

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF

## MEMOIRE

Présenté à la faculté des sciences  
Département de Physique  
Pour l'obtention du diplôme de

## MAGISTER

Option : physique théorique

*par*

*Mlle Zahira Rezkallah*

Thème

### ***IONISATION SIMPLE DE PETITES MOLECULES PAR IMPACT D'ELECTRONS : APPLICATION A $NH_3$***

*Soutenu publiquement le 30 /04 /2007 devant la commission d'examen :*

MM. M. MAAMACHE, *Professeur à l'UFA Sétif*  
S. HOUAMER, *Maître de conférence à l'UFA Sétif*  
M. NEKKAB, *Professeur à l'UFAS*  
A. MANSOURI, *Maître de conférence à l'UFA Sétif*

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur

## *Dédicace :*

*Je tiens à dédier ce modeste travail à mes très chers parents pour leur sacrifice et amour à mon égard, également à mes sœurs : Salîha, Noura et Hadjer et mes frères : Aïssa, Lyamine, Nabil et Soufiane.*

*A mon très cher oncle « Khouthire », ma tante « Razika » et ma chérie Samira, sans oublier Nour-Dine.*

*A toute la famille Rezkallah et la famille Hanniche en particulier : « Hamza, Hiba et Fatima ».*

*A ma très chère amie « Sabrina »*

*A mes amies: Nadia, Fadila, Soumia , Sana et Fouzia, Noual, Intissar.*

## **Remerciements :**

*Je tiens particulièrement à remercier Monsieur S.Houamer, Maître de conférence à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir dirigé ce travail et pour la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de ce travail.*

*Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats.*

*Mes remerciements s'adressent à Monsieur M.Maamache, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur M.Nekkab, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et mon profond respect à Monsieur A.Mansouri, Maître de conférence à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour ses conseils, pour son aide précieuse et pour les moyens qu'il a mis à mon entière disposition. Je le remercie pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci pour tous les encouragements et discussions fructueuses.*

*Je tiens aussi à exprimer mes remerciements les plus sincères à tous mes amis en particulièrement « Sabrina ».*

*En fin, je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et l'élaboration de ce mémoire.*

# Table des Matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Théorie de la diffusion</b>	
Introduction.....	6
1.1: Description du phénomène de collision.....	6
1.2 : La collision élastique.....	8
1.2.1 : Notion de section efficace de diffusion.....	8
1.2.2 : L'expression de la section efficace.....	9
1.2.3 : La fonction d'onde de Green.....	11
1.3 : La collision inélastique.....	13
1.3.1 : La section efficace de diffusion.....	13
1.3.2 : Calcul de l'amplitude de diffusion.....	14
Conclusion.....	15
<b>Chapitre 2 : Notion sur le processus (e, 2e) et les théories générales de l'ionisation dans le cas atomique et moléculaire</b>	
Introduction.....	17
2.1 : Description d'une réaction (e, 2e).....	17
2.2 : Les sections efficaces d'ionisation.....	19
2.2.1 : La section efficace totale.....	19
2.2.2 : la section efficace simplement différentielle.....	19
2.2.3 : La section efficace doublement différentielle.....	20
2.2.4 : La section efficace triplement différentielle.....	20
2.3 : Géométries et cinématiques de la réaction.....	20
2.3.1 : Géométrie symétrique.....	21
2.3.2.a : Géométrie symétrique coplanaire.....	21
2.3.2.b : Géométrie symétrique non coplanaire.....	23
2.3.2 : Géométrie asymétrique.....	24
2.3.2.1 : Domaine à hautes énergies.....	25
2.3.2.1.a : Régime impulsionnel.....	25
2.3.2.1.b : Régime dipolaire.....	26
2.3.2.2 : Cas des énergies intermédiaires.....	26
2.3.2.3 : Domaine à basses énergies.....	26

2.4 : Les méthodes utilisées pour la description du processus (e, 2e).....	26
2.4.1 : Méthodes perturbatives.....	26
2.4.1.a : Développement du Born.....	26
2.4.2 : Méthode non perturbatives.....	27
2.5 : Application aux problèmes atomiques.....	28
2.5.1: Section efficace triplement différentielle.....	28
2.5.1.1 : Choix des fonctions d'ondes des états de la cible.....	29
2.5.1.2 : Choix des fonctions de continuum.....	30
2.5.1.2.a : Modèle d'onde plane.....	30
2.5.1.2.b : Modèle de l'onde coulombienne.....	30
2.5.1.2.c : Modèle de Born aux ondes distordues.....	30
2.5.1.2.d : Modèle de Brauner, Brigg et Klar (BBK).....	31
2.5.2 : L'ionisation de l'atome d'hélium.....	31
2.5.2.1 : Calcul l'amplitude de diffusion.....	32
2.5.2.2 : Comparaison avec l'expérience.....	35
2.5.2.2. a : Cas à hautes énergies et à grand moment de transfert.....	35
2.5.2.2.b : Cas à hautes énergies et à faible moment de transfert.....	36
2.6 : Application aux problèmes moléculaires.....	37
2.6.1 : La construction d'orbitales moléculaires.....	38
2.6.1.1 : Orbitales moléculaires de l'ion $H_2^+$ .....	38
2.6.1.2 : L'orbitales moléculaires dans le cas de molécules polyatomiques.....	42
2.7 : Système de laboratoire et système de la molécule.....	45
2.7.1 : Angle d'Euler.....	45
2.7.2 : Section efficaces triplement différentielle.....	46
Conclusion.....	47

### **Chapitre 3 : Application à la molécule $NH_3$**

Introduction.....	49
3.1 : L'ionisation de la molécule $NH_3$ .....	50
3.1.1 : L'état initial de système.....	51
3.1.2 : L'état finale du système.....	53
3.1.3 : Calcul de l'amplitude de diffusion.....	54
3.2 : Résultats et discussions.....	57
3.2.1 : Etude de structure.....	58
3.2.2 : Etude dynamique.....	60

Conclusion.....	64
Conclusion générale.....	65
Annexe A : Détermine l'expression de l'amplitude de diffusion de l'atome d'hélium.....	68
Annexe B :Calcul les éléments de matrices.....	75
Annexe C : Calcul les énergies de $H_2^+$ et le terme $S_{lm}$ .....	80
Références.....	84

# **Introduction générale**

L'importance de l'étude de l'ionisation simple (e, 2e) des atomes et des molécules par impact d'électrons apparaît dans différents domaines, comme la physique des plasmas et l'astrophysique, car l'étude de ce phénomène nous fournit des informations importantes sur la structure et le mécanisme collisionnel de la cible étudiée. Cet intérêt est amplifié par le développement de technique récente de détection.

Le processus d'ionisation fut étudié expérimentalement pour la première fois par J.J Thomson en 1912, puis par Langmuir et Jones en 1928 et Rudberg (1930). Ces auteurs se sont intéressés plus particulièrement à l'analyse de la dépendance en énergie (incidence) des sections efficaces totales. En 1969, Ehrhard et al et Amaldi et al ont réussi respectivement à détecter en coïncidence les deux électrons sortants de l'ionisation (e, 2e) d'hélium et d'un film mince de carbone.

Parallèlement à ces développements expérimentaux, une série de travaux théoriques a développé le formalisme quantique de ces processus avec double objectif : Comprendre la structure électronique des cibles étudiées par la mesure des énergies de liaison et des densités électroniques d'impulsion, et analyser les mécanismes d'ionisation. Les premiers calculs quantiques de sections efficaces ont été effectués par Bethe (1930) et par Massey et Mohr (1933). Ils ont réussi à établir la base de la description de l'ionisation en utilisant l'approximation de Born.

Peterkop en 1960, puis Rudge et Seaton (1964,1965) ont développé une théorie générale de l'ionisation permettant d'obtenir une représentation intégrale de l'amplitude de diffusion à partir des solutions asymptotique de l'équation de Schrödinger décrivant les deux électrons émergents et l'ion résiduel en interactions mutuelles dans la voie finale.

Le processus de simple ionisation (e, 2e) par impact d'électrons, résulte en trois corps dans l'état final : deux électrons éjecté et diffusé des quantités de mouvement  $\vec{k}_e$  et  $\vec{k}_s$  et des énergies  $E_e$  et  $E_s$  respectivement et un ion résiduel. Dans le cas où ces deux électrons sortants sont détectés avec la même énergie «  $E_e=E_s$  » et dans des directions  $\theta_e=\theta_s$  par rapport à la direction incidente, on est en présence d'une cinématique symétrique. Mais lorsque ces deux électrons sont détectés en coïncidence avec des énergies différentes et dans directions  $\theta_e \neq \theta_s$ , la cinématique est dite asymétrique. La première situation permet de tester les fonctions d'ondes et la deuxième est utilisée pour l'investigation du mécanisme collisionnel.

Dans ce processus, on distingue deux types des géométries : coplanaire et non coplanaire. La géométrie est coplanaire si les deux électrons sortants se trouvent dans le plan de collision ( $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ ) et non coplanaire lorsque les trois vecteurs  $\vec{k}_i, \vec{k}_s$  et  $\vec{k}_e$  ne se trouvent pas dans le même plan.

L'évolution de ces expériences a été accompagnée par le développement des approches théoriques qui ont suivi l'amélioration des moyens de calcul. Les méthodes utilisées pour la description du processus ( $e, 2e$ ), se scindent en deux catégories : les développements en séries de perturbation basées sur les séries de Born (approximation de Born, approximation de Glauber, la méthode Eikonal-Born-Series et approximation impulse distorted wave) et l'approche non perturbative basé sur le développement de la fonction d'essai en un ensemble de bases de fonctions (méthode convergent-close-coupling « CCC » et la méthode de la matrice R). Dans le cadre de l'approximation perturbative de Born, différents modèles ont été proposés pour décrire l'électron éjecté : modèle de l'onde plane, modèle de l'onde coulombienne et modèle de l'onde distordue.

Dans ce travail, nous étudierons l'ionisation ( $e, 2e$ ) de molécule d'ammoniac dans le cadre de la première approximation de Born, en utilisant la fonction d'onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté et la fonction d'onde monocentrique de Moccia pour représenter l'état initial de la cible.

Le présent travail se compose de trois chapitres. Le premier développe d'une manière générale les éléments de base concernant la théorie des collisions. Une partie de ce chapitre est consacrée à la définition de sections efficaces de diffusion dans le cas des collisions élastique et inélastique. Dans l'autre partie, nous calculerons l'amplitude de diffusion en utilisant la fonction de Green et nous exprimerons à la fin l'expression de la section efficace dans les processus élastique et inélastique.

Le deuxième chapitre, comporte deux sections : la première concernant la description générale du processus étudié, et la deuxième expose la théorie générale de l'ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons et on prend comme application à problème atomique l'atome d'hélium.

Nous allons dans la première section définir les conditions cinématiques de l'expérience et les sections efficaces d'ionisation. Nous parlerons aussi des différentes approches théoriques utilisées pour l'étude de ce processus.

Dans la deuxième section, nous commencerons par le cas atomique qui a été le plus étudié avant de s'intéresser aux molécules qui présentent des difficultés à cause de la présence de plusieurs centres diffuseurs. Nous étudierons l'ionisation de l'hélium en utilisant la fonction d'onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté, des ondes planes pour décrire les électrons incident et diffusé et la fonction d'onde de Silverman pour représenter l'état initial de la cible. Nous présenterons ensuite, la théorie des orbitales moléculaires que nous utiliserons pour construire les orbitales moléculaires des molécules où les fonctions d'ondes moléculaires s'écrivent sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Le calcul dans le cas

moléculaire est difficile par rapport le cas atomique à cause de la présence de plusieurs centres diffuseurs. Pour cette raison, nous utiliserons des bases monocentriques pour ramener le problème moléculaire à un problème atomique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'ionisation de la molécule d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) par impact d'électrons. Nous commençons en premier lieu par la description les états initial et final de la réaction ( $e, 2e$ ). Dans l'état initial l'électron incident représente par une onde plane et l'état initial de la cible décrit par une fonction d'onde monocentrique. Nous utiliserons l'approximation de cœur gelé pour simplifier le problème de dix électrons à un problème de un électron, dans ce cas l'état final représente par le produit de deux fonctions, la fonction d'onde plane représentant l'électron diffusé et la fonction d'onde coulombienne décrivant l'électron éjecté.

Nous développons ensuite le calcul de l'amplitude de diffusion correspond à chaque orbitales moléculaires ( $2a_1, 3a_1, 1e_x, 1e_y$ ) puis nous tracerons la section efficace doublement différentielle SEDD en fonction l'angle d'éjection « Etude dynamique » puis la section efficace triplement différentielle SETD en fonction de moment de recul « Etude de structure ». A la fin, nous comparons nos résultats avec des résultats expérimentaux relatifs (Bawagan et al.1987) et avec les mesures d'Opal et al. (1972).

Dans les annexes A, B et C, des détails seront donnés concernant certains calculs effectués lors de ce travail.

# **Chapitre 1 : La théorie de diffusion**

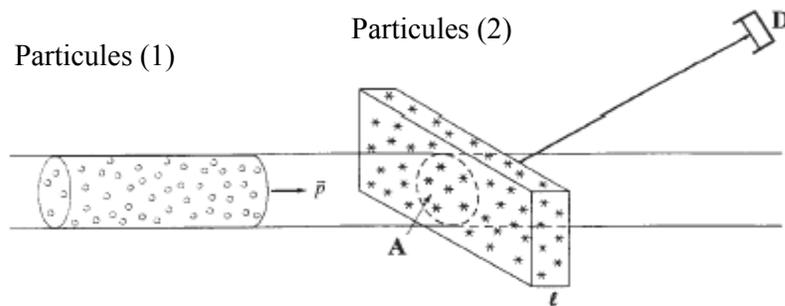
## Introduction :

L'étude des collisions joue un rôle de première importance en physique moderne surtout dans l'exploration de la structure de la matière car elle fournit de précieux renseignements sur la nature de l'interaction entre les particules qui entrent en jeu ainsi que sur les propriétés du diffuseur.

Dans ce chapitre, nous allons en premier lieu, décrire le phénomène de collision et définir la section efficace de diffusion. Nous allons ensuite présenter un aperçu sur la théorie des collisions élastiques et inélastiques et exprimer à la fin du chapitre les éléments de la matrice de diffusion et l'expression de la section efficace dans les deux catégories de collision.

### 1.1 : Description du phénomène de collision :

L'expérience de collision consiste à envoyer un faisceau de particules de type (1) d'impulsion  $\vec{P}$  sur une cible constituée de particules de type (2), et à observer la distribution angulaire et énergétique des particules diffusées à l'aide d'un détecteur D (figure 1.1).



**Figure 1.1 : Phénomène de collision : un faisceau de particules d'impulsion  $\vec{P}$  frappe une cible (ensemble de particules diffuseurs) de la surface A et d'épaisseur  $l$ . Un détecteur D mesure l'intensité de particules diffusées.**

Pour étudier ce système de deux particules, en utilisant la technique de séparation du mouvement du centre de masse du mouvement relatif. Cette technique permet d'étendre le traitement de la diffusion d'une particule dans un potentiel aux collisions de deux particules soumise à un potentiel  $V(r)$  (Messiah.1995), qui ne dépend que leur position relative  $r$ .

Soient  $m_1$  et  $m_2$ ,  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$ ,  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  les masses, les impulsions et les positions respectives de ces deux particules.

L'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + V(r_1 - r_2) \quad (1.1)$$

Le traitement de phénomène de collision consiste à séparer le mouvement du centre de masse du mouvement relatif.

Posons :

$$M = m_1 + m_2 \quad , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad , \quad \vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$$

$$\vec{R} = \frac{m\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad , \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

Suivant le changement de variable, le mouvement des deux particules se compose de deux mouvements séparés. L'un est celui du centre de masse qui évolue comme une particule libre,

l'autre est le mouvement de particule relatif de masse  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  soumise au potentiel  $V(r)$ .

Avant la collision, la particule (2) est au repos ; l'Hamiltonien dans l'équation (1.1) devient :

$$H = H_r + H_R$$

$H_r$  et  $H_R$  représentent respectivement l'Hamiltonien relatif et celui du centre de masse.

Alors, l'équation de Schrödinger pour l'état stationnaire se présente sous la forme suivante :

$$(H_r + H_R)\phi(r, R) = E\phi(r, R)$$

On considère  $f(R)$  et  $\varphi(r)$  les fonctions satisfaisant respectivement aux équations séparées

(telles que  $\phi(r, R) = f(R)\varphi(r)$ ):

$$H_R f(R) = E_R f(R)$$

$$H_r \varphi(r) = \left( \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r) \right) \varphi(r) = E_r \varphi(r) \quad (1.2)$$

Où  $E = E_r + E_R$

On pose :

$$k^2 = \frac{2\mu E_r}{\hbar^2} \quad , \quad u(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r)$$

L'équation (1.2) devient :

$$(\Delta + k^2)\varphi(r) = u(r)\varphi(r) \quad (1.3)$$

Dans la voie d'entrée, la particule incidente représentée par une onde plane :

$$\phi(r) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (1.4)$$

La forme globale de l'onde après la collision n'est donc que la superposition d'une onde transmise et l'une onde diffusée (Mansouri.2004) :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r}) + F_k(\theta, \varphi) \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r})}{r} \quad (1.5)$$

Où  $F_k(\theta, \varphi)$  caractérise l'amplitude de l'onde diffusée.

L'expression (1.5) est dite la fonction d'onde asymptotique, assez loin de centre de diffuseur.

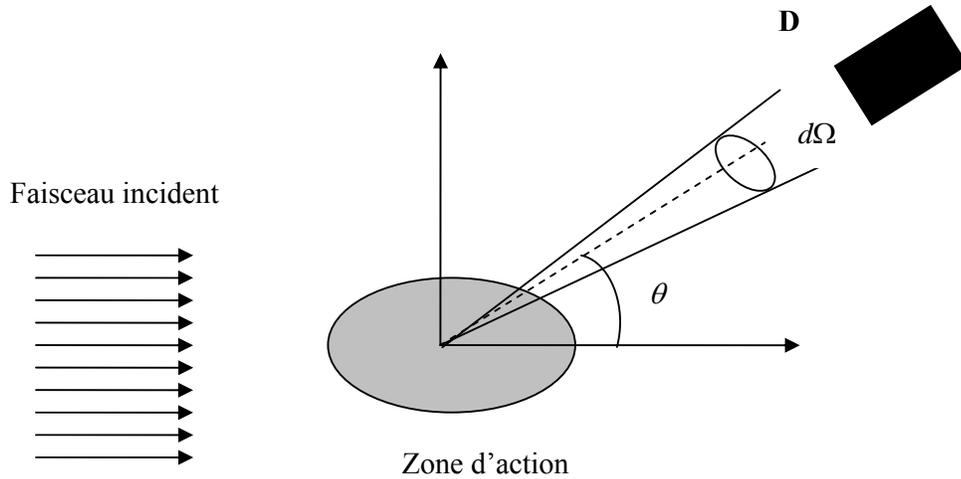
La collision d'un électron avec une cible atomique ou moléculaire résultent de plusieurs effets qu'on classe en deux catégories : collisions élastique et inélastique. Dans le processus élastique, il n'y a pas de transfert d'énergie, l'état interne du diffuseur est le même initialement et finalement. Mais dans la collision inélastique, une partie de l'énergie cinétique incidente est transférée à la cible qui se traduit, soit par une transition entre deux états discrets de la cible (excitation), soit par une transition vers un état de continuum (ionisation) avec éjection d'un ou plusieurs électrons de la cible (Chérid.1988).

## **1.2 : La collision élastique :**

### **1.2.1 : Notion de section efficace de diffusion :**

Dans l'étude expérimentale de la diffusion, on considère un flux  $F_i$  de particules incidentes, de direction parallèle à l'axe OZ, qui entrent en collision avec une cible.

Loin de la zone d'interaction, on dispose un détecteur D mesurant le nombre dN de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega$ , centré autour de la direction d'angles polaires  $\theta$  et  $\varphi$  (figure 1.2).



**Figure 1.2 : le faisceau incident, dont le flux de particules  $F_i$  dans la direction  $OZ$ . Loin de cette zone d'action, on place un détecteur  $D$  mesurant le nombre  $dN$  de particules diffusée par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega$ .**

Le nombre  $dN$  est proportionnel à  $d\Omega$  et au flux incident  $F_i$ , et le coefficient de proportionnalité est appelé la section efficace différentielle de diffusion telle que :

$$dN = \sigma(\theta, \varphi) F_i d\Omega \quad (1.6)$$

La section efficace totale est donnée par :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

### 1.2.2 L'expression de la section efficace :

Pour calculer la section efficace de diffusion, nous utilisons la notion de courant de probabilité  $\vec{J}$ .

On peut déterminer l'expression de courant  $\vec{J}$  à partir l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (1.7)$$

Où  $\rho = \psi^* \psi$

$\psi$  étant la fonction d'onde dépendant du temps de la particule diffusée.

L'équation de Schrödinger dépendant du temps pour la diffusion est donnée par :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (1.8)$$

En utilisant l'équation (1.8) et sachant que le potentiel  $V(r)$  est réel :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + V\psi \right) - \frac{\psi}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi^* + V\psi^* \right) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\hbar}{2i\mu} \psi \Delta \psi^* - \frac{1}{i\hbar} \psi V \psi^* - \frac{\hbar}{2i\mu} \psi^* \Delta \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* V \psi \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\hbar}{2i\mu} (\psi \bar{\nabla}^2 \psi^* - \psi^* \bar{\nabla}^2 \psi) = \frac{\hbar}{2i\mu} \bar{\nabla} \cdot (\psi \bar{\nabla} \psi^* - \psi^* \bar{\nabla} \psi) \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{-\hbar}{2i\mu} \bar{\nabla} \cdot (\psi^* \bar{\nabla} \psi - \psi \bar{\nabla} \psi^*)\end{aligned}$$

Par la comparaison avec l'équation (1.7) :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2i\mu} (\psi^* \bar{\nabla} \psi - \psi \bar{\nabla} \psi^*) \quad (1.9)$$

Cette expression s'écrit encore :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2i\mu} (\varphi^* \bar{\nabla} \varphi - \varphi \bar{\nabla} \varphi^*) \quad (1.10)$$

Où  $\varphi$  représentant la fonction indépendante du temps (ou la fonction d'onde de l'état stationnaire).

