
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Sciences physiques

par

Zahira REZKALLAH

thème

***IONISATION DE PETITES MOLECULES
PAR IMPACT D'ELECTRONS : ETUDES DYNAMIQUE
ET DE STRUCTURE***

Soutenue publiquement le 13 / 11 / 2011 devant la commission d'examen :

MM A. MANSOURI , Professeur à l'UFA ,Sétif
S HOUAMER Maître de Conférences à l'UFA ,Sétif
C. DAL CAPPELLO, Professeur à l'Université de Metz
J. LANGLOIS, Professeur l'Université de Brest
K. BENCHEIKH, Professeur à l'UFA ,Sétif
J. HANSSEN , Professeur à l'Université de Metz

Président
Rapporteur
Co-Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Remerciements :

Les remerciements sont souvent l'ultime étape d'une thèse. Pour certains, cela reste une étape difficile pour trouver les mots de peur d'oublier quelqu'un. Pour d'autres, il s'agit de la seule page où l'on peut vraiment écrire ce que l'on veut dire en toute liberté. Je ne sais pas dans quelle catégorie me placer, mais je m'y mets avec un réel plaisir.

Je tiens en premier lieu à saluer et à remercier Salim Houamer, mon Directeur de thèse. Je le remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse et de m'avoir accompagné dans cette aventure. J'ai beaucoup appris à votre contact, tout en prenant un très grand plaisir à être votre étudiant en thèse. Je vous témoigne donc ici ma profonde gratitude.

Mes plus vifs remerciements sont adressés aussi à mon codirecteur de thèse Claude Dal Cappello, Professeur à l'Université de Metz, pour la liberté qu'il m'a accordée et la confiance qu'il a eu en moi. Je tiens à lui dire que j'ai tellement appris de lui, tant sur le plan 'relationnel' que sur le plan scientifique. Son calme à toute épreuve, sa juste appréciation des événements et ses conseils précieux ont su m'apaiser dans les périodes de doutes.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur A. Mansouri, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour ses conseils et son aide précieuse. Je le remercie pour avoir accepté de participer au jury comme rapporteur. Je vous remercie, Monsieur, pour tous les encouragements et les discussions fructueuses.

J'ai eu le grand honneur que mon travail soit jugé par Monsieur le Professeur Jacques Langlois, Professeur à l'Université de Brest qui s'est intéressé à mon travail et qui a bien voulu accepter d'être rapporteur. Je remercie également Monsieur le professeur Jocelyn Hanssen, Professeur à l'Université de Metz qui a accepté de faire partie de ce jury comme examinateur.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur K. Bencheikh, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Il ne me sera jamais possible d'exprimer suffisamment ma gratitude à mes parents et ma famille. Ils ont été mon soutien principal durant mes années d'études tant sur le plan matériel que sur le plan moral. Sans eux, jamais je n'aurais pu avoir la chance de terminer mon cursus. Merci à ma mère qui suivait de près mon avancement depuis les classes les plus petites, « **tu es pour moi un exemple de patience** ». Je remercie aussi mon père de m'avoir encouragé dans

mes études ; c'est grâce à lui que j'ai appris à apprécier la physique « ***tu es pour moi un exemple de dévouement et de générosité*** ».

Cette thèse fut une expérience très enrichissante aussi bien sur le plan professionnel que personnel. Elle m'a permis en particulier de faire la connaissance de plusieurs amies avec qui j'ai passé des moments très agréables. A vous toutes, ainsi qu'à mes anciennes amies, j'adresse les expressions de mes plus vifs remerciements et de ma gratitude pour votre encouragement et votre support moral en vous souhaitant beaucoup de succès.

Table des Matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Eléments de la théorie des collisions	
Introduction.....	5
1.1 Le processus de simple ionisation (e, 2e).....	6
1.2. Notion de section efficace.....	7
1.3. Sections efficaces d'ionisation.....	8
1.3.1. Section efficace triplement différentielle.....	8
1.3.2. Section efficace doublement différentielle.....	9
1.3.3. Section efficace simplement différentielle.....	10
1.3.4. Section efficace totale.....	10
1.4. Cinématique de la réaction (e, 2 e).....	10
1.4.1. Cinématique asymétrie coplanaire.....	11
a. A haute énergie incidente et à grand transfert d'impulsion ($E_0 \geq 600\text{eV}$).....	11
b. Dans le cas intermédiaire ($100 < E_0 < 600$)	12
c. Dans le cas de basse énergie ($E_0 < 100\text{ eV}$)	12
1.4.2. Cinématique symétrique.....	13
a. La géométrie symétrique non coplanaire.....	13
b. La cinématique symétrique coplanaire.....	14
1.5. Etude de collision (e, 2 e).....	16
a. Etude de la structure de la cible.....	16
b. Etude de la dynamique du système.....	17
1.6. La théorie de diffusion.....	17
1.6.1. L'expression de la section efficace de diffusion.....	19
1.6.2. L'amplitude de diffusion.....	20
1.7. Modèles théoriques.....	22
1.7.1. Approximation de Born.....	22
1.7.2. Modèle (DWBA) « Approximation de Born avec des ondes distordues »	24
1.7.3. Modèle CCC «Convergent Close Coupling »	25
1.7.4. Modèle BBK « Brauner, Briggs et Klar ».....	26
1.8. La théorie semi classique BEB «Binary- Encounter-Bethe ».....	26
Conclusion.....	28

Chapitre 2 : Théorie générale de l'ionisation de molécules

Introduction.....	29
2.1. Méthodes utilisées pour la représentation de la cible et des états du continuum.....	29
2.1.1. Représentation des états liés de la cible.....	29
a. Méthode des particules indépendantes	30
b. Méthode d'interaction de configuration « CI ».....	31
c. Théorie des orbitales moléculaires « OM-CLOA ».....	32
2.1.2. Représentation des électrons du continuum.....	33
a. Modèle de l'onde plane.....	33
b. Modèle de l'onde coulombienne.....	33
c. Modèle de Born avec des ondes distordues.....	33
2.2. La construction des orbitales moléculaires.....	34
a. L'Hamiltonien moléculaire	34
b. L'approximation de Born-Oppenheimer	35
2.2.1. Orbitales moléculaires de l'ion H_2^+	36
2.2.2. Orbitales moléculaires dans le cas de molécules diatomiques	41
a. Cas d'une molécule homonucléaire.....	42
b. Cas d'une molécule hétéronucléaire.....	44
2.2.3. Orbitales moléculaires dans le cas de molécules polyatomiques.....	45
2.3. Approche monocentrique	48
2.3.1. Cas de l'ion moléculaire H_2^+	50
2.3.2. Cas de molécules diatomiques.....	51
2.3.3. Cas de molécules polyatomiques	53
2.4. Système de laboratoire et système de la molécule.....	54
2.4.1. Angles d'Euler.....	54
2.4.2. Sections efficaces triplement différentielles.....	55
2.5. Approximation du cœur gelé.....	56
2.6. Modèle à un électron actif.....	56
2.6.1. Justification du modèle à un électron actif dans le cas de l'hélium.....	57
a. Modèle à deux particules.....	57
b. Modèle à un électron actif.....	58
c. Application.....	58

Chapitre 3 : Application aux molécules

Introduction.....	59
3.1. Description du processus d'ionisation des molécules.....	61
3.1.1. La théorie.....	61
3.1.2. Section efficace d'ionisation.....	62
3.1.2.1. Première approximation de Born.....	62
1. L'état initial du système.....	62
2. L'état final du système.....	64
3. Calcul de l'amplitude de diffusion.....	65
3.1.2.2. Seconde approximation de Born.....	66
Conclusion.....	67

Chapitre 4: Résultats et discussion

Partie 1: Ionisation simple de petites molécules de type XH_n par impact d'électrons

Introduction.....	68
4.1.1. Résultats d'EMS (Electron Momentum Spectroscopy).....	69
4.1. 2. Calculs des sections efficaces différentielles.....	74
4.1. 3. Calculs des sections efficaces totales.....	75
Conclusion.....	79

Partie 2: Ionisation simple des bases de l'ADN par impact d'électrons

Introduction.....	80
4.2.1. Expression de la section efficace	81
4.2.2. Résultats et discussion.....	84

Conclusion générale.....114

Annexe A : Calcul l'énergie Cinétique moyenne.....	117
Annexe B : Calcul l'amplitude de diffusion dans le cadre de la seconde approximation de Born.....	119
Annexe C : Calcul de l'élément de matrice I.....	122
Annexe D : Transformée de Fourier-Coulomb.....	124
Annexe E : Calcul l'amplitude de diffusion dans le cas e l'atome d'hélium	126
Références.....	129

Introduction générale :

L'importance de l'étude de l'ionisation simple ($e, 2e$) des atomes et des molécules par impact de particules chargées, et plus particulièrement par impact électronique, apparaît dans différents domaines comme la physique des plasmas (processus de transfert d'énergie au sein de plasmas chauds) et l'astrophysique (rôle essentiel des mécanismes élémentaires d'interaction - ionisation, excitation, capture - qui interviennent lors de la formation d'objets cosmologiques), car l'analyse des informations qu'apportent ces études joue un rôle essentiel aussi bien pour la compréhension de la structure de la matière que de la dynamique de la collision.

La notation ($e, 2e$) réfère spécifiquement à une expérience dans laquelle un électron projectile provoque une ionisation simple en arrachant un électron à la cible. Les deux électrons sortants sont analysés en énergie et en direction et sont détectés en coïncidence pour garantir qu'ils proviennent du même événement ionisant. La grandeur physique ainsi mesurée est la section efficace triplement différentielle, qui contient l'information la plus complète et la plus détaillée sur le processus d'ionisation. Du point de vue historique le développement expérimental du processus d'ionisation ($e, 2e$) par impact électronique a débuté par les expériences de J.J Thomson en 1912 puis par Langmuir et Jones en 1928 [*Langmuir et Jones 1928*] et Rudberg (1930) [*Rudberg 1930*]. Ces auteurs se sont intéressés plus particulièrement à l'analyse de la dépendance en énergie incidente des sections efficaces totales d'ionisation. En 1969, Ehrhardt et al. [*Ehrhardt et al. 1969*] et Amaldi et al. [*Amaldi et al. 1969*] ont réussi respectivement à détecter en coïncidence les deux électrons sortants de l'ionisation 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. 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 asymptotiques de l'équation de Schrödinger décrivant les deux électrons émergents et l'ion résiduel en interactions mutuelles dans la voie finale.

Notons que durant très longtemps, l'étude expérimentale et théorique de la réaction ($e,2e$) s'est largement limitée aux cas des atomes. L'atome qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études est l'atome d'hélium. Celui-ci est l'atome multiélectronique le plus simple.

Les méthodes les plus sophistiquées ont été utilisées pour essayer d'explorer la structure électronique des systèmes à deux électrons dans un premier temps. Il s'est avéré que les résultats théoriques sont très sensibles aux fonctions d'onde qui représentent les états liés de la cible ainsi qu'aux modèles utilisés.

L'ionisation des molécules a fait l'objet de moins d'investigation et a beaucoup plus concerné les molécules diatomiques telles que H_2 . Les molécules polyatomiques ont été moins étudiées. Théoriquement, à cause de l'interaction électron-noyaux, le problème se pose dans le calcul d'intégrales à plusieurs centres. Les fonctions d'ondes formant la base décrivant la cible sont centrées à des points différents (contrairement au cas atomique où elles sont centrées au même point), il se pose alors des problèmes pour venir à bout de certains calculs d'intégrales (cas de plus de deux centres non alignés par exemple). L'ionisation de molécules d'intérêt biologique (les quatre bases de l'ADN) est encore très mal connue car les expériences de simple ionisation viennent de débuter récemment (ionisation de l'uracyle par impact de protons, Moretto-Capelle et Le Padellec Phys. Rev. A 74, 062705 (2006)).

L'objet de ce travail théorique consiste à étudier par des expériences (e, 2e) la dynamique de l'ionisation de petites molécule de type XH_n et des molécules d'intérêt biologique (les quatre bases de l'ADN) dans le cadre de la première et la seconde approximation de Born en utilisant des fonctions d'ondes monocentriques. Les fonctions d'ondes décrivant les bases de l'ADN sont obtenues à partir du programme GAUSSIAN sous la forme d'un développement monocentrique. Pour les petites molécules, nous avons utilisé la fonction d'onde monocentrique de Moccia [Moccia 1964] pour décrire les états initiaux de ces molécules. Parmi les molécules de type XH_n , nous avons choisi quatre molécules : la molécule d'eau (H_2O), la molécule d'ammoniac (NH_3), le méthane (CH_4) et la molécule de fluorure d'hydrogène (HF) et comme application sur les bases de l'ADN, nous prendrons la molécule de thymine car cette molécule est en cours d'étude expérimentale (groupe. B. Lohmann [Lohmann et al. 2011]).

Nous avons considéré dans ce travail deux types de cinématiques, d'une part, des cinématiques symétriques non coplanaires dans lesquelles les électrons sortants quittent la zone de collision avec la même énergie et sont détectés de part et d'autre de la direction incidente (l'angle de diffusion étant identique à l'angle d'éjection), et d'autre part des cinématiques coplanaires asymétriques correspondant aux expériences d'Ehrhardt et al. La première situation permet de tester les fonctions d'ondes et la deuxième est utilisée pour l'investigation du mécanisme collisionnel.

Ce travail se compose de quatre 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 relatives à ces collisions ainsi que les diverses cinématiques de l'expérience. Nous passerons en revue les différents modèles théoriques utilisés pour l'étude de ce phénomène. Dans l'autre partie, nous calculerons l'amplitude de diffusion en utilisant la fonction de Green, ensuite nous écrirons l'expression de la section efficace différentielle et de la section efficace totale. Nous présenterons à la fin un aperçu sur la méthode BEB (Binary-Encounter-Bethe).

Dans le second chapitre, nous exposerons la théorie générale de l'ionisation de molécules par impact d'électrons. On commencera par détailler les différentes méthodes utilisées pour la représentation de la cible et des états du continuum. 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 au cas atomique à cause de la présence de plusieurs centres diffuseurs. Pour cette raison, on utilisera des bases monocentriques pour ramener le problème moléculaire à un problème atomique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'ionisation des molécules d'intérêt biologique et des molécules de type XH_n (on prend comme exemple quatre molécules : H_2O , CH_4 , NH_3 et HF) par impact d'électrons dans le cadre de l'approximation de Born. Nous commençons en premier lieu par la description des états initial et final de la réaction (e , $2e$). Dans l'état initial l'électron incident est représenté par une onde plane et l'état initial de la cible est décrit par une fonction d'onde monocentrique. Nous utiliserons l'approximation du cœur gelé et du modèle à un électron actif pour réduire le système des N électrons à un problème à un électron. Dans ce cas l'état final est représenté 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 dans le cadre de la première et de la seconde approximation de Born.

Le quatrième chapitre comporte deux sections : dans la première, nous présenterons nos résultats de l'ionisation de petites molécules (H_2O , NH_3 , CH_4 , HF) par impact d'électrons en terme de sections efficaces différentielles et totales. Une partie importante sera exclusivement consacrée aux expériences de type EMS (Electron Momentum Spectroscopy) qui présentent le grand intérêt de tester la qualité des fonctions d'onde utilisées pour décrire le processus d'ionisation par impact d'électrons. Nos résultats sont comparés avec un grand nombre de

résultats expérimentaux. Dans la deuxième section, les résultats obtenus pour la simple ionisation des molécules d'intérêt biologique (la thymine) sont présentés et discutés.

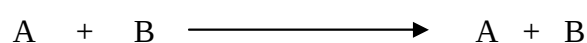
Dans les annexes A, B, C , E et D des détails seront donnés concernant certains calculs effectués lors de ce travail. Nous terminerons le manuscrit par une conclus

Chapitre 1 :

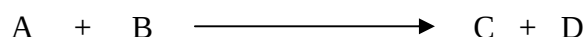
Eléments de la théorie des collisions

Introduction :

Dans une collision électronique, un faisceau d'électrons entre en collision avec une cible atomique ou moléculaire. Durant ce processus, deux types des collisions peuvent avoir lieu : élastique et inélastique. Dans le cas élastique, l'état final est composé des mêmes particules que l'état initial (l'état interne des particules reste inchangé) :



Alors que dans le processus inélastique, l'électron transfère une partie de son énergie cinétique à la cible qui se traduit, soit par excitation électronique, soit par ionisation :



Ce dernier processus (ionisation) avec éjection d'un seul électron constitue l'objet principal de ce travail.

L'ionisation par impact d'électronique est l'arrachement d'un ou plusieurs électrons de la cible suite à la collision entre un électron et celle-ci. On peut distinguer différents types d'ionisation, directe et indirecte, simple et multiple. Généralement, le processus le plus probable durant une collision est celui de la simple ionisation directe de la cible, elle consiste en l'éjection d'un électron de la couche externe où l'ion résiduel est dans l'état fondamental. Les expériences d'ionisation simple par impact d'électrons, consistent alors en la détection en coïncidence des électrons sortants pour des valeurs déterminées de leurs angles et énergies. La détection en coïncidence de ces électrons émergents et leur analyse simultanée en énergie fournit des informations détaillées aussi bien sur la structure de la cible que sur le mécanisme réactionnel.

Dans ce chapitre, nous présentons un aperçu des notions élémentaires de la théorie des collisions qui seront utilisées au cours de notre étude du problème de collision. Nous définirons les sections efficaces relatives à ces collisions ainsi que les diverses cinématiques de l'expérience.

1.1. Le processus de simple ionisation (e, 2e) :

Ce processus consiste à étudier la collision entre un électron projectile et une cible atomique ou moléculaire. Conformément aux conditions usuelles d'expérimentation, nous considérons dans le référentiel du laboratoire, la cible au repos et orientée de façon quelconque, bombardée par un faisceau monocinétique d'électrons d'énergie supérieure au premier potentiel d'ionisation (*figure 1.1*).

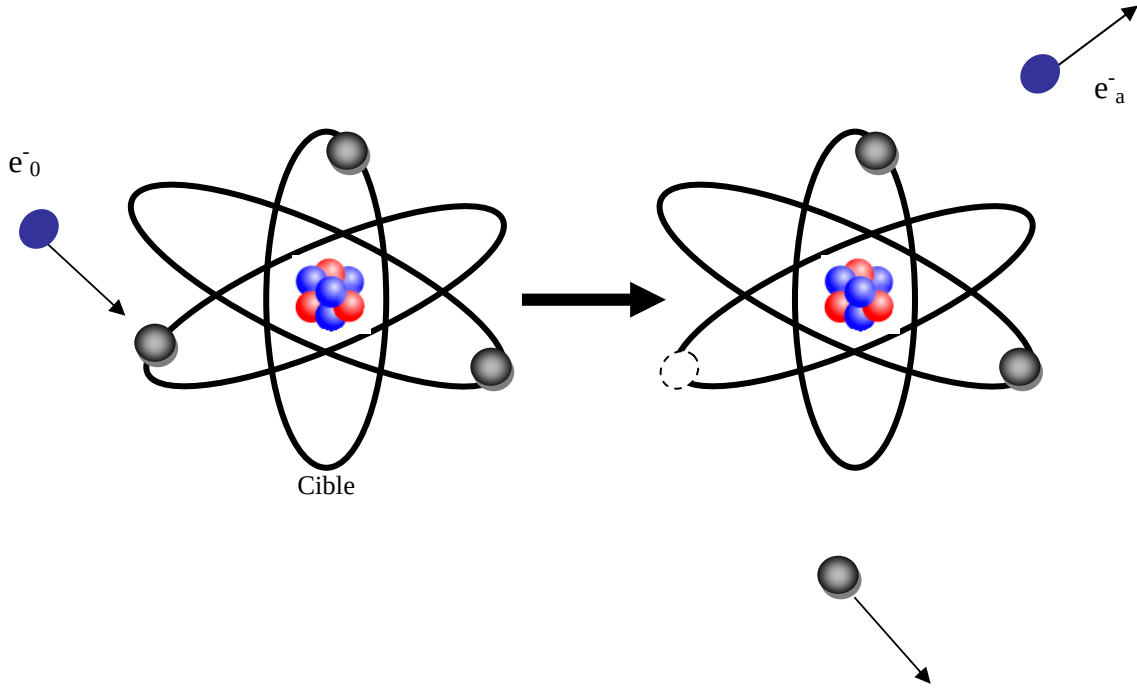


Figure 1.1 : Le processus de simple ionisation avec l'éjection d'un électron.

Le processus de simple ionisation peut être représenté comme suit :

$$e_0(\vec{k}_0, E_0) + A \rightarrow A^+ + e_a(\vec{k}_a, E_a) + e_b(\vec{k}_b, E_b) \quad (1.1)$$

où A désigne la cible atomique ou moléculaire, A^+ l'ion résiduel.

e_0, e_a, e_b sont respectivement les électrons incident, diffusé et éjecté et chacun a une quantité de mouvement $\vec{k}_j$ et une énergie $E_j = \frac{1}{2}k_j^2$ (en unités atomiques) ($j = 0, a, b$).

Malgré l'indiscernabilité de ces deux électrons émergents (diffusé et éjecté), il est d'usage de représenter l'électron rapide par e_a et l'électron lent par e_b . La réaction (e, 2e), est basée 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 donne la mesure des énergies et des angles des deux électrons qui résultent de la même collision. Les contraintes

cinématiques de cette réaction sont alors la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, qui s'écrivent :

$$E_0 = E_a + E_b + E_I + E_{rec}^{A^+} \quad (1.2)$$

$$\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a = \vec{k}_b + \vec{q} \quad (1.3)$$

E_I représente l'énergie d'ionisation correspondant à l'extraction d'un électron d'une orbitale donnée de la cible. L'énergie de recul de la cible $E_{rec}^{A^+}$ est négligeable à cause de la différence de masse entre le projectile et la cible ($m_e \ll M_{Cible}$). La cible est dans son état fondamental avant et après la collision. Le vecteur $\vec{q}$ représente le moment de recul de l'ion résiduel et $\vec{K}$ le moment de transfert du projectile à la cible.

1.2. Notion de section efficace :

Généralement, la section efficace est définie comme étant la mesure du taux de particules qui ont subi une diffusion déterminée dans l'espace sur le nombre de particules incidentes.

Dans l'expérience de l'ionisation que nous considérons dans ce travail, il s'agit essentiellement de mesurer cette quantité et de déterminer son expression.

Dans un premier temps, on considère un flux F de particules incidentes, de direction parallèle à l'axe (OZ) (figure 1.2) qui entre en collision avec N_i particules cibles. On suppose que la densité des cibles et le flux F sont relativement faibles pour permettre d'éviter les effets de collisions multiples. Hors de portée du faisceau incident et à grande distance de la cible, on dispose d'un détecteur D mesurant le nombre de particules diffusées N par unité de temps. Le nombre de particules N que l'on détecte est proportionnel au nombre de particules incidentes et au flux F et le coefficient de proportionnalité noté :

$$\sigma = \frac{N}{N_i F} \quad \text{est appelé par définition la section efficace.}$$

Cette quantité est mesurée en m^2 , et reliée à la probabilité de transition P_{if} de l'état initial vers l'état final, par unité de temps par la relation [El Boudali, 2001] :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{P_{if}}{F} \quad (1.4)$$

En exprimant la probabilité P_{fi} en fonction de l'amplitude de transition T_{if} , la relation (1.4) devient :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{(2\pi)^4}{k_0} \delta(E_i - E_f) \delta(k_i - k_f) |T_{if}|^2 \quad (1.5)$$

Dans le processus de simple ionisation par impact d'électrons, l'état final est composé de trois particules (l'électron éjecté, l'électron diffusé et l'ion résiduel). L'existence de ces trois particules permet de définir quatre types de sections efficaces : la section efficace totale, section efficace simplement différentielle, doublement et triplement différentielle.

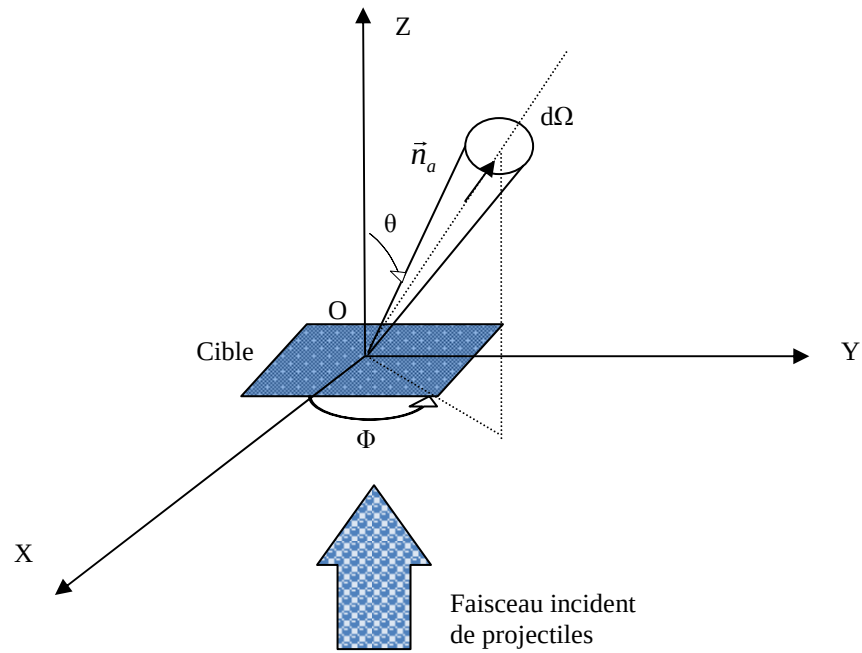


Figure 1.2 : Schéma simplifié relatif à la notion de section efficace.

1.3. Sections efficaces d'ionisation :

Les résultats obtenus lors d'une expérience (e, 2e) sont représentés en termes de section efficace. Cette quantité donne une mesure de la probabilité qu'un certain type de réaction se produise.

1.3.1. Section efficace triplement différentielle :

La section efficace triplement différentielle (*SETD*) mesure la probabilité pour qu'un électron incident d'énergie E_0 et d'impulsion $\vec{k}_0$ produise après la collision avec la cible,

deux électrons dans l'état final d'énergies E_a et E_b et de quantités de mouvement $\vec{k}_a$ et $\vec{k}_b$ dans la direction Ω_a et Ω_b . On la note :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_a} \quad (1.6)$$

Elle décrit, pour une énergie donnée, la distribution angulaire et énergétique d'un électron e_a d'énergie E_a détecté dans la direction définie par l'angle solide Ω_a corrélé à la présence d'un second électron e_b d'énergie E_b dans la direction Ω_b .

La section efficace triplement différentielle (*SETD*) fournit la description la plus détaillée du processus d'ionisation simple. Elle est dite complètement différentielle puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques entrant en jeu, à savoir les énergies E_0 , E_a et E_b ainsi que les angles solides Ω_a et Ω_b .

Dans les expériences (e,2e) de simple ionisation, la section efficace triplement différentielle doit être mesurée dans une expérience de coïncidence au cours de laquelle les énergies et les angles des deux électrons sortants sont mesurés lors d'un seul processus d'ionisation [Piroux 1983].

1.3.2. Section efficace doublement différentielle :

Au moment de la détection, on peut obtenir plus d'informations sur l'état final du système, si on place un détecteur qui permet de déterminer la direction et l'énergie de l'un des électrons émergents. Si on intègre sur les coordonnées angulaires d'un des deux électrons sortants, on obtient la section efficace doublement différentielle (*SEDD*). Elle est donnée par :

$$\sigma^{(2)} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_a dE_a} \quad (1.7)$$

Cette grandeur est moins significative que la SETD puisqu'elle fournit la distribution en angle et en énergie des particules diffusées ou éjectées après la collision, par contre la SETD mesure la distribution énergétique et angulaire des deux électrons sortants de la même collision.

Donc, on peut dire que chaque intégration diminue la quantité d'informations qu'on peut recueillir.

1.3.3. Section efficace simplement différentielle :

Dans une expérience de collision, l'état final est composé de deux électrons libres et d'un ion résiduel. Lorsqu'une des particules dans cet état est détectée sélectivement dans une certaine direction, on parle de section efficace simplement différentielle en angle (*SESD*). Si on intègre l'expression (1.7) une nouvelle fois, on obtient :

$$\sigma^{(1)} = \frac{d\sigma}{d\Omega_a} \quad (1.8)$$

Cette quantité, pour une énergie donnée E_0 , mesure la probabilité de détecter un électron dans la direction Ω_a . Elle présente un grand intérêt dans l'étude des structures moléculaires. En effet, Tavard a établi pour la première fois en 1966 la relation entre la section efficace simplement différentielle et l'énergie totale de la cible dans le cas de collision entre un électron rapide et une cible atomique ou moléculaire [Naja 2009]. Généralement, la section efficace simplement différentielle en énergie est la seule intéressante parce qu'elle fournit après la collision, la distribution énergétique (intégrée sur tous les angles) des électrons émergents (*diffusé et éjecté*). La *SESD* en énergie représente un outil majeur dans l'investigation de divers domaines de la physique telle que l'étude de perte d'énergie des électrons produits dans l'ionosphère terrestre.

1.3.4. Section efficace totale :

La section efficace totale (*SET*) décrit la réaction globale. Elle est définie en fonction de tous les paramètres cinématiques qui caractérisent ce phénomène d'ionisation, puisqu'on doit intégrer sur toutes les énergies des particules sortantes à travers un angle solide Ω , puis intégrer sur tout l'espace. On la note :

$$SET = \sigma_T \quad (1.9)$$

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

1.4. Cinématiques de la réaction (e,2e) :

La section efficace triplement différentielle dépend d'un grand nombre de paramètres cinématiques ($k_0, k_a, k_b, \theta_a, \theta_b$) qui détermine le type d'étude mené. Parmi les cinématiques utilisées pour mesurer la section efficace triplement différentielle : les géométries symétrique

coplanaire, symétrique non coplanaire, asymétrique coplanaire et asymétrique non coplanaire. Ces quatre géométries sont schématisées dans la figure (1.4).

1.4.1. Cinématique asymétrique coplanaire :

En cinématique asymétrique coplanaire, la section efficace triplement différentielle est habituellement mesurée en fonction de l'angle d'éjection θ_b , l'angle de diffusion θ_a est fixé et inférieur à 20° .

Dans ce cas, les deux électrons diffusé et éjecté se trouvent tous les deux dans le même plan de collision $(\vec{k}_0, \vec{k}_a)$, et sont détectés avec des énergies très différentes $\langle E_a \text{ proche de } E_0 \text{ et } E_b \rangle$ (voir la figure 1.4.b)

Cette cinématique a été étudiée expérimentalement par Ehrhardt [Ehrhardt et al. 1969] dans le cas de l'ionisation de l'hélium et d'autres gaz rares et pour des énergies incidentes comprises entre 30 eV et 500 eV [Piroux 1983].

a). A très haute énergie incidente et à grand transfert d'impulsion ($E_0 \geq 600$ eV) :

La collision est caractérisée essentiellement par une interaction binaire entre l'électron incident et l'un des électrons de la cible. Dans ce cas la conservation des quantités de mouvement $\vec{k}_0 - \vec{k}_a + \vec{q} = \vec{k}_b$ montre que lorsqu'on mesure la distribution angulaire de l'électron éjecté en fixant les paramètres $\vec{k}_0, \vec{k}_a, \vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$ et $\vec{k}_b$ et en variant l'angle d'éjection θ_b , le vecteur $\vec{k}_b$ décrit un cercle. Dans ce cas le module du vecteur $\vec{q}$ varie en passant par un minimum réalisé lorsque $\vec{k}_b \parallel \vec{K}$ (voir la figure 1.3). Ce qui explique que le pic de la SETD est dans la direction du moment de transfert $\vec{K}$. Dans ces conditions, le processus de collision est bien décrit dans le cadre de l'approximation de Born si la cible est correctement représentée [Tavard et Najjri 1996]. Ces conditions cinématiques permettent de bien tester la structure de la cible.

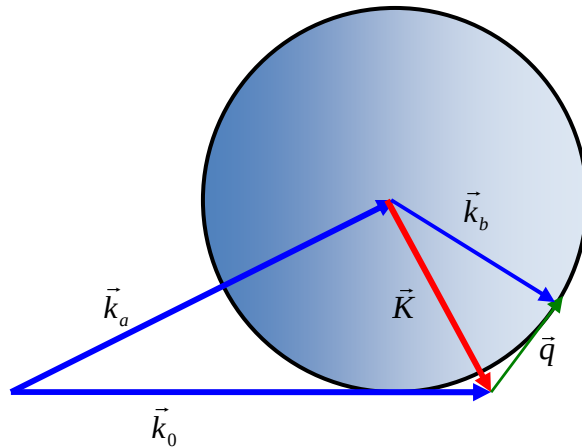


Figure 1.3 : Représentation schématique d'une distribution angulaire d'éjection dans le régime impulsif.

Dans le cas de très faible transfert d'impulsion $\vec{K}$, la *SETD* montre deux lobes, un lobe binaire dans la direction du transfert $\vec{K}$, et un lobe de recul dans la direction opposée [Houamer 2004]. Ce lobe de recul est dû au noyau qui perturbe considérablement le mouvement de l'électron éjecté dans ces conditions cinématiques. En effet, cet électron quitte la cible après la collision avec une petite vitesse et à cause de l'influence du noyau, il subit une réflexion à 180° et sort finalement dans la direction opposée du transfert.

b). Dans le cas intermédiaire ($100 < E_0 < 600$) :

La section efficace triplement différentielle pour des énergies incidentes intermédiaires, montre également un lobe binaire et un lobe de recul, cependant la répartition n'est plus symétrique par rapport aux directions $\vec{K}$ et $-\vec{K}$, les deux pics sont décalés vers les grands angles [Schlemmer et al. 1991]. Ce résultat peut être expliqué par l'effet des interactions post-collisionnelles des deux électrons sortants [Ehrhardt 1983].

c). Dans le cas de basse énergie ($E_0 < 100$ eV) : la section efficace triplement différentielle présente deux lobes, un lobe binaire et un lobe de recul poussé vers les grands angles par rapport au transfert $\vec{K}$.

En ce qui concerne la cinématique asymétrique non coplanaire (voir la figure 1.3.d), les deux électrons émergents sont détectés avec des énergies très différentes et dans des directions

différentes, et les quantités de mouvement des électrons incident, éjecté et diffusé ne se trouvent pas dans le même plan. Parmi les expériences qui sont réalisées dans cette cinématique, les expériences de Beaty [Beaty et al. 1977] concernant l'ionisation de l'hélium à basse énergie incidente ($E_0 \sim 120$ eV). Dans ces expériences, la section efficace triplement différentielle est mesurée en fonction de l'angle azimutale Φ_b , tandis que les autres paramètres sont fixés ($\theta_a \sim 20^\circ, E_b \sim 10$ eV).

1.4.2. Cinématique symétrique :

Dans les expériences qui se déroulent dans une géométrie symétrique, les deux électrons dans la voie de sortie sont détectés en coïncidence suivant des angles $\theta_a = \theