler (α, β, γ) .

• *Comparaison avec l'expérience Electron Momentum Spectroscopy*

La précision de la fonction d'onde proposée par Moccia [Moc1964] est vérifiée en comparant les résultats du modèle 'plane wave impulse approximation' (PWIA) avec des expériences Electron Momentum Spectroscopy (EMS) [BMF1988] effectuées avec des électrons sortants d'énergie de 600 eV. La figure (III.2) montre nos résultats et ceux obtenus en utilisant une fonction d'onde élaborée à partir de fonctions gaussiennes multicentriques (126 GTO) [BMF1988] pour les orbitales $1e$, $2a_1$ et $3a_1$. Nous constatons un bon accord entre les bases de fonctions de Slater et celles des fonctions de type gaussiennes (126 GTO) avec les données expérimentales pour les trois orbitales et nous pouvons conclure que la base de fonctions proposée par Moccia dans les années 1960 s'avère tout à fait adéquate pour la description de la molécule d'ammoniac.

III.1.2. Description de l'état initial du système

L'état initial du système (électron incident-électron 'actif') est décrit par une fonction d'onde Ψ solution de l'équation de Schrödinger :

$$H_i \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_0) = E_i \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_0)$$

avec H_i l'hamiltonien initial total du système et s'écrit, en utilisant les unités atomiques, comme suit :

$$H_i = -\frac{1}{2} (\nabla^2(\mathbf{r}_0) + \nabla^2(\mathbf{r}_1)) + V(\mathbf{r}_0) + V(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{r_{01}}$$

où $\nabla^2(\mathbf{r}_0)$ et $\nabla^2(\mathbf{r}_1)$ représentent respectivement le Laplacien de l'électron incident et de l'électron 'actif'. $V(\mathbf{r}_0)$ et $V(\mathbf{r}_1)$ représentent le potentiel d'interaction de l'électron incident et de l'électron cible avec le noyau écranté de charge $Ze = 1e$, et $\frac{1}{r_{01}}$ représente

n	l	m	ξ	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1e_x$	$1e_y$
1	0	0	11.00	0.06572	0.01157	0.00605		
1	0	0	6.40	0.93704	-0.23268	0.06461		
2	0	0	1.75	0.01261	0.75114	0.24313		
2	0	0	1.28	0.00524	0.12576	-0.14177		
2	0	0	2.56	0.01545	0.14793	0.07510		
3	2	0	1.60	0.00002	-0.07830	0.01440		
3	2	0	2.35	-0.00006	0.00659	-0.00699		
2	1	0	1.34	-0.00164	-0.14357	0.95405		
2	1	0	1.99	0.00393	-0.01826	-0.29504		
2	1	0	2.90	-0.00355	-0.00938	0.40188		
4	3	0	2.00	0.00011	0.04992	-0.04098		
4	3	-3	2.00	-0.00020	-0.08013	0.02420		
3	2	1	1.60				-0.18794	
3	2	1	2.35				0.03710	
3	2	-2	1.60				-0.22929	
3	2	-2	2.35				0.05282	
2	1	1	1.34				1.00304	
2	1	1	1.99				-0.28579	
2	1	1	2.90				0.31169	
4	3	1	2.00				-0.04008	
4	3	-2	2.00				0.06080	
3	2	2	1.60					-0.22929
3	2	2	2.35					0.05282
3	2	-1	1.60					-0.18794
3	2	-1	2.35					0.03710
2	1	-1	1.34					1.00304
2	1	-1	1.99					-0.28579
2	1	-1	2.90					0.31170
4	3	2	2.00					0.06080
4	3	-1	2.00					-0.04008

FIGURE III.1 – Liste des différents coefficients (a_i, ξ_i) et les nombres quantiques (n_i, l_i, m_i) inclus dans la combinaison linéaire d'orbitales atomique pour la description de la molécule NH_3 . Les cinq orbitales moléculaires nécessaires pour décrire la molécule d'ammoniac, respectivement, sont marqués $1a_1, 2a_1, 3a_1, 1e_x$, et $1e_y$. Les potentiels correspondants d'ionisation sont exprimés en unité atomique.

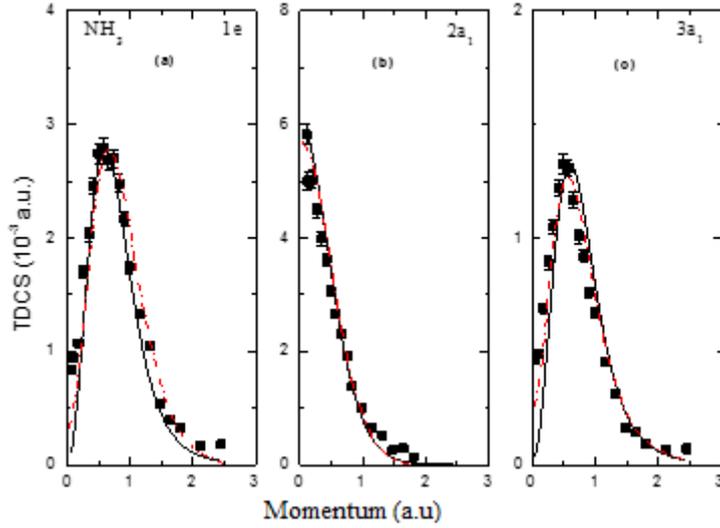


FIGURE III.2 – Comparaison entre les résultats de PWIA avec l'expérience EMS de l'ionisation de l'ammoniac. La ligne continue est le résultat obtenu avec la fonction d'onde de Moccia [Moc1964], la ligne pointillée indique les résultats donnés par la fonction d'onde de type gaussienne (126 GTO) [BMF1988] et les expériences sont représentées par des carrés pleins, avec un écart-type de barre d'erreur statistique [BMF1988].

le potentiel d'interaction répulsif entre ces deux électrons, avec $r_{01} = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|$.

À $t = -\infty$, l'interaction de l'électron incident avec la cible moléculaire étant considérée comme nulle, on peut écrire l'hamiltonien H_i comme une somme de deux hamiltoniens indépendants $H_i = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_1$ tels que :

$$\begin{cases} \tilde{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2(\mathbf{r}_0) \\ \tilde{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2(\mathbf{r}_1) + V(r_1) \text{ avec } V(r_1) = -\frac{Z}{r_1}, Z = 1 \end{cases}$$

avec \tilde{H}_0 représente l'hamiltonien de l'électron incident et \tilde{H}_1 celui de l'électron cible 'actif'.

La fonction d'onde initiale est représentée comme le produit de deux fonctions d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_0) = \phi(\mathbf{r}_0)\psi_i(\mathbf{r}_1)$$

où $\phi(\mathbf{r}_0)$ est une onde plane, solution de l'équation $\tilde{H}_0\phi(\mathbf{r}_0) = E_i\phi(\mathbf{r}_0)$ et s'écrit :

$$\phi(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \text{ avec } k_0^2 = 2E_0 \quad (\text{III.1.3})$$

et $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ représente la fonction d'onde moléculaire de l'état lié i .

III.1.3. Description de l'état final

Dans notre présent travail, nous avons adopté trois modèles dans la description théorique de l'ionisation simple de la molécule d'ammoniac.

A. Modèle 1CW (One Coulomb Wave Model)

Cette approche se situe dans le cadre de la première approximation de Born. Elle consiste à décrire l'électron diffusé et l'électron éjecté, respectivement, par une onde plane $\phi(\mathbf{r}_0)$ et une onde coulombienne $\varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)$. Cette dernière décrit le mouvement de l'électron éjecté dans le potentiel coulombien de la molécule cible. En effet, elle est solution de l'équation :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2(\mathbf{r}_1) - \frac{Z}{r_1}\right) \varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) = E_1 \varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)$$

où $Z = 1$ correspond à la charge asymptotique vue par l'électron éjecté.

Dans ce modèle dit 1CW, pour l'acronyme '*One Coulomb Wave*', l'amplitude de diffusion s'écrit comme suit :

$$f_{CW} = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0) \varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) | \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0) \phi_i(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.1.4})$$

avec $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_{01}}$ le potentiel coulombien entre l'électron incident et l'électron actif qui sera éjecté après la collision. La fonction d'onde coulombienne $\varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)$ s'écrit :

$$\varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\pi\alpha_1/2} \Gamma(1 - i\alpha_1) {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1)) \quad (\text{III.1.5})$$

avec $\alpha_1 = -\frac{Z_b}{K_b}$ représente le paramètre de Sommerfeld, défini comme le rapport entre la charge du noyau vue par l'électron éjecté (charge effective) et son vecteur d'onde, où $Z_b = -1$ solution de l'atome d'hydrogène. $\Gamma(1 + i\alpha_1)$ étant la fonction Gamma d'Euler complexe et ${}_1F_1(-i\alpha_1, 1, -i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1))$ étant une fonction hypergéométrique confluyente.

En utilisant l'intégrale de Bethe :

$$\int d\mathbf{r}_0 \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_0}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_1} \quad (\text{III.1.6})$$

Nous intégrons l'équation (III.1.4) sur \mathbf{r}_0 et nous aurons :

$$f_{CW} = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{CW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1) - 1 | \phi_i(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.1.7})$$

avec $\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_a$ le moment de transfert.

B. Modèle 1DW (One Distorted Wave Model)

Dans le modèle dit 1DW, pour l'acronyme '*One Distorted Wave*', l'interaction entre l'électron éjecté et la cible résiduelle est décrite par une fonction d'onde distordue des états du continuum de NH_3 . En effet, le potentiel moyen vu par l'électron éjecté dépend de la distance r_1 . Ce potentiel moyen est donné par :

$$\langle V(\mathbf{r}_1) \rangle = -\frac{Z(\mathbf{r}_1)}{r_1} = \langle \phi(\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{10}) | V(\mathbf{r}_1) | \phi(\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{10}) \rangle \quad (\text{III.1.8})$$

avec $V(\mathbf{r}_1)$ étant le potentiel d'interaction coulombien entre l'électron incident et la cible, il s'écrit :

$$V(\mathbf{r}_1) = -\frac{7}{r_1} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_3|} + \sum_{i=2}^{10} \frac{1}{r_{1i}} \quad (\text{III.1.9})$$

où $R_1 = R_2 = R_3 = R_{NH} = 1.9280 u.a$ la distance entre le centre de masse de l'atome d'azote et celui de chacun des trois atomes d'hydrogène. \mathbf{r}_i dénote le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron lié à la cible par rapport à l'atome central (l'azote). \mathbf{r}_1 représente les coordonnées de l'électron éjecté et $\mathbf{r}_{1i} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i$. Notons que :

$$\left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i|} \right\rangle = \begin{cases} \frac{1}{R} & \text{si } r_1 < R \\ \frac{1}{r_1} & \text{si } r_1 > R \end{cases}$$

Soit la fonction d'onde selon Moccia :

$$\phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10}) = \varphi_{1a_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \varphi_{2a_1}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \cdot \varphi_{3a_1}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6) \cdot \varphi_{1e_x}(\mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8) \cdot \varphi_{1e_y}(\mathbf{r}_9, \mathbf{r}_{10}) \quad (\text{III.1.10})$$

Prenons le cas de l'ionisation simple de l'orbitale $3a_1$, nous pouvons alors écrire le potentiel moyen vu par l'électron éjecté comme suit :

$$\begin{aligned} \langle V(r_1) \rangle = & -\frac{7}{r_1} - \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_3|} \right\rangle \\ & + 2 \cdot \langle \varphi_{1a_1} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{1a_1} \rangle + 2 \cdot \langle \varphi_{2a_1} | \frac{1}{r_{14}} | \varphi_{2a_1} \rangle + 1 \cdot \langle \varphi_{3a_1} | \frac{1}{r_{16}} | \varphi_{3a_1} \rangle \\ & + 2 \cdot \langle \varphi_{1e_x} | \frac{1}{r_{17}} | \varphi_{1e_x} \rangle + 2 \cdot \langle \varphi_{1e_y} | \frac{1}{r_{19}} | \varphi_{1e_y} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.1.11})$$

avec,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1a_1} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{1a_1} \rangle = & \langle 1s_{1a_1}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s_{1a_1}(r_2) \rangle + \langle 2s_{1a_1}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 2s_{1a_1}(r_2) \rangle \\ & + 2 \cdot \langle 1s_{1a_1}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 2s_{1a_1}(r_2) \rangle + \langle 3d_{1a_1}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 3d_{1a_1}(r_2) \rangle \\ & + \langle 2p_{1a_1}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 2p_{1a_1}(r_2) \rangle + \langle 4f_{1a_1}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 4f_{1a_1}(r_2) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.1.12})$$

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{2a_1} | \frac{1}{r_{14}} | \varphi_{2a_1} \rangle &= \langle 1s_{2a_1}(r_4) | \frac{1}{r_{14}} | 1s_{2a_1}(r_4) \rangle + \langle 2s_{2a_1}(r_4) | \frac{1}{r_{14}} | 2s_{2a_1}(r_4) \rangle \\
 &+ 2 \cdot \langle 1s_{2a_1}(r_4) | \frac{1}{r_{14}} | 2s_{2a_1}(r_4) \rangle + \langle 3d_{2a_1}(r_4) | \frac{1}{r_{14}} | 3d_{2a_1}(r_4) \rangle \\
 &+ \langle 2p_{2a_1}(r_4) | \frac{1}{r_{14}} | 2p_{2a_1}(r_4) \rangle + \langle 4f_{2a_1}(r_4) | \frac{1}{r_{14}} | 4f_{2a_1}(r_4) \rangle
 \end{aligned} \tag{III.1.13}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{3a_1} | \frac{1}{r_{16}} | \varphi_{3a_1} \rangle &= \langle 1s_{3a_1}(r_6) | \frac{1}{r_{16}} | 1s_{3a_1}(r_6) \rangle + \langle 2s_{3a_1}(r_6) | \frac{1}{r_{16}} | 2s_{3a_1}(r_6) \rangle \\
 &+ 2 \cdot \langle 1s_{3a_1}(r_6) | \frac{1}{r_{16}} | 2s_{3a_1}(r_6) \rangle + \langle 3d_{3a_1}(r_6) | \frac{1}{r_{16}} | 3d_{3a_1}(r_6) \rangle \\
 &+ \langle 2p_{3a_1}(r_6) | \frac{1}{r_{16}} | 2p_{3a_1}(r_6) \rangle + \langle 4f_{3a_1}(r_6) | \frac{1}{r_{16}} | 4f_{3a_1}(r_6) \rangle
 \end{aligned} \tag{III.1.14}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1e_x} | \frac{1}{r_{17}} | \varphi_{1e_x} \rangle &= \langle 3d_{1e_x}(r_7) | \frac{1}{r_{17}} | 3d_{1e_x}(r_7) \rangle + \langle 2p_{1e_x}(r_7) | \frac{1}{r_{17}} | 2p_{1e_x}(r_7) \rangle \\
 &+ \langle 4f_{1e_x}(r_7) | \frac{1}{r_{17}} | 4f_{1e_x}(r_7) \rangle
 \end{aligned} \tag{III.1.15}$$

et

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{1e_y} | \frac{1}{r_{19}} | \varphi_{1e_y} \rangle &= \langle 3d_{1e_y}(r_9) | \frac{1}{r_{19}} | 3d_{1e_y}(r_9) \rangle + \langle 2p_{1e_y}(r_9) | \frac{1}{r_{19}} | 2p_{1e_y}(r_9) \rangle \\
 &+ \langle 4f_{1e_y}(r_9) | \frac{1}{r_{19}} | 4f_{1e_y}(r_9) \rangle
 \end{aligned} \tag{III.1.16}$$

Pour les intégrales nécessaires pour le calcul du potentiel, voir l'annexe B.
La charge $Z(r_1)$ sera :

$$Z(r_1) = -\langle V(r_1) \rangle \times r_1 \tag{III.1.17}$$

La figure (III.3) représente le comportement du potentiel moyen correspondant. On remarque que pour r_1 petite $Z(r_1)$ prend la valeur $-\frac{7}{r_1}$ (égale au potentiel entre l'azote et l'électron actif) et que pour r_1 grande $Z(r_1)$ tend vers $-\frac{1}{r_1}$ et redonne la valeur du potentiel coulombien. Malgré le processus de moyenne du potentiel, la trace que laissent les atomes d'hydrogène sur le comportement du potentiel est bien présente. En effet, pour $r_1 = 1.928$ a.u figure un petit maximum pour le potentiel des trois orbitales qui n'est autre que la distance entre l'atome d'azote et l'atome d'hydrogène.

Dans ce modèle (1DW), l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$f_{DW} = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0) \varphi_{DW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) | \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0) \phi_i(\mathbf{r}_1) \rangle \tag{III.1.18}$$

avec $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_{01}}$ le potentiel coulombien entre l'électron incident et l'électron actif qui sera éjecté après la collision. La fonction d'onde distordue $\varphi_{DW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)$ s'écrit :

$$\varphi_{DW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\pi\alpha_{DW}/2} \Gamma(1 - i\alpha_{DW}) {}_1F_1(i\alpha_{DW}, 1, -i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1)) \quad (\text{III.1.19})$$

avec $\alpha_{DW} = -\frac{Z(r_1)}{k_b}$. En intégrant l'équation (III.1.18) sur \mathbf{r}_0 nous aurons :

$$f_{DW} = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DW}^{(-)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1) | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1) - 1 | \phi_i(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.1.20})$$

avec $\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_a$ le moment de transfert. C'est cet élément de matrice que nous devons calculer. Il s'agit d'une intégrale triple (r, θ, φ) . Sachant que pour $r_1 > r_c$, $Z(r_1) \simeq 1$. Autrement dit, pour $r_1 > r_c$ on retrouve f_{CW} , où r_c est une valeur de *cuttoff*. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} f_{DW}(r_1) &= f_{DW}(0 \rightarrow r_c) + f_{CW}(r_c \rightarrow \infty) \\ &= f_{DW}(0 \rightarrow r_c) + [f_{CW}(0 \rightarrow \infty) - f_{CW}(0 \rightarrow r_c)] \\ &= TFC + [f_{DW}(0 \rightarrow r_c) - f_{CW}(0 \rightarrow r_c)] \end{aligned}$$

où *TFC* désigne les Transformées de Fourier Coulomb qui ont été déterminées analytiquement auparavant.

On peut facilement obtenir le modèle 1CW à partir du modèle 1DW en considérant $-Z(r_1) = -1$ pour tous les r_1 .

C. Modèle BBK (Brauner, Briggs and Klar Model)

Nous avons aussi utilisé le modèle BBK ou 3C (pour trois ondes coulombiennes) dans lequel la fonction d'onde de l'état final présente un produit de trois ondes coulombiennes décrivant l'interaction mutuelle entre l'électron éjecté, l'électron diffusé et l'ion résiduel. Le terme f_{3C} qui correspond à l'amplitude de diffusion est égal à :

$$f_{3C} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_f^-(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b; \mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) | \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0) \phi_i(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.1.21})$$

avec

$$\begin{aligned} \Psi_f^-(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b; \mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0} e^{-\pi\alpha_0/2} \Gamma(1 - i\alpha_0) {}_1F_1(i\alpha_0, 1, -i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0 + k_a r_0)) \\ &\times \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\pi\alpha_1/2} \Gamma(1 - i\alpha_1) {}_1F_1(i\alpha_1, 1, -i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1)) \\ &\times C(\alpha_{01}, \mathbf{k}_{01}, \mathbf{r}_{01}) \end{aligned} \quad (\text{III.1.22})$$

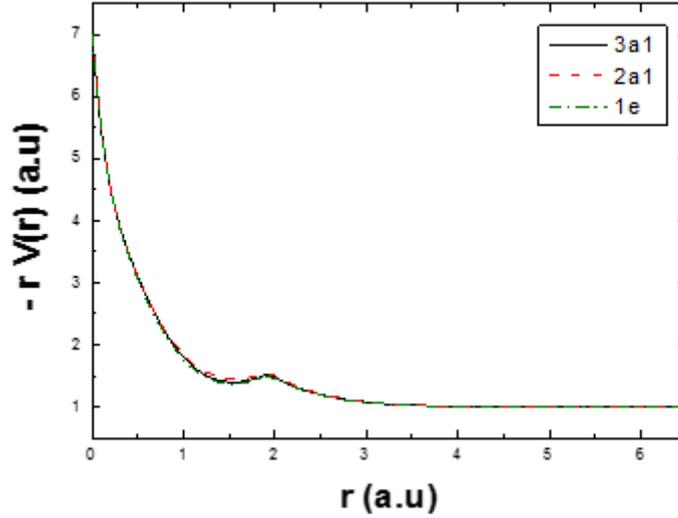


FIGURE III.3 – Potentiel exact, moyenné en orientation, vu par l'électron éjecté lors du processus de simple ionisation des trois orbitales de NH_3 étudiées : $3a_1$, $1e$ et $2a_1$.

Dans ce modèle, l'interaction entre l'électron éjecté et l'ion résiduel et celle entre l'électron diffusé et l'ion résiduel est décrite à chaque fois par une fonction d'onde coulombienne, où $\alpha_0 = -\frac{Z_a}{k_a}$ et $\alpha_1 = -\frac{Z_b}{k_b}$. Le troisième terme décrit l'interaction post collisionnelle (en anglais : Post Collision Interaction PCI) entre les deux électrons sortants :

$$C(\alpha_{01}, \mathbf{k}_{01}, \mathbf{r}_{01}) = \exp(\pi\alpha_{01}/2)\Gamma(1 + i\alpha_{01}) {}_1F_1(-i\alpha_{01}, 1, -i(\mathbf{k}_{01} \cdot \mathbf{r}_{01} + k_{01}r_{01})) \quad (\text{III.1.23})$$

avec $\mathbf{k}_{01} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b)$ et $\alpha_{01} = -\frac{1}{2k_{01}}$.

Le calcul de l'élément de matrice f_{3C} nécessite une intégrale à six dimensions ayant la forme générale :

$$\begin{aligned} I(\lambda, c, a, \mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b, \mathbf{p}) = & \iint d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_1 \frac{\exp(-\lambda r_{01})}{r_{01}} \cdot \frac{\exp(-c r_0)}{r_0} \cdot \frac{\exp(-a r_1)}{r_1} \\ & \times \exp(i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_a + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}_0) \exp(i(\mathbf{w} - \mathbf{k}_b) \cdot \mathbf{r}_1) \\ & \times {}_1F_1[iZ_b/k_b, 1, i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1)] \\ & \times {}_1F_1[iZ_a/k_a, 1, i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0 + k_a r_0)] \\ & \times {}_1F_1[iZ_{ab}/2k_{01}, 1, i(\mathbf{k}_{01} \cdot \mathbf{r}_{01} + k_{01} r_{01})] \end{aligned} \quad (\text{III.1.24})$$

Cette dernière peut être réduite à une intégrale à deux dimensions en utilisant la méthode de Roy *et al* [RRS1980] et celle de Brauner *et al* [BBK1989] et nécessite le calcul de la fonction hypergéométrique ${}_1F_1(a, b; c; z)$.

Nous avons utilisé une autre méthode, celle de Kornberg et Miraglia [KMi1989]. Cette dernière nous permet de réduire l'intégrale à six dimensions à une intégrale à trois di-

mensions en utilisant la transformée de Fourier et en introduisant deux paramètres qui doivent tendre vers 0 sans atteindre cette valeur. Sachant que $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_{01}}$, ainsi, l'amplitude de transition du premier terme ($-\frac{1}{r_0}$) sera :

$$\begin{aligned} f_{3C_0} &= \int \frac{d\mathbf{r}_0}{r_0} e^{-ar_0} \exp(i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{r}_0) e^{-\pi\alpha_0/2} \Gamma(1 + i\alpha_0) {}_1F_1(-i\alpha_0, 1, i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0 + k_a r_0)) \\ &\times \int d\mathbf{r}_1 e^{-cr_1} \exp(-i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1) e^{-\pi\alpha_1/2} \Gamma(1 + i\alpha_1) {}_1F_1(-i\alpha_1, 1, i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1)) \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &\times \varphi(r_{01}) \end{aligned} \quad (\text{III.1.25})$$

où a et c sont deux paramètres qui doivent tendre vers 0. D'autre part,

$$\varphi(r_{01}) = e^{-\lambda r_{01}} e^{\pi\alpha_{01}/2} \Gamma(1 - i\alpha_{01}) {}_1F_1(i\alpha_{01}, 1, i(\mathbf{k}_{01} \cdot \mathbf{r}_{01} + k_{01} r_{01})) \quad (\text{III.1.26})$$

tel que $\lambda \rightarrow 0^+$. Soit :

$$\varphi(r_{01}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{01}} d\mathbf{p} \left[\int \frac{\varphi(r_{01}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{01}} d\mathbf{r}_{01}}{(2\pi)^{3/2}} \right] \quad (\text{III.1.27})$$

Donc :

$$\begin{aligned} f_{3C_0} &= \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{d\mathbf{r}_0}{r_0} e^{-ar_0} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_0) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_0} e^{-\pi\alpha_0/2} \Gamma(1 + i\alpha_0) {}_1F_1(-i\alpha_0, 1, i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0 + k_a r_0)) \\ &\times \int \frac{d\mathbf{r}_1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-cr_1} \exp(-i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_1} e^{-\pi\alpha_1/2} \Gamma(1 + i\alpha_1) {}_1F_1(-i\alpha_1, 1, i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_1 + k_b r_1)) \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &\times \int \frac{d\mathbf{r}_{01}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\lambda r_{01}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{01}} e^{\pi\alpha_{01}/2} \Gamma(1 - i\alpha_{01}) {}_1F_1(i\alpha_{01}, 1, i(\mathbf{k}_{01} \cdot \mathbf{r}_{01} + k_{01} r_{01})) \end{aligned} \quad (\text{III.1.28})$$

Chacune des trois intégrales (sur $d\mathbf{r}_0$, $d\mathbf{r}_1$ et $d\mathbf{r}_{01}$) se calcule analytiquement à l'aide des sous-routines habituelles développées pour le calcul des transformées de Fourier Coulomb. Il reste donc une intégrale triple numérique sur $d\mathbf{p} = p^2 dp \, d\theta_p \sin\theta_p \, d\varphi_p$. En fait, nous avons rencontré quelques difficultés pour la mise au point de ce calcul. Les difficultés proviennent de l'introduction obligatoire des deux paramètres (a et c) qui doivent s'approcher de zéro sans l'atteindre. Il faut préciser que si ces deux paramètres étaient égaux à 0 on aurait alors une fonction de Dirac et donc une impossibilité de se servir de cette formulation. Donc plus on veut s'approcher de zéro pour gagner en précision et plus il faudra de points d'intégration car la fonction à intégrer aura un maximum très piqué sur un intervalle très petit. Typiquement on a dû utiliser près d'un million de points d'intégration au total. Nous avons procédé à de nombreux tests car nous avons le résultat exact donné par l'autre méthode de calcul de l'amplitude de transition du modèle BBK (uniquement pour des orbitales caractérisées par un nombre quantique inférieur ou égal à 4).

La nouvelle version de BBK (celle de Miraglia, par transformées de Fourier Coulomb) présente le grand avantage de prendre en compte la distorsion de l'éjecté, du diffusé et de

l'incident. Néanmoins, faire et lancer les calculs de BBK avec distorsion pour NH₃ nous demandent actuellement un temps de calcul énorme. Nous avons donc sorti les premiers résultats sur NH₃ pour les modèles 1CW, 1DW et BBK *nouvelle méthode*. Mais le modèle BBK avec distorsion reste une des perspectives futures de notre travail.

III.2 Résultats théoriques et expérimentaux de la simple ionisation de NH₃

III.2.1. Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental est identique à celui décrit dans le chapitre II. Les électrons diffusés, e_a , sont détectés à deux angles symétriques $\theta_a = \pm(6^\circ \pm 3^\circ)$ en coïncidence avec les électrons éjectés, e_b , qui sont détectés suivant les gammes angulaires comprises entre $\theta_b = 20^\circ - 160^\circ$ et $200^\circ - 340^\circ$ où 0° est défini par la direction du faisceau incident. Ces domaines sont divisés, lors de l'exploitation des données, en secteurs de largeur 5° , soit une résolution angulaire $\Delta\theta_b = \pm 2.5^\circ$.

Les mesures de la section efficace sont effectuées sur la molécule NH₃, en fixant l'énergie du diffusé à $E_a = 500$ eV et celle des électrons éjectés à 74 eV. L'énergie incidente E_0 est donc ajustée de façon à répondre à l'exigence de la conservation de l'énergie pour la cible d'ammoniac, avec un potentiel d'ionisation IP^+ des trois orbitales extérieures $3a_1$, $1e$ et $2a_1$ égale à 10.3, 16.6 et 30 eV, respectivement. La résolution en énergie de chaque analyseur est réglée à 3 eV. Le tableau (III.1) résume les conditions cinématiques ainsi que la valeur K et la direction θ_k du moment de transfert \mathbf{K} dans chacune des mesures.

$E_a = 500$ eV ; $\theta_a = -6^\circ$; $E_b = 74$ eV			
Cible	NH ₃		
Orbitales	$3a_1$	$1e$	$2a_1$
E_0 (eV)	584.3	590.6	604
K (a.u)	0.82	0.85	0.90
θ_k/θ_{-k} (deg)	50/230	48/228	45/225

TABLE III.1 – Conditions cinématiques, valeurs et directions du moment de transfert pour chacune des mesures de la section efficace ($e, 2e$) de NH₃.

III.2.2. Discussion

Dans ce paragraphe, nous présentons les mesures des distributions angulaires des SETD de NH₃ dans les conditions discutées précédemment. Nous allons également les comparer avec les résultats des trois modèles théoriques : 1CW, 1DW et BBK.

Les figures (III.4) et (III.5) représentent les résultats expérimentaux et théoriques de la distribution angulaire des ($e, 2e$) de l'ammoniac des trois orbitales moléculaires les plus externes : $3a_1$, $1e$ et $2a_1$ pour l'énergie d'éjection étudiée 74 eV. Notons que tous

les résultats sont normalisés à la même échelle absolue donnée par la théorie BBK au maximum du lobe binaire, comme expliqué dans les légendes des figures.

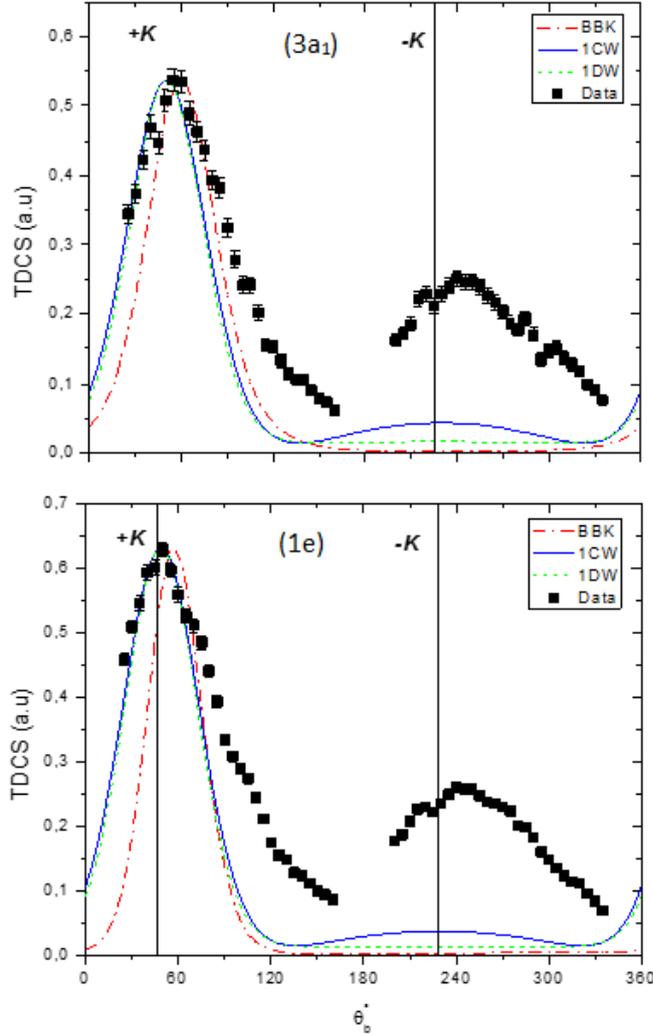


FIGURE III.4 – Distribution angulaire de la SETD de NH_3 pour les paramètres expérimentaux $E_a = 500$ eV, $E_b = 74$ eV, $\theta_a = -6^\circ$. L'expérience est représentée par les carrés pleins noirs. La courbe en rouge correspond au modèle BBK, celle en bleu correspond au modèle 1CW (multiplié par 3.97 pour $3a_1$ et par 2.10 pour $1e$) et celle en vert correspond au modèle 1DW (multiplié par 4.54 pour $3a_1$ et par 2.29 pour $1e$). L'expérience, les modèles 1CW et 1DW sont normalisés à la même échelle absolue donnée par la théorie BBK au maximum du lobe binaire.

Les distributions angulaires expérimentales des SETD montrent une structure à deux lobes : le lobe vers l'avant pointant dans la direction du moment de transfert ($+\mathbf{K}$). Ce lobe est attribué à une *collision binaire classique* entre le projectile et l'électron de la cible qui sera éjecté. Cela signifie que ce lobe (appelé lobe binaire) peut être retrouvé par une théorie simple dans laquelle les électrons incident, diffusé et éjecté sont tous décrits par une onde plane. Le deuxième lobe, pointant dans la direction opposée ($-\mathbf{K}$), est appelé

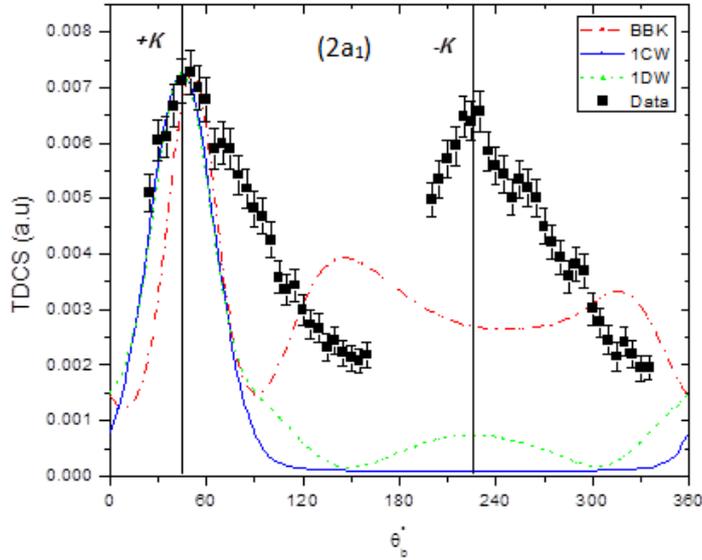


FIGURE III.5 – Distribution angulaire de la SETD de l'orbitale $2a_1$ de NH_3 pour les mêmes paramètres expérimentaux : $E_a = 500$ eV, $E_b = 74$ eV, $\theta_a = -6^\circ$. La courbe en rouge correspond au modèle BBK, celle en bleu correspond au modèle 1CW (multiplié par 0.128) et celle en vert correspond au modèle 1DW (multiplié par 0.336). L'expérience, les modèles 1CW et 1DW sont normalisés à la même échelle absolue donnée par la théorie BBK au maximum du lobe binaire.

lobe de recul. Il est dû à une interaction supplémentaire électron-noyau.

Nous remarquons, dans les présentes expériences, que l'amplitude du lobe de recul est plus importante que celle du lobe binaire dans le cas de l'ionisation de l'orbitale interne ($2a_1$). Ce comportement a été déjà remarqué dans le cas de la simple ionisation du méthane [LNS2009]. Nous notons aussi que la signature du caractère p pour l'orbitale externe de NH_3 n'apparaît pas dans nos expériences. Dans le cas du méthane, on a pu distinguer ce caractère pour l'orbitale externe seulement pour des basses énergies de l'électron éjecté.

Les trois théories 1CW, 1DW et BBK reproduisent assez bien la structure du lobe binaire. En fait, les deux théories 1CW et 1DW donnent un lobe binaire aligné avec la direction du moment de transfert, ce qui est attendu des théories basées sur la première approximation de Born. Mais les lobes binaires mesurés sont décalés vers les plus grands angles d'environ 10° en particulier pour l'orbitale la plus externe ($3a_1$) pour diminuer ensuite pour les orbitales moléculaires les plus internes. Ce léger décalage, prédit par le modèle BBK, est dû aux interactions post-collisionnelles (PCI) qui prennent en compte l'interaction répulsive entre les deux électrons sortants. Même si nos trois théories décrivent assez bien la forme générale des lobes binaires pour les orbitales étudiées nous remarquons néanmoins que l'expérience montre des lobes binaires ayant un épaulement. Ces structures deviennent plus prononcées vers les grands angles en allant des couches externes

vers les couches internes de la molécule. Ces structures ne sont prédites par aucune des théories utilisées dans cette étude.

De plus, il n'y a pas de bon accord entre la théorie et l'expérience dans la région du lobe de recul. En effet, le lobe de recul est largement sous-estimé par les calculs théoriques comme dans le cas de l'ionisation du méthane [LBN2009]. Les théories prédisent essentiellement de petites structures du lobe de recul en comparaison avec l'expérience.

On pourrait penser que le désaccord observé est dû à l'effet de distorsion non pris en compte dans le modèle BBK, puisque dans le BBK calculé, l'électron éjecté est décrit par une simple onde coulombienne et non par une onde distordue qui prend en compte le vrai potentiel d'interaction. Cependant le modèle 1DW ne montre aucune amélioration. Ainsi, l'introduction de l'effet de distorsion dans le modèle BBK ne produira probablement pas de grandes modifications à priori. Comme le modèle de Lin *et al* [LMR2014] est en mesure d'expliquer une partie des expériences sur CH₄ nous pourrions appliquer un modèle multicentrique de trois ondes distordues [ZLW2014] dans lequel les électrons incident, diffusé et éjecté sont tous décrits par des ondes distordues et tous les électrons de la cible sont pris en compte et non plus le seul électron dit actif de la cible.

Nous rappelons aussi que le bon accord entre les résultats du modèle BBK et des expériences (e,2e) a été trouvé pour des cinématiques qui correspondent à la condition de Bethe-ridge pour laquelle le moment de transfert est égal à la valeur du moment d'éjection ($K = k_b$) [CDH2006] : ce n'est pas le cas dans nos expériences, où $K < 1$ u.a et $k_b = 2, 33$ u.a. Cela est probablement l'une des raisons du désaccord observé entre nos expériences et les théories.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les sections efficaces triplement différentielles pour l'ionisation simple des trois orbitales de valence de la molécule NH₃ à ~ 600 eV en utilisant la technique (e,2e). Les données expérimentales ont été comparées à des calculs théoriques de la première approximation de Born (1CW et 1DW) et au modèle BBK. Les trois théories reproduisent très bien la forme de la région binaire pour chaque orbitale moléculaire, par contre, le lobe de recul est largement sous-estimé. Les résultats présentés montrent qu'un développement théorique considérable est encore nécessaire pour décrire correctement l'ionisation simple de la molécule d'ammoniac.

Bibliographie

- [NSC2008] Naja A, Staicu Casagrande E M, Lahmam-Bennani A, Stevenson M, Lohmann B, Dal Cappello C, Bartschat K, Kheifets A, Bray I and Fursa D V, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 41 085205 (2008)
- [LBN2009] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I, and Houamer S, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 42, 165201 (2009)
- [TCN2015] Tóth I, Campeanu R I and Nagy L, *Eur. Phys. J. D.* 69 2 (2015)
- [NMC2013] Nixon K L, Murray A J, Chaluvadi H, Ning C, Colgan J and Madison D H, *J. Chem. Phys.* 138, 174304 (2013)
- [BMF1988] Bawagan A O, Müller-Fiedler R, Brion C E, Davidson E R and Boyle C, *J. Chem. Phys.* 120 335 (1988)
- [Moc1964] Moccia R, *J. Chem. Phys.* 40, 2176 (1964)
- [BBK1989] Brauner M, Briggs J S and Klar H J. *Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 22, 2265 (1989)
- [RRS1980] Roy A, Roy K and Sil N C J. *Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 13 3443 (1980)
- [KMi1989] Kornberg M A and Miraglia J E *Phys. Rev. A* 48 3714 (1989)
- [LNS2009] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I, and Houamer S *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 42, 165201 (2009)
- [LBN2009] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I and Houamer S, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 42, 165201 (2009)
- [ZLW2014] Zhang S, Li X Y, Wang J G, Qu Y Z, and Chen X *Phys. Rev. A* 89, 052711 (2014)
- [LMR2014] Lin C Y, McCurdy C W, and Rescigno T N *Phys. Rev. A* 89, 0.52718 (2014)
- [CDH2006] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A, *Phys. Rev. A* 73, 012717 (2006)

Chapitre **IV**

Simple et double ionisation du méthane par impact d'électrons

Sommaire

Partie I: Simple ionisation du méthane	71
IV.1 Description théorique utilisée pour décrire la simple ionisation du méthane	73
IV.1.1. Description de l'état initial	73
IV.1.2. Description de l'état final	73
A. Modèle 1CW Gamow	73
B. Modèle 1CW Ward-Macek	75
C. Modèle DS3C: charges effectives dans le modèle BBK	75
IV.2 Sections efficaces triplement différentielles de CH ₄	75
IV.2.1. Conditions expérimentales	75
IV.2.2. Discussion	76
IV.3 Sections efficaces doublement différentielles pour l'ionisation du méthane	78
IV.3.1. Conditions expérimentales	78
IV.3.2. Discussion	78
IV.4 Conclusion pour l'étude de la simple ionisation du méthane	85
Partie II: Double ionisation du méthane	85
IV.5 Description théorique de la double ionisation du méthane	86
IV.5.1. Description de l'état initial	87
IV.5.2. Description de l'état final	87
IV.5.3. Modèle "Two Coulomb Waves-Gamow factor" (Modèle 2CWG)	90
IV.5.4. Modèle "Two Coulomb Waves-Ward Macek factor" (Modèle 2CWWM)	91
IV.6 Résultats théoriques et expérimentaux de la double ionisation du méthane	91
IV.6.1. Conditions expérimentales	91
IV.6.2. Discussion	92
IV.7 Conclusion	95

Bibliographie	97
-------------------------	----

Première partie

Simple ionisation du méthane

La simple ionisation du méthane a été étudiée récemment par Nixon et al [NMC2012] pour une faible énergie incidente pour laquelle nos modèles actuels ne conviennent pas. Les résultats d'expériences (e, 2e) sur le méthane, pour une énergie incidente plus élevée, pour les orbitales de valence interne ($2a_1$) et externe ($1t_2$), ont été comparés au modèle One Coulomb Wave (1CW) et au modèle BBK [LNS2009]. Les deux théories peuvent reproduire la distribution angulaire de l'électron éjecté dans la région binaire. Cependant, il est difficile pour ces deux théories de prédire la forte amplitude dans la région du recul donnée par l'expérience.

Sur le plan théorique, d'autres modélisations ont été élaborées pour tenter de mieux décrire le processus de SI de petites molécules. Pour la SI de CH_4 , Tóth et Nagy [TóN2010] ont calculé un potentiel sphérique moyen créé par l'atome de carbone qui se trouve au centre de la molécule, et dont le rayon correspondant est défini par la distance C-H. Ils ont développé deux modèles où les électrons incident, diffusé et éjecté sont décrits par des ondes distordues : ES (en anglais : electron screening) et TS (en anglais : total screening) dans lesquels le rayon C-H joue le rôle d'un paramètre. Cette approche, très discutable, ne donne pas un très bon accord avec l'expérience. Lin *et al* [LMR2014] ont obtenu un meilleur accord dans le cas de l'ionisation simple du méthane pour les mêmes données expérimentales (en particulier, lorsque l'électron éjecté a une énergie de 74 eV.). Leur modèle est une application de la méthode variationnelle de Kohn : il sous-estime un peu l'amplitude du lobe de recul pour l'ionisation de l'orbitale externe ($1t_2$) mais est incapable de prédire le décalage par rapport à la direction du moment de transfert pour le pic binaire, vu qu'il s'agit d'un modèle du premier ordre. La principale différence entre ce modèle théorique et les autres, est que Lin *et al* considèrent tous les électrons de la cible étudiée alors que dans toutes les autres méthodes un seul électron actif (celui qui sera éjecté) est pris en compte.

Récemment, l'approximation 'molecular three-body distorted wave' (M3DW) a permis de retrouver certaines caractéristiques de la distribution angulaire de la SI de CH_4 [NMC2013], mais certaines structures additionnelles n'étaient pas décrites par cette théorie.

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la section efficace triplement différentielle obtenus pour la simple ionisation de l'orbitale externe du méthane. De même, nous présentons des résultats théoriques d'une série de mesures des sections efficaces doublement différentielles de la simple ionisation du méthane. Nos résultats sont comparés à des données expérimentales fournies par le laboratoire eCOL localisé à Afyon en Turquie.

IV.1 Description théorique utilisée pour décrire la simple ionisation du méthane

La simple ionisation du méthane par impact d'électrons est schématisée comme suit :



où \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_a et \mathbf{k}_b sont les vecteurs d'onde des électrons incident, diffusé et éjecté. Les deux électrons incident et diffusé sont repérés par le vecteur position \mathbf{r}_0 tandis que l'électron éjecté est repéré par le vecteur position \mathbf{r}_1 .

IV.1.1. Description de l'état initial

Dans cette partie, nous étudions la simple ionisation de l'orbitale externe $1t_2$ du méthane dans son état gazeux. En considérant l'approximation du coeur gelé, on réduit le problème de 10 électrons cible à un problème d'un électron 'actif' cible. C'est cet électron qui sera éjecté lors de la simple ionisation.

La fonction d'onde initiale $\Psi_i(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$ est représentée comme le produit d'une onde plane $\phi(\mathbf{r}_0)$ qui décrit l'électron incident, et d'une fonction d'onde mono-centrique de Moccia $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ [Moc1964] qui décrit l'état fondamental de l'électron actif de CH_4 . Soit :

$$\Psi_i(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \phi(\mathbf{r}_0)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (IV.1.1)$$

La fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ est développée suivant ce qui a été décrit dans le chapitre III (III.1.1.). Les paramètres nécessaires pour construire cette fonction d'onde sont regroupés dans le tableau (IV.1).

IV.1.2. Description de l'état final

L'état final du système collisionnel est composé d'un électron diffusé et d'un électron éjecté. Dans ce qui suit, nous allons présenter les modèles théoriques qu'on a utilisés pour décrire la distribution angulaire de la section efficace triplement différentielle (SETD) pour la simple ionisation de l'orbitale $1t_2$ du méthane. Ces modèles sont : 1CW, 1CW Gamow, 1CW Ward-Macek, BBK et DS3C. Le modèle 1CW a déjà été présenté dans le chapitre III section (III.1.3.), ainsi que le modèle BBK, section (III.1.3.).

A. Modèle 1CW Gamow

Dans ce modèle, les électrons incident et diffusé sont décrits par une onde plane tandis que l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne. L'idée de ce modèle est de prendre en compte l'interaction répulsive entre les deux électrons émergents (le diffusé et l'éjecté). Cette interaction est décrite par le facteur de Gamow défini par :

$$\varphi_G(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|) = \exp\left(-\frac{\pi\chi_{bc}}{2}\right) \Gamma(1 - i\chi_{bc}) \quad (IV.1.2)$$

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

FIGURE IV.1 – Liste des différents coefficients (a_i, ξ_i) et des nombres quantiques (n_i, l_i, m_i) inclus dans la combinaison linéaire d'orbitales atomiques pour la description de la molécule CH_4 . Les cinq orbitales moléculaires nécessaires pour décrire la molécule de méthane sont notées $1a_1$, $2a_1$, $1t_{2x}$, $1t_{2y}$, et $1t_{2z}$. Les potentiels d'ionisation correspondants sont exprimés en unités atomiques.

avec $\chi_{bc} = \frac{1}{|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|}$. Le facteur de Gamow [BBK1991, RRR1998], est un facteur correctif qui représente en partie l'interaction entre les électrons du continuum dans l'état final. Ce modèle ne pourra jamais donner une amplitude exacte mais ce défaut n'est pas très important ici car les mesures ne sont pas absolues.

B. Modèle 1CW Ward-Macek

Dans ce modèle l'interaction répulsive entre les deux électrons diffusé et éjecté est décrite par le facteur de Ward-Macek [WaM1994], défini par :

$$\varphi_{WM}(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|) = \exp\left(-\frac{\pi\chi_{bc}}{2}\right)\Gamma(1 - i\chi_{bc}) {}_1F_1(i\chi_{bc}, 1, -i|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|r_{12av}) \quad (\text{IV.1.3})$$

avec $\chi_{bc} = \frac{1}{|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|}$ et r_{12av} est la distance moyenne de $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. On sait depuis un certain temps que le facteur de Gamow diminue beaucoup trop l'amplitude de la section efficace. Ainsi, le facteur de Ward-Macek est considéré comme un facteur correctif du facteur de Gamow car l'amplitude est nettement moins diminuée.

C. Modèle DS3C : charges effectives dans le modèle BBK

Le modèle BBK ne donne pas de bon accord avec les mesures expérimentales lorsque l'énergie incidente est plus petite que 150 eV. Cela est dû à plusieurs facteurs :

- a) l'électron incident ne peut plus être décrit par une onde plane mais par une onde distordue.
- b) la fonction 3C ne peut plus être utilisée lorsque l'on se rapproche du cas limite de l'ionisation (l'énergie des électrons diffusé et éjecté devient très faible). Le comportement de la fonction 3C ne reproduit pas le comportement prévu par la loi de Wannier (et par l'expérience).

Un moyen d'améliorer alors le modèle 3C pour une énergie incidente faible est d'introduire des charges effectives dans chaque fonction d'onde coulombienne [ZSQ1997]. Ces charges effectives vont dépendre des positions et vitesses respectives des électrons diffusé et éjecté.

IV.2 Sections efficaces triplement différentielles de CH₄

IV.2.1. Conditions expérimentales

Les mesures expérimentales ont été effectuées au laboratoire e-COL (Afyon, Turquie) en utilisant un spectromètre d'électrons conçu pour réaliser des expériences (e, 2e). Une description détaillée a été donnée précédemment [OCU2013, DUS2007, SDO2011]. Brièvement, le dispositif expérimental se compose d'un canon à électrons produisant un faisceau d'électrons qui traverse le gaz à étudier perpendiculairement, deux analyseurs d'énergie hémisphériques électrostatiques équipés chacun d'un détecteur channel electron multiplier (CEM), d'une cage de Faraday et d'un système d'acquisition de données

Fig(IV.2). Le spectromètre est contenu dans une chambre à vide cylindrique en acier ionxydable où la pression est d'environ $\sim 2 \times 10^{-6}$ mbar pendant l'expérience. Le spectromètre fonctionne avec un courant d'électrons de $\sim 2 \mu\text{A}$ et une résolution de $\sim 0,7$ eV. La technique (e,2e) est utilisée pour détecter les deux électrons sortants (diffusé et éjecté) en coïncidence.

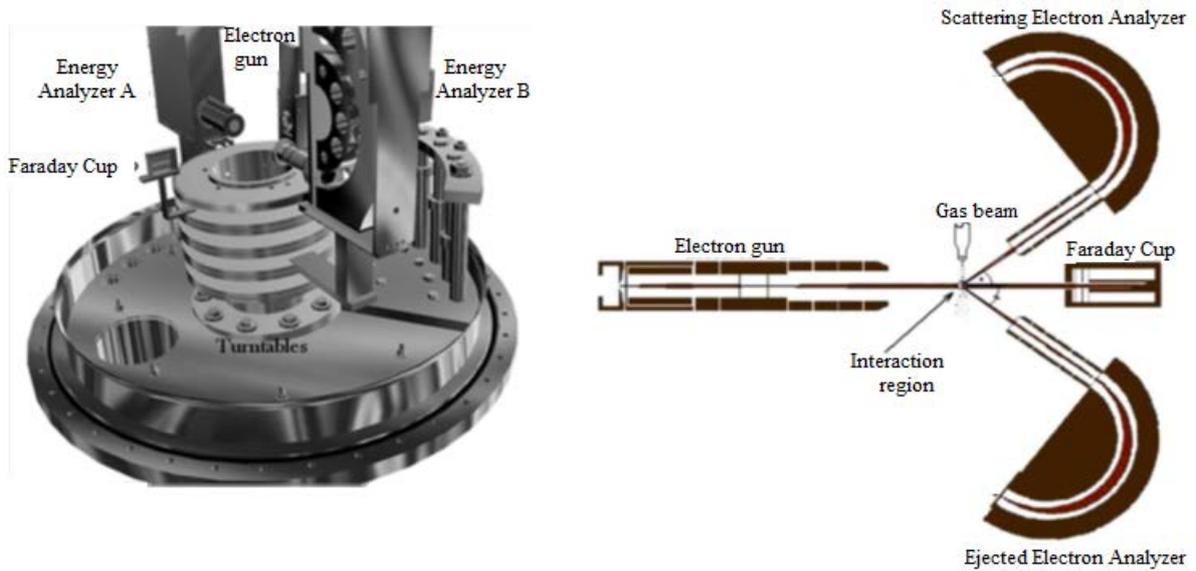


FIGURE IV.2 – Schéma des principaux composants du dispositif expérimental localisé à Afyon

Nous présentons des mesures de la section efficace triplement différentielle (SETD) de l'orbitale ($1t_2$) la plus externe du méthane ayant un potentiel d'ionisation $IP^+ = 14.25$ eV. L'énergie incidente E_0 est égale à 250 eV. L'électron éjecté est détecté à une énergie de $E_b = 50$ eV pour un angle d'éjection allant de 0° à 300° dans une géométrie coplanaire asymétrique. L'électron diffusé est détecté pour $\theta_a = 10^\circ$ et $\theta_a = 20^\circ$, et son énergie E_a peut être calculée à partir de l'équation de conservation de l'énergie telle que : $E_0 = E_a + E_b + IP^+$.

IV.2.2. Discussion

Les sections efficaces triplement différentielles (SETD) décrivant l'éjection d'un seul électron de l'orbitale $1t_2$ du méthane sont représentées dans la figure (IV.3). Nous avons comparé ces résultats expérimentaux aux modèles théoriques : 1CW, BBK (dit 3C) et DS3C. Nous avons considéré, de plusieurs façons, les interactions post collisionnelles (PCI) existantes entre les deux électrons émergents.

Comme pour l'étude de la SETD de l'ammoniac (chapitre III), la distribution angulaire des (e,2e) est caractérisée par une structure comportant deux lobes : d'une part, un lobe vers l'avant dû à une collision directe binaire électron-électron, et d'autre part, un lobe de recul dû à une rétrodiffusion de l'électron éjecté causée par l'ion résiduel.

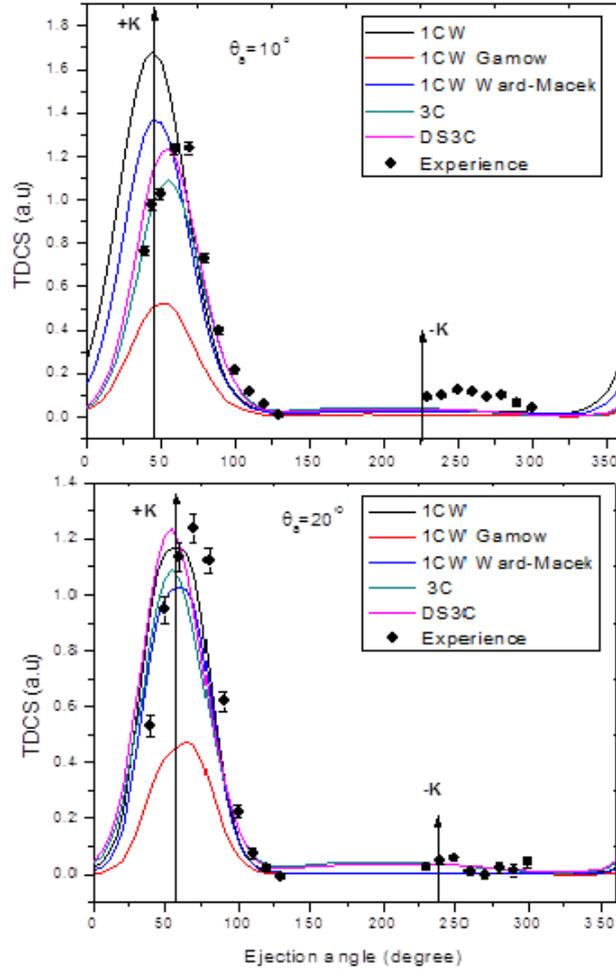


FIGURE IV.3 – SETD de la simple ionisation du CH_4 pour les paramètres expérimentaux : $E_0 = 250$ eV et $E_b = 50$ eV. L'expérience et toutes les théories sont normalisées à la même échelle absolue donnée par le modèle DS3C au maximum du lobe binaire.

Les données expérimentales montrent un décalage de 15° pour $\theta_a = 10^\circ$ et 13° pour $\theta_a = 20^\circ$ par rapport à la direction du moment de transfert ($+\mathbf{K}$). Quand au lobe de recul, l'intensité correspondant à l'angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$ est plus grande que celle obtenue à $\theta_a = 20^\circ$.

Le modèle théorique 1CW reproduit un lobe binaire (dans les deux cas étudiés) dirigé dans la direction du moment de transfert. C'est un résultat attendu car ce modèle a été conçu dans le cadre de la première approximation de Born. Il permet donc de bien décrire l'interaction binaire électron incident-électron cible. Le modèle 1CW Gamow donne une amplitude du lobe binaire beaucoup plus faible que celle donnée par le modèle 1CW. Le modèle 1CW Ward-Macek a un effet modérateur quand on compare ses résultats à ceux donnés par 1CW Gamow. Les modèles 3C et DS3C permettent d'expliquer le décalage du pic binaire pour $\theta_a = 10^\circ$ mais pas pour $\theta_a = 20^\circ$.

Concernant la région du pic de recul, toutes nos théories sous-estiment l'amplitude de

ce pic donnée par l'expérience pour $\theta_a = 10^\circ$, alors que pour $\theta_a = 20^\circ$ une partie du lobe de recul est décrite par les modèles 3C et DS3C.

IV.3 Sections efficaces doublement différentielles pour l'ionisation du méthane

Dans ce qui suit, nous présentons des résultats théoriques des sections efficaces doublement différentielles (SEDD) pour une série d'énergies incidentes E_0 allant des faibles énergies (50 eV) aux énergies intermédiaires (250 eV). Ces résultats ont été comparés à des expériences réalisées à l'université Afyon Kocatepe en Turquie au sein du laboratoire eCOL. Le but de cette étude est de fournir une approche théorique capable de décrire les données expérimentales de la simple ionisation de la molécule du méthane pour la gamme d'énergie incidente étudiée.

IV.3.1. Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures des SEDD est identique à celui décrit dans le paragraphe (IV.2.1.). Les mesures de DDCS sont réalisées par la détection des électrons éjectés à des angles différents ou à différentes énergies dans une géométrie coplanaire asymétrique. La série des mesures de SEDD du méthane est représentée dans le tableau (IV.1). L'énergie de l'électron non détecté (E_a celle du diffusé) peut être calculée à partir de la loi de conservation de l'énergie $E_0 = E_a + E_b + IP^+$, avec IP^+ le potentiel de simple ionisation du méthane correspondant à l'ionisation de $1t_2$ et à celle de $2a_1$ le cas échéant.

E_0 (eV)	$E_{détectée} = E_b$ (eV)		
50	20	25	
100	25	50	75
150	50	75	100
200	50	75	100
250	50	75	100

TABLE IV.1 – Série des mesures des sections efficaces doublement différentielles de CH_4 .

IV.3.2. Discussion

Une série de sections efficaces doublement différentielles est représentée par les figures (IV.4 - IV.8). Les données expérimentales sont obtenues en détectant un électron correspondant à chaque cas. Nous avons comparé les résultats de l'expérience aux modèles 1CW, 1CW Gamow et 1CW Ward-Macek. L'expérience est normalisée à 1CW Ward-Macek.

Nous n'avons pas pu obtenir des résultats avec les modèles 3C et DS3C car la méthode utilisée dans le code BBK s'est avérée instable pour certaines conditions cinématiques.

IV.3. SECTIONS EFFICACES DOUBLEMENT DIFFÉRENTIELLES POUR L'IONISATION DU MÉTHANE

Nous avons alors décidé d'utiliser une autre méthode (développée par Miraglia et Kornberg) qui ne présente pas ces instabilités mais nécessite beaucoup de points d'intégration et donc de temps de calcul.

Dans chaque graphe, nous représentons un vecteur qui a comme rôle d'indiquer le maximum théorique selon la cinématique de chaque cas. Les deux vecteurs bleu et orange indiquent le maximum théorique pour les orbitales $1t_2$ et $2a_1$ respectivement. Sachant que $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_b = \mathbf{k}_a$ d'après la loi de conservation de la quantité de mouvement (avec le moment de recul \mathbf{q} considéré comme nul), on aura alors :

$$\cos(\theta_{max}) = \frac{k_0^2 + k_b^2 - k_a^2}{2k_0k_b}$$

Du point de vue général, nous remarquons que l'amplitude de la section efficace doublement différentielle diminue lorsque l'énergie de l'électron détecté (l'éjecté dans nos cas) augmente. On observe un bon accord entre l'expérience et les calculs théoriques pour les cas où l'énergie incidente est bien supérieure au potentiel d'ionisation simple du méthane ($IP^+ = 14.25$ eV). Concernant le modèle 1CW Gamow, considéré comme une extension du modèle 1CW dans lequel les interactions PCI sont décrites par le facteur de Gamow, ce dernier diminue beaucoup trop la valeur de normalisation de la SEDD, et on note donc un mauvais accord entre ce modèle et l'expérience.

Le modèle 1CW Ward-Macek, dans lequel les effets PCI sont décrits par le facteur de Ward-Macek, donne pour certains points, une forme plus proche à celle donnée par le modèle 1CW. Ce qui justifie notre normalisation de l'expérience au modèle 1CW Ward-Macek.

Une perspective de notre travail serait l'obtention des résultats donnés par les modèles 3C et DS3C pour les sections efficaces doublement différentielles.

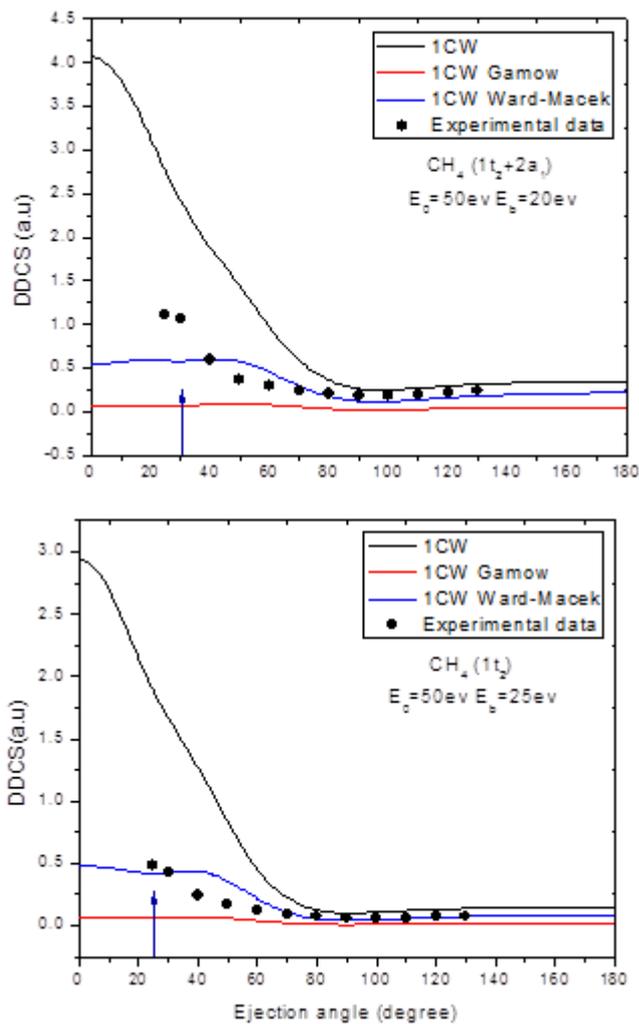


FIGURE IV.4 – SEDD de la simple ionisation du CH_4 pour l'énergie incidente $E_0 = 50 \text{ eV}$. L'expérience est normalisée à l'échelle absolue donnée par le modèle 1CW Ward-Macek.

IV.3. SECTIONS EFFICACES DOUBLEMENT DIFFÉRENTIELLES POUR
L'IONISATION DU MÉTHANE

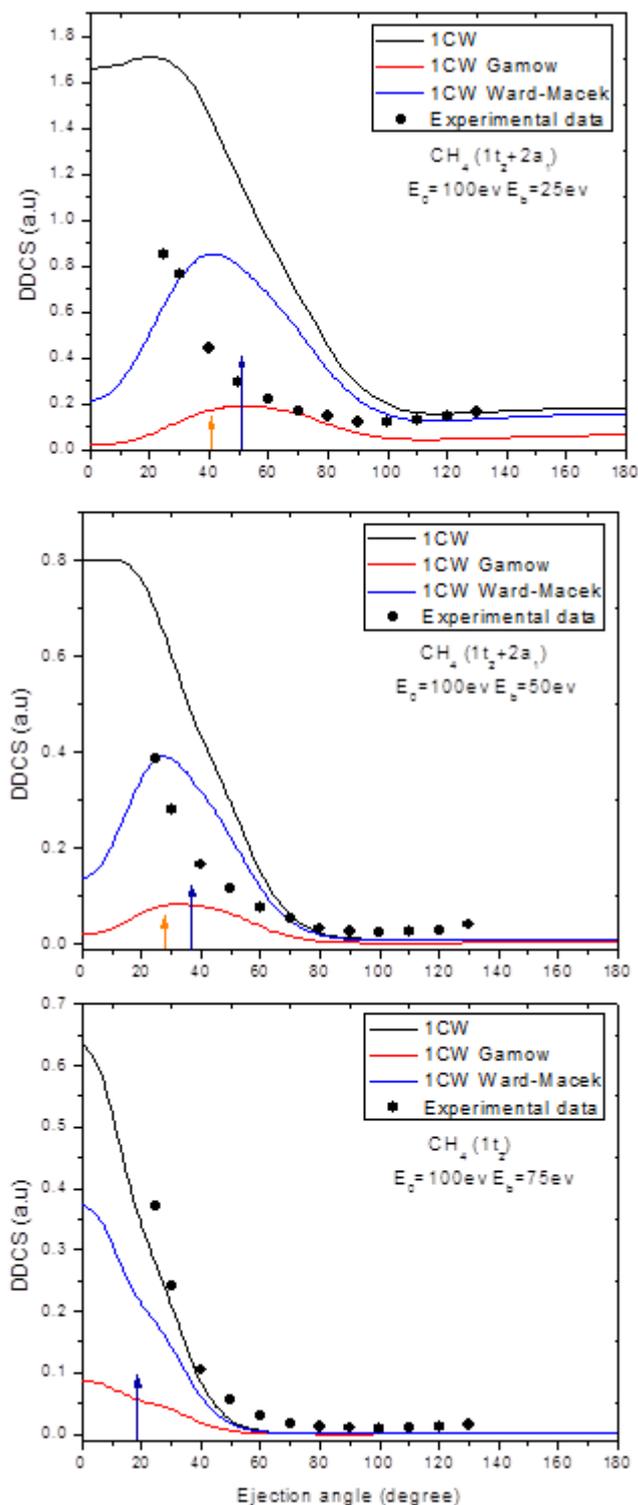


FIGURE IV.5 – SEDD de la simple ionisation du CH_4 pour l'énergie incidente $E_0 = 100$ eV. L'expérience est normalisée à l'échelle absolue donnée par le modèle 1CW Ward-Macek.

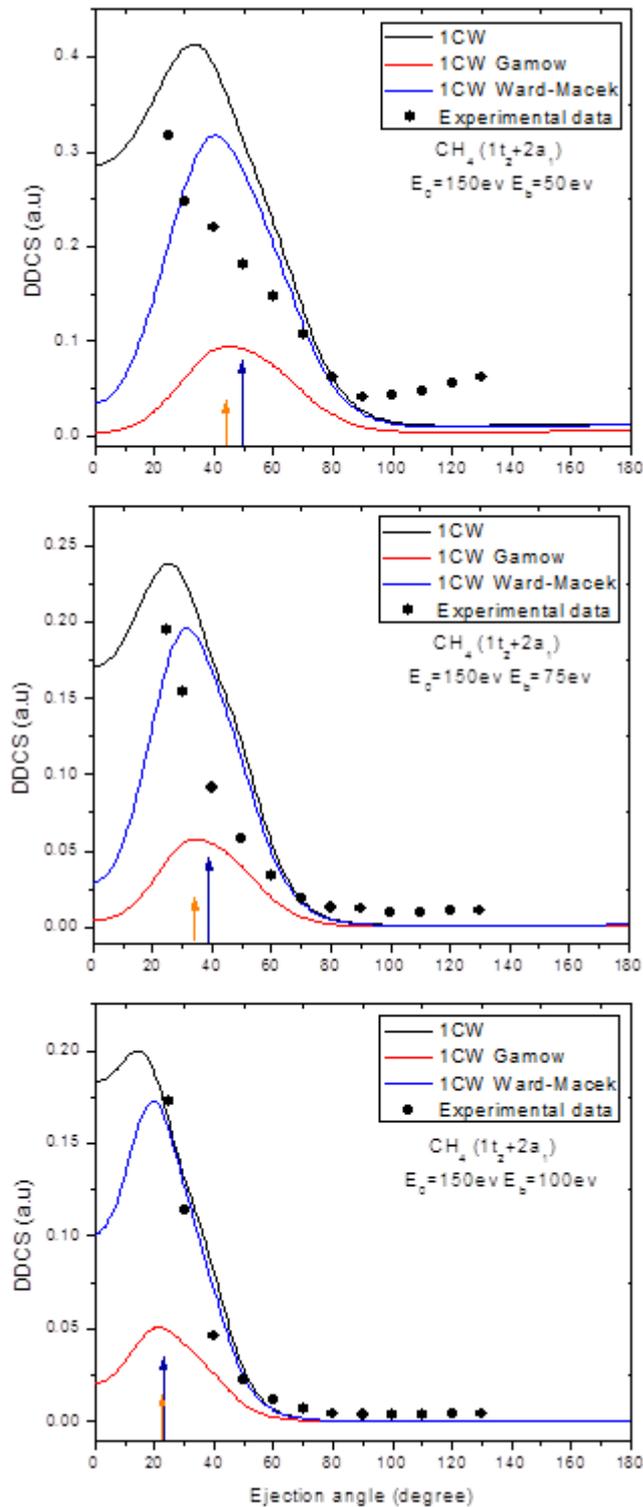


FIGURE IV.6 – SEDD de la simple ionisation du CH_4 pour l'énergie incidente $E_0 = 150$ eV. L'expérience est normalisée à l'échelle absolue donnée par le modèle 1CW Ward-Macek.

IV.3. SECTIONS EFFICACES DOUBLEMENT DIFFÉRENTIELLES POUR
L'IONISATION DU MÉTHANE

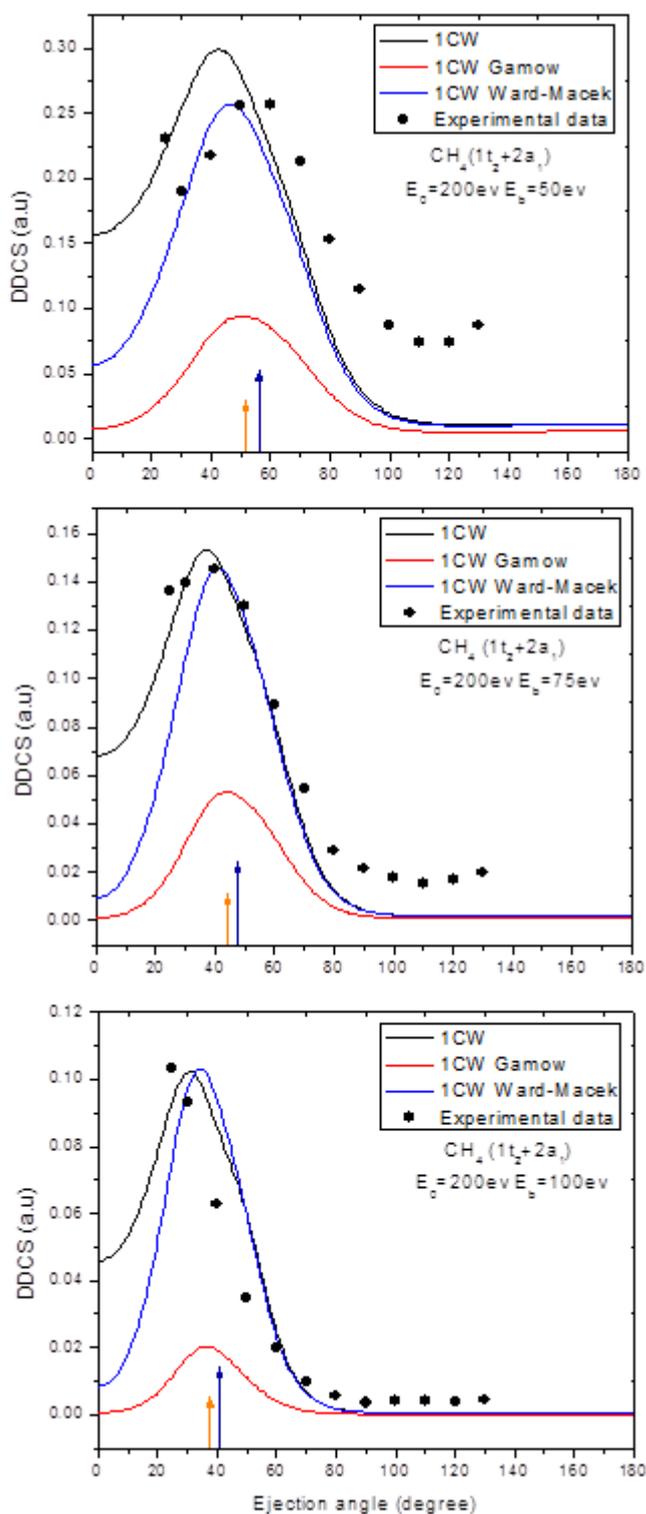


FIGURE IV.7 – SEDD de la simple ionisation du CH_4 pour l'énergie incidente $E_0 = 200 \text{ eV}$. L'expérience est normalisée à l'échelle absolue donnée par le modèle 1CW Ward-Macek.

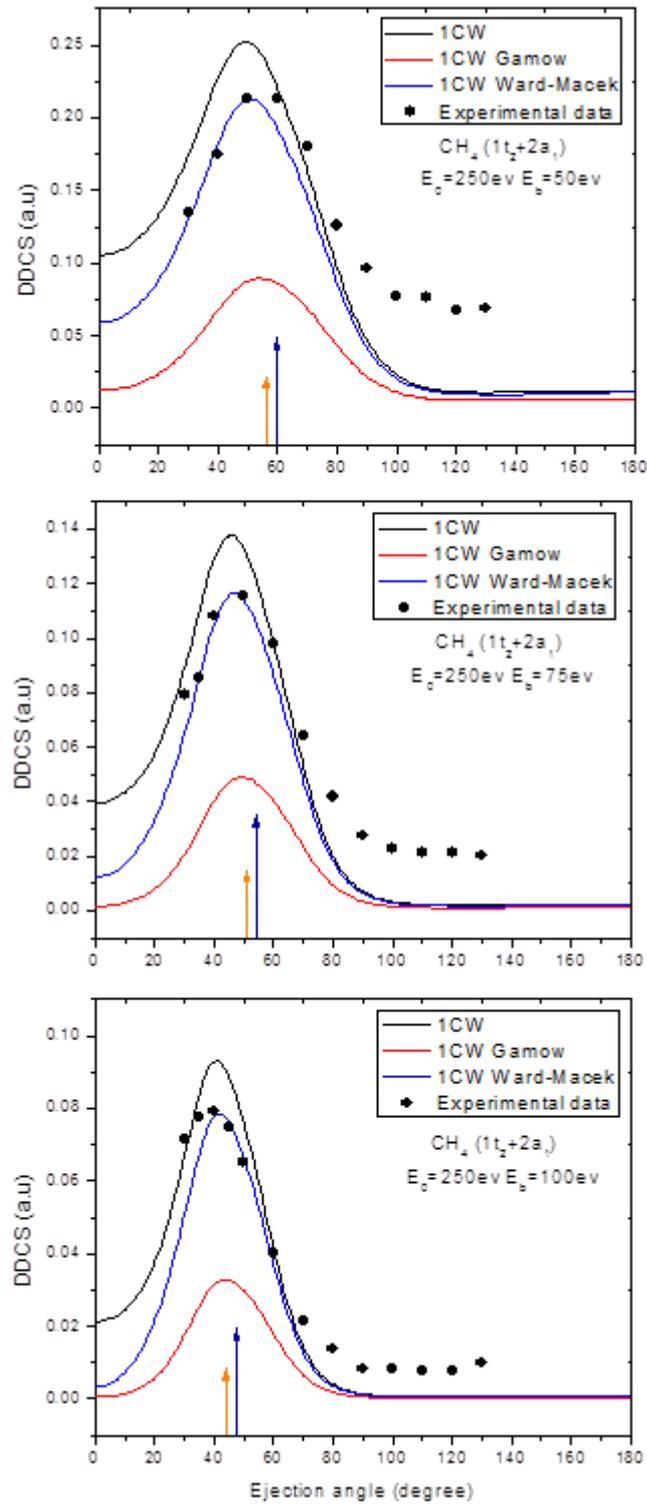


FIGURE IV.8 – *SEDD* de la simple ionisation du CH_4 pour l'énergie incidente $E_0 = 250$ eV. L'expérience est normalisée à l'échelle absolue donnée par le modèle 1CW Ward-Macek.

IV.4 Conclusion pour l'étude de la simple ionisation du méthane

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats théoriques des sections efficaces triplement et doublement différentielles de la simple ionisation du méthane. Les données expérimentales ont été fournies par le laboratoire eCOL situé à Afyon en Turquie. Les modèles 3C et DS3C expliquent en partie les résultats expérimentaux concernant les (e,2e). Il nous resterait à appliquer ces modèles pour les DDCS et à perfectionner ces mêmes modèles en prenant en compte la distorsion subie par chaque électron (incident, diffusé et éjecté), ce que permet la nouvelle méthode de calcul de BBK.

Deuxième partie

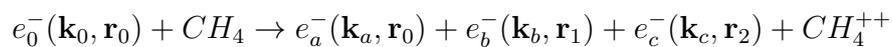
Double ionisation du méthane

Des mesures de sections efficaces quadruplement différentielles (4SED) pour l'étude de la double ionisation des gaz rares tels que He, Ne et Ar ont été reportées dans des études antérieures [LSN2010, SCL2011, LLS2011]. Les résultats correspondants ont été obtenus pour une géométrie coplanaire avec des énergies des électrons éjectés égales et inégales. En outre, des expériences de double ionisation (DI) sur le méthane ont été réalisées avec des énergies d'électrons éjectés égales et inégales $(E_b : E_c) = (37 : 37)$ eV et $(E_b : E_c) = (37 : 12)$ eV [SLL2014]. Ces résultats expérimentaux ont été comparés à ceux donnés par une approximation du modèle 3C bien connue, dit 2CWG, où le facteur de Gamow a été utilisé pour décrire la répulsion entre les deux électrons éjectés. Jusqu'à présent, seuls les modèles du premier ordre sont disponibles en raison de la complexité de la nature de la cible moléculaire.

Le but de ce travail est de modifier le modèle utilisé jusqu'à présent (2CWG) car le facteur de Gamow diminue trop l'amplitude des 5SED particulièrement lorsque ces deux électrons éjectés ont la même énergie d'éjection [DaA2008]. A cet effet, nous avons remplacé le facteur de Gamow par un facteur correctif, dit facteur de Ward-Macek, d'où l'obtention du modèle noté 2CWWM. Le deuxième objectif de ce travail est de valider notre modèle théorique, en comparant ses résultats à ceux donnés par l'expérience (et en particulier à celle réalisée récemment $(E_b : E_c) = (12 : 12)$ eV).

IV.5 Description théorique de la double ionisation du méthane

La double ionisation du méthane par impact d'électrons est schématisée par la réaction suivante :



où \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_a , \mathbf{k}_b et \mathbf{k}_c représentent les vecteurs d'onde des électrons incident, diffusé et des deux électrons éjectés. De même, les deux électrons incident et diffusé sont repérés par le vecteur position \mathbf{r}_0 tandis que les électrons éjectés sont repérés par les vecteurs position \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 .

IV.5.1. Description de l'état initial

Dans le présent travail, on considère la double ionisation de l'orbitale externe de la molécule CH₄ ($1t_2$), triplement dégénérée ($1t_{2x}$, $1t_{2y}$ et $1t_{2z}$), dans son état gazeux. On réduit le problème des 10-électrons cible à un problème à 2-électrons cible, en considérant l'approximation du coeur gelé. Ainsi, ces deux électrons '**actifs**' seront éjectés durant le processus de double ionisation.

Le système collisionnel dans la voie d'entrée est décrit 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 du méthane.

$$\Psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_0)\phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{IV.5.1})$$

avec,

$$\phi(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0} \quad (\text{IV.5.2})$$

La fonction d'onde qui décrit les deux électrons '**actifs**' $\phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est donnée par un produit de deux fonctions mono-centriques de Moccia [Moc1964] symétriques ou anti-symétriques, soit :

$$\phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm \varphi_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \quad (\text{IV.5.3})$$

avec,

$$\varphi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_i(\mathbf{r}_1) \times \psi_j(\mathbf{r}_2) \quad (\text{IV.5.4})$$

où $\psi_i(\mathbf{r})$ est une fonction mono-centrique de Moccia, elle est donnée par l'expression de l'équation (III.1.2). Les indices i et j se réfèrent aux deux orbitales occupées par les électrons actifs. Si $i = j$, les deux électrons éjectés sont issus de la même orbitale. Alors que si $i \neq j$, les deux électrons sont éjectés de deux orbitales différentes. Le signe + dans l'expression (IV.5.3) correspond à une fonction d'onde ayant un spin antisymétrique, tandis que le signe - correspond à une fonction d'onde ayant un spin symétrique.

IV.5.2. Description de l'état final

À l'état final, le système est constitué de trois électrons émergents : le diffusé et les deux éjectés. La façon de décrire les électrons du continuum joue un rôle important dans l'étude théorique du processus de la double ionisation, en particulier pour ce qui concerne la prise en compte de leur répulsion.

Dans ce cadre, le modèle (dit 6C) nécessite un produit de 6 fonctions d'onde coulombiennes décrivant les interactions entre chacun des électrons sortants avec la cible résiduelle d'une part, et les interactions entre chaque paire d'électrons mises en jeu d'autre part. Il nécessite une intégration numérique à 9 dimensions dans le cas de la double ionisation d'un atome et de douze dans le cas d'une molécule ce qui rend son application très difficile, voire impossible pour le moment.

Dans le cadre de la première approximation de Born, l'électron diffusé est représenté par une onde plane, alors que les deux électrons éjectés sont décrits par une fonction d'onde coulombienne chacun, ne prenant en compte que l'interaction entre les électrons éjectés et le noyau de la cible ionisée. Dans le présent travail, nous avons utilisé deux modèles qui sont des approximations du modèle 3C : le modèle 2CWG et le modèle 2CWWM. Ces deux modèles sont développés dans le cadre de la première approximation de Born.

Par ailleurs, il est important de noter que la fonction d'onde décrivant l'état fondamental de la molécule du méthane, 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'ondes 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). Ainsi, la section efficace six fois différentielle (6SED) s'écrit comme suit :

$$\sigma^6(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{d^6\sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{d\Omega_{Euler}d\Omega_a d\Omega_b d\Omega_c dE_b dE_c} = \frac{k_a k_b k_c}{k_0} |f_{B1}|^2 \quad (\text{IV.5.5})$$

où $d\Omega_{Euler} = \sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$. Les angles solides de l'électron diffusé (e_a^-) et des deux électrons éjectés (e_b^- et e_c^-) sont donnés respectivement par $d\Omega_a$, $d\Omega_b$ et $d\Omega_c$. Soit l'amplitude de diffusion f_{B1} :

$$f_{B1} = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0) \Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10}) | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10}) | \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0) \phi_i(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10}) \rangle \quad (\text{IV.5.6})$$

Avec $\Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10})$ la fonction d'onde du double continuum de CH_4 . Le potentiel $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10})$ représente l'interaction coulombienne entre l'électron incident et la cible, soit :

$$V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{10}) = -\frac{6}{r_0} - \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_3|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_4|} + \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{r_{0i}} \quad (\text{IV.5.7})$$

avec $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_4 = \mathbf{R}_{CH} = 2.08$ u.a. la distance entre le centre de masse de l'atome de carbone et celui de chacun des quatre atomes d'hydrogène. \mathbf{r}_i représente le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron lié à la cible par rapport à l'atome central le plus lourd (le carbone) et $r_{0i} = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|$.

En considérant l'approximation du coeur gelé citée dans le paragraphe (IV.5.1.), l'expression de l'amplitude de diffusion sera alors :

$$f_{B1} = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_0) \Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_0) \phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{IV.5.8})$$

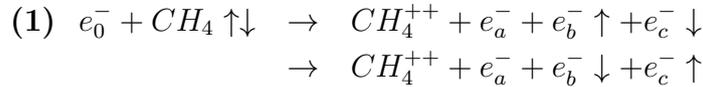
avec $V(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|}$, qui représente le potentiel d'interaction coulombien entre l'électron incident et les deux électrons actifs (qui seront éjectés par la suite). Après avoir intégré sur \mathbf{r}_0 en utilisant la relation de Bethe on aura :

$$f_{B1} = -\frac{2}{K^2} \langle \Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1) + \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_2) - 2 | \phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{IV.5.9})$$

Avec $\Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \varphi_{\text{corrélation}}(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c)$. Dans ce qui suit, nous détaillerons les expressions des facteurs de corrélation $\varphi_{\text{corrélation}}(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c)$ qu'on a utilisés.

• **Effet d'échange des électrons 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 (qui va devenir 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 :



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 $M_s = 1/2$ et $M_s = -1/2$. Par conséquent, le couplage de spin des deux électrons actifs de la molécule du méthane 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 $M_s = -S, -S+1, \dots, S$.

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

$$S_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

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

$$\phi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_2) + \varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_2)\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_1)] \times S_s(1, 2) \quad \text{(IV.5.10)}$$

et

$$\phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) + \psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)] \times S_s(1, 2) \quad \text{(IV.5.11)}$$

⊙ 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 :

$$S_T(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$S_T(1, 2) = \beta(1)\beta(2)$$

$$S_T(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

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

$$\phi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_2) - \varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_2)\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_1)] \times S_T(1, 2) \quad (\text{IV.5.12})$$

et

$$\phi_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) - \psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)] \times S_T(1, 2) \quad (\text{IV.5.13})$$

Sachant que l'orbitale $1t_2$ est triplement dégénérée ($1t_{2x}$, $1t_{2y}$ et $1t_{2z}$), soit $C_2^6 = 15$ états à considérer, les combinaisons possibles sont :

$$\begin{array}{cccc} 1t_{2x}, 1t_{2x} & 1t_{2x}, 1t_{2z} & 1t_{2x}, 1t_{2y} & 1t_{2y}, 1t_{2z} \\ 1t_{2y}, 1t_{2y} & 1t_{2x}, 1t_{2z} & 1t_{2x}, 1t_{2y} & 1t_{2y}, 1t_{2z} \\ 1t_{2z}, 1t_{2z} & 1t_{2x}, 1t_{2z} & 1t_{2x}, 1t_{2y} & 1t_{2y}, 1t_{2z} \\ & 1t_{2x}, 1t_{2y} & 1t_{2x}, 1t_{2y} & 1t_{2y}, 1t_{2z} \end{array}$$

Afin de faire une comparaison avec des expériences (e,3e), une intégration de l'expression (IV.5.5) sur les angles d'Euler est nécessaire pour l'obtention de la section efficace quintuplement différentielle (5SED) :

$$\sigma^5 = \frac{d^5\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b d\Omega_c dE_b dE_c} = \frac{1}{8\pi^2} \iiint d\alpha d\beta d\gamma [\sigma^6(\alpha, \beta, \gamma)] \quad (\text{IV.5.14})$$

On va comparer notre théorie avec des expériences de double ionisation réalisées par la technique (e,3-1e). Pour cette raison, il faut définir la section efficace quadruplement différentielle (4SED), soit :

$$\sigma^4 = \iint \sigma^5 d\Omega_c = \frac{d^4\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_b dE_c} \quad (\text{IV.5.15})$$

IV.5.3. Modèle "Two Coulomb Waves-Gamow factor" (Modèle 2CWG)

Dans ce modèle, chacun des deux électrons éjectés est décrit par une onde coulombienne, alors que l'interaction coulombienne répulsive entre eux est représentée par le facteur de Gamow. La fonction d'onde de l'état final $\Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ s'écrit :

$$\Psi_f(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_2) \pm \varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_2)\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_c, \mathbf{r}_1)] \times \varphi_G(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|) \quad (\text{IV.5.16})$$

où $\varphi_{CW}^-(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}_1)$ prend la forme d'une fonction d'onde coulombienne définie par l'expression (III.1.5). Sa charge effective Z est fixe et égale à 2. $\varphi_G(|\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_c|)$ représente le facteur de Gamow (IV.1.2). Ce facteur est capable de prendre en compte la forte répulsion qui existe entre des électrons lents ayant des vitesses voisines [HDL1994]. Lorsque la différence

entre les vitesses des électrons éjectés devient importante (l'un des électrons devenant très rapide par rapport à l'autre) l'interaction répulsive entre eux devient faible et le facteur répulsif de Gamow tend vers 1. Il est connu dans la littérature que le facteur de Gamow entraîne une forte baisse de l'amplitude des sections efficaces [GDE2000], pour cette raison, on a développé le modèle 2CWWM, essayant de corriger en partie l'effet du facteur de Gamow.

IV.5.4. Modèle "Two Coulomb Waves-Ward Macek factor" (Modèle 2CWWM)

Ce modèle consiste à décrire chaque électron éjecté par une onde coulombienne et de prendre en compte l'interaction répulsive entre les deux électrons éjectés, cette fois-ci par le facteur de Ward-Macek [WaM1994], défini par (IV.1.3).

IV.6 Résultats théoriques et expérimentaux de la double ionisation du méthane

IV.6.1. Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des expériences de double ionisation (DI), localisé à Orsay, est identique à celui décrit dans le chapitre II. Nous avons réalisé des expériences de DI par impact d'électrons, en utilisant la technique (e,3-1e) (technique détaillée dans le chapitre II, section II.4.3.). Le fait de mesurer la section efficace totale d'une DI, en faisant des expériences par la technique (e,3e), présente un grand défi et nécessite un temps énorme à cause de la petite valeur des sections efficaces. Sachant que les électrons résultants d'une DI sont : un électron diffusé (e_a^-) et deux électrons éjectés (e_b^- et e_c^-), nous avons détecté l'électron diffusé (e_a^-) en coïncidence avec l'électron éjecté (e_b^-) ayant la plus grande énergie. Bien que l'on ne puisse pas connaître la direction d'émission du deuxième électron éjecté (e_c^-), nous pouvons calculer son énergie grâce à la loi de conservation de l'énergie : $E_0 - IP^{++} = E_a + E_b + E_c$, avec un potentiel de DI (IP^{++}) de l'orbitale $1t_2$ de CH_4 égal à 38 eV. La résolution en énergie de chaque analyseur est de 3 eV.

Les expériences (e,3-1e) ont été réalisées pour les énergies de la paire des électrons éjectés suivantes : $(E_b, E_c)=(37 :37)$ eV, $(E_b, E_c)=(37 :12)$ eV (ces deux expériences ont été déjà publiées dans [SLL2014]) et $(E_b, E_c)=(12 :12)$ eV. Le tableau (IV.2) résume les conditions cinématiques ainsi que la valeur K et la direction θ_k du moment de transfert \mathbf{K} pour chacune des mesures.

$E_a = 500 \text{ eV}; \quad \theta_a = -6^\circ$			
Cible	CH ₄		
E_0 (eV)	612	587	562
E_b (eV)	37	37	12
E_c (eV)	37	12	12
K (a.u)	0.93	0.83	0.75
θ_k/θ_{-k} (deg)	43/223	50/230	58/238

TABLE IV.2 – Conditions cinématiques, valeurs et directions du moment de transfert pour chacune des mesures de la section efficace ($e, 3-1e$) de CH₄.

IV.6.2. Discussion

Les distributions angulaires des 4SED des expériences ($e, 3-1e$) pour la DI de l'orbitale la plus externe $1t_2$ du méthane pour $(E_b, E_c)=(37 :37)$ eV et $(12 :12)$ eV sont représentées respectivement dans les figures IV.9(a) et IV.9 (b). De même la 4SED de $(E_b, E_c)=(37 :12)$ eV est représentée dans la figure (IV.10). Notons que l'expérience et la théorie 2CWG sont normalisées à la même échelle absolue donnée par la théorie 2CWWM au maximum du lobe binaire.

Nous pouvons signaler quelques observations communes à propos des résultats expérimentaux. Elles peuvent être résumées en trois points :

1. Pour toutes les énergies étudiées, la distribution angulaire de la 4SED présente un lobe binaire et un lobe de recul. Ils pointent respectivement suivant la direction du moment de transfert ($+\mathbf{K}$) et dans la direction opposée ($-\mathbf{K}$).
2. Les deux lobes correspondants ne sont pas distribués d'une façon symétrique par rapport aux axes ($\pm\mathbf{K}$), et leur maximum se trouve largement décalé par rapport aux directions du moment de transfert.
3. L'apparition de structures additionnelles dans les deux lobes : binaire et de recul.

Les données expérimentales, présentées dans la figure (IV.9), pour une énergie égale des deux électrons éjectés, montrent une différence dans l'intensité du lobe de recul par rapport au lobe binaire : quand l'énergie des électrons éjectés est petite, le rapport entre les lobes binaire et de recul diminue. Une autre différence concernant la largeur du lobe binaire : dans le cas de $(12 : 12)$ eV, cette largeur est plus grande que dans le cas de $(37 : 37)$ eV.

En fait, en comparant l'expérience avec les résultats théoriques, nous pouvons signaler d'importantes différences entre ces théories du premier ordre et les expériences :

- i. Des structures additionnelles apparaissent dans les lobes binaires, non décrites par les théories qui brisent la symétrie de ces lobes par rapport à la direction $+\mathbf{K}$.
- ii. L'existence d'autres structures additionnelles dans le lobe de recul et qui ne peuvent être prédites par la théorie, développée dans le cadre de Born 1.

IV.6. RÉSULTATS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX DE LA DOUBLE IONISATION DU MÉTHANE

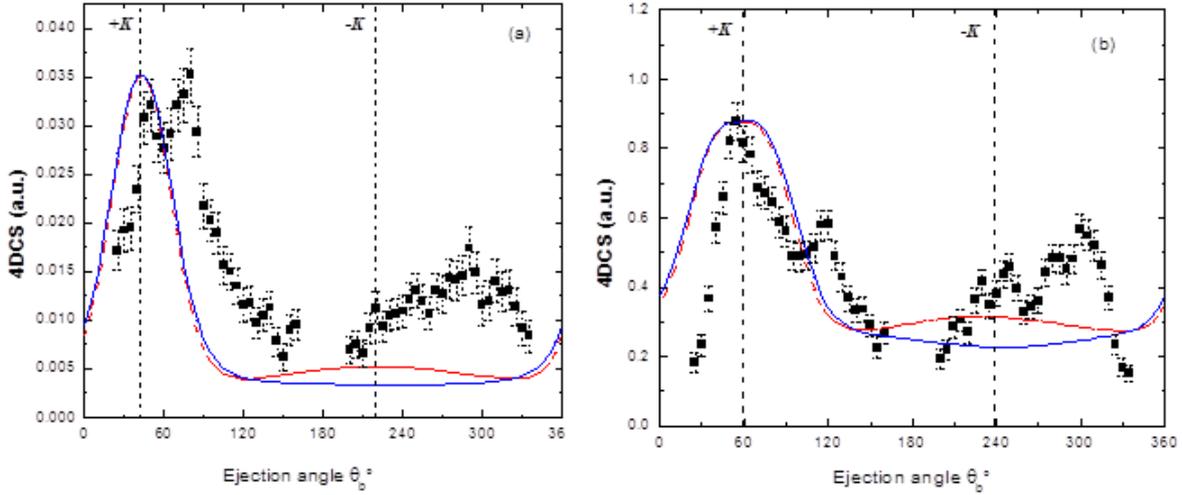


FIGURE IV.9 – *Distribution angulaire de la 4SED de CH_4 pour les paramètres expérimentaux $E_a = 500 \text{ eV}$ et $\theta_a = -6^\circ$. (a) : $(E_b, E_c) = (37 : 37) \text{ eV}$, (b) : $(E_b, E_c) = (12 : 12) \text{ eV}$. L'expérience est présentée par les carrés solides noirs. La courbe en rouge correspond au modèle 2CWG (multiplié par 6.4 dans (a) et par 18.1 dans (b)), celle en bleue correspond au modèle 2CWWM.*

On sait dans la littérature, que les mécanismes de double ionisation de premier ordre, tels que SO et TS1 (voir chapitre I), impliquent une seule interaction entre le projectile et la cible. La distribution angulaire décrivant ces mécanismes se caractérise normalement par deux lobes centrés sur les directions du moment de transfert $+\mathbf{K}$ ou $-\mathbf{K}$. Dans nos expériences (e,3-1e), la symétrie est clairement brisée. Cela signifie que la contribution du mécanisme du second ordre (TS2) est suffisamment importante par rapport à celle des mécanismes de premier ordre (SO et TS1). Ces observations sont également compatibles avec les résultats de [LLS2011, SCL2011, LSL2012]. Ainsi, afin d'expliquer les structures additionnelles présentes dans l'expérience, il est nécessaire de prendre en compte non seulement les mécanismes de premier ordre, mais aussi les mécanismes de second ordre (tels que TS2). Cela peut être réalisé en développant un modèle théorique dans le cadre de la deuxième approximation de Born pour les cibles moléculaires.

Essayons de voir l'effet de la prise en compte de toutes les combinaisons ou non. Nous avons sorti une courbe (e,3e) pour la double ionisation de CH_4 pour $(E_b, E_c) = (37 : 37) \text{ eV}$ où l'électron éjecté est détecté dans la direction du transfert (figure IV.11). Nous pouvons souligner que la différence entre l'ancien calcul, qui ne prenait en compte que la double ionisation de chaque couche (3 possibilités) SANS MELANGE avec le BON calcul, qui prend tout en compte (15 possibilités) était importante.

Prenons la courbe (e,3-1e) (avec le facteur de Ward-Macek) pour $(E_b, E_c) = (37 : 37) \text{ eV}$, (figure IV.12). On voit que la forme est identique aux résultats précédents mais pas l'amplitude. On aurait pu penser que le fait de tenir compte des mélanges aurait pu augmenter le pic de recul en (e,3-1e) mais ce n'est pas le cas.

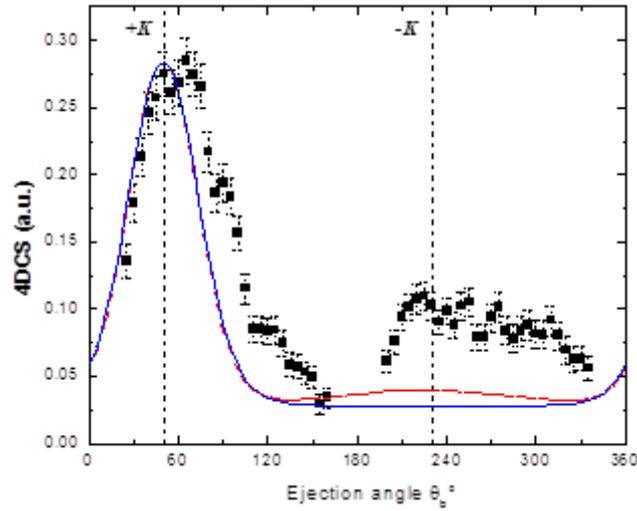


FIGURE IV.10 – Distribution angulaire de la 4SED du CH_4 pour les paramètres expérimentaux $E_a = 500 \text{ eV}$, $\theta_a = -6^\circ$ (E_b, E_c) = (37 : 12) eV. L'expérience est présentée par les carrés pleins noirs. La courbe en rouge correspond au modèle 2CWG (multiplié par 9.6), celle en bleu correspond au modèle 2CWWM.

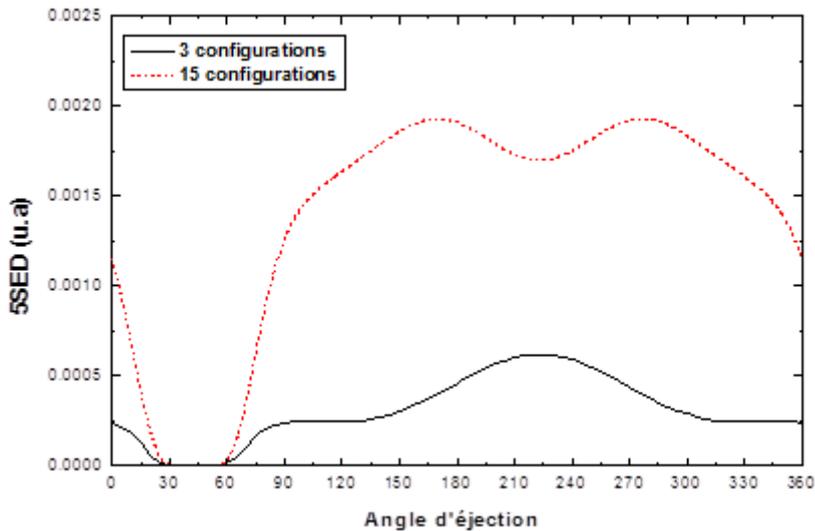


FIGURE IV.11 – Distribution angulaire de la 5SED du CH_4 pour les paramètres expérimentaux $E_a = 500 \text{ eV}$, $\theta_a = -6^\circ$ (E_b, E_c) = (37 : 37) eV avec un électron éjecté qui est détecté dans la direction du transfert \mathbf{K} . La courbe pointillée en rouge correspond aux 15 configurations, celle en noir correspond aux 3 configurations.

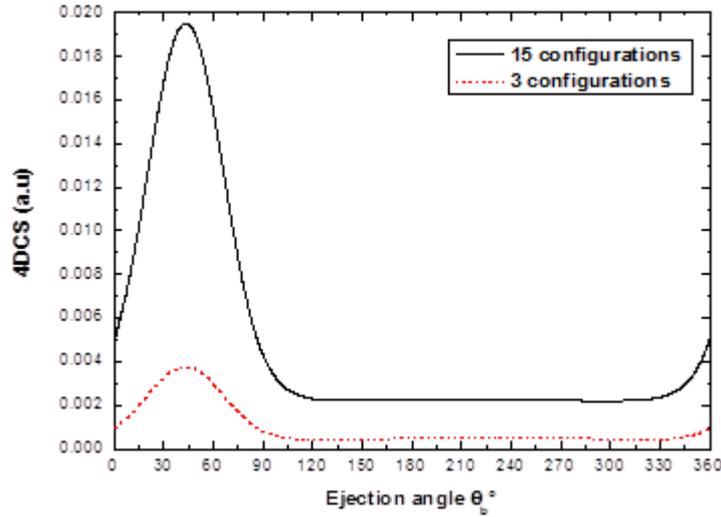


FIGURE IV.12 – *Distribution angulaire de la 4SED du CH_4 pour les paramètres expérimentaux $E_a = 500 \text{ eV}$, $\theta_a = -6^\circ$ (E_b, E_c) = (37 : 37) eV. La courbe pointillée en rouge correspond aux 3 configurations, celle en noir correspond aux 15 configurations.*

IV.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté une étude de la distribution angulaire des expériences (e,3-1e) du méthane. Une des motivations de cette étude était de présenter les derniers résultats théoriques obtenus avec une nouvelle façon de décrire la répulsion entre les deux électrons éjectés. Les données expérimentales ont été comparées à deux modèles théoriques de Born 1 capables de reproduire le lobe binaire mais ce n'est pas le cas pour les structures supplémentaires apparaissant dans les deux lobes (vers l'avant et vers l'arrière). Cela suggère que des mécanismes d'ordre supérieur sont impliqués dans la double ionisation. Un développement des modèles de Born 2 pour les cibles moléculaires est indispensable pour expliquer les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [Moc1964] Moccia R, J. Chem. Phys. A 40, 2186 (1964)
- [BBK1991] Brauner M, Briggs J S, Klar H, Broad J T, Raesel T, Jung K and Ehrhardt H, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 24, 657 (1991)
- [RRR1998] Rouvellou B, Rioual S, Röder J, Pochat A, Rasch J, Colm T, Whelan H R, Walters J, and Allan R J, Phys. Rev. A 57, 3621 (1998)
- [ZSQ1997] Zhangjin C, Suimeng Z, Qicun S, Ji C and Kezun X J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 30, 4963 (1997)
- [LNS2009] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I, and Houamer S J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 42, 165201 (2009)
- [Tón2010] Tóth I and Nagy L J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 43, 135204 (2010)
- [LMR2014] Lin C Y, McCurdy C W, and Rescigno T N Phys. Rev. A 89, 052718 (2014)
- [NMC2013] Nixon K L, Murray A J, Chaluvadi H, Ning C, Colgan J and Madison D H J. Chem. Phys. 138, 174304 (2013)
- [OCU2013] Ozer Z N, Chaluvadi H, Ulu M, Dogan M, Aktas B and Madison D Phys. Rev. A 87, 042704 (2013)
- [DUS2007] Dogan M, Ulu M and Sise O 2007 J. Elect. Spect. Rel. Phen. 161, 58 (2007)
- [SDO2011] Sise O, Dogan M, Okur I and Crowe A Phys. Rev. A 84, 022705(2011)
- [LSN2010] Lahmam-Bennani A, Staicu Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C and Bolognesi P J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 43, 105201 (2010)
- [SCL2011] Staicu Casagrande E M, Li C, Lahmam-Bennani A, Dal Cappello C, Schultz M and Ciappina M J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 44, 055201 (2011)
- [LLS2011] Li C, Lahmam-Bennani A, Staicu Casagrande E M and Dal Cappello C J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 44, 115201 (2011)
- [NMC2012] Nixon K L, Murray A J, Chaluvadi H, Amami S, Madison D H and Ning C J. Chem. Phys. 136, 094302 (2012)
- [DaA2008] Dal Cappello C and Ancarani U J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 41, 208001 (2008)
- [HDL1994] Hda H, Dal Cappello C and Langlois J, Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters 29, 25 (1994)

- [GDE2000] Grin M, Dal Cappello C, EL Mkhater R and Rasch J, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 33, 131 (2000)
- [WaM1994] Ward S J, Macek J H, Phys. Rev. A 49,1049, (1994)
- [SLL2014] Staicu Casagrande E M, Li C, Lahmam-Bennani A and Dal Cappello C J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 47, 115203 (2014)
- [LSL2012] Li, C, Staicu Casagrande E M, Lahmam-Bennani A and Naja A , J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 45, 135201 (2012)
- [DHM2011] Dal Cappello C, Haddadou A, Menas F and Roy A C, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 44, 015204 (2011)
- [DHN2013] Dal Cappello C, Hmouda B, Naja A and Gasaneo G, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 46, 145203 (2013)

Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce mémoire une série de résultats théoriques et expérimentaux concernant la simple ionisation par impact électronique de cibles moléculaires (NH_3 et CH_4), ainsi que la double ionisation par impact d'électrons de CH_4 .

Le travail théorique avait pour but d'élaborer un modèle numérique capable de générer une bonne description de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène à toute cible atomique ou moléculaire. L'hypothèse était d'utiliser le modèle BBK (sans l'approximer ou le modifier, et qui donne un accord parfait avec l'expérience pour une énergie incidente d'au moins de 250 eV) en incluant les déphasages à courte portée. Ceci nécessitait le calcul entre autre d'une intégrale numérique à 6 dimensions avec le développement en série de 3 fonctions hypergéométriques ${}_1F_1$. La méthode de Kornberg et Miraglia nous a permis de réduire l'intégrale à six dimensions à une intégrale à trois dimensions en utilisant une double transformée de Fourier. Mais des difficultés numériques nous ont empêchés de terminer complètement ce projet bien que les programmes aient été écrits et soient en cours de tests.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus dans des expériences 'complètes' de simple ionisation en utilisant la technique (e,2e) sous des conditions cinématiques inexplorées. Les expériences de double ionisation ont été réalisées en utilisant la technique (e,3-1e) car la détection en coïncidence des trois électrons dans la voie finale s'est avérée impossible.

Les données expérimentales de la simple ionisation de NH_3 ont été comparées à deux modèles obtenus dans le cadre de la première approximation de Born, dont l'un (1DW) a consisté à mieux décrire l'interaction électron éjecté-ion moléculaire à l'aide d'une onde distordue tout en conservant une partie des expressions analytiques nécessaires quant à l'application du modèle 1CW (qui n'inclue pas les déphasages à courte portée). Ces données expérimentales ont aussi été comparées au modèle plus sophistiqué BBK que l'on a pour la première fois appliqué à l'aide du formalisme de Kornberg et Miraglia. Un accord raisonnable est observé entre l'expérience et la théorie pour ce qui concerne la distribution du lobe binaire. Le petit décalage du pic binaire par rapport à la direction du moment de transfert a pu s'expliquer par l'application du modèle BBK. Mais un sérieux désaccord subsiste quant à la forte intensité du lobe de recul, ce qui nécessitera

l'application du modèle que nous voulions appliquer au cours de ce travail : BBK avec les déphasages à courte portée.

Nous avons ensuite présenté, dans une première partie, les prédictions de trois modèles théoriques du premier ordre des sections efficaces doublement différentielles pour des expériences (e,2e) de CH₄ réalisées en Turquie. Ce qui différencie ces trois modèles est la façon de décrire l'interaction post-collisionnelle entre les deux électrons émergents. Un accord raisonnable est observé entre expérience et théorie en dépit de la complexité du processus d'ionisation des molécules. De même, nous avons présenté les prédictions de deux autres modèles (3C et DS3C) décrivant les sections efficaces triplement différentielles de la simple ionisation du méthane pour deux angles de diffusion (10° et 20°). Nos modèles donnent une bonne description du lobe binaire, et expliquent bien le décalage du pic binaire pour $\theta_a = 10^\circ$ mais pas celui pour $\theta_a = 20^\circ$. Concernant le pic de recul, tous nos modèles décrivent une partie de ce lobe pour $\theta_a = 20^\circ$ mais sous-estiment l'amplitude de ce pic donnée par l'expérience pour $\theta_a = 10^\circ$.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les résultats théoriques et expérimentaux de la double ionisation du méthane. La répulsion entre les deux électrons éjectés a été décrite par le facteur de Ward-Macek. La théorie utilisée est du premier ordre et ne prend en compte que les deux mécanismes de double ionisation SO et TS1. Les effets additionnels figurants dans les deux lobes sont attribués à des mécanismes du second ordre que nos théories ne peuvent pas décrire. Un développement d'un modèle dans le cadre de l'approximation de Born à l'ordre 2 pour des cibles moléculaire s'avère nécessaire.

Calcul des potentiels d'un simple analyseur toroïdal

Dans ce qui suit, nous allons considérer le cas d'un simple tore afin de déterminer les principales caractéristiques énergétiques en fonction des paramètres géométriques de l'analyseur. Les paramètres principaux d'un analyseur toroïdal sont le rayon cylindrique, noté a , définissant la symétrie cylindrique autour de l'axe Oz , le rayon sphérique, noté b , représentant la symétrie de révolution autour de O tel que $b = (r_{int} + r_{ext})/2$ et le secteur angulaire de l'électrode intérieure qu'on note ω . La figure (A.1) présente une coupe verticale de l'analyseur toroïdal pour une bonne définition des paramètres mises en jeu.

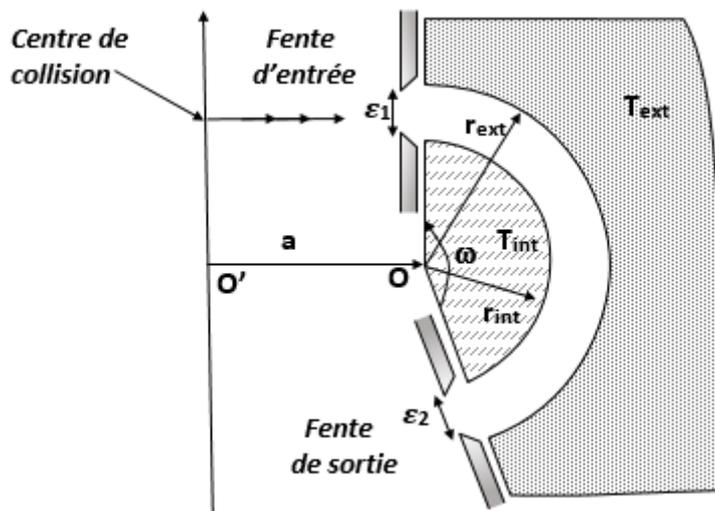


FIGURE A.1 – Schéma simplifié d'un simple analyseur toroïdal

Pour des raisons de symétrie, un champ électrique règne entre les deux électrodes toriques intérieure et extérieure, désignés respectivement par T_{int} et T_{ext} , selon la direction radiale définie par le centre O . En plus, vu la géométrie de ce tore et en négligeant les effets de bords, le champ électrique ne dépend pas des angles φ et ω [TLR1985].

D'après le théorème de Gauss :

$$\oiint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iint E_r(r) dS = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0}$$

Dans la figure (A.2) nous considérons un élément de surface dS dans un système de coordonnées (x, y, z) . On définit alors les deux éléments

$$dx = (a + r \sin(\omega)) d\varphi \quad \text{et} \quad dy = r d\omega$$

Ainsi, l'élément de surface décrit par le champ électrique s'écrit :

$$dS = r(a + r \sin(\omega)) d\varphi d\omega$$

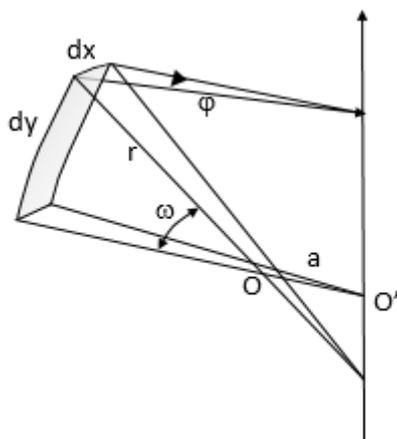


FIGURE A.2 – Élément de surface pour la géométrie torique

d'où en intégrant, on aura :

$$2\pi E_r(r) r(a\pi + 2r) = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0} \Rightarrow E_r(r) = \frac{Q_{int}}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r(a\pi + 2r)}$$

Soit $E_0 = \frac{Q_{int}}{2\pi\varepsilon_0}$, le champ électrique s'écrit alors :

$$E_r(r) = E_0 \frac{1}{r(a\pi + 2r)}$$

Sachant que $\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)$, on obtient :

$$V(r) = \frac{E_0}{a\pi} \ln \left(\frac{r}{2r + a\pi} \right) + K$$

tels que

$$K = \frac{E_0}{a\pi} \ln \left(\frac{b}{2b + a\pi} \right) \quad \text{obtenue en imposant un potentiel nul pour } r = b;$$

ANNEXE A. CALCUL DES POTENTIELS D'UN SIMPLE ANALYSEUR TOROÏDAL

$E_0 = bE_b(a\pi+2b)$ en calculant le rapport des champs électriques en $r=b$ et en r quelconque

Les électrons ayant une trajectoire correspondante à l'équipotentielle $V = 0$ (pour $r=b$) ont une énergie de passage égale à $E_{pass} = eV_p = \frac{1}{2} \frac{mv^2}{r}$. Alors, selon l'équation de Newton dans le repère de Frénet on peut écrire :

$$\vec{F} = -e\vec{E} = -\frac{mv^2}{r} \Rightarrow eE_b = \frac{mv^2}{b} = \frac{2eV_p}{b}$$

Ainsi, l'expression générale du potentiel qui permet de calculer les potentiels à appliquer sur les tores intérieur et extérieur pour une énergie de passage et une géométrie données, s'écrit comme suit :

$$V(r) = \frac{2V_p}{a\pi}(a\pi + 2b) \ln \left[\frac{b(2r + a\pi)}{r(2b + a\pi)} \right]$$

Intégrales nécessaires pour le calcul du potentiel moyen

Dans le présent annexe, nous allons détailler la méthode de résolution des intégrales figurant dans le calcul du potentiel moyen vu par l'électron éjecté (section III.1.3.).

★ Avant de procéder à notre but, et afin de faciliter la tâche, introduisons les intégrales suivantes :

$$I_1 = \int r e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{r}{\alpha} \right]$$

Les autres s'obtiennent par dérivation par rapport à α . En effet : $I_i = \frac{\partial I_{i-1}}{\partial \alpha}$.

$$I_2 = \int r^2 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{r^2}{\alpha} + \frac{2r}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \right]$$

$$I_3 = \int r^3 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{r^3}{\alpha} + \frac{3r^2}{\alpha^2} + \frac{6r}{\alpha^3} + \frac{6}{\alpha^4} \right]$$

$$I_4 = \int r^4 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{r^4}{\alpha} + \frac{4r^3}{\alpha^2} + \frac{12r^2}{\alpha^3} + \frac{24r}{\alpha^4} + \frac{24}{\alpha^5} \right]$$

$$I_5 = \int r^5 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{r^5}{\alpha} + \frac{5r^4}{\alpha^2} + \frac{20r^3}{\alpha^3} + \frac{60r^2}{\alpha^4} + \frac{120r}{\alpha^5} + \frac{120}{\alpha^6} \right]$$

$$I_6 = \int r^6 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{r^6}{\alpha} + \frac{6r^5}{\alpha^2} + \frac{30r^4}{\alpha^3} + \frac{120r^3}{\alpha^4} + \frac{360r^2}{\alpha^5} + \frac{720r}{\alpha^6} + \frac{720}{\alpha^7} \right]$$

$$I_7 = \int r^7 e^{-\alpha r} dr = -e^{-\alpha r} \left[\frac{r^7}{\alpha} + \frac{7r^6}{\alpha^2} + \frac{42r^5}{\alpha^3} + \frac{210r^4}{\alpha^4} + \frac{840r^3}{\alpha^5} + \frac{2520r^2}{\alpha^6} + \frac{5040r}{\alpha^7} + \frac{5040}{\alpha^8} \right]$$

Et ainsi de suite.

ANNEXE B. INTÉGRALES NÉCESSAIRES POUR LE CALCUL DU POTENTIEL MOYEN

★ Afin de calculer les intégrales figurants dans le calcul du potentiel moyen vu par l'électron éjecté, il est important d'indiquer la formule de départ, définie comme suit :

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l,m(r_2 > r_1)} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) \\ + \sum_{l,m(r_2 < r_1)} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2)$$

Traitons les cas suivants, avec $\alpha = \varepsilon_i + \varepsilon_j$:

• $1s(r_2) = \sum_i c_i \varepsilon_i^{3/2} 2Y_0^0 e^{-\varepsilon_i r_2}$ et $1s(r_2) = \sum_j c_j \varepsilon_j^{3/2} 2Y_0^0 e^{-\varepsilon_j r_2}$

$$I_{1,1} = \langle 1s(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(r_2) \rangle = \sum_i \sum_j 4c_i c_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{3/2} \left[\int_{r_1}^{\infty} e^{-\alpha r_2} r_2 dr_2 + \frac{1}{r_2} \int_0^{r_1} e^{-\alpha r_2} r_2^2 dr_2 \right] \\ = \sum_i \sum_j 4c_i c_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{3/2} \left[I_1(\infty) - I_1(r_1) + \frac{1}{r_1} [I_2(r_1) - I_2(0)] \right]$$

d'où :

$$I_{1,1} = \langle 1s(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(r_2) \rangle = \sum_i \sum_j 4c_i c_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{3/2} \left[\frac{2}{\alpha^3 r_1} - e^{-\alpha r_1} \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3 r_1} \right) \right]$$

• $1s(r_2) = \sum_i c_i \varepsilon_i^{3/2} 2Y_0^0 e^{-\varepsilon_i r_2}$ et $2s(r_2) = \sum_j c_j \varepsilon_j^{5/2} \frac{2}{\sqrt{3}} Y_0^0 r_2 e^{-\varepsilon_j r_2}$

$$I_{1,2} = \langle 1s(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(r_2) \rangle = \sum_i \sum_j \frac{4}{\sqrt{3}} c_i c_j \varepsilon_i^{3/2} \varepsilon_j^{5/2} \left[\frac{6}{\alpha^4 r_1} - e^{-\alpha r_1} \left(\frac{r_1}{\alpha^2} + \frac{4}{\alpha^3} + \frac{6}{\alpha^4 r_1} \right) \right]$$

• $2s(r_2) = \sum_i c_i \varepsilon_i^{5/2} \frac{2}{\sqrt{3}} Y_0^0 r_2 e^{-\varepsilon_i r_2}$ et $2s(r_2) = \sum_j c_j \varepsilon_j^{5/2} \frac{2}{\sqrt{3}} Y_0^0 r_2 e^{-\varepsilon_j r_2}$

$$I_{2,2} = \langle 2s(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(r_2) \rangle = \sum_i \sum_j \frac{4}{3} c_i c_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{5/2} \left[\frac{24}{\alpha^5 r_1} - e^{-\alpha r_1} \left(\frac{r_1^2}{\alpha^2} + \frac{6r_1}{\alpha^3} + \frac{18}{\alpha^4} + \frac{24}{\alpha^5 r_1} \right) \right]$$

• $3s(r_2) = \sum_i c_i \varepsilon_i^{7/2} \frac{4}{3\sqrt{10}} Y_0^0 r_2^2 e^{-\varepsilon_i r_2}$ et $3s(r_2) = \sum_j c_j \varepsilon_j^{7/2} \frac{4}{3\sqrt{10}} Y_0^0 r_2^2 e^{-\varepsilon_j r_2}$

$$I_{3,3} = \langle 3s(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 3s(r_2) \rangle = \sum_i \sum_j \frac{16}{90} c_i c_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{7/2} \times \\ \left[\frac{720}{\alpha^7 r_1} - e^{-\alpha r_1} \left(\frac{r_1^4}{\alpha^2} + \frac{10r_1^3}{\alpha^3} + \frac{60r_1^2}{\alpha^4} + \frac{240r_1}{\alpha^5} + \frac{600}{\alpha^6} + \frac{720}{\alpha^7 r_1} \right) \right]$$

$$\bullet 4s(r_2) = \sum_i c_i \varepsilon_i^{9/2} \frac{2}{\sqrt{315}} Y_0^0 r_2^3 e^{-\varepsilon_i r_2} \quad \text{et} \quad 3s(r_2) = \sum_j c_j \varepsilon_j^{9/2} \frac{2}{\sqrt{315}} Y_0^0 r_2^3 e^{-\varepsilon_j r_2}$$

$$I_{4,4} = \langle 4s(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | 4s(r_2) \rangle = \sum_i \sum_j \frac{4}{315} c_i c_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{9/2} \times$$

$$\left[\frac{40320}{\alpha^9 r_1} - e^{-\alpha r_1} \left(\frac{r_1^6}{\alpha^2} + \frac{14r_1^5}{\alpha^3} + \frac{126r_1^4}{\alpha^4} + \frac{840r_1^3}{\alpha^5} + \frac{4200r_1^2}{\alpha^6} + \frac{15120r_1}{\alpha^7} + \frac{35280}{\alpha^8} + \frac{40320}{\alpha^9 r_1} \right) \right]$$