Le courant incident  $J_i$  est dirigé suivant l'axe  $OZ$  ;  $J_i$  s'obtient en remplaçant, dans (1.10),  $\varphi(r)$  par l'onde plane  $e^{ikz}$ , et son module est donné par (Cohen-Tannoudji et al.1973) :

$$\begin{aligned}|\vec{J}_i| &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left( e^{-ikz} \frac{\partial}{\partial z} e^{ikz} - e^{ikz} \frac{\partial}{\partial z} e^{-ikz} \right) \\ |\vec{J}_i| &= \frac{\hbar}{2i\mu} (ik + ik) \\ |\vec{J}_i| &= \frac{\hbar k}{\mu}\end{aligned} \quad (1.11)$$

L'onde diffusée étant exprimée dans la formule (1.5) en coordonnées sphériques. Les composantes correspondantes de l'opérateur  $\nabla$  sont :

$$\begin{aligned}(\nabla)_r &= \frac{\partial}{\partial r} \\ (\nabla)_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ (\nabla)_\varphi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}$$

Pour calculer les composantes du courant de diffusion  $J_d$ , en prenant pour  $\varphi(r)$ , dans l'expression (1.10), la fonction  $\frac{F_k(\theta, \varphi)}{r} e^{ikr}$ , on obtient (Cohen-Tannoudji et al.1973) :

$$(J_d)_r = \frac{\hbar k}{\mu} \frac{|F_k(\theta, \varphi)|^2}{r^2}$$

$$(J_d)_\theta = \frac{\hbar}{\mu r^3} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} F_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} F_k(\theta, \varphi) \right]$$

$$(J_d)_\varphi = \frac{\hbar}{\mu r^3 \sin \theta} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} F_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} F_k(\theta, \varphi) \right]$$

Comme  $r$  est grand, on néglige  $(J_d)_\theta$  et  $(J_d)_\varphi$  devant  $(J_d)_r$ .

Alors  $J_d$  est pratiquement radiale.

Le flux  $F_i$  est proportionnel à la courant  $J_i$  :

$$F_i = c |J_i| = c \frac{\hbar k}{\mu} \quad (1.12)$$

Le nombre  $dN$  de particules qui entrent l'ouverture utile du détecteur par unité de temps est proportionnel au courant  $J_d$  à travers la surface  $dS$  :

$$dN = c J_d dS \quad (1.13)$$

$dS$  représente la surface qui limitant l'ouverture du détecteur, est donné par :

$$dS = r^2 d\Omega$$

La constance  $c$  étant le même dans les deux expressions (1.6), (1.13)

$$dN = c \frac{\hbar k}{\mu} |F_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (1.14)$$

A partir les équations (1.6), (1.12) et (1.14) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |F_k(\theta, \varphi)|^2 \quad (1.15)$$

### 1.2.3:La fonction de Green :

Pour calculer l'amplitude de diffusion dans la formule (1.15), nous pouvons écrire la solution de (1.3) en terme de la fonction de Green associé à l'opérateur  $(\Delta + k^2)$ .

La fonction de Green est par définition la solution de l'équation :

$$(\Delta + k^2)G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.16)$$

Soit  $\varphi_h(r)$  la solution homogène (libre) de l'équation :

$$(\Delta + k^2)\varphi_h(\vec{r}) = 0$$

La solution de l'équation (1.16) est donnée par :

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1 \exp(\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$G_+$  et  $G_-$  sont appelées respectivement fonctions de Green sortante et entrante.

Alors la solution de l'équation (1.3) peut se mettre sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_h(\vec{r}) + \int dr' G(\vec{r} - \vec{r}') u(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') \quad (1.17)$$

Nous nous intéressons à la fonction d'onde dans la région asymptotique  $r \rightarrow \infty$ , dans ce cas :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{(\vec{r} - \vec{r}')^2}$$

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{\vec{r}^2 + r'^2 - 2\vec{r}\vec{r}'}$$

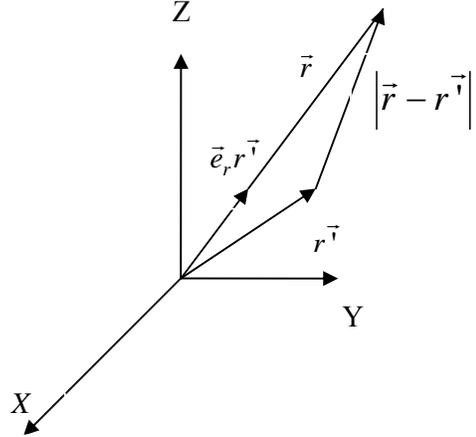
$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r \sqrt{1 + \frac{r'^2}{\vec{r}^2} - 2 \frac{\vec{r}\vec{r}'}{\vec{r}^2}}$$

Si  $\vec{r} \gg r' \Rightarrow \frac{r'^2}{\vec{r}^2} \ll 1$ , alors :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r \sqrt{1 - \frac{2\vec{r}\vec{r}'}{r r}}$$

On pose que :  $\vec{e}_r = \frac{\vec{r}}{r}$

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}' \quad \text{pour } \vec{r} \gg r'$$



La fonction de green sortante :

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') \approx \frac{-1 \exp(ik(r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'))}{4\pi r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'}$$

Pour r grand :

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') \approx \frac{-1 \exp(ik(r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'))}{4\pi r}$$

Dans l'expression (1.17), on remplace  $\varphi_h(r)$  par une onde plane incidente  $e^{ikz}$  et pour  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  la fonction de Green  $G_+(\vec{r} - \vec{r}')$  :

$$\varphi_k(\vec{r}) \approx e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int dr' \frac{\exp(ik(r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'))}{r} U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}')$$

$$\varphi_k(\vec{r}) \approx e^{ikz} - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int dr' \exp(-ik\vec{e}_r \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') \quad (1.18)$$

Par la comparaisons entre les deux expressions (1.5) et (1.18) :

$$F_k(\theta, \varphi) = \frac{-1}{4\pi} \int dr^{\vec{r}} \exp(-ik\vec{e}_r r^{\vec{r}}) u(r^{\vec{r}}) \varphi(r^{\vec{r}})$$

$$F_k(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\hbar^2 \pi} \int dr^{\vec{r}} \exp(-ik\vec{e}_r r^{\vec{r}}) V(r^{\vec{r}}) \varphi(r^{\vec{r}})$$

On pose  $\vec{k}_d = k\vec{e}_r$

Ou  $\vec{k}_d$  est un vecteur d'onde diffusé dans la direction  $(\theta, \varphi)$ .

$$F_k(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\hbar^2 \pi} \int dr^{\vec{r}} \exp(-i\vec{k}_d r^{\vec{r}}) V(r^{\vec{r}}) \varphi(r^{\vec{r}}) \quad (1.19)$$

La formule (1.15) devienne :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\hbar^4 \pi^2} \left| \int dr^{\vec{r}} \exp(-i\vec{k}_d r^{\vec{r}}) V(\vec{r}) \varphi(r^{\vec{r}}) \right|^2 \quad (1.20)$$

### 1.3 : La collision inélastique :

#### 1.3.1 : La section efficace de diffusion :

La probabilité de collision entre deux particules est caractérisée par une grandeur appelée *section efficace*, qui dépend généralement de la nature des deux particules.

La densité de particules est proportionnelle à la densité de probabilité (Mansouri.2004) :

$$\rho = |\varphi|^2$$

A partir l'expression (1.10) le courant de probabilité est donné par :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2i\mu} (\varphi^* \vec{\nabla} \varphi - \varphi \vec{\nabla} \varphi^*) \quad (1.21)$$

Où  $\vec{J}$  doit être satisfaire l'équation de continuité :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (1.22)$$

Le flux de particules incidentes  $J_i$  est calculé en utilisant l'onde plane  $\exp(ik_i r)$  :

$$\begin{aligned} |\vec{J}_i| &= \frac{\hbar}{2i\mu} (\exp(-ik_i r) \nabla \exp(ik_i r) - \exp(ik_i r) \nabla \exp(-ik_i r)) \\ |\vec{J}_i| &= \frac{\hbar}{2i\mu} (ik_i + ik_i) \\ |\vec{J}_i| &= \frac{\hbar k_i}{\mu} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Pour calculer le flux sortante, on remplace  $\varphi(\vec{r})$  par  $F_k(\theta, \varphi) \frac{\exp(ik_d r)}{r}$  :

$$\begin{aligned}
|\bar{J}_d| &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left\{ F_k^*(\theta, \varphi) \frac{\exp(-ik_d r)}{r} \nabla \left( F_k(\theta, \varphi) \frac{\exp(ik_d r)}{r} \right) \right. \\
&\quad \left. - F(\theta, \varphi) \frac{\exp(ik_d r)}{r} \nabla \left( F_k^*(\theta, \varphi) \frac{\exp(-ik_d r)}{r} \right) \right\} \\
|\bar{J}_d| &= \frac{\hbar}{2i\mu} \left( |F_k(\theta, \varphi)|^2 \frac{ik_d}{r^2} - \frac{|F_k(\theta, \varphi)|^2}{r^3} + \frac{|F_k(\theta, \varphi)|^2}{r^3} + |F_k(\theta, \varphi)|^2 \frac{ik_d}{r^2} \right) \\
|\bar{J}_d| &= \frac{\hbar k_d}{r^2 \mu} |F_k(\theta, \varphi)|^2 \tag{1.24}
\end{aligned}$$

Le nombre de particules entrant dans le détecteur sera noté « n » et dépendant de l'angle de diffusion et de surface du détecteur  $dS = r^2 d\Omega$ .

$$n = J_d dS \tag{1.25}$$

$$n = \frac{\hbar k_d}{r^2 \mu} |F_k(\theta, \varphi)|^2 r^2 d\Omega$$

$$n = \frac{\hbar k_i k_d}{k_i \mu} |F_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

$$n = J_i \frac{k_d}{k_i} |F_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \tag{1.26}$$

Où  $J_i = \frac{\hbar k_i}{\mu}$

Le rapport  $\frac{n}{J_i}$  est une quantité infinitésimale, elle sera noté «  $d\sigma$  » et représente la section efficace différentielle de diffusion (Mansouri.2004) :

$$d\sigma = \frac{k_d}{k_i} |F_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \tag{1.27}$$

Alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_d}{k_i} |F_k(\theta, \varphi)|^2 \tag{1.28}$$

### 1.3.2 : Calcul de l'amplitude de diffusion :

Pour déterminer l'amplitude de diffusion dans (1.28), on utilise la procédure détaillée précédemment dans le paragraphe (1.2.3).

On remplace dans l'équation (1.17),  $\varphi_h(r)$  par une onde plane  $\exp(ik_i z)$  et  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  par la fonction de Green sortante :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \exp(ik_i z) + \int d\vec{r}' G_+(\vec{r} - \vec{r}') u(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') , r \rightarrow +\infty \quad (1.29)$$

Où 
$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi} \frac{\exp(i\vec{k}|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Dans la partie (1.2.3) pour r est grand :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'$$

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi} \frac{\exp(i\vec{k}(r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'))}{r}$$

L'équation (1.29) devient :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \exp(ik_i z) - \frac{e^{ikr}}{4r\pi} \int d\vec{r}' \exp(-ikr' \vec{e}_r) u(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \quad (1.30)$$

A laide les deux équations (1.5) et (1.30), l'expression de  $F_k(\theta, \varphi)$  est donnée par la formule (1.19) :

$$F_k(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\hbar^2 \pi} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \quad (1.31)$$

Ou  $\vec{k}_d$  est un vecteur d'onde diffusé dans la direction  $(\theta, \varphi)$ .

$\vec{k}_i$  le vecteur d'onde incident dirigé suivant OZ.

La formule (1.28) devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_d}{k_i} \left| \frac{-\mu}{2\pi\hbar^2} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \right|^2 \quad (1.32)$$

### Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre un bref aperçu sur la théorie des collisions et la relation entre la section efficace et l'amplitude de diffusion. Nous avons ensuite calculé l'amplitude de diffusion en utilisant la fonction de Green et exprimé l'expression de la section efficace dans le cas de collision élastique et inélastique. Ce dernier processus (inélastique) avec éjection d'un seul électron (ionisation simple), constitue l'objet principal des prochains chapitres.

## **Chapitre 2 :**

**Notions sur le processus (e, 2e) et les théories  
générales de l'ionisation dans le cas atomique et  
moléculaire**

## **Introduction :**

Le processus de simple ionisation, qu'on note  $(e,2e)$ , est basé sur la technique de coïncidence des deux électrons sortants. Cette technique permet de connaître tous les paramètres cinématiques d'un processus d'ionisation car elle permet la mesure des énergies et des angles des deux électrons qui résultent de la même collision. Elle permet également de donner des informations premièrement sur la structure de la cible « spectroscopie de moment électronique EMS » par la mesure des énergies de liaison et des densités électronique d'impulsion, et deuxièmement sur la dynamique de la collision ionisante.

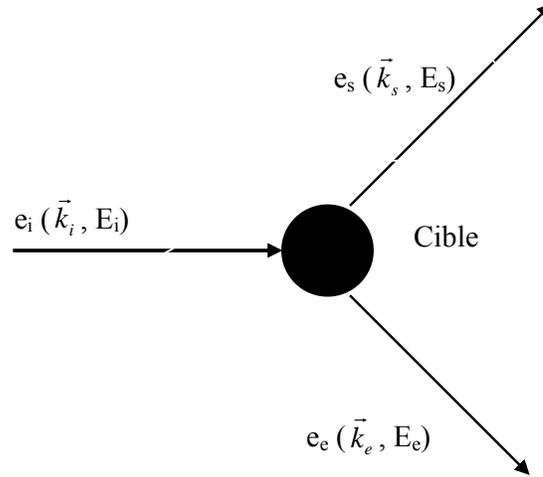
Depuis les premières expériences  $(e,2e)$  réalisées par Amaldi et al et Ehrhardt et al en 1969, l'intérêt pour ce type d'expériences s'est développé au fur et à mesure des progrès accomplis en électronique de coïncidence.

La réaction  $(e, 2e)$  décrit l'interaction entre un électron incident d'énergie  $E_i$  supérieure à l'énergie d'ionisation et une cible atomique ou moléculaire (la cible au repos dans le repère du laboratoire).

Nous définirons dans un premier temps les diverses conditions cinématiques de l'expérience ainsi que les différentes sections efficaces. On exposera en outre la théorie générale d'ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons. Nous commençons par les cas atomiques qui ont été plus étudiés avant de s'intéresser aux molécules et on prend comme exemple l'atome d'hélium comme exemple atomique.

### **2.1 : Description d'une réaction $(e, 2e)$ :**

Le processus  $(e,2e)$  qu'on se propose d'étudier, représente l'ionisation directe d'une couche externe de cible atomique ou moléculaire par impact électronique (figure 2.1).



**Figure 2.1 : La collision (e, 2e)**

Cette réaction peut être représentée symboliquement par l'équation (2.1) :



$A^+$  désigne l'ion résiduel et A la cible atomique ou moléculaire.

$e_i, e_s, e_e$  sont respectivement les électrons incident, diffusé et éjecté.

$E_j$  et  $k_j$  représentent l'énergie cinétique et la quantité de mouvement de l'électron  $j$  ( $j=i, s, e$ ).

Malgré l'indiscernabilité de ces deux électrons (éjecté et diffusé), il est d'usage de représenter l'électron rapide par  $e_s$  et l'électron lent par  $e_e$ .

Ces paramètres cinématiques décrivant le processus d'ionisation obéissent aux règles de conservation de l'énergie et de quantité de mouvement :

$$E_i = E_s + E_e + E_I + E_{rec}^{A^+} \quad (2.2)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{k}_e + \vec{q}$$

Où  $E_I$  représente l'énergie d'ionisation de la cible.

$E_{rec}^{A^+}$  est l'énergie de recul de la cible, négligeable à cause de la différence de masse ( $m_e \ll M_{cible}$ ).

$\vec{q}$  la quantité de mouvement de recul de l'ion résiduel.

Nous définissons également le moment de transfert  $\vec{K}$  par :

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$$

## 2.2 : Les sections efficaces d'ionisation :

Dans les expériences d'ionisation que nous considérons dans ce travail, il s'agit essentiellement de mesurer une grandeur importante qui est la section efficace d'ionisation. Il existe plusieurs sections efficaces donnant des informations plus au moins détaillées sur le processus :

### 2.2.1 : Section efficace totale :

Très généralement, on définit la section efficace pour une collision donnée comme le rapport de nombre  $N_s$  de particules diffusées par le flux  $F$  de particules incidentes et par le nombre  $N_t$  de particules cibles. Elle est donnée par (Goldberger.1967) :

$$\sigma = \frac{N_s}{FN_t} \quad (2.4)$$

La section efficace est reliée à la probabilité de transition  $P_{fi}$  de l'état initial vers l'état final par unité de temps, par la relation (Goldberger.1967, Joachain.1975) :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{P_{if}}{F} \quad (2.5)$$

La probabilité est exprimée en fonction de l'amplitude de transition  $T_{fi}$  et est donnée par (El Boudali.2001) :

$$P_{if} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(k_f - k_i) |T_{fi}|^2 F \quad (2.6)$$

Pour obtenir la section efficace totale d'ionisation relative à la réaction (2.1), il suffit d'intégrer sur toutes les valeurs possibles des quantités de mouvements  $k_s$ ,  $k_e$  et  $q$  des particules diffusé, éjecté et de la cible dans la voie de sortie (Joachain.1983) :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_e d\vec{k}_s d\vec{q} \delta(E_i - E_f) \delta(k_f - k_i) |T_{fi}|^2 \quad (2.7)$$

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_e d\vec{k}_s d\vec{q} \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - (\vec{k}_e + \vec{k}_s + \vec{q})) |T_{fi}|^2 \quad (2.8)$$

L'intégration dans l'équation (2.8) sur  $d\vec{q}$ , donne à une nouvelle expression :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int d\vec{k}_e d\vec{k}_s \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 \quad (2.9)$$

### 2.2.2 : La section efficace simplement différentielle :

A partir l'expression (2.9), on peut définir la section efficace simplement différentielle par (El Boudali.2001) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_s^2 dk_s d\vec{k}_e \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 \quad (2.10)$$

Pour une énergie incidente  $E_i$  donnée, la quantité  $\frac{d\sigma}{d\Omega_j}$  mesure la probabilité de détecter une particule  $j$  dans une direction  $\Omega_j$ . Elle est fonction de deux paramètres cinématiques  $E_i, \Omega_s$ .

### 2.2.3. La section efficace doublement différentielle :

Si on veut obtenir plus d'informations sur l'état final du système, on place un détecteur qui permet de déterminer la direction et l'énergie de l'un des électrons émergents. On peut définir à l'aide d'une seconde dérivation de l'équation (2.10) par rapport à l'énergie, une section efficace doublement différentielle (EL Boudali.2001) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_s k_e \int d\Omega_e |T_{fi}|^2 \quad (2.11)$$

Elle mesure la distribution en angle et en énergie des particules diffusées ou éjectés après la collision.

### 2.2.4 : La section efficace triplement différentielle :

Dans le cas d'une ionisation simple, la détection en coïncidence de deux électrons émergents avec des énergies  $E_s, E_e$  par deux détecteurs A et B placés respectivement dans des directions  $\Omega_s, \Omega_e$ , conduit à la mesure de la section efficace triplement différentielle.

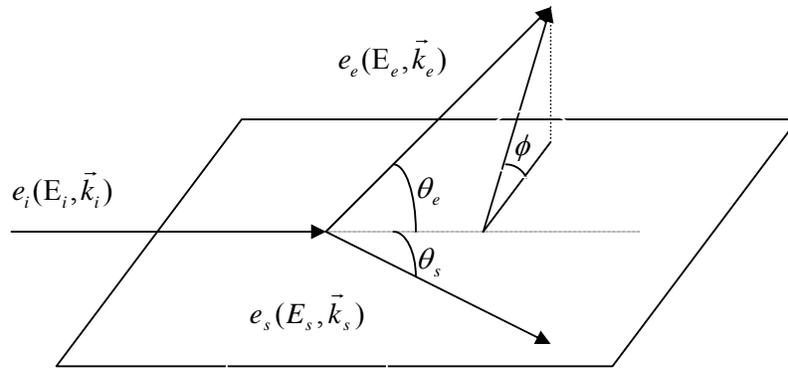
A l'aide de l'expression (2.11), on peut obtenir à l'équation suivante :

$$\text{SETD} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_s d\Omega_e dE_s} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} |T_{fi}|^2 \quad (2.12)$$

Parmi les différentes sections efficaces différentielles qui caractérisent le processus (e,2e), on s'intéresse plus particulièrement dans notre travail à la section efficace triplement différentielle car sa mesure expérimentale fournit les informations les plus détaillées permettant l'investigation du processus (e, 2 e).

### 2.3 : Géométries et cinématique de la réaction :

Dans la réaction (e, 2 e), un électron incident  $e_i$  d'énergie  $E_i$  et d'impulsion  $k_i$  produit, après la collision avec une cible A dans son état fondamental, deux électrons et un ion résiduel. La direction de ces deux électrons émergents est définie par les angles polaires  $\theta_s$  et  $\theta_e$  ainsi que par l'angle azimutal  $\phi$  (figure 2.2).



**Figure 2.2 : Schéma de la cinématique d'une collision ionisante par impact d'électron.**

Pour étudier le processus (e, 2 e), on distingue deux types de géométries, coplanaire et non coplanaire. La géométrie est dite coplanaire lorsque l'angle  $\phi=0^\circ$  (figure 2.2). Elle est non coplanaire si les quantités de mouvements des électrons incident, diffusé et éjecté ne se trouvent pas dans le même plan.

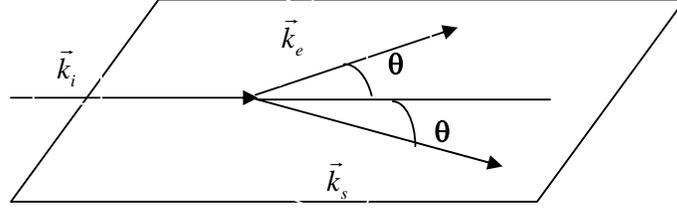
Dans la suite, nous allons étudier deux cinématiques différentes : une géométrie symétrique et géométrie asymétrique.

### 2.3.1 : Géométrie symétrique :

Dans le cas de la géométrie symétrique, les deux électrons sortant sont détectés en coïncidence sous des angles polaires égaux  $\theta_s = \theta_e = \theta$  par rapport à la direction incidence et avec les mêmes énergies  $E_s = E_e$ .

#### a)-Géométrie symétrique coplanaire :

Dans ce type de géométrie, les trois vecteurs  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_s$  et  $\vec{k}_e$  se trouvent dans le même plan (figure 2.3) :



**Figure 2.3 : Géométrie symétrique coplanaire.**

A l'aide de l'équation (2.3), la quantité de mouvement de l'ion résiduel  $\vec{q}$  s'écrit :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s - \vec{k}_e$$

Et ses composantes sont données par :

$$q_x = k_{ix} - k_{sx} - k_{ex}$$

$$q_y = k_{iy} - k_{sy} - k_{ey}$$

$$q_z = k_{iz} - k_{sz} - k_{ez}$$

(2.13)

Avec:

$$k_{ix} = 0 \quad k_{sx} = k_s \cos(\phi_s) \sin(\theta_s)$$

$$k_{iy} = 0 \quad k_{sy} = k_s \sin(\phi_s) \sin(\theta_s)$$

$$k_{iz} = k_i \quad k_{sz} = k_s \cos(\theta_s)$$

$$k_{ex} = k_e \cos(\phi_e) \sin(\theta_e)$$

$$k_{ey} = k_e \sin(\phi_e) \sin(\theta_e)$$

$$k_{ez} = k_e \cos(\theta_e)$$

La géométrie est de type symétrique coplanaire, alors :

$$k_e = k_s, \phi_s = \pi \text{ et } \phi_e = 0^\circ$$

$$\theta_s = \theta_e = \theta$$

La formule (2.13) devient :

$$q_x = 0$$

$$q_y = 0$$

$$q_z = k_i - 2k_e \cos(\theta)$$

Donc  $q = k_i - 2k_e \cos(\theta)$

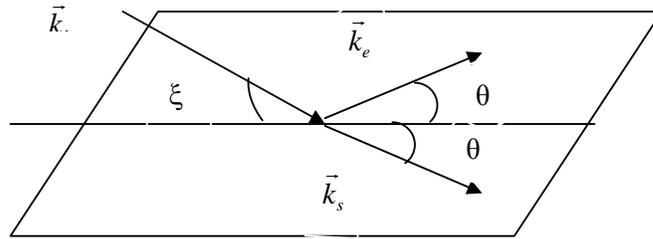
(2.14)

A partir (2.14), on peut dire que la quantité de mouvement de l'ion résiduel  $\vec{q}$  est dans la même direction que celle de l'électron incident  $\vec{k}_i$ .

Dans la géométrie symétrique coplanaire, la mesure de la section efficace triplement différentielle procure des informations sur la structure électronique de la cible et l'effet d'échange joue un rôle important dans la description théorique de la collision.

**b: Géométrie symétrique non coplanaire :**

Dans le cas de la géométrie symétrique non coplanaire, les quantités de mouvement des électrons incident, diffusé et éjecté ne se trouvent pas dans le même plan (figure.2.4).



**Figure 2.4: Géométrie non coplanaire d'une cinématique symétrique.**

Les composantes de moment de recul  $\vec{q}$  sont données par (2.13) :

$$\begin{aligned}
 q_x &= -k_s \cos(\phi_s) \sin(\theta_s) - k_e \cos(\phi_e) \sin(\theta_e) \\
 q_y &= -k_s \sin(\phi_s) \sin(\theta_s) - k_e \sin(\phi_e) \sin(\theta_e) \\
 q_z &= k_i - k_s \cos(\theta_s) - k_e \cos(\theta_e)
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

La géométrie est symétrique non coplanaire :

$$\begin{aligned}
 \theta_s &= \theta_e = \theta \\
 k_e &= k_s
 \end{aligned}$$

Les équations (2.15) deviennent :

$$\begin{aligned}
 q_x &= -k_e \sin(\theta) [\cos(\phi_e) + \cos(\phi_s)] \\
 q_y &= -k_e \sin(\theta) [\sin(\phi_e) + \sin(\phi_s)] \\
 q_z &= k_i - 2k_e \cos(\theta)
 \end{aligned}$$

Donc le module du moment de recul s'écrit :

$$q^2 = k_e^2 \sin^2(\theta) (\cos^2(\phi_s) + \cos^2(\phi_e) + 2\cos(\phi_e)\cos(\phi_s)) + k_e^2 \sin^2(\theta) (\sin^2(\phi_e) + \sin^2(\phi_s) + 2\sin(\phi_s)\sin(\phi_e)) + (k_i - 2k_e \cos(\theta))^2$$

$$q^2 = (k_i - 2k_e \cos(\theta))^2 + 2k_e^2 \sin^2(\theta) (1 + \cos(\phi_s - \phi_e))$$

On a:  $\cos(\pi - \phi) = -\cos(\phi)$

Alors :

$$q^2 = (k_i - 2k_e \cos(\theta))^2 + 2k_e^2 \sin^2(\theta) (1 - \cos(\pi - (\phi_s - \phi_e)))$$

On pose :

$$\phi = \pi - (\phi_s - \phi_e)$$

$$1 - \cos(\phi) = 2 \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

Donc, l'expression du moment de recul est donné par :

$$q = \left[ (k_i - 2k_e \cos(\theta))^2 + 4k_e^2 \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

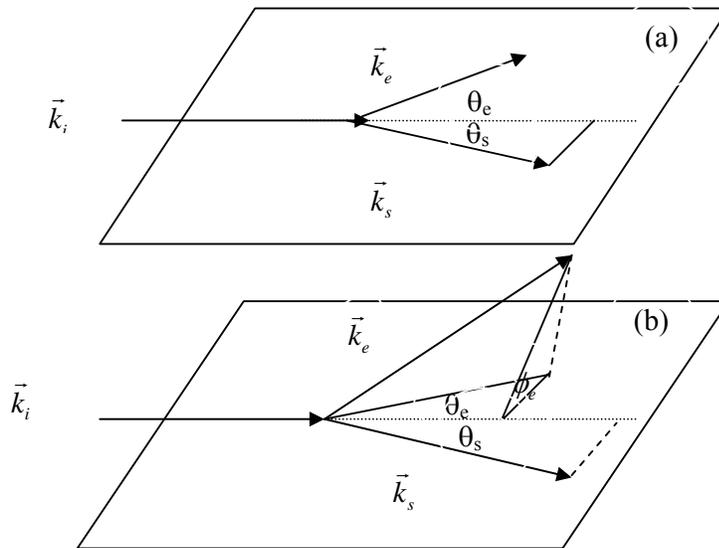
Dans cette géométrie, en faisant varier l'angle azimutal  $\phi_e$  ;  $\theta$  est constant et  $\phi_s = 0^\circ$  (Weigold and McCarthy.1978). Le moment de transfert est relativement important, il est maximum lorsque  $\theta = 45^\circ$ .

Dans la géométrie symétrie non coplanaire, les expériences représentent un test important des fonctions d'onde décrivant la cible.

Cette technique nommée EMS « Electron Momentum Spectroscopy » (Rioual.1997), est un moyen très efficace pour les mesures d'énergie de liaison ou d'ionisation. La technique EMS a été largement utilisée dans le cas d'atomes, de molécules et des solides (McCarthy et Weigold .1988).

### 2.3.2. Géométrie asymétrique :

Dans cette géométrie, les deux électrons sont détectés avec des énergies très différentes ( $E_s \gg E_e$ ) et dans des directions différentes. L'électron rapide est diffusé dans la direction  $\theta_s$  ( $0^\circ < \theta_s < 20^\circ$ ), le deuxième électron lent est détecté à un grand angle polaire  $\theta_e$ .



**Figure 2.5 : La réaction (e,2 e) dans le cas d'une géométrie :**  
**(a) : coplanaire ( $\phi_e=0$  et  $\phi_s=\pi$ ) ; (b) : non coplanaire.**

De nombreuses expériences sont généralement réalisées en géométrie coplanaire (figure 2.5 (a)) c'est-à-dire l'angle azimutal relatif aux angles éjecté et diffusé,  $\phi = \phi_s - \phi_e$  peut prendre les valeurs 0 et  $\pi$ .

A basse énergie, la géométrie asymétrique ou la géométrie d'Ehrhardt permet d'obtenir des informations sur le mécanisme collisionnel. A partir de 1983, et sous certaines conditions de hautes énergies d'impact de l'ordre de quelques keV, et de moment de transfert à la cible correspondant à la crête de Bethe «  $\vec{K} \cong \vec{k}_e$  », la géométrie asymétrique permet d'étudier la structure électronique de la cible avec certains avantages, tels que la moindre influence du facteur d'échange (Cherid.1988).

### 2.3.2.1 : Domaine à hautes énergies: ( $E_i \geq 600\text{eV}$ )

#### a)-Régime impulsif : (grand transfert d'impulsion)

Ce type de régime, est caractérisé par une collision binaire entre l'électron incident et l'un des électrons de la cible (Daoud.1985). Dans ce cas, le pic de la SETD est dans la direction du transfert  $\vec{K}$ . Cette situation fournit un bon test pour l'étude de la structure de la cible par ce que toutes les impulsions sont transférées vers l'électron éjecté.

### **b)-Régime dipolaire :**(faible transfert d'impulsion)

Dans cette situation, la distribution angulaire de la SETD présente deux lobes, un lobe binaire dans la direction du moment de transfert  $\vec{K}$  et un lobe de recul dans la direction opposée. La présence du seconde lobe (lobe de recul) est due au noyau : l'électron éjecté initialement quitte la cible après la collision dans la direction de transfert avec une petite vitesse (faible transfert). Il subit par la suite une réflexion essentiellement élastique due à l'attraction de l'ion résiduel et poursuit alors son chemin dans la direction opposée du transfert.

### **2.3.2.2. Cas d'énergies intermédiaires :** ( $100 \leq E_i \leq 600$ eV)

La SEDT pour d'énergies d'incidences intermédiaires, montre également un lobe binaire et un lobe de recul. Elle présente la particularité de repousser les deux lobes vers les grands angles à cause de la répartition qui n'est plus symétrique par rapport aux directions  $(\vec{K}, -\vec{K})$ .

### **2.3.2.3 : Domaine à basses énergies :** ( $26 \text{ eV} \leq E_i \leq 105 \text{ eV}$ )

Dans le cas des énergies incidentes très basses, la SEDT présente deux lobes, un lobe binaire et un lobe de recul poussé vers les grandes angles par rapport à  $\vec{K}$  (Beatty et al.1978).

## **2.4 : Les méthodes utilisées pour la description du processus (e, 2 e) :**

L'approche théorique de l'ionisation (e, 2e) d'une cible atomique ou moléculaire nécessite des approximations pour calculer la section efficace. Parmi les méthodes utilisées pour expliquer ce processus, les méthodes perturbatives basées sur les séries de Born et l'approche non perturbative basée sur le développement de la fonction d'essai en un ensemble de base de fonctions.

### **2.4.1 : Méthodes perturbatives :**

#### **a)-Développement de Born :**

L'étude de l'ionisation par impact d'électron nécessite la détermination de la probabilité de transition d'un état initial à un état final, qui peut être exprimée en terme de l'élément de transition, associé à l'opérateur T (El Boudali.2001).

Cette approche a été développée par Born en 1926 et est valable pour des énergies des particules incidentes élevées par rapport au potentiel diffuseur et décrit l'interaction coulombienne du projectile avec les différentes particules de la cible.

Cette formulation due à Born basée sur la perturbation conduit à un développement de l'opérateur de transition T en V (Dal Cappello.1986) :

$$T = V + VG_0^{(+)}V + VG_0^{(+)}VG_0^{(+)}V + \dots \quad (2.17)$$

Où  $G_0^{(+)}$  représente l'opérateur de Green associé à l'Hamiltonien du système dans l'état initial, en l'absence de toute interaction entre l'électron incident et la cible et est défini par (Najjari.1997) :

$$G_0^{(+)} = \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} \quad (2.18)$$

L'amplitude de diffusion dans (1.19) devient :

$$F_k(\theta, \phi) = f_{B1} + f_{B2} + \dots \quad (2.19)$$

$f_{B1}$  et  $f_{B2}$  sont respectivement les l'amplitudes de diffusion dans la première et seconde approximation de Born et sont données (en unité atomique) par :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle \quad (2.20)$$

$$f_{B2} = \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_f | VG_0^{(+)}V | \phi_i \rangle \quad (2.21)$$

$\phi_f$  et  $\phi_i$  représentent respectivement les états initial et final du système projectile-cible.

$$\phi_i = \varphi_i(\vec{k}_i) \psi_i(1, 2, \dots, N) \quad (2.22)$$

$$\phi_f = \varphi_f(\vec{k}_f) \psi_f(1, 2, \dots, N) \quad (2.23)$$

Où  $\varphi_i(\vec{k}_i)$  et  $\varphi_f(\vec{k}_f)$  sont les fonctions d'onde de l'électron incident et diffusé, représentées dans l'approximation de Born par une onde plane :

$$\varphi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.24)$$

Dans le cadre de l'approximation perturbative, il existe d'autres méthodes basées sur le développement de Born parmi elles :

-L'approximation de Glauber, méthode E.B.S (Eikonal-Born-Series)

-L'approximation impulse distorted wave, l'approximation de Born aux ondes distordues (DWBA).

Mais dans notre travail, on s'intéresse seulement à la première approximation de Born.

#### 2.4.2. Méthodes non perturbative :

Parmi les méthodes non perturbative, la méthode CCC «*convergent close coupling*» et la méthode de la matrice R «*R-matrix*». La première méthode est basée sur le développement de la fonction d'onde totale du système en terme de somme de produits des états propres de

l'Hamiltonien et de fonctions inconnues décrivant le mouvement du projectile et l'idée fondamentale de la deuxième méthode est que la configuration spatiale décrivant le projectile et la cible est divisée en deux régions :

- La région interne ( $r < a$ ) : l'interaction est forte et le processus de collision est difficile à calculer.
- La région externe ( $r > a$ ) : l'interaction est faible et le problème est solvable de façon exacte (Houamer.2004).

Les deux méthodes CCC et R-matrix, sont des approches numériques et qui demandent des moyens de calcul importants pour la construction des bases nécessaires dans la détermination de la section efficace.

## 2.5. Application aux problèmes atomiques :

L'ionisation d'une cible atomique par impact électronique, conduit à un état final composé de deux électrons et un ion résiduel. La détection en coïncidence de ces deux électrons émergent permet de mesurer la section efficace triplement différentielle, cette dernière est la quantité la plus importante à connaître tant pour les expérimentateurs que pour les théoriciens.

Parmi les premières mesures les plus significatives des sections efficaces triplement différentielles, on cite les expériences faites par le groupe d'Ehrhardt (1969) sur l'atome d'hélium et par Amaldi et al (1969) sur l'atome du carbone.

Depuis ces mesures, plusieurs méthodes ont été élaborées pour essayer de comprendre les mécanismes de la réaction.

### 2.5.1. Section efficace triplement différentielle :

Nous avons vu dans le paragraphe (2.2.4) que la section efficace triplement différentielle contenant le maximum d'information sur le processus ( $e, 2e$ ), s'écrit dans la première approximation de Born:

$$SETD = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_s dE_s d\Omega_e} = \frac{k_e k_s}{k_i} |f_{B1}|^2 \quad (2.25)$$

Où

$$f_{B1} = -(2\pi)^{-1} \left\langle \psi_f(ion, \vec{k}_e) \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) \left| V(r_0, r_1, r_2, \dots, r_N) \right| \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \psi_i(cible) \right\rangle \quad (2.26)$$

$V$  étant le potentiel d'interaction de la cible avec l'électron incident, pour une cible à  $N$  électrons il s'écrit :

$$V(r_0, r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{-Z}{r_0} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{0i}} \quad (2.27)$$

$\psi_f(ion, \vec{k}_e)$  et  $\psi_i(cible)$  sont les fonctions d'ondes de la cible dans ses états final et initial.

### 2.5.1.1. Choix des fonctions d'ondes des états de la cible :

Le calcul de la section efficace triplement différentielle nécessite une description adéquate des états liés de la cible et des électrons du continuum. Pour cette raison avant de commencer les calculs, il faut utiliser a priori de bonnes fonctions d'ondes. Ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger de la cible considéré.

Mais, dans le cas atomique la solution exacte de cette équation n'existe pas toujours sauf dans le cas de l'atome d'Hydrogène. Ce dernier présente un intérêt particulier car il sert de modèle de référence pour des atomes plus complexes.

Les fonctions propres  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  de l'atome d'Hydrogène sont connues avec des énergies correspondantes :  $E_n = \frac{-E_1}{n^2}$

Par exemple, dans le cas d'un système à deux électrons, l'équation de Schrödinger associée au mouvement de deux électrons (2.28) ne peut être résolue exactement. Le terme de répulsion électrostatique «  $\frac{1}{r_{12}}$  » est directement responsable de la difficulté associée à la résolution de cette équation.

$$\left[ \frac{\Delta_1^2}{2} + \frac{\Delta_2^2}{2} + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} + E \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad (2.28)$$

On peut résoudre l'équation (2.28) en utilisant l'approximation des particules indépendantes où la solution s'écrit sous forme d'un produit de deux fonctions d'ondes hydrogénoïdes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(r, \theta, \varphi) \cdot \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(r, \theta, \varphi)$$
$$E = E_1 + E_2$$

Mais dans cette méthode, le terme de répulsion interélectronique entre les deux électrons est négligé complètement. Pour une meilleure description du processus (e,2e), il faut tenir compte des corrélations entre les électrons, c'est-à-dire le choix d'une bonne fonction d'onde décrivant la cible dans son état initial et final.

Parmi les méthodes appliquées aux calculs des fonctions d'ondes pour le système de deux électrons et qui tiennent compte des corrélations interélectroniques, *la méthode d'interaction de configurations* est l'une des plus utilisées. Cette dernière est l'une des méthodes variationnelles qui restent jusqu'à aujourd'hui une méthode prometteuse malgré son problème de convergence. Dans la méthode d'interaction de configurations, la fonction d'onde s'écrit sous forme d'une combinaison linéaire de produits antisymétrisés de fonctions d'ondes hydrogénoïdes (Weiss.1961). Ces fonctions de base peuvent être de type Gaussiennes, Slater ou une base orthogonale de Laguerre.

Malgré le problème de convergence, la méthode d'interaction de configurations est applicable à tout système.

### 2.5.1.2. Choix des fonctions du continuum :

Le choix d'une bonne fonction d'onde décrivant les électrons du continuum joue un rôle important dans la description du processus étudié. Pour cette raison, divers modèles ont été proposés dans le cadre des séries de Born pour décrire les états de continuum, parmi ces modèles :

#### a)-Modèle de l'onde plane :

Dans ce modèle l'interaction entre l'électron éjecté avec l'ion résiduel ainsi qu'avec l'électron diffusé est négligeable. Il est valable pour l'énergie d'éjection est grande (au-delà du keV) (McCarthy.1973), donc l'électron éjecté est décrit par une onde plane sous la forme :

$$\varphi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

#### b)-Modèle de l'onde coulombienne :

Dans le modèle de l'onde coulombienne, l'électron éjecté sort de la collision avec une faible énergie (cas de faible moment de transfert. Ce modèle tient compte de l'interaction entre l'électron éjecté et le noyau de la cible.

La fonction d'onde de l'électron éjecté est représentée par une onde coulombienne de la forme (EL Boudali.2001) :

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = c(\eta) \exp(i\vec{k}\vec{r}) {}_1F_1(-i\eta, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (2.29.a)$$

$$\text{Où} \quad c(\eta) = (2\pi)^{-3/2} \exp\left(\frac{\pi}{2}\eta\right) \Gamma(1+i\eta) \quad (2.29.b)$$

Les fonctions  $\Gamma(1+i\eta)$  et  $F(-i\eta, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r}))$  désignent respectivement la fonction gamma et la fonction hypergéométrique conflante.

$\eta = \frac{Z}{k}$  étant le paramètre de Sommerfeld.

On peut remarquer que cette onde coulombienne tend vers l'onde plane pour  $Z \rightarrow 0$ .

#### c)-Modèle de Born aux ondes distordues :

Ce modèle noté DWBA « Distorted Wave Born Approximation », indique la présence de distorsion dans les fonctions d'ondes de l'électron incident, éjecté et diffusé. Quand l'énergie

d'impact est assez basse, le projectile subit l'effet d'un potentiel de distorsion dans les voies d'entrée et de sortie.

Ce potentiel représente une interaction de courte portée entre chaque électron entrant ou sortant et la cible dans son état initial et final. Alors, les trois électrons sont décrits par des ondes distordues (Mansouri et al.2003) :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \sum_{\ell, m} i^\ell e^{i\delta_\ell} \frac{F_\ell(k, r)}{kr} Y_{\ell, m}^*(\hat{k}) Y_{\ell, m}(\hat{r}) \quad (2.30)$$

#### d)-Modèle de Brauner, Briggs et Klar (BBK) :

Le modèle « BBK » est basé sur la description asymptotique de l'état final de la cible. Brauner, Briggs et Klar (1989) ont utilisé des fonctions d'onde 3C (trois ondes coulombiennes) pour décrire les trois particules dans la voie de sortie.

Le premier modèle n'est pas un bon choix, car il ne tient compte d'aucune corrélation avec les électrons du continuum, mais dans les autres modèles les interactions sont présentes et sont par conséquent plus significatives.

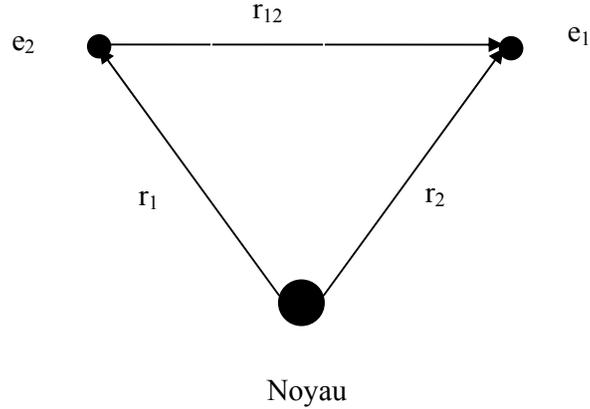
Alors, nous utilisons dans notre travail une onde plane pour décrire le projectile et une onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté.

#### 2.5.2. L'ionisation de l'atome d'hélium :

L'étude d'ionisation (e,2e) d'une cible atomique peut devenir d'autant plus complexe que le nombre des électrons de la cible est important. L'hélium est l'un des systèmes les plus simples après l'hydrogène, il est composé d'un noyau de charge  $Z_N=2$  et de deux électrons sur une couche fermée  $1S^2$  (figure 2.6). La fonction d'onde décrivant le système est donnée par la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{-\Delta_1^2}{2} - \frac{\Delta_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.31)$$

Où  $Z=2$



**Figure 2.6 : L'atome d'hélium**

### 2.5.2.1. Calcul de l'amplitude de diffusion :

L'amplitude de diffusion est donnée, dans le cadre de la première approximation de Born par l'expression :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V(r_0, r_1, r_2) | \phi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (2.32)$$

$\phi_f$  et  $\phi_i$  représentent respectivement l'état du système projectile-cible dans ses état final et initial.

$$\phi_i = \varphi_i(\vec{k}_i) \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\phi_f = \varphi_f(\vec{k}_s) \psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e)$$

Où  $\varphi_f(\vec{k}_s)$  et  $\varphi_i(\vec{k}_i)$  sont les fonctions d'ondes de l'électron diffusé et incident respectivement représentées dans l'approximation de Born par une onde plane :

$$\varphi_i(\vec{k}_i) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0)$$

$$\varphi_f(\vec{k}_s) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_0)$$

La cible dans ses états final et initial est dans son état fondamental, donc les fonctions orbitales  $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et  $\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e)$  sont symétriques.

La fonction d'onde de la cible dans l'état initial  $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  est donnée par la fonction de Silvermann (Silverman.1959) :

$$\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left\{ \begin{aligned} &N|1s(1)1s'(2)\rangle + N|1s'(1)1s(2)\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{3}}|2p_+(1)2p_-(2)\rangle + \\ &\frac{\lambda}{\sqrt{3}}|2p_-(1)2p_+(2)\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{3}}|2p_0(1)2p_0(2)\rangle \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

Où  $N$  est une constante de normalisation de la fonction  $(1s1s')$  (voir l'annexe A).

$\lambda$  est un paramètre variationnel.

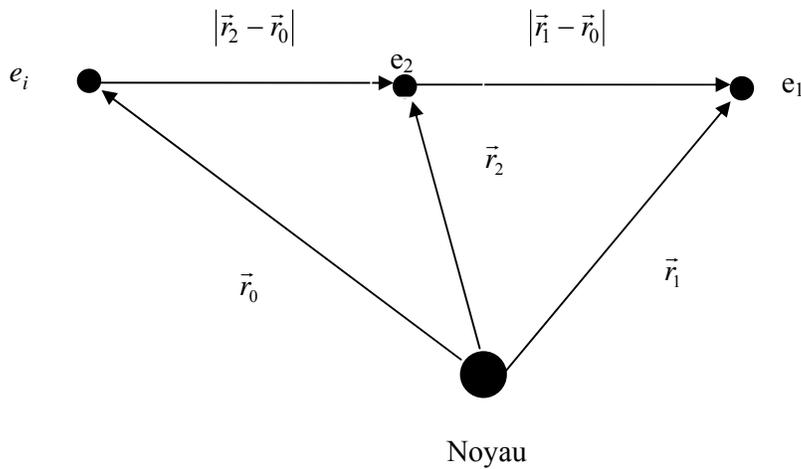
La fonction d'onde de la cible dans l'état final  $\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e)$  s'écrit comme un produit symétrisé de la fonction d'onde d'électron éjecté et de l'ion résiduel :

$$\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{ion}(\vec{r}_1)\varphi_C(\vec{r}_2) + \varphi_{ion}(\vec{r}_2)\varphi_C(\vec{r}_1)] \quad (2.34)$$

$\varphi_C(\vec{r}_{1(2)})$  est la fonction d'onde coulombienne représentant l'électron éjecté.

Le potentiel d'interaction entre la cible et le projectile s'écrit :

$$V(r_0, r_1, r_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} - \frac{2}{r_0} \quad (2.35)$$



**Figure 2.7 : Schéma d'interaction entre l'électron incident et l'atome d'hélium.**

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, en effectuant les intégration par rapport à  $\vec{r}_0$  et en utilisant la relation de Bethe :

$$\int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{|\vec{r}-\vec{r}_0|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{K^2} \exp(i\vec{K}\vec{r}) \quad (2.36)$$

Où  $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$

On obtient (Annexe A) :

$$f_{B1} = \frac{-4}{\sqrt{2}K^2} \begin{cases} \langle \varphi_{ion}(\vec{r}_1) \varphi_C(\vec{r}_2) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \\ + \langle \varphi_{ion}(\vec{r}_2) \varphi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \\ - 2 \langle \varphi_{ion}(\vec{r}_1) \varphi_C(\vec{r}_2) | \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \end{cases} \quad (2.37)$$

$$f_{B1} = \frac{-4}{\sqrt{2}K^2} (t1s1s' + t1s'1s + t2p_0 2p_0 + t2p_+ 2p_- + t2p_- 2p_+) \quad (2.38)$$

Où

$$t1s1s' = \begin{cases} \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s'(2) \rangle \\ + \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_C(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 1s'(2) \rangle \\ - \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | 1s(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s'(2) \rangle \\ - \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(2) | 1s'(2) \rangle \langle \varphi_C(1) | 1s(1) \rangle \end{cases}$$

$$t1s'1s = \begin{cases} \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s'(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s(2) \rangle \\ + \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_C(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s'(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 1s(2) \rangle \\ - \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | 1s'(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s(2) \rangle \\ - \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(2) | 1s(2) \rangle \langle \varphi_C(1) | 1s'(1) \rangle \end{cases}$$

$$t2p_0 2p_0 = \begin{cases} \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_0(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 2p_0(2) \rangle \\ + \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_C(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_0(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_0(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | 2p_0(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 2p_0(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_0(2) \rangle \langle \varphi_C(1) | 2p_0(1) \rangle \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
t_{2p_+2p_-} &= \begin{cases} \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_+(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_-(2) \rangle \\ + \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_c(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_+(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_-(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | 2p_+(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_-(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_-(2) \rangle \langle \varphi_c(1) | 2p_+(1) \rangle \end{cases} \\
t_{2p_-2p_+} &= \begin{cases} \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_-(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_+(2) \rangle \\ + \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_c(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_-(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_+(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | 2p_-(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_+(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_+(2) \rangle \langle \varphi_c(1) | 2p_-(1) \rangle \end{cases}
\end{aligned}$$

Avec :  $\varphi_{ion} = \varphi_{1s} = R_{10} y_{00}$

Le calcul des éléments de matrice :  $\langle \varphi_{ion} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 1s \rangle$ ,  $\langle \varphi_{ion} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_0 \rangle$

$\langle \varphi_{ion} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_+ \rangle$ ,  $\langle \varphi_{ion} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_- \rangle$  (Voir l'annexe A).

### 2.5.2.2. Comparaison avec l'expérience :

#### a)-Cas à hautes énergies et à grand moment de transfert :

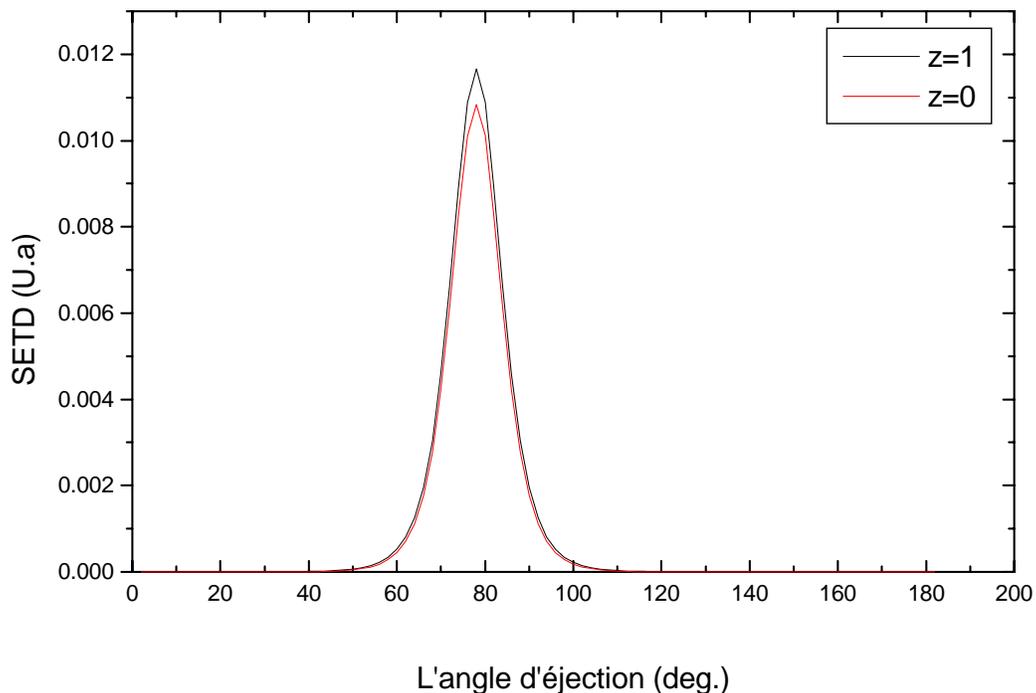
En première approximation de Born, la SETD d'ionisation est donnée pour un atome d'hélium par :

$$\mathcal{D}^{(3)} = \frac{k_e k_s}{k_i} |f_{B1}|^2 \quad (2.39)$$

L'amplitude de diffusion est calculée dans le cas où l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne. L'état initial de la cible est représenté par la fonction d'onde de Silvermann.

Dans la figure (2.8), la section efficace triplement différentielle de l'atome d'hélium est représentée en fonction de l'angle d'éjection " $\theta_e$ " et calculée en première approximation de Born. Les énergies incidente est  $E_i=8361.6$  eV et d'éjection  $E_e=337$ eV, l'angle de diffusion est  $\theta_s=12^\circ$  et l'angle azimutal  $\Phi=\pi$ .

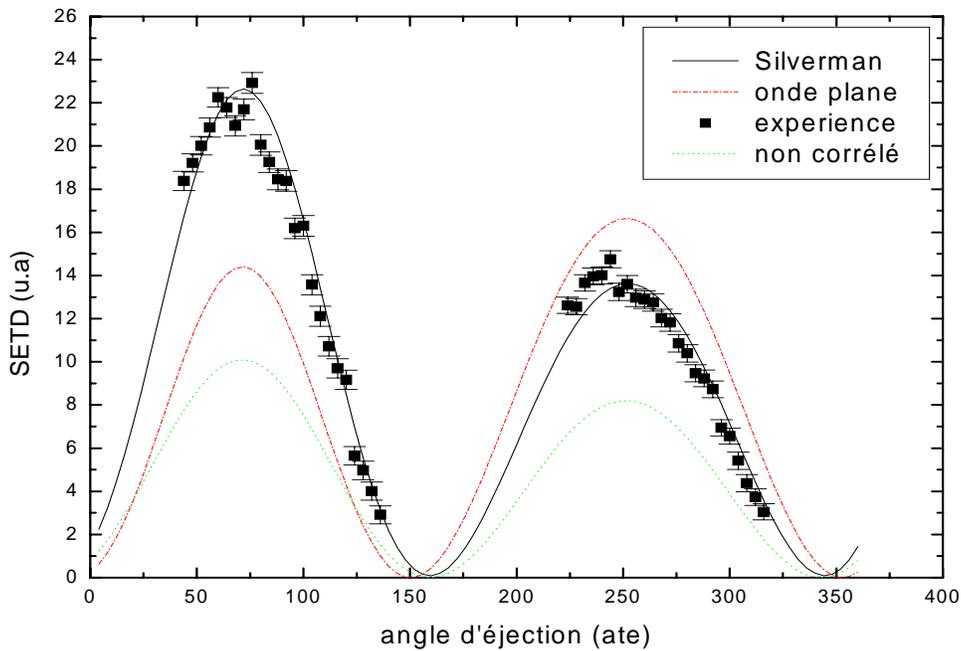
Cette situation est caractérisée par une collision binaire, elle est un test important relativement à la qualité des fonctions d'ondes décrivant la structure de la cible.



**Figure 2.8 :** La variation de la SETD de l'ionisation de He en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  avec des énergies d'impact et d'éjection  $E_i=8361.6$  eV et  $E_e=337$  eV respectivement, l'angle de diffusion étant  $\theta_s=12^\circ$ .

**b)-Cas à hautes énergies et à faible moment de transfert :**

Dans la figure (2.9), la SETD est tracée en fonction l'angle " $\theta_e$ " et calculée en première approximation de Born. Nous comparons les mesures expérimentales de Chérid (1988) avec nos calculs. L'électron éjecté est décrit par une coulombienne puis par une onde plane, les énergies d'incidence  $E_i=4090$  eV et d'éjection  $E_e=4.3$  eV, l'angle de diffusion  $\theta_s=0.6^\circ$  et l'angle azimutal  $\Phi=\pi$  correspondent aux conditions expérimentales.



**Figure 2.9 : Variation de la SETD de l'ionisation de He en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  avec des énergies d'impact et d'éjection  $E_i=4090$  eV et  $E_e=4.3$  eV respectivement, l'angle de diffusion étant  $\theta_s=0.6^\circ$ . Les courbes (—), (---) et (.....) représentent nos résultats où nous avons utilisé pour la première courbe la fonction de Silvermann pour représenter l'état initial de la cible et l'onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté, pour la deuxième courbe l'onde plane pour représenter l'électron éjecté la fonction de Silvermann pour décrire l'état initial de la cible et pour la dernière nous avons utilisé la fonction d'onde non corrélée pour représenter l'état initial de la cible et l'onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté. Nos résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de Chérid (1988).**

On remarque un bon accord entre les résultats théoriques et l'expérience, lorsque la cible est décrite par la fonction d'onde de Silvermann mais le désaccord est très clair dans le cas où la fonction d'onde qui décrit la cible ne tient compte pas du terme de corrélation, et aussi dans le cas où l'électron éjecté est décrit par une onde plane ( $Z=0$ ).

## **2.6 : Application aux problèmes moléculaires :**

Dans le cas moléculaire, les calculs présentent beaucoup plus de difficultés que dans le cas atomique à cause de la présence de plusieurs centres diffuseurs. Ces calculs nécessitent la connaissance des états liés de la cible, et la méthode que nous utilisons pour construire ces états est appelée *théorie des orbitales moléculaires* qui est appliquée depuis les années 1930 et la plus couramment utilisée pour le calcul des grandeurs moléculaires (Mc Quarria et al.1998).

La méthode des orbitales moléculaires consiste à exprimer les fonctions d'ondes moléculaires « Orbitales moléculaires » sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques « OM-CLOA ».

Le jeu de fonctions d'onde atomiques utilisé pour construire les OM-CLOA est appelé *base de fonctions*. Ces fonctions de base peuvent être de types Gaussiennes, Slater ou orthogonales. Pour simplifier le calcul d'intégrales multicentriques qui sont présentés dans la résolution approchée de l'équation de Schrödinger, deux méthodes de calcul sont possibles: soit effectuer les calculs incluant les intégrales multicentres à l'aide de changement de variables appropriés ou utiliser des bases monocentriques et dans ce cas le problème est ramené à un cas atomique.

### 2.6.1 : La construction d'orbitales moléculaires :

Dans le cas atomique, les états de l'atome d'hydrogène sont utilisés pour la construction des fonctions d'onde de l'atome polyélectronique. Par analogie pour les molécules compliquées, on les construit à partir de l'ion  $H_2^+$ .

#### 2.6.1.1 : Orbitales moléculaires de l'ion $H_2^+$ :

L'ion moléculaire d'hydrogène  $H_2^+$  contient deux protons et un électron, son équation de Schrödinger est donnée par :

$$H\Psi_j(r_A, r_B, R) = E_j\Psi_j(r_A, r_B, R) \quad (2.40.a)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien décrivant l'ion  $H_2^+$  et s'écrit :

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{2}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (2.40.b)$$

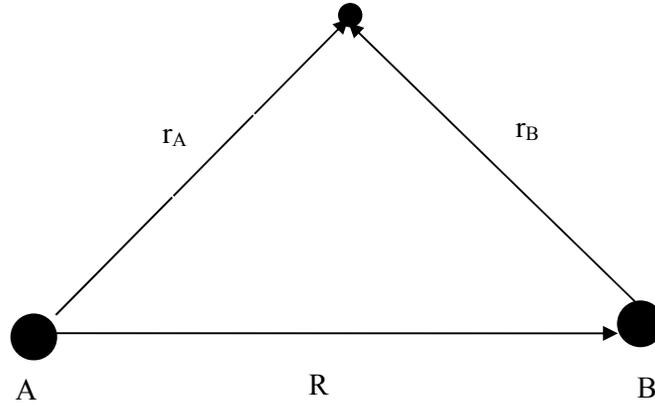
Dans la relation (2.40.b), les trois premiers termes de l'hamiltonien correspondent à l'énergie cinétique de l'électron et des deux noyaux ; les deux suivants décrivent les contributions à l'énergie potentielle due à l'attraction entre noyaux et l'électron et le dernier terme exprime la répulsion noyau-noyau.

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et d'électron, nous pouvons raisonnablement considérer les noyaux comme fixes par rapport au mouvement d'électron. Avec une telle approximation, les termes d'énergie cinétique des noyaux peuvent être traités séparément. Cette démarche, qui consiste à négliger le mouvement des noyaux est appelée *approximation de Born-Oppenheimer*.

En négligeant les termes d'énergies des deux noyaux dans la relation (2.40.b), on obtient :

$$H = \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (2.41)$$

$r_A, r_B$  étant respectivement les distances de l'électron aux noyaux A et B et R la distance internucléaire (figure 2.10).



**Figure 2.10 : Schéma bicentrique de  $H_2^+$**

Pour résoudre l'équation (2.40.a), on utilise la théorie des orbitales moléculaires (OM-CLOA). Cette théorie s'avère être une méthode d'approximation très valable puisqu'elle conduit à des résultats en accord avec l'expérience.

Les solutions  $\psi_j(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R)$  sont appelées orbitales moléculaires, on les obtient à l'aide du principe variationnel.

On prend la fonction  $\psi_j(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{R})$  sous la forme :

$$\psi_{\pm} = c_1 1s_A \pm c_2 1s_B \tag{2.42}$$

$1s_A$  et  $1s_B$  étant les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène centrées respectivement sur les noyaux A et B.

Dans le cas de l'ion  $H_2^+$ , les deux atomes sont identiques, l'importance relative de  $1s_A$  et  $1s_B$  doit être la même et donc :  $c_1=c_2$ .

La relation (2.42) devient :

$$\psi_{\pm} = c(1s_A \pm 1s_B) \tag{2.43}$$

Le coefficient « c » découle des conditions de normalisation des fonctions d'ondes :

$$\begin{aligned} \int |\psi_{\pm}|^2 d\vec{r} &= |c|^2 \int (1s_A \pm 1s_B)^* (1s_A \pm 1s_B) d\vec{r} = 1 \\ |c|^2 \left( \int 1s_A^* 1s_A d\vec{r} \pm \int 1s_B^* 1s_B \pm \int 1s_A^* 1s_B d\vec{r} \pm \int 1s_B^* 1s_A d\vec{r} \right) &= 1 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Dans l'expression (2.44), les deux premières intégrales expriment simplement la normalisation des orbitales atomiques de l'hydrogène ; nous avons donc :

$$\int 1s_A^* 1s_A d\vec{r} = \int 1s_B^* 1s_B d\vec{r} = 1 \quad (2.45)$$

Mais, les deux dernières impliquent le produit d'une orbitale atomique située au noyau A et d'une autre située sur le noyau B, on les note S :

$$S = \int 1s_A^* 1s_B d\vec{r} = \int 1s_B^* 1s_A d\vec{r} \quad (2.46)$$

S de la relation (2.46) est appelée *intégrale de recouvrement* ; sa valeur dépend de la distance internucléaire R où la valeur de S est proche de zéro pour R grande, et tend vers 1 pour R = 0.

A partir de l'expression (2.44), (2.45) et (2.46), la constante « c » est donnée par :

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad (2.47)$$

La fonction d'onde moléculaire s'écrit dans ce cas :

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (1s_A \pm 1s_B) \quad (2.48)$$

L'orbitale moléculaire  $\psi_+$  est une orbitale liante et décrit l'état fondamental de l'ion  $H_2^+$  ; la fonction  $\psi_-$  est une orbitale antiliante et définit un état excité.

Les énergies associées aux orbitales moléculaires (annexe C) sont données par (Mc Quarria et al. 1998) :

$$E_{\pm} = E_{1s} \pm \frac{J \pm K}{1 \pm S} \quad (2.49)$$

Avec

$$E_{1s} = \frac{-1}{2} \text{ u.a.} ; \quad J = \frac{(1 + R\alpha)}{R} \exp(-2R\alpha)$$

$$K = \frac{S}{R} - \alpha(1 + R\alpha) \exp(-R\alpha)$$

Dans la relation (2.49), le terme  $\frac{J \pm K}{1 \pm S}$  étant négatif.

Dans la théorie des orbitales moléculaires, une orbitale admettant l'axe internucléaire comme l'axe de symétrie est appelée orbitale  $\sigma$ . Donc les orbitales moléculaires  $\psi_+$  et  $\psi_-$  construites à partir d'orbitales atomiques  $1s$  sont notées  $\sigma 1s$ .

En outre, l'orbitale  $\psi_-$  change de signe après inversion par rapport au milieu de l'axe internucléaire, elle est notée  $\sigma_u 1s$  (u, initiale du mot allemand ungerade qui signifie impaire).

Mais la deuxième orbitale  $\psi_+$  ne change pas de signe; nous notons donc  $\sigma_g 1s$  (la lettre g est l'initiale du mot allemand gerade qui signifie paire).

Le choix (2.42) de la fonction d'essai n'est pas un bon choix car il conduit à des résultats pas assez proches de l'expérience. Pour améliorer ces résultats, on peut ajouter à la forme (2.42) un nombre infini d'orbitales atomiques. En première approximation, seules les orbitales atomiques d'énergies équivalentes se combinent pour donner l'orbitale moléculaire. On peut commencer à ajouter les orbitales moléculaires  $(2s_A \pm 2s_B)$  ; ces deux orbitales admettent l'axe internucléaire comme axe de symétrie, elles sont notées donc  $\sigma_g 2s$  et  $\sigma_u 2s$ .

On remarque que l'orbitale 2s ayant une énergie supérieure à celle de l'orbitale 1s, l'orbitale moléculaire  $\sigma_g 2s$  aura une énergie supérieure à celle de  $\sigma_g 1s$ . De plus, les orbitales liantes sont plus basses en énergie que les orbitales antiliante correspondantes, donc l'ordre de ces orbitales se fait évidemment suivant les énergies sachant que :

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s \quad (2.50)$$

Les orbitales qui viennent juste après et que nous pourrions ajouter sont les orbitales 2p car  $E_{2p} > E_{2s}$ . Les orbitales  $2p_z$  se combinent pour donner deux orbitales moléculaires  $(2p_{zA} \pm 2p_{zB})$ . Ces deux dernières présentent une symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire et sont notées  $\sigma_g 2p_z$  et  $\sigma_u 2p_z$ , mais les deux autres orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  possèdent un plan nodal qui contient l'axe internucléaire et sont appelées donc orbitales  $\pi$ . Les orbitales moléculaires liante et antiliante provenant de la combinaison des orbitales  $2p_x$  sont notées respectivement de  $\pi_u 2p_x$  et  $\pi_g 2p_x$  ; les orbitales  $2p_y$  se combinent de la même manière et les orbitales moléculaires obtenues sont appelées  $\pi_u 2p_y$  et  $\pi_g 2p_y$  où la première est une orbitale liante et la deuxième est antiliante.

Donc, la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental de  $H_2^+$  devient :

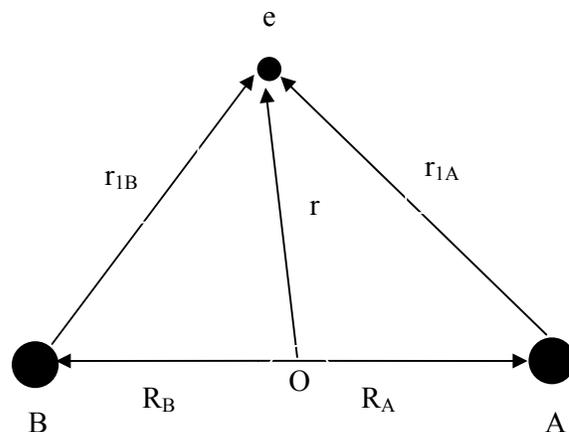
$$\Psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2p_{zA} + c_6 2p_{zB} + \dots \quad (2.51)$$

Les coefficients  $C_i$  sont définis en diagonalisant la matrice représentative de l'Hamiltonien.

La procédure est la même pour les autres états excités qui seront classés suivant leurs énergies :

$$\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \sigma_g 2s, \sigma_u 2s, \pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y, \sigma_g 2p_z, \pi_g 2p_x, \pi_g 2p_y, \sigma_u 2p_z, \dots \quad (2.52)$$

On peut construire les orbitales moléculaires de l'ion  $H_2^+$  par rapport à un point situé au centre de la distance internucléaire au lieu de construire par rapport aux deux noyaux A et B. Cette méthode est appelée *la méthode monocentrique ou base monocentrique*.



**Figure 2.11 : Schéma monocentrique de  $H^+_2$**

L'équation (2.40.a) devient :

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.53.a)$$

L'hamiltonien H s'écrit par rapport à O comme suit :

$$H = \frac{-\nabla_r^2}{2} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}_B|} + \frac{1}{R} \quad (2.53.b)$$

Dans cette base monocentrique, la solution de l'équation (2.53.a) à l'aide de la méthode OM-CLOA a permis d'expliquer un grand nombre de propriétés en chimie quantique par exemple la nature de la liaison chimique.

L'ion moléculaire d'hydrogène a donc fait l'objet de nombreuses études pour la construction d'orbitales moléculaire monocentrique.

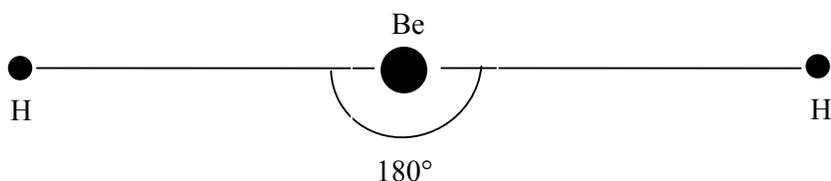
### 2.6.1.2 : L'orbitale moléculaire dans le cas de molécules polyatomiques :

La théorie des orbitales moléculaires est également étendue aux cas des molécules polyatomiques, elle est utilisée avec succès pour décrire la formation des liaisons dans les grosses molécules. Pour construire les orbitales moléculaires dans le cas de molécules polyatomique, on utilise *les orbitales hybrides*.

Les orbitales hybrides sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques d'un même atome. Il existe divers types d'hybridations :

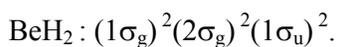
1)-L'hybridation **SP** : Une d'hybridation SP est une combinaison linéaire d'une orbitale 'S' et d'une orbitale' P'. Par exemple pour la molécule  $BeH_2$ , l'orbitale hybride étant construite à partir d'une orbitale 2s et d'une orbitale 2p.

Pour former les orbitales moléculaires de cette molécule, on utilise donc les orbitales SP pour le béryllium et d'une orbitale 1s pour H.



**Figure 2.12 : Géométrie linéaire de la molécule BeH<sub>2</sub>**

La configuration électronique de l'état fondamental de BH<sub>2</sub> est :



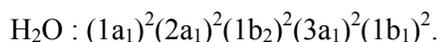
2)-L'hybridation **SP<sup>2</sup>** : Une orbitale hybride SP<sup>2</sup> est une combinaison linéaire d'une orbitale « s » et de deux orbitales « p ». Un atome donné aura trois orbitales hybrides SP<sup>2</sup>. Par exemple, la molécule de l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

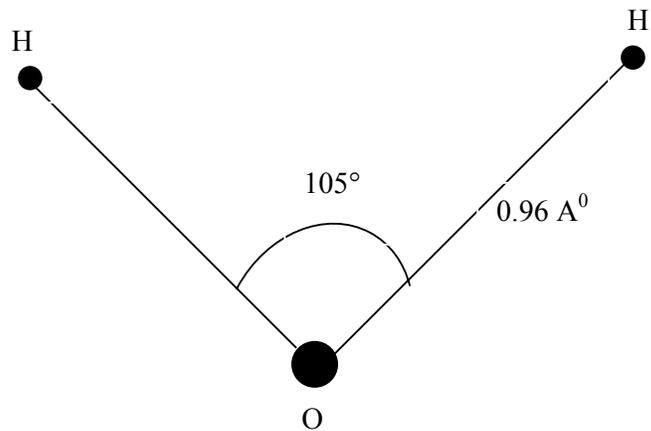
3)-L'hybridation **SP<sup>3</sup>** : une orbitale hybride SP<sup>3</sup> est une combinaison linéaire d'une orbitale « s » et de trois orbitales « p ».

Exemples :

-la molécule H<sub>2</sub>O : elle est coudée et l'angle de liaison est 105°.

En utilisant les propriétés de symétrie de la molécule, sa configuration électronique dans l'état fondamental est donnée par (Houamer.2004) :

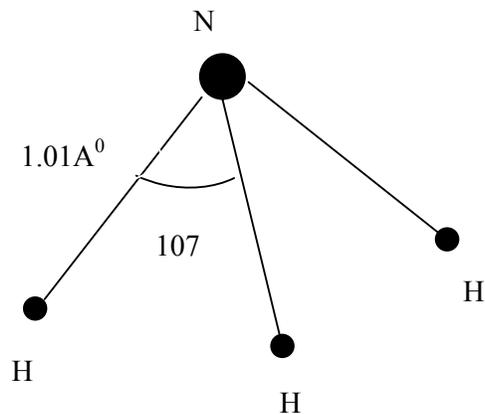
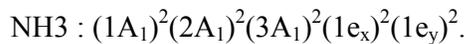




**Figure 2.13 : Géométrie de la molécule H<sub>2</sub>O**

-L'ammoniac NH<sub>3</sub> : la molécule d'ammoniac est une pyramide à base triangulaire et l'angle de liaison est 107°.

La configuration électronique de NH<sub>3</sub> est :



**Figure 2.14 : La molécule d'ammoniac NH<sub>3</sub>**

Pour construire les orbitales moléculaires dans le cas de molécules polyatomiques, il s'agit de calculer des intégrales multicentriques, mais il n'y a pas de méthode pratique pour l'évaluation de ces intégrales et surtout dans le cas de deux centres diffuseurs non alignés (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, ...). Pour éliminer ce problème, on peut construire ces orbitales moléculaires par rapport à un point comme dans le cas atomique. Le choix de ce point est intuitif, il coïncide généralement avec le noyau le plus lourd de la molécule (Moccia.1964), par exemple dans le cas des molécules CH<sub>4</sub>,

H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>, ce point coïncide avec les atomes de Carbone (C), d'Oxygène (O) et d'azote (N) respectivement.

## 2.7 : Système de laboratoire et système de la molécule :

### 2.7.1 : Angles d'Euler :

Le système collisionnel est décrit dans le système du laboratoire (OXYZ). Or, les fonctions d'ondes de la cible moléculaire interviennent dans l'amplitude de transition, et sont données dans un référentiel (Oxyz) lié à la molécule.

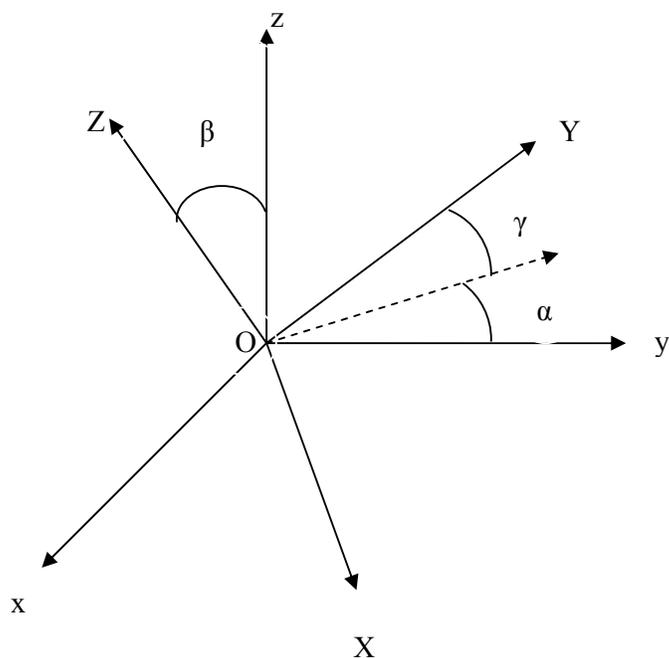
Le passage de l'un des repères vers l'autre se fait par les angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Ces angles reliant le repère du laboratoire à celui de la molécule par la rotation composée :  $\mathfrak{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathfrak{R}_z(\gamma)\mathfrak{R}_{y'}(\beta)\mathfrak{R}_z(\alpha)$

Où

$$\mathfrak{R}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathfrak{R}_{y'}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}$$

$$; \quad \mathfrak{R}_z(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



**Figure 2.15 : Représentation des angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) permettant le passage du repère lié à la molécule (Oxyz) vers le repère (OXYZ).**

### 2.7.2 : Sections efficaces triplement différentielles :

Dans le cas moléculaire, si les orientations des cibles moléculaires sont quelconques, il faut effectuer une moyenne sur les angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Il s'agit alors dans ce cas d'une section efficace triplement différentielle et elle s'écrit dans le cas des séries de Born par (Houamer.2004) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (2.54)$$

Avec  $\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$  donné par la relation (2.25).

Cette quantité mesure la probabilité pour qu'au cours d'un processus d'ionisation un électron incident d'énergie  $E_i$  et d'impulsion  $k_i$  après avoir heurté la cible, produise deux électrons d'énergies  $E_s$  et  $E_e$  et des quantités de mouvement  $k_s$  et  $k_e$  dans des directions respectives  $(\theta_s, \varphi_s)$  et  $(\theta_e, \varphi_e)$ .

Dans cette situation, les paramètres cinématiques apparaissant sont tous exprimés en fonction des angles d'Euler.

Par contre, si on connaît l'orientation de la molécule, la moyenne sur les angles d'Euler doit être supprimée. Dans ce cas la relation (2.25) nous fournit une section efficace quintuplement différentielle que l'on peut écrire comme :

$$\sigma^{(4)} = \frac{d^4\sigma}{dE_s d\Omega_s d\Omega_e d\Omega_\rho} = (2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{k_i} |\sigma(\rho, \Omega_\rho)|^2 \quad (2.55)$$

### **Conclusion :**

Nous avons vu dans ce chapitre, les différentes situations expérimentales dans lesquelles sont réalisées les expériences relatives au processus (e,2e). La géométrie asymétrique coplanaire s'avère très appropriés aussi bien dans les études structurales que les études dynamiques. Nous avons présenté les différentes approches appliquées dans les problèmes de diffusion générale. Nous avons également concentré notre travail sur l'ionisation des molécules en mettant le point sur le problème de construction d'orbitales et celui du calcul d'intégrales multicentrique.

## **Chapitre 3: Application à la molécule $\text{NH}_3$**

## **Introduction :**

L'ammoniac est une molécule polyatomique, elle constitue maintenant l'un des produits chimiques dont le tonnage de production est très important, car avec l'ammoniac la chimie offre à l'homme l'une de ces possibilités étonnantes dont il peut se servir pour le bien où le mal.

La molécule d'ammoniac est composée de trois atomes d'hydrogène et un atome d'azote ; sa formule est  $\text{NH}_3$ . Il est connu depuis longtemps, mais c'est Berthollet qui le premier a donné sa composition exacte (1785).

Cette molécule résulte théoriquement de la mise en commun des trois électrons périphériques 2p de l'azote avec chacun des électrons 1s des trois atomes d'hydrogène. Or, la structure de la molécule montre que celle-ci peut être représentée par une pyramide aplatie, au sommet de laquelle se trouve l'atome d'azote, alors que les trois atomes d'hydrogène sont répartis aux sommets du triangle équilatéral de base (voir la figure 3.1). Dans ces conditions, les cinq électrons 2s et 2p de l'azote donnent lieu par hybridation avec les trois électrons 1s des atomes d'hydrogène à quatre orbitales  $\text{SP}^3$  (voir le chapitre 2).

L'ammoniac est un gaz incolore, plus léger que l'air, dégageant une odeur suffocante, qui se liquéfie facilement (à  $-33^\circ$  à la pression atmosphérique) et se solidifie à  $-78^\circ$ . Il est extrêmement soluble dans l'eau (117 litres par litre d'eau à  $0^\circ$ ).

C'est un composé d'une importance capitale sous forme de sulfate, de nitrate et sous forme liquide. Il constitue les engrais ammoniacaux indispensables à l'agriculture. Il est utilisé comme agent de nettoyage pour la fabrication des pâtes à papier, et en métallurgie pour réaliser les traitements thermiques.

La molécule  $\text{NH}_3$  constitue également la matière première des synthèses du nitrate d'ammonium et de l'acide nitrique, lui-même utilisé dans la fabrication de la plupart des explosifs. Il est utilisé aussi lors de la fabrication de glace, au sein de grandes installations frigorifiques et d'installations de climatisation pour bâtiments et usines.

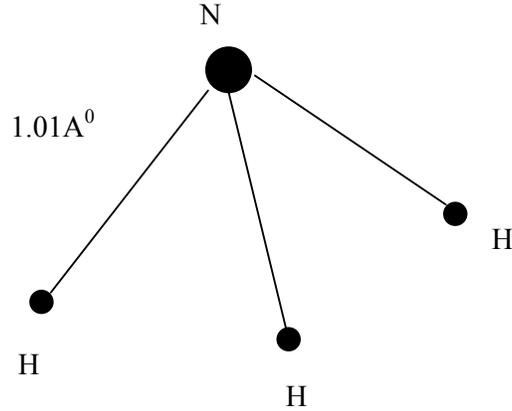
L'ammoniac est surtout connu par sa synthèse qui, en apportant une solution au problème de la fixation de l'azote de l'air, a révolutionné l'industrie chimique, ouvrant la voie à une technique nouvelle : celle des opérations sous pression.

Nous nous intéressons dans le dernier chapitre à l'ionisation simple de la molécule  $\text{NH}_3$ . Nous commençons par calculer les sections efficaces de l'ionisation des quatre orbitales moléculaires en utilisant les fonctions d'ondes monocentriques de Moccia pour décrire les états initiaux de la cible et la fonction d'onde coulombienne pour représenter l'électron éjecté. Ensuite, nous comparons nos résultats avec les résultats expérimentaux.

### 3.1. L'ionisation de la molécule NH<sub>3</sub> :

L'ammoniac est une molécule polyatomique, composé d'un atome d'azote et des trois atomes d'hydrogène ; sa configuration électronique est représenté par :

$$\text{NH}_3 : (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e_x)^2 (1e_y)^2.$$



**Figure 3.1: La molécule d'ammoniac**

Le processus d'ionisation de cette molécule est représenté par :



La section efficace triplement différentielle associé à la réaction (3.1), s'écrit dans le cadre de la première approximation de Born :

$$\frac{d^3\sigma}{dE_s d\Omega_e d\Omega_s} = \frac{k_s k_e}{k_i} |f_{B1}|^2 \quad (3.2)$$

Où  $f_{B1}$  s'écrit en unités atomiques ( $\hbar = m_e = 1$ ) :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_0) | V | \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0) \Psi_i \rangle \quad (3.3)$$

V représente le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible moléculaire. Notre cible contient dix électrons et quatre centres diffuseurs.

Comme on l'a déjà indiqué au chapitre 2, le calcul des fonctions d'onde par rapport aux quatre centres est difficile, il faut donc développer ces fonctions par rapport à un point commun situé sur l'atome la plus lourd. Dans le cas de la molécule NH<sub>3</sub>, ce point coïncide avec l'atome d'azote.

Alors, le potentiel V s'écrit par rapport à ce point comme suit :

$$V(r_0, r_1, r_2, \dots, r_{10}, R_1, R_2, R_3) = \frac{-7}{r_0} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_2|} - \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_3|} + \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (3.4)$$

$\vec{r}_j (j = 0, 1, 2, \dots, 10)$ ,  $\vec{R}_1, \vec{R}_2$  et  $\vec{R}_3$  sont respectivement la position des électrons et les vecteurs positions des trois atomes d'hydrogène par rapport au centre situé sur l'atome d'azote.

### 3.1.1. L'état initial du système :

Dans l'état initial, le système est constitué d'une cible moléculaire  $\text{NH}_3$  considéré comme un système à dix électrons et un électron incident décrit dans le cadre de l'approximation de Born

par une onde plane  $\phi(\vec{k}_i, \vec{r}_0) = (2\pi)^{-3} \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0)$

Pour décrire les états liés de la cible moléculaire, on utilise les fonctions d'onde de Moccia (1964). Ces fonctions décrivent les orbitales moléculaire qui sont combinaisons linéaire d'orbitale atomique.

On note  $\Psi_i(\vec{r}) (i=1, 2, \dots, 5)$  respectivement les fonctions d'onde moléculaire monocentrique correspondant à les orbitales  $1a_1, 2a_1, 3a_1, 1e_x, 1e_y$ .

Ces fonctions monocentriques sont données sous forme des combinaisons linéaire des fonctions d'ondes atomiques  $\Phi_{nlm}$  de type de Slater (OM-CLOA) :

1)-L'orbitale  $2A_1$  :

$$\Psi_2 = \begin{cases} a_{21}1s_1 + a_{22}1s_2 + a_{23}2s_1 + a_{24}2s_2 + a_{25}2s_3 + a_{26}3d_10 + \\ a_{27}3d_20 + a_{28}2p_10 + a_{29}2p_20 + a_{210}2p_30 + a_{211}4f0 + a_{212}4f33 \end{cases} \quad (3.5)$$

2)-L'orbitale  $3A_1$  :

$$\Psi_3 = \begin{cases} a_{31}1s_1 + a_{32}1s_2 + a_{33}2s_1 + a_{34}2s_2 + a_{35}2s_3 + a_{36}3d_1 + \\ a_{37}3d_20 + a_{38}2p_10 + a_{39}2p_20 + a_{310}2p_30 + a_{311}4f0 + a_{312}4f33 \end{cases} \quad (3.6)$$

3)-L'orbitale  $1e_x$  :

$$\Psi_4 = \begin{cases} e_{11}3d_11 + e_{12}3d_21 + e_{13}3d_122 + e_{14}3d_222 + e_{15}2p_11 \\ + e_{16}2p_21 + e_{17}2p_31 + e_{18}4f1 + e_{19}4f22 \end{cases} \quad (3.7)$$

4)-L'orbitale  $1e_y$  :

$$\Psi_5 = \begin{cases} e_{21}3d_12 + e_{22}3d_22 + e_{23}3d_111 + e_{24}3d_211 + e_{25}2p_111 \\ + e_{26}2p_211 + e_{27}2p_311 + e_{28}4f2 + e_{29}4f11 \end{cases} \quad (3.8)$$

Les coefficients et les paramètres qui sont utilisés dans les combinaisons linéaire des fonctions d'ondes atomiques, ils sont représentés dans le tableau (1) et (2) (Moccia.1964) :

(n l m)	Paramètres	Coefficients $a_{1i}$	Coefficients $a_{2i}$
1s <sub>1</sub>	11.000	0.01157	0.00605
1s <sub>2</sub>	6.400	-0.23268	-0.06461
2s <sub>1</sub>	1.750	0.75114	0.24313
2s <sub>2</sub>	1.280	0.12576	-0.14177
2s <sub>3</sub>	2.560	0.14793	0.07510
3d <sub>10</sub>	1.600	-0.07830	-0.01440
3d <sub>20</sub>	2.350	0.00659	0.00699
2p <sub>10</sub>	1.340	-0.14357	0.95405
2p <sub>20</sub>	1.990	-0.01826	-0.29504
2p <sub>30</sub>	2.900	-0.00938	0.40188
4f <sub>0</sub>	2.000	0.04992	-0.04098
4f <sub>33</sub>	2.000	-0.08013	0.02420

(n l m)	Paramètres	Coefficients $e_{1i}$	(n l m)	Paramètres	Coefficients $e_{2i}$
3d <sub>11</sub>	1.600	-0.18794	3d <sub>12</sub>	1.600	-0.229929
3d <sub>21</sub>	2.350	0.03710	3d <sub>22</sub>	2.350	0.05282
3d <sub>122</sub>	1.600	-0.22929	3d <sub>111</sub>	1.600	-0.18794
3d <sub>222</sub>	2.350	0.05282	3d <sub>211</sub>	2.350	0.03710
2p <sub>11</sub>	1.340	1.00304	2p <sub>111</sub>	1.340	1.00304
2p <sub>21</sub>	1.990	-0.28579	2p <sub>211</sub>	1.990	-0.28579
2p <sub>31</sub>	2.900	0.31169	2p <sub>311</sub>	2.900	0.31170
4f <sub>1</sub>	2.000	-0.04008	4f <sub>2</sub>	2.000	0.03080
4f <sub>22</sub>	2.000	0.06080	4f <sub>11</sub>	2.000	-0.04008

**Tableau 1 et 2 : Coefficients de développement des fonctions d'onde monocentrique de Moccia.**

Dans les équations (3.5), (3.6), (3.7) et (3.8), les fonctions de base  $\Phi_{n1m}(\vec{r})$  s'écrivent :

$$\Phi_{n1m}(\vec{r}) = R_{n1}(\vec{r}) S_{1m}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Où

$R_{n1}(\vec{r})$  représente la partie radial, elle est donné par :

$$R_{n1}(\vec{r}) = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (3.10)$$

La partie  $S_{1m}(\vec{r})$  est appelée l'harmonique réel « Réal Solid Harmonic », elle s'écrit :

1)-Pour  $m \neq 0$

$$S_{1m}(\vec{r}) = \left( \frac{m}{2|m|} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ Y_{\ell=|m|} + (-1)^m \left( \frac{m}{|m|} \right) Y_{\ell=|m|} \right] \quad (3.11)$$

Où

$Y_{\ell|m|}$  et  $Y_{\ell-|m|}$  sont les harmoniques sphériques usuelles.

2)-Pour  $m=0$

$$S_{\ell 0} = Y_{\ell 0} \quad (3.12)$$

Par exemple :

Si on prend la fonction  $\psi_{210}$  :

$$m=0 \Rightarrow S_{10} = Y_{10}$$

Donc :

$$\psi_{210} = R_{21} S_{10} = R_{21} Y_{10}$$

Pour la fonction  $\psi_{211}$  :

$$\psi_{211} = R_{21} S_{11}$$

$$\text{Où } S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1-1} - Y_{11})$$

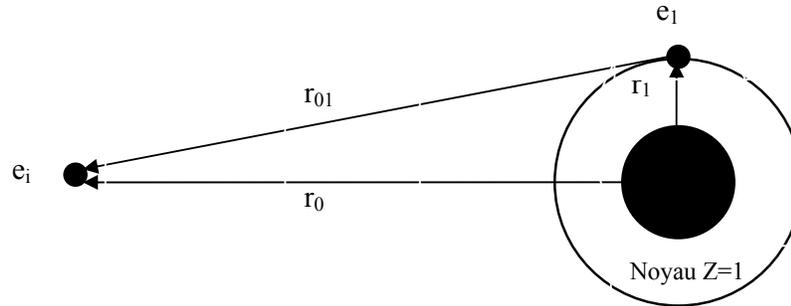
On peut calculer la partie  $S_{1m}(\vec{r})$  pour les autres fonctions, en utilisant la même méthode (voir l'annexe C).

### 3.1.2 : L'état final du système :

L'état final du système est composé de l'électron diffusé de vecteur d'onde  $\vec{k}_s$ , d'un électron éjecté d'impulsion  $\vec{k}_e$  et d'un ion moléculaire  $NH_3^+$ .

Les deux électrons diffusé et éjecté sont décrits respectivement dans le cadre de l'approximation de Born par une onde plane et par une onde coulombienne.

En utilisant l'approximation de noyau dure, on peut réduire le problème des dix électrons à un problème de un électron (figure 3.2).



**Figure 3.2 : La molécule d'ammoniac dans l'approximation des noyaux durs**

L'état final dans ce cas, décrit par un produit d'une onde plane décrivant l'électron diffusé et d'une onde coulombienne représentant l'électron éjecté.

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

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_s k_e}{k_i} |f_{B1}|^2 \quad (3.13)$$

Avec

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.14)$$

### 3.1.3 : Calcul de l'amplitude de diffusion :

L'amplitude de diffusion est donnée dans le cadre de la première approximation de Born par la relation :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.15)$$

Où  $\Psi_i(\vec{r}_1)$  ( $i=2, 3, 4, 5$ ) représente les fonctions d'ondes moléculaire de Moccia.

$\Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1)$  est la fonction d'onde coulombienne représentant l'électron éjecté, elle s'écrit :

$$\Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \exp(i\vec{k}_e \vec{r}_1) \exp\left(\frac{Z\pi}{2k_e}\right) \Gamma\left(1 + \frac{Z}{k_e}\right) F_1\left(\frac{-iZ}{k_e}, 1, -i(k_e r_1 + \vec{k}_e \vec{r}_1)\right)$$

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, on intègre l'équation (3.15) par rapport  $r_0$ , on obtient :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \int \frac{\exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_s))}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 - \int \frac{\exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_s))}{r_0} d\vec{r}_0 | \Psi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.16)$$

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 - \int \frac{\exp(i\vec{K}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 | \Psi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.17)$$

Où  $\vec{K}$  est le moment du transfert, il défini par :

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$$

En utilisant la relation de Bethe :

$$\int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{K^2} \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) \quad (3.18)$$

La relation (3.17) devient :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.19)$$

Selon la valeur de  $\Psi_i(\vec{r}_1)$  ( $i=2, 3, 4, 5$ ), on a quatre possibilités:

1)-L'ionisation d'orbitale  $2a_1$  :

En remplaçant la fonction  $\Psi_i(\vec{r}_1)$  par la fonction  $\Psi_2(\vec{r}_1)$  dans l'expression (3.19), on obtient :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_2(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.20)$$

Où

$$\Psi_2 = \begin{cases} a_{21}1s_1 + a_{22}1s_2 + a_{23}2s_1 + a_{24}2s_2 + a_{25}2s_3 + a_{26}3d_1 0 + \\ a_{27}3d_2 0 + a_{28}2p_1 0 + a_{29}2p_2 0 + a_{210}2p_3 0 + a_{211}4f 0 + a_{212}4f 33 \end{cases}$$

Donc

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \left\{ \begin{aligned} & a_{21} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 1s_1 \rangle + a_{22} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 1s_2 \rangle \\ & + a_{23} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2s_1 \rangle + a_{24} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2s_2 \rangle \\ & + a_{25} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2s_3 \rangle + a_{26} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_1 0 \rangle \\ & + a_{27} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_2 0 \rangle + a_{28} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_1 0 \rangle \\ & + a_{29} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_2 0 \rangle + a_{210} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_3 0 \rangle \\ & + a_{211} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f 0 \rangle + a_{212} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f 33 \rangle \end{aligned} \right.$$

Avec :  $4f33 = \Phi_{43-3}$

2)-L'ionisation d'orbitale  $3a_1$  :

On remplace la fonction  $\Psi_i(\vec{r}_1)$  par la fonction  $\Psi_3(\vec{r}_1)$ , la relation (3.19) devient :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_3(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.21)$$

Où

$$\Psi_3 = \begin{cases} a_{31}1s_1 + a_{32}1s_2 + a_{33}2s_1 + a_{34}2s_2 + a_{35}2s_3 + a_{36}3d_1 0 + \\ a_{37}3d_2 0 + a_{38}2p_1 0 + a_{39}2p_2 0 + a_{310}2p_3 0 + a_{311}4f 0 + a_{312}4f 33 \end{cases}$$

Donc :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \begin{cases} a_{31} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 1s_1 \rangle + a_{32} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 1s_2 \rangle \\ + a_{33} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2s_1 \rangle + a_{34} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2s_2 \rangle \\ + a_{35} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2s_3 \rangle + a_{36} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_1 0 \rangle \\ + a_{37} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_2 0 \rangle + a_{38} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_1 0 \rangle \\ + a_{39} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_2 0 \rangle + a_{310} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_3 0 \rangle \\ + a_{311} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f 0 \rangle + a_{312} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f 33 \rangle \end{cases}$$

3)-L'ionisation d'orbitale  $1e=1e_x+1e_y$  :

-Pour l'orbitale  $1e_x$  :

Dans ce cas, la fonction d'onde  $\Psi_i(\vec{r}_1)$  prend la valeur de la fonction  $\Psi_4(\vec{r}_1)$ , alors :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_4(\vec{r}_1) \rangle$$

Où la fonction  $\Psi_4(\vec{r}_1)$  est donnée par l'équation (3.7) :

$$\Psi_4 = \begin{cases} e_{11}3d_1 1 + e_{12}3d_2 1 + e_{13}3d_1 22 + e_{14}3d_2 22 + e_{15}2p_1 1 \\ + e_{16}2p_2 1 + e_{17}2p_3 1 + e_{18}4f 1 + e_{19}4f 22 \end{cases}$$

Donc :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \begin{cases} e_{11} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_1 1 \rangle + e_{12} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_2 1 \rangle \\ + e_{13} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_1 22 \rangle + e_{14} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_2 22 \rangle \\ + e_{15} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_1 1 \rangle + e_{16} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_2 1 \rangle \\ + e_{17} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_3 1 \rangle + e_{18} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f 1 \rangle \\ + e_{19} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f 22 \rangle \end{cases}$$

Avec :  $4f22=\Phi_{4,2,-2}$  ;  $3d22=\Phi_{3,2,-2}$

-Pour l'orbitale  $1e_y$  :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_5(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.22)$$

$$\text{Où } \Psi_5 = \begin{cases} e_{21}3d_12 + e_{22}3d_22 + e_{23}3d_11 + e_{24}3d_211 + e_{25}2p_111 \\ + e_{26}2p_211 + e_{27}2p_311 + e_{28}4f2 + e_{29}4f11 \end{cases} \quad (3.23)$$

En remplaçant l'équation (3.23) dans (3.22), on obtient :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \begin{cases} e_{21} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_12 \rangle + e_{22} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_22 \rangle \\ + e_{23} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_111 \rangle + e_{24} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 3d_211 \rangle \\ + e_{25} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_111 \rangle + e_{26} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_211 \rangle \\ + e_{27} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 2p_311 \rangle + e_{28} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f2 \rangle \\ + e_{29} \langle \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | 4f11 \rangle \end{cases}$$

Avec :  $4f11 = \Phi_{4\ 1-1}$  ;  $3d11 = \Phi_{3\ 1-1}$

Puisque l'orientation de la molécule  $\text{NH}_3$  n'est pas connue, il faut effectuer une moyenne sur les angles d'Euler pour calculer la SEDT.

La section efficace triplement différentielle est donnée dans ce cas par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin(\beta) d\beta \int_0^{2\pi} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (3.24)$$

Où

$\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$  est définie d'après la relation (3.13) par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_s k_e}{k_i} |f_{B1}|^2 \quad (3.25)$$

Avec :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) | \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} | \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.26)$$

### 3.2 : Résultats et discussions :

Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons les résultats que nous avons obtenus en utilisant les fonctions d'ondes de Moccia. Dans un premier temps, nous explorons l'étude de la structure de la cible et dans un second nous nous étudierons la dynamique de la collision ionisante.

### 3.2.1. Etude de structure:

La nature des informations apportées par les expériences est entièrement liée aux choix de la géométrie utilisée et la géométrie la plus appropriées pour l'étude de la structure de la cible est la géométrie symétrique non coplanaire, car elle permettra de tester notre fonction d'onde monocentrique.

Cette géométrie est réalisée à des énergies d'impact d'environ 1 à 2 keV.

L'expérience a été réalisée avec d'énergie d'impact d'environ 1200 eV, l'énergie d'éjection  $E_e=E_s=600$  eV et avec des angles polaires  $\theta_s= \theta_e= \theta =45^\circ$ . Cet angle correspond le maximum de moment du transfert.

Dans ces conditions nous décrivons le projectile et l'électron diffusé par des ondes planes et l'électron éjecté par une onde plane et nous considérons que l'effet d'échange  $f_{ee}$  n'est pas négligeable et donne par la relation (Mc Carthy and Weigold. 1976) :

$$f_{ee} = \frac{\pi}{k_p (\exp(\frac{\pi}{k_p}) - 1)} \left[ 1 + \frac{K^4}{Q^4} - \frac{K^2}{Q^2} \cos \left( \frac{1}{k_p} \log \left( \frac{Q}{K} \right) \right) \right] \quad (3.27)$$

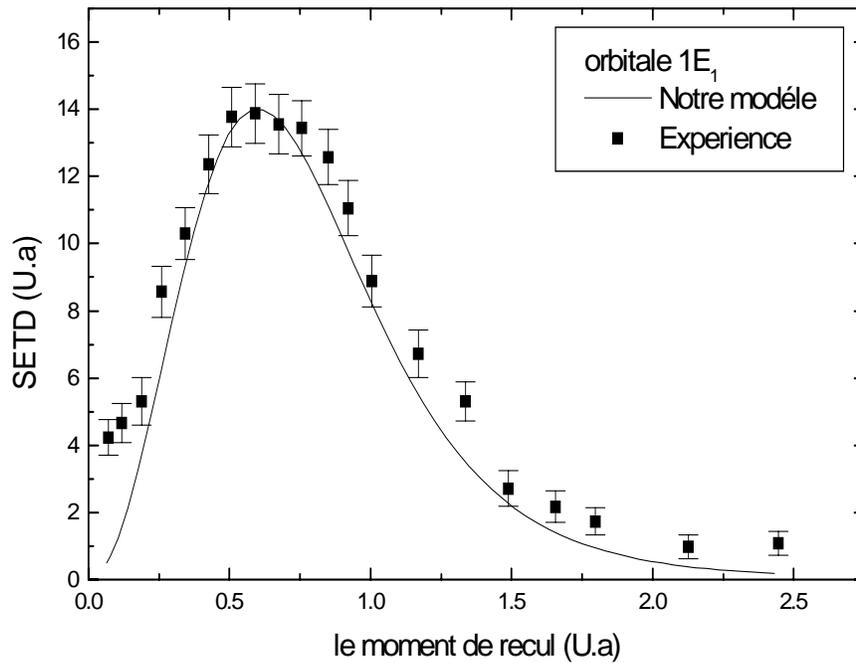
Où  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_e$  ;  $\vec{k}_p = \frac{1}{2}(\vec{k}_e - \vec{k}_s)$

Lorsque on varie dans cette géométrie l'angle  $\Phi$ , le moment de recul varie et son module est :

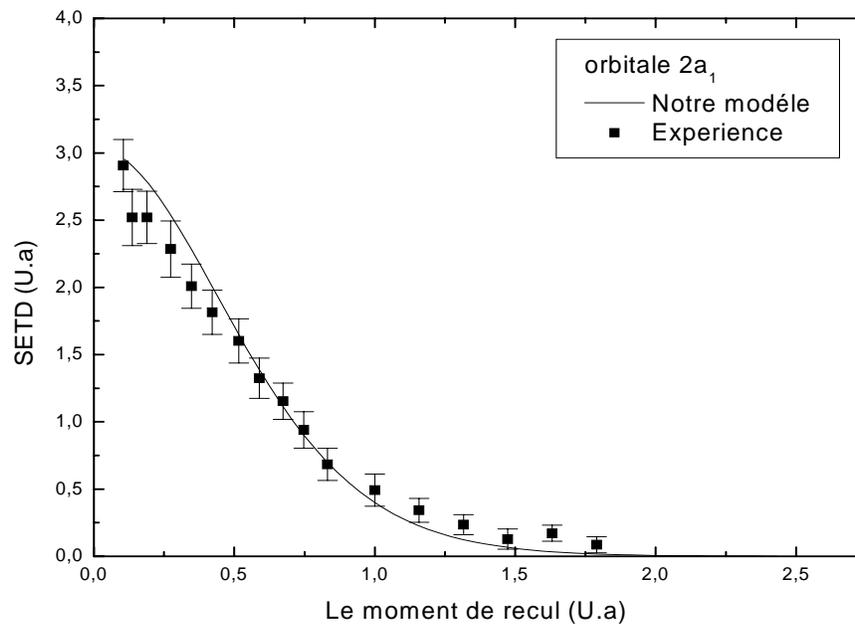
$$q = \left[ (k_i - 2k_e \cos(\theta))^2 + 4k_e^2 \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

Où  $\theta$  est l'angle polaire;  $\Phi$  est l'angle azimutal relatif des deux électrons, elle s'écrit:  $\Phi = (\Phi_s - \Phi_e)$

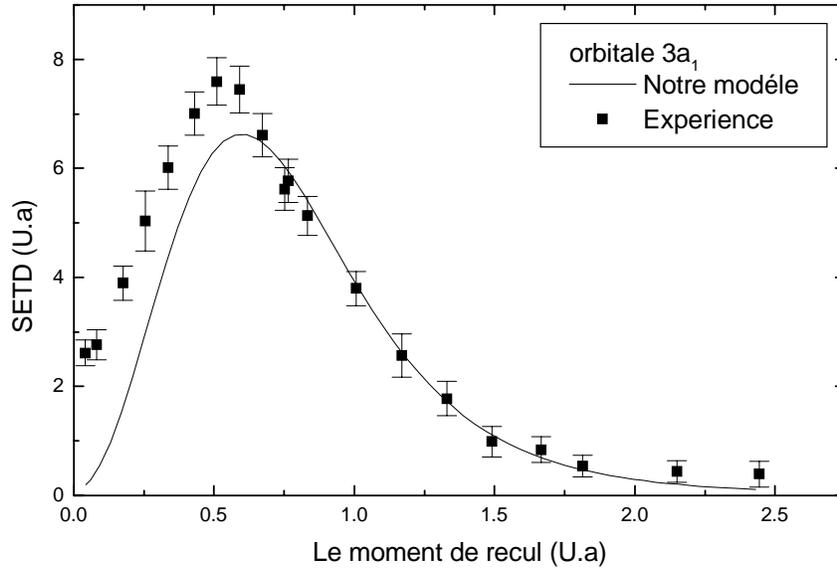
Les figures (3.3), (3.4) et (3.5) représentent les résultats que nous avons obtenus de l'ionisation des orbitales  $2a_1$ ,  $3a_1$  et  $1e$  respectivement où la section efficace triplement différentielle relatif SETD est tracée en fonction de moment du recul  $\vec{q}$ .



La figure 3.3 : Variation de la SETD relative en fonction de moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire dans le cas de l'orbitale  $1E_1$  de la molécule d'ammoniac avec une énergie de diffusion  $E_s = 600$  eV et un angle de diffusion  $\theta_s = 45^\circ$ .



La figure 3.4 : Mêmes conditions que dans la figure 3.3 dans le cas d'orbitale  $2a_1$ .



**La figure 3.5 : Mêmes conditions que dans la figure 3.3 dans le cas de l'orbitale 3a<sub>1</sub>.**

Les résultats expérimentaux étant relatifs (Bawagan et al.1987), ils seront normalisés par rapport à nos valeurs. Par comparaison entre les mesures relatives de l'expérience et nos valeurs, on remarque un bon accord entre nos résultats et les résultats expérimentaux relatifs (Bawagan et al.1987).

### 3.2.2:Etude dynamique :

On s'intéresse à présent à l'étude dynamique du processus. Les expériences concernant le calcul de la SETD étant inexistantes, on compare nos résultats avec celles de la section efficace doublement différentielle (SEDD) au prix d'effectuer deux intégrations numériques supplémentaires sur l'angle solide de diffusion.

Pour cela, on considère les expériences d'Opal et al. 1972 (pour le calcul de la SEDD), réalisées à une énergie d'impact de 500 eV pour différentes valeurs de l'énergie d'éjection.

L'expérience a été réalisé dans la géométrie asymétrique coplanaire avec une énergie incidente  $E_i=500$  eV, les énergies des éjections  $E_e=22, 40.3$  et  $64.2$  eV respectivement.

Les expériences concernant les orbitales 2a<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub>, 1e<sub>x</sub>, 1e<sub>y</sub> respectivement et nos résultats sont représentés sur les figures (3.6), (3.7) et (3.8) où la section efficace doublement différentielle SEDD est tracée en fonction l'angle d'éjection  $\theta_e$  et calculée en première approximation de Born. Elle s'écrit :

$$\sigma^{(2)} = \int \sigma^{(3)} \sin \theta_s d\theta_s d\varphi_s \quad (3.28)$$

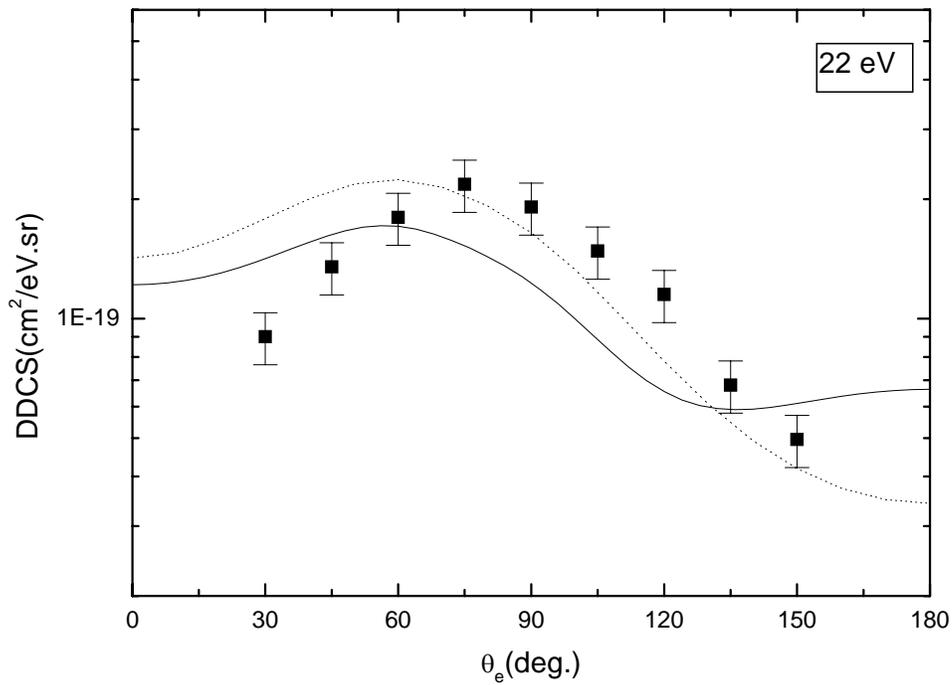
Où  $\sigma^{(3)}$  est définie d'après l'expression (3.24) par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (3.29)$$

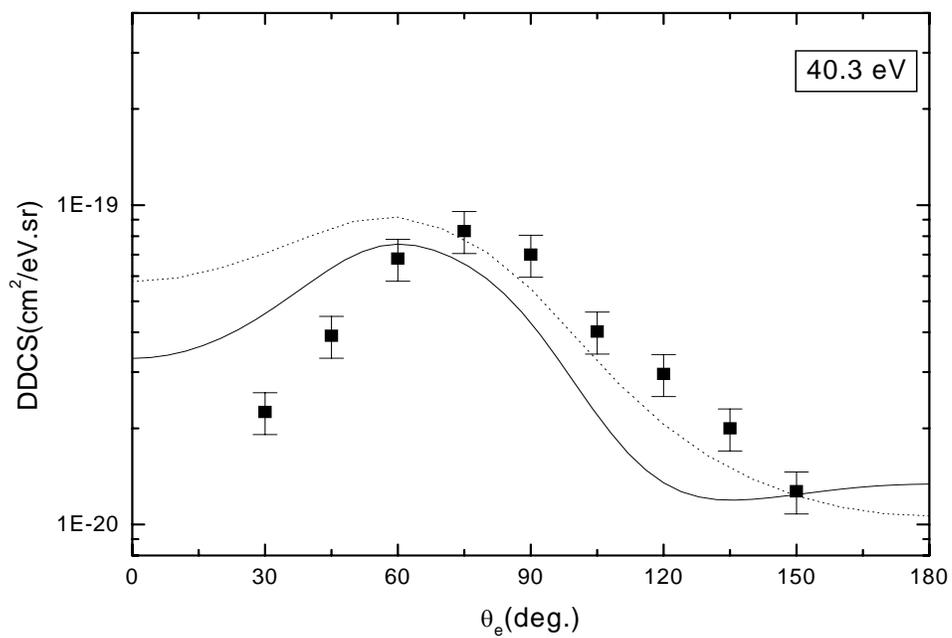
Avec

$$\sigma(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{k_e k_s}{k_i} |f_{B1}|^2 \quad (3.30)$$

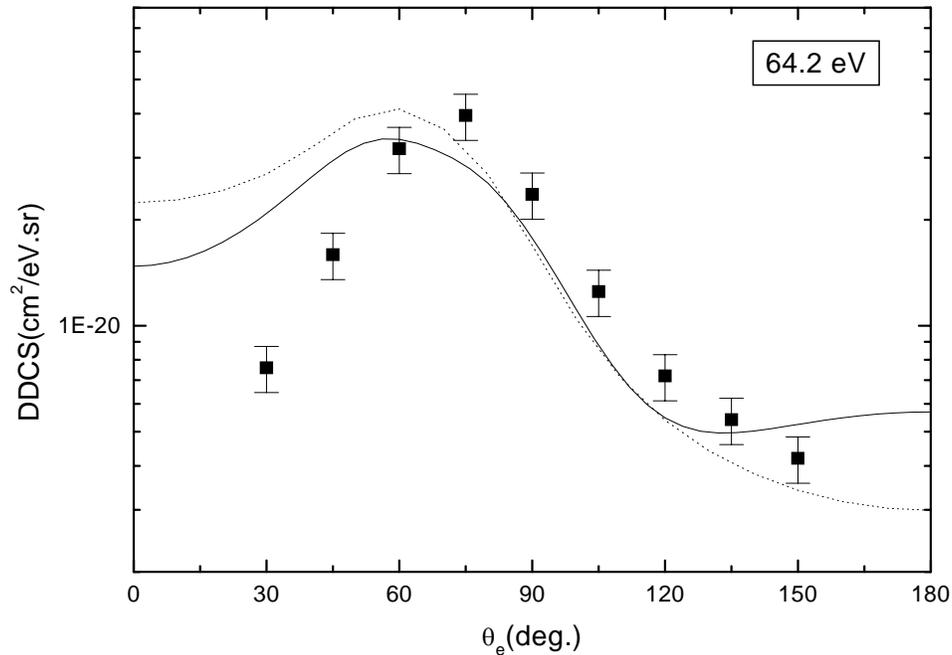
$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) \Psi_C(\vec{k}_e, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.31)$$



La figure 3.6 : Variation de la SEDD de l'ionisation de NH<sub>3</sub> en fonction l'angle d'éjection  $\theta_e$  avec des énergies d'impact  $E_i=500$  eV et d'éjection  $E_e=22$  eV



La figure 3.7 : Variation de la SEDD de l'ionisation de  $\text{NH}_3$  en fonction l'angle d'éjection  $\theta_e$  avec des énergies d'impact  $E_i=500 \text{ eV}$  et d'éjection  $E_e=40.3 \text{ eV}$



**La figure 3.8 : Variation de la SEDD de l'ionisation de  $\text{NH}_3$  en fonction l'angle d'éjection  $\theta_e$  avec des énergies d'impact  $E_i=500$  eV et d'éjection  $E_e=64.2$  eV**

Dans ces conditions, l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne et les états liés de la cible sont représentés par les fonctions d'ondes de Moccia. Nos calculs sont comparés avec les résultats expérimentaux d'Opal et al. (1972) et les calculs théoriques (DWBA) de Champion et al. 2004 où l'électron éjecté est décrit par une onde distordue ; les résultats sont rassemblés sur les figures 3.6 à 3.8 .

On remarque un accord plus ou moins bon avec les résultats expérimentaux d'Opal et al. (1972) sauf dans le cas des petites valeurs de l'angle d'éjection ( $\theta_e < 60^\circ$ ) où nos résultats surestiment clairement l'expérience. Les calculs théoriques basés sur la description DWBA donne des résultats pratiquement similaires malgré quelques différences avec notre traitement qui sont dues évidemment à la vision différente de l'électron éjecté entre les deux théories (c-à-d onde coulombienne et onde distordue ).

Notons que le désaccord observé avec les expériences d'Opal et al. (1972) est dû à la valeur assez basse de l'énergie (500 eV). Dans ce genre de situation, les résultats sont améliorés à l'aide de la seconde approximation de Born 2 (Houamer et al. 2003).

Il faut d'autres expériences réalisées à plus hautes énergies pour tester de façon définitive notre traitement.

En outre, il existe des expériences abondantes de section efficaces simplement différentielles et totales mais qui nécessitent un temps très long de calcul. Ces calculs feront l'objet de nos travaux dans l'avenir.

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude théorique de l'ionisation simple ( $e,2e$ ) de la molécule d'ammoniac par impact d'électrons en utilisant les fonctions d'ondes monocentriques de Moccia 1964. Nous avons commencé dans un premier temps par décrire l'état initial et final du système qui composé dans notre cas de dix électrons. Ensuite nous avons calculé la section efficace triplement différentielle correspondant à chaque orbitales moléculaires ( $2a_1,3a_1,1e_x,1e_y$ ), dans la géométrie symétrique non coplanaire utilisée généralement dans les études de structure. La comparaison avec les expériences de Bawagan et al. 1987 réalisées à énergie intermédiaire s'est avérée bonne, ce qui témoigne de la qualité de la fonction d'onde utilisée de la cible.

Dans la deuxième situation consacrée à l'étude dynamique du processus, la SEDD est tracée en fonction l'angle d'éjection en l'absence de résultats relatifs à la SETD.

Les expériences disponibles sont celles d'Opal et al.1972 réalisées dans la géométrie asymétrique coplanaire à assez basse énergie (500 eV).

Nos résultats, comme ceux de la théorie DWBA concordent assez bien avec l'expérience sauf dans le cas de petits angles d'éjection. On remarque dans ce cas un désaccord bien clair entre nos résultats ainsi que ceux de modèle DWBA avec les résultats d'Opal et al. (1972). Cela est dû à la limite du modèle Born1 dans le cas de basses énergies. Un traitement Born2 s'impose dans ces conditions.

Nous avons conclu qu'il faudrait d'autres expériences réalisées à plus hautes énergies pour de meilleures comparaisons.

## **Conclusion générale**

Nous avons présenté dans ce travail l'étude de l'ionisation de la molécule d'ammoniac par impact d'électrons en utilisant une base monocentrique.

Dans la première partie de notre étude, nous avons rappelé quelques notions de la théorie de diffusion nécessaires à l'étude de l'ionisation ( $e$ ,  $2e$ ) de cibles moléculaires et atomiques. Nous avons défini les conditions cinématiques et les différentes situations expérimentales dans lesquelles sont réalisées le processus ( $e$ ,  $2e$ ) où nous avons vu que la géométrie asymétrique coplanaire est utilisée pour comprendre aussi bien la dynamique des collisions ionisantes que la structure interne de la cible. Par contre la géométrie symétrique non coplanaire réalisée à énergie intermédiaire est utilisée pour tester les fonctions d'ondes décrivant la cible.

Dans la deuxième partie, nous avons représenté les théories générales de l'ionisation d'atomes et de molécules où nous avons remarqué que le choix des bonnes fonctions d'ondes décrivant les états liés de la cible et les états du continuum joue un rôle important dans la description du processus étudié. Nous avons étudié comme application au problème atomique l'atome d'hélium où nous avons utilisé la fonction d'onde corrélé de Silverman pour décrire l'état initial de la cible. Après la comparaison entre nos résultats et les résultats expérimentaux de Chérid (1988) nous avons remarqué que l'accord est bon entre nos résultats et l'expérience.

Comme application au problème moléculaire, nous avons étudié l'ionisation de la molécule  $\text{NH}_3$  par impact d'électrons dans le cadre de la première approximation de Born, en utilisant la fonction d'onde monocentrique de Moccia (1964) décrivant l'état initial de la cible. Afin de tester la fonction d'onde, nous avons comparé dans la géométrie symétrique non coplanaire nos résultats avec les résultats expérimentaux relatifs (Bawagan et al. 1987) où nous avons remarqué que l'accord avec l'expérience était bon témoignant de la bonne qualité de la fonction d'onde utilisée. Dans la partie dynamique, nous avons calculé la SEDD en géométrie asymétrique coplanaire à assez basse énergie d'incidence (500 eV) que nous avons comparée avec les résultats expérimentaux d'Opal et al. 1972. Un assez bon accord a été observé entre la théorie et l'expérience sauf dans le cas de petits angles d'éjection. Ce désaccord pourrait être corrigé à l'aide de l'approximation Born<sup>2</sup> nécessaire dans le cas des basses énergies.

A la fin, nous pouvons conclure que la méthode monocentrique permet l'investigation des problèmes physiques incluant des molécules polyatomiques. Cette méthode a été appliquée par différents auteurs et a permis de prédire avec succès quelques propriétés telles que la susceptibilité diamagnétique et la géométrie de molécules. Nous espérons généraliser par la suite la méthode pour remonter jusqu'à la section efficace totale grâce à une intégration

analytique sur les angles d'Euler qui a déjà été utilisée avec succès dans le cas des ondes coulombiennes (Houamer et al.2006) et ondes distordues (Champion et al.2002).

Comme perspective, la méthode va être généralisée à d'autres petites molécules pour calculer toutes les sections efficaces différentielles et totales.

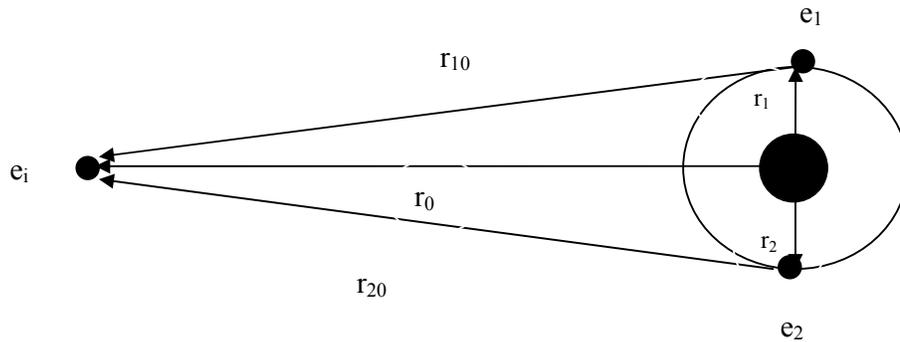
## **ANNEXE A :**

**Détermine l'expression de l'amplitude de diffusion dans le cas  
de l'atome d'hélium :**

**1. Calcul de l'amplitude de diffusion :**

L'expression de l'amplitude de diffusion est donnée dans le cas de la première approximation de Born par :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) | V(r_0, r_1, r_2) | \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{A.1})$$



Le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible s'écrit en unité atomique :

$$V(r_0, r_1, r_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} - \frac{2}{r_0} \quad (\text{A.2})$$

En remplaçant V par son expression (A.2), on obtient:

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) \exp(i\vec{k}_s \vec{r}_0) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} - \frac{2}{r_0} | \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{A.3})$$

On intègre par rapport  $\vec{r}_0$  :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) | \int \frac{\exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \vec{r}_0)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 + \int \frac{\exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \vec{r}_0)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 - 2 \int \frac{\exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \vec{r}_0)}{r_0} | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle$$

On pose  $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$  le moment de transfert.

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) | \int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 + \int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 - 2 \int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{A.4})$$

En utilisant la relation de Bethe :

$$\int \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{K^2} \exp(i\vec{K}\vec{r})$$

L'équation (A.4) devient :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) + \exp(i\vec{K}\vec{r}_2) - 2 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{A.5})$$

L'expression (A.5) reste invariante lorsque on permute les coordonnées du premier avec celles du second électron, on peut écrire donc :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) | 2 \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 2 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$f_{B1} = \frac{-4}{K^2} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{A.7})$$

La cible dans ses états initial et final est dans son état fondamental, donc les fonctions orbitales  $\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e)$  et  $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  sont donc symétriques.

La fonction symétrique  $\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e)$  décrit l'ion résiduel  $\text{He}^+$  et l'électron éjecté, elle s'écrit :

$$\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_e) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{ion}(\vec{r}_1) \Phi_C(\vec{r}_2) + \Phi_{ion}(\vec{r}_2) \Phi_C(\vec{r}_1)] \quad (\text{A.8})$$

La relation (A.7) devient :

$$f_{B1} = \frac{-4}{\sqrt{2}K^2} \left\{ \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_1) \Phi_C(\vec{r}_2) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_2) \Phi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) - 1 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \right\} \quad (\text{A.9})$$

$$f_{B1} = \frac{-4}{\sqrt{2}K^2} \left\{ \begin{aligned} & \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_1) \Phi_C(\vec{r}_2) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \\ & + \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_2) \Phi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \\ & - 2 \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_1) \Phi_C(\vec{r}_2) | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.10})$$

La fonction d'onde initiale  $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  décrit par la fonction d'onde de Silverman (Silverman et al.1959) :

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left\{ \begin{aligned} & N|1s(1)1s'(2)\rangle + N|1s'(1)1s(2)\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{3}}|2p_+(1)2p_-(2)\rangle + \\ & \frac{\lambda}{\sqrt{3}}|2p_-(1)2p_+(2)\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{3}}|2p_0(1)2p_0(2)\rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.11})$$

On obtient alors :

$$f_{B1} = \frac{4}{\sqrt{2}K^2} (t1s1s' + t1s'1s + t2p_0 2p_0 + t2p_+ 2p_- + t2p_- 2p_+) \quad (\text{A.12})$$

Où

$$t1s1s' = \begin{cases} \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s'(2) \rangle \\ \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_C(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 1s'(2) \rangle \\ -\frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | 1s(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s'(2) \rangle \\ -\frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(2) | 1s'(2) \rangle \langle \varphi_C(1) | 1s(1) \rangle \end{cases}$$

$$t1s'1s = \begin{cases} \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s'(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s(2) \rangle \\ + \frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_C(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s'(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 1s(2) \rangle \\ -\frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(1) | 1s'(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 1s(2) \rangle \\ -\frac{N}{\sqrt{1+\lambda^2}} \langle \varphi_{ion}(2) | 1s(2) \rangle \langle \varphi_C(1) | 1s'(1) \rangle \end{cases}$$

$$t2p_0 2p_0 = \begin{cases} \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_0(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 2p_0(2) \rangle \\ + \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_C(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_0(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_0(2) \rangle \\ -\frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | 2p_0(1) \rangle \langle \varphi_C(2) | 2p_0(2) \rangle \\ -\frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_0(2) \rangle \langle \varphi_C(1) | 2p_0(1) \rangle \end{cases}$$

$$t_{2p_+2p_-} = \begin{cases} \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_+(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_-(2) \rangle \\ + \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_c(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_+(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_-(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | 2p_+(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_-(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_-(2) \rangle \langle \varphi_c(1) | 2p_+(1) \rangle \end{cases}$$

$$t_{2p_-2p_+} = \begin{cases} \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_-(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_+(2) \rangle \\ + \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_c(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_-(1) \rangle \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_+(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(1) | 2p_-(1) \rangle \langle \varphi_c(2) | 2p_+(2) \rangle \\ - \frac{\lambda}{\sqrt{3(1+\lambda^2)}} \langle \varphi_{ion}(2) | 2p_+(2) \rangle \langle \varphi_c(1) | 2p_-(1) \rangle \end{cases}$$

Avec  $\Phi_{ion} = \Phi_{1S} = R_{10}Y_{00}$  ;  $a_1=2$

$$R_{10} = 2a^{\frac{3}{2}} \exp(-ar) \quad ; \quad a=2.17621$$

$$R'_{10} = 2b^{\frac{3}{2}} \exp(-br) \quad ; \quad b=1.20152$$

$$R_{21} = \frac{2}{\sqrt{3}} g^{\frac{5}{2}} r \exp(-gr) \quad ; \quad g=2.47547$$

$$\lambda = -0.0617557 \quad ; \quad N = 0.530429$$

L'évaluation de l'amplitude revient à calculer les éléments de matrice :

$$\langle \Phi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 1s(1) \rangle, \langle \Phi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_+ \rangle$$

$$\langle \Phi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_0 \rangle, \langle \Phi_{ion}(1) | \exp(i\vec{K}\vec{r}_1) | 2p_- \rangle$$

**2. Calcul des intégrales :**  $I = \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) J_0(x) dx$ ,  $\Pi = \int_0^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x) J_1(x) dx$

**a)- Calcul d'intégrale I :**

$$I = \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) J_0(x) dx \tag{A.13}$$

Où  $J_0(x)$  désigne la fonction d'onde de Bessel sphériques, elle s'écrit :

$$J_0(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad (\text{A.14})$$

En remplaçant la relation (A.14) dans l'expression (A.13), on obtient :

$$I = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x) \sin(x) dx \quad (\text{A.15})$$

En intégrant l'équation (A.15) par partie, on trouve :

$$I = \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha^2} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x) \sin(x) dx$$

Donc 
$$I = \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha^2} I$$

Alors 
$$I = \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) J_0(x) dx = \frac{1}{\alpha^2 + 1} \quad (\text{A.16})$$

**b)- Calcul d'intégrale II :**

$$II = \int_0^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x) J_1(x) dx \quad (\text{A.17})$$

Où  $J_1(x)$  est la fonction d'onde de Bessel sphérique, elle donne par :

$$J_1(x) = \frac{-\cos(x)}{x} + \frac{\sin(x)}{x^2} \quad (\text{A.18})$$

En remplaçant la relation (A.18) dans (A.17), on obtient :

$$II = II_1 - II_2$$

Où

$$II_1 = \int_0^{\infty} \sin(x) \exp(-\alpha x) dx = \frac{1}{\alpha^2 + 1} \quad (\text{A.20})$$

$$II_2 = \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) \cos(x) dx \quad (\text{A.21})$$

**- Calcul l'intégrale II<sub>2</sub> :**

$$II_2 = \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) \cos(x) dx \quad (\text{A.22})$$

Pour calculer l'intégrale (II<sub>2</sub>), on applique l'intégration par partie plusieurs fois sur la relation (A.22), on obtient :

$$\Pi_2 = \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) \cos(x) dx = \frac{\alpha^2 - 1}{(\alpha^2 + 1)^2} \quad (\text{A.23})$$

Donc l'expression de l'intégrale II devient :

$$\Pi = \frac{1}{(\alpha^2 + 1)} - \frac{\alpha^2 - 1}{(\alpha^2 + 1)^2}$$

$$\Pi = \int_0^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x) J_1(x) dx = \frac{2}{(\alpha^2 + 1)^2} \quad (\text{A.24})$$

En posant:  $x = K r \Rightarrow dx = K dr$

Les relations (A.16) et (A.24) devient :

$$I = \int_0^{\infty} r \exp(-\alpha r) J_0(Kr) dr = \frac{1}{\alpha^2 + K^2} \quad (\text{A.25})$$

$$\Pi = \int_0^{\infty} r^2 \exp(-\alpha r) J_1(Kr) dr = \frac{2K}{(\alpha^2 + K^2)^2} \quad (\text{A.26})$$

En dérivant l'expression (A.25) et (A.26) par rapport à  $\alpha$ , on obtient :

$$I = \int_0^{\infty} r^2 \exp(-\alpha r) J_0(Kr) dr = \frac{2\alpha}{(\alpha^2 + K^2)^2} \quad (\text{A.27})$$

$$\Pi = \int_0^{\infty} r^3 \exp(-\alpha r) J_1(Kr) dr = \frac{8\alpha K}{(\alpha^2 + K^2)^3} \quad (\text{A.28})$$

## **ANNEXE B :**

## Calcul les éléments de matrice

$$\mathbf{a)- I_1} = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 1s^{(a)} \rangle$$

$$I_1 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 1s^{(a)} \rangle = \int d\vec{r} \Phi_{1s}^{(a1)}(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) \Phi_{1s}^{(a)}(\vec{r}) \quad (\text{B.1})$$

Où

$$\Phi_{1s}^{(a1)}(\vec{r}) = \Phi_{100}^{(a1)}(\vec{r}) = R_{10}^{(a1)}(r) Y_{00} \ ; \ R_{10}^{(a1)} = 2a_1^{\frac{3}{2}} \exp(-a_1 r) \quad (\text{B.2})$$

$$\Phi_{1s}^{(a)}(\vec{r}) = \Phi_{100}^{(a)}(\vec{r}) = 2a^{\frac{3}{2}} \exp(-ar) \ ; \ R_{10}^{(a)} = 2a^{\frac{3}{2}} \exp(-ar) \quad (\text{B.3})$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{B.4})$$

En développant  $\exp(i\vec{K}\vec{r})$  en ondes partielles :

$$\exp(i\vec{K}\vec{r}) = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell J_\ell(Kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_k) Y_{\ell m} \quad (\text{B.5})$$

Où les  $J_\ell(Kr)$  désignent les fonctions de Bessel sphériques.

En remplaçant la relation (B.5) dans (B.1), on obtient :

$$I_1 = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{10}(r) J_\ell(Kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_k) r^2 dr \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{00}^*(\Omega) Y_{00}(\Omega) d\Omega \quad (\text{B.6})$$

En utilisant la relation :

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (\text{B.7})$$

La relation (B.6) devient :

$$I_1 = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{10}(r) J_\ell(Kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_k) Y_{00}(\Omega) r^2 dr \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} \quad (\text{B.8})$$

$$I_1 = 4\pi \int_0^\infty R_{10}^{*(a_1)}(r) R_{10}^{(a)}(r) J_0(Kr) Y_{00}^*(\Omega_k) Y_{00} r^2 dr \quad (\text{B.9})$$

$$I_1 = 4\pi Y_{00}^* Y_{00} \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{10}(r) J_0(Kr) r^2 dr \quad (\text{B.10})$$

A l'aide les équations (B.2), (B.3) et (B.4), on peut écrire l'expression (B.10) comme suite :

$$I_1 = 4a_1^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp(-ar) r^2 J_0(Kr) dr \quad (\text{B.11})$$

Où La valeur de l'intégrale est donnée par la relation (A.27) :

$$\int_0^{\infty} r^2 \exp(-\alpha r) J_0(Kr) dr = \frac{2\alpha}{(\alpha^2 + K^2)^2} \quad (\text{B.12})$$

Donc

$$I_1 = 8a_1^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}} \frac{\alpha}{(\alpha^2 + K^2)^2} ; \alpha = a_1 + a \quad (\text{B.13})$$

**b)- Calcul l'élément :  $I_2 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 1s^{(b)} \rangle$**

$$I_2 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 1s^{(b)} \rangle = \int d\vec{r} \Phi_{1s}^{(a1)}(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) \Phi_{1s}^{(b)}(\vec{r}) \quad (\text{B.14})$$

Où  $\Phi_{1s}^{(a1)}(\vec{r}) = R_{10}^{(a1)}(r) Y_{00}$  ;  $R_{10}^{(a1)}(r) = 2a_1^{\frac{3}{2}} \exp(-a_1 r)$

$$\Phi_{1s}^{(b)}(\vec{r}) = R_{10}^{(b)}(r) Y_{00} ; R_{10}^{(b)}(r) = 2b^{\frac{3}{2}} \exp(-br) ; Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

En remplaçant les fonctions  $\Phi_{1s}^{(a1)}(\vec{r})$  et  $\Phi_{1s}^{(b)}(\vec{r})$  par ses valeurs, on obtient :

$$I_2 = 4\pi \sum_{\ell, m} i^{\ell} \int_0^{\infty} R_{10}^{(a1)}(r) R_{10}^{(b)}(r) J_{\ell}(Kr) r^2 dr Y_{\ell m}^*(\Omega_k) \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{00}^*(\Omega) Y_{00}(\Omega) d\Omega$$

$$I_2 = 4\pi \int_0^{\infty} 4a_1^{\frac{3}{2}} b^{\frac{3}{2}} \exp(-(a_1 + b)r) J_0(Kr) r^2 dr Y_{00}^*(\Omega_k) Y_{00}$$

Donc

$$I_2 = 16\pi a_1^{\frac{3}{2}} b^{\frac{3}{2}} Y_{00}^* Y_{00} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha r) r^2 J_0(Kr) dr \quad (\text{B.15})$$

En remplaçant l'intégrale  $\int_0^{\infty} r^2 \exp(-\alpha r) J_0(Kr) dr$  et les fonctions  $Y_{00}^*$  et  $Y_{00}$  par ses valeurs, la

relation (B.15) devient :

$$I_2 = a_1^{\frac{3}{2}} b^{\frac{3}{2}} \frac{8\alpha}{(\alpha^2 + K^2)^2} ; \alpha = a_1 + b \quad (\text{B.16})$$

**c)- Calcul du terme :  $I_3 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_{-}^{(g)} \rangle$**

$$I_3 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_{-}^{(g)} \rangle = \int d\vec{r} \Phi_{100}^{(a1)}(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) \Phi_{21-1}^{(g)}(\vec{r}) \quad (\text{B.17})$$

Où  $\Phi_{21-1}^{(g)}(\vec{r}) = R_{21}^{(g)} Y_{1-1}$  ;  $R_{21}^{(g)} = \frac{2}{\sqrt{3}} g^{\frac{5}{2}} r \exp(-gr)$  (B.18)

A l'aide l'expression (B.5),  $I_3$  devient :

$$I_3 = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{21}(r) r^2 J_\ell(Kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_k) dr \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{00}^*(\Omega) Y_{1-1}(\Omega) d\Omega \quad (\text{B.19})$$

En utilisant la relation :

$$Y_{\ell-m} = (-1)^m (Y_{\ell m})^* \quad (\text{B.20})$$

On peut écrire :

$$\int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{1-1}(\Omega) d\Omega = - \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{11}^*(\Omega) d\Omega$$

Alors

$$I_3 = -4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{21}(r) r^2 J_\ell(Kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_k) Y_{00}^*(\Omega) dr \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{11}^*(\Omega) d\Omega \quad (\text{B.21})$$

$$\text{Où } \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{11}^*(\Omega) d\Omega = \delta_{\ell 1} \delta_{m 1}$$

On peut écrire donc l'expression (B.21) comme suite :

$$I_3 = -4i\pi Y_{11}^*(\Omega_k) Y_{00}^*(\Omega) \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{21}(r) r^2 J_1(Kr) dr \quad (\text{B.22})$$

Les expressions des fonctions  $R_{10}^{(a1)}$ ,  $R_{21}$  et  $Y_{00}$  sont données par les équations (B.2), (B.4) et (B.18).

Donc

$$I_3 = -\frac{16i\pi}{\sqrt{12\pi}} Y_{11}^*(\Omega_k) a_1^2 g^2 \int_0^\infty r^3 \exp(-\alpha r) J_1(Kr) dr \quad (\text{B.23})$$

En remplaçant l'intégrale  $\int_0^\infty r^3 \exp(-\alpha r) J_1(Kr) dr$  par sa valeur (A.28), l'expression (B.23) est

donnée :

$$I_3 = -a_1^2 g^2 \frac{16i\pi}{\sqrt{12\pi}} Y_{11}^* \frac{8\alpha K}{(\alpha^2 + k^2)^3} \quad (\text{B.24})$$

**d)- Calcul le terme :  $I_4 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_+^{(g)} \rangle$**

$$I_4 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_+^{(g)} \rangle = \int d\vec{r} \Phi_{100}^{(a1)}(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) \Phi_{211}^{(g)}(\vec{r}) \quad (\text{B.25})$$

$$I_4 = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell \int_0^\infty R_{10}^*(r) R_{21}(r) J_\ell(Kr) Y_{\ell m}^*(\Omega_k) Y_{00}^* \int Y_{\ell m}(\Omega) Y_{11}(\Omega) d\Omega \quad (\text{B.26})$$

En utilisant les relations (B.2), (B.4), (B.18), (B.20) et (A.28), l'expression (B.26) devient :

$$I_4 = -ia_1^{\frac{3}{2}} g^{\frac{5}{2}} \frac{16\pi}{\sqrt{12\pi}} \frac{Y_{1-1}^* 8\alpha K}{(\alpha^2 + K^2)^3} ; \alpha = a_1 + g \quad (\text{B.27})$$

e)- Calcul l'élément :  $I_5 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_0^{(g)} \rangle$

En effectuant le même calcul, on peut calculer l'élément de matrice  $I_5$ .

$$I_5 = \langle 1s^{(a1)} | \exp(i\vec{K}\vec{r}) | 2p_0^{(g)} \rangle = \int d\vec{r} \Phi_{100}^{(a1)}(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) \Phi_{210}^{(g)}(\vec{r}) \quad (\text{B.28})$$

$$I_5 = i \frac{16\pi}{\sqrt{12\pi}} a_1^{\frac{3}{2}} g^{\frac{5}{2}} Y_{10}^* \frac{8\alpha K}{(\alpha^2 + K^2)^3} \quad (\text{B.29})$$

#### 4)- Calcul la constante de normalisation de la fonction (1s1s') :

O2n pose que N est la constante de normalisation de la fonction (1s1s'), donc :

$$\begin{aligned} 2N^2 \iint [\Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) + \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s}^*(\vec{r}_2)] [\Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_2) + \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1 \\ N^2 \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left[ \begin{aligned} &\Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_2) + \Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \\ &+ \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_2) + \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \end{aligned} \right] = 1 \\ N^2 \left[ \begin{aligned} &\int d\vec{r}_1 \Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s'}(\vec{r}_2) \\ &+ \int d\vec{r}_1 \Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \\ &+ \int d\vec{r}_1 \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \Psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s'}(\vec{r}_2) \\ &+ \int d\vec{r}_1 \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \Psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \end{aligned} \right] = 1 \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Dans l'expression (B.30), on remarque que les deux premières intégrales expriment la normalisation des fonctions  $\Psi_{1s}$  et  $\Psi_{1s'}$  :

$$\int \Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \int \Psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 1$$

$$\int \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \int \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s'}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 1$$

Donc, l'expression de N est donnée par la relation suivante :

$$N = \left[ 2 \left( 1 + \int d\vec{r}_1 \Psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \Psi_{1s'}(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \Psi_{1s'}^*(\vec{r}_2) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.31})$$

## **ANNEXE C :**

## Calcul les énergies de $H_2^+$ et le terme $S_{lm}(r)$ :

### 1. Calcul les énergies de l'ion moléculaire $H_2^+$ :

Nous avons vu au chapitre 2, que l'hamiltonien décrivant l'ion  $H_2^+$  s'écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H = \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (C.1)$$

Et l'équation aux valeurs propres est :

$$H\Psi_i(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R) = E_i\Psi_i(\vec{r}_A, \vec{r}_B, R) \quad (C.2)$$

La solution de l'équation (C.2) est donnée :

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}(1S_A \pm 1S_B) \quad (C.3)$$

Où  $\Psi_+$  et  $\Psi_-$  sont les orbitales liante et antiliante.

L'énergie de l'ion d'hydrogène s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \int \Psi_{\pm}^* H \Psi_{\pm} d\vec{r} = \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (1S_A \pm 1S_B)^* H (1S_A \pm 1S_B) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (1S_A \pm 1S_B)^* \left( \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) (1S_A \pm 1S_B) d\vec{r} \end{aligned} \quad (C.4)$$

On peut mettre la relation (C.4) sous forme :

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (1S_A \pm 1S_B) \left( \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1S_A d\vec{r} \\ &\pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (1S_A \pm 1S_B) \left( \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1S_B d\vec{r} \end{aligned} \quad (C.5)$$

$1S_A$  et  $1S_B$  sont les orbitales atomiques d'un atome d'hydrogène centré en A et en B et sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\left( \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} \right) 1S_A = E_{1S} 1S_A \quad (C.6)$$

$$\left( \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} \right) 1S_B = E_{1S} 1S_B \quad (C.7)$$

Où l'énergie  $E_{1S} = -0.5$  u.a.

La relation (C.5) devient donc :

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (1S_A \pm 1S_B) \left( E_{1S} - \frac{1}{r_A} + \frac{1}{R} \right) 1S_A d\vec{r} \\
&\pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (1S_A \pm 1S_B) \left( E_{1S} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1S_B d\vec{r}
\end{aligned} \tag{C.8}$$

En posant :  $\int 1S_A 1S_A d\vec{r} = \int 1S_B 1S_B d\vec{r} = 1$  et  $\int 1S_A^* 1S_B d\vec{r} = \int 1S_B^* 1S_A d\vec{r} = S$

L'expression (C.8) devient :

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= E_{1S} \pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ \int 1S_A \left( \frac{-1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1S_A d\vec{r} \pm \int 1S_B \left( \frac{-1}{r_A} + \frac{1}{R} \right) 1S_A d\vec{r} \right] \\
&\pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \int 1S_A \left( \frac{-1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) 1S_B d\vec{r} \pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \int 1S_B \left( \frac{-1}{r_A} + \frac{1}{R} \right) 1S_B d\vec{r}
\end{aligned} \tag{C.9}$$

$$\begin{aligned}
E_{\pm} &= E_{1S} \pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ \int 1S_A \frac{-1}{r_B} 1S_A d\vec{r} + \frac{1}{R} \right] \pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ \int 1S_B \frac{-1}{r_A} 1S_A d\vec{r} + \frac{S}{R} \right] \\
&\pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ \int 1S_A \frac{-1}{r_B} 1S_B d\vec{r} + \frac{S}{R} \right] \pm \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ \int 1S_B \frac{-1}{r_A} 1S_B d\vec{r} + \frac{1}{R} \right]
\end{aligned} \tag{C.10}$$

En posant

$$\begin{aligned}
J &= \int 1S_A \frac{-1}{r_B} 1S_A d\vec{r} + \frac{1}{R} = \int 1S_B \frac{-1}{r_A} 1S_B d\vec{r} + \frac{1}{R} \\
K &= \int 1S_A \frac{-1}{r_B} 1S_B d\vec{r} + \frac{S}{R} = \int 1S_B \frac{-1}{r_A} 1S_A d\vec{r} + \frac{S}{R}
\end{aligned}$$

L'expression (C.10) devient :

$$E_{\pm} = E_{1S} \pm \frac{J \pm K}{1 \pm S} \tag{C.11}$$

**2. Calcul le terme  $S_{\ell m}(\vec{r})$  :**

$$S_{\ell m}(\vec{r}) = \left( \frac{m}{2|m|} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ Y_{\ell-|m|} + (-1)^m \left( \frac{m}{|m|} \right) Y_{\ell|m|} \right]$$

Pour  $m=0$  :

$$S_{10}(\vec{r}) = Y_{10}$$

Pour  $m \neq 0$  :

$$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1-1} - Y_{11}) \quad ; \quad S_{31} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{3-1} - Y_{31})$$

$$S_{1-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1-1} + Y_{11}) ; \quad S_{3-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{3-1} + Y_{31})$$

$$S_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2-1} - Y_{21}) ; \quad S_{32} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{3-2} + Y_{32})$$

$$S_{2-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2-1} + Y_{21}) ; \quad S_{3-2} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{3-2} - Y_{32})$$

$$S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2-2} + Y_{22}) ; \quad S_{33} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{3-3} - Y_{33})$$

$$S_{2-2} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2-2} - Y_{22}) ; \quad S_{3-3} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{3-3} + Y_{33})$$

## Références :

- Bawagan A O, Boyle C, Brion C E, Davidson E R and Müller-Fiedler R 1987 J.Phys.**120** 347
- Beaty E C, Hesselbacher K H, Jong S P and Moore J H 1978 Phys. Rev. **A17** 1592
- Bolorizadeh M A and Rudd M E 1985. Phys. Rev. A **33** 882
- Champion C, Hanssen J and Hervieux P A 2004 J. Chem.Phys.**121** 9428
- Chérid M 1988 Thèse de doctorat, Université de Paris –Sud, Centre d’Orsay
- Dal Cappello C 1986 Thèse de doctorat, Université de Metz
- Daoud A 1985 Thèse de troisième cycle, Paris
- EL Boudali F 2001 Thèse de doctorat, université de Metz
- Goldberger M L and Watson K M 1967 Collision Theory (John Wiley & Son , New York)
- Houamer S., Mansouri A., Dal Capello C., Lahmam-Bennani A., Elazzouzi S., Moulay M. and charpentier I. 2003 J. phys.B **36**, 3009
- Houamer S 2004 Thèse de doctorat d’état, Université de Sétif
- Houamer S., Dal CAppello C. and Mansouri A., 2006 Many particle spectroscopy of atoms, molecules, clusters and surfaces, Rome, Italy June 22-24
- Joachain J C 1975 Quantum collision Theory , North-Holland physics Publishing (Amsterdam)
- Joachain J C 1983 Quantum collision Theory , North-Holland physics Publishing (Amsterdam)
- Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Duguet A and Rouault M 1983 J.Phys. **B16** 121
- Lahmam-Bennani A, Duguet A and Dal Cappello C 1986 J.elect.spec and Rel.Phenom,**40** 141
- Mansouri A 2004 Thèse de doctorat d’état, université de Sétif
- Mansouri A, Houamer S, Moulay M 2003 Acta Phys.Pol. **A104** 25
- Messiah A 1995 Mécanique Quantique, tome1, nouvelle édition (Dunod, Paris)
- Moccia R 1964 J. Chem. Phys. **40**, 2177
- Mc Carthy I E 1973 J. Phys.**B6** 2358
- Mc Carthy I E and Weigold E 1976 Phys.Rev. **27 C** 75
- Mc Carthy I E and Weigold E 1988 Rept. Prog. Phys.**15** 299
- McQuarrie D A and Simon J D 1998 Chimie physique, Approche moléculaire, édition (Dunod, Paris)
- Najjari B 1997 Thèse de doctorat, Université de Metz

- Opal C B, Beaty E C and Peterson W K 1972. At. Data **4** 209
- Ouahès R et Dévallez B 1993 Chimie générale
- Philippe F.R 2001 Thèse de doctorat, Université de Metz
- Rioual S 1997 Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale
- Silverman J. N, Platas O and Matsen F. A 1959 J. Chem.Phys. **32** 1403
- Cohen-Tannoudji C, DIU B et Laloe F 1973 Mécanique Quantique II
- Weigold E and Mc Carthy I E 1978 J. Phys. **B 14** 127
- Weiss A W 1961 Phys. Rev. **122** 1826

**Résumé :** Dans ce travail, nous avons étudié le problème de l'ionisation de la molécule  $NH_3$  à quatre centres diffuseurs par impact d'électrons dans le cadre de l'approximation Born 1. Une base monocentrique a été utilisée et le problème moléculaire a ainsi été réduit à un problème atomique. La comparaison avec l'expérience réalisée à haute énergie s'est avérée bonne. Par contre aux basses énergies, un assez bon accord a été observé entre nos résultats et l'expérience sauf dans le cas de petits angles d'éjection où nos résultats surestiment clairement l'expérience. Cela est dû à la limite de l'approximation Born1 dans le cas de basses énergies ; les résultats pourraient être corrigés à l'aide de l'approximation Born2. La méthode va être généralisée à d'autres petites molécules.

**Abstract :** In this work, we have studied the ionization of the ammonia molecule ( $NH_3$ ) consisting on a four scattering center by electron impact in the framework of the Born approximation. A single center basis has been used reducing the molecular problem to an atomic one. At high energies, a good agreement is observed between our results and the experimental data. But at low energies, a fairly good agreement is observed between the experimental and theoretical results except for small ejected angles where our results overestimate clearly the experiments. This is due to the limit of validity of the Born1 approach at low impact energy; the results could be improved by Born2 approximation . The method is to be applied for other small molecules.

ذي أربعة مراكز  $NH_3$  ملخص: في إطار هذا العمل قمنا بدراسة ظاهرة التأين لجزيء الأمونياك للا انتشار عن طريق قذفه بالكترونات . استعملنا في هذه الدراسة قاعدة أحادية المركز التي لقد تبين بعد مقارنة النتائج المتحصلة عليها بنتائج اختزلت المسألة الجزيئية إلى مسألة ذرية. التجربة في حالة الطاقات العالية وجود توافق كبير بينهما. أما في حالة الطاقات الصغيرة فلاحظنا تطابق بين نتائجنا و نتائج التجربة إلا في حالة زوايا الانتثار الصغيرة تبدو نتائجنا في هذه المجال. في هذه الحالة Born1 بعيدة عن التجربة و هذا يرجع إلى محدودية التقريب . في المستقبل سوف نستعمل هذه Born2 يمكننا تحسين هذه النتائج من خلال استعمالنا للتقريب الطريقة لتعميمها على جزيئات صغيرة أخرى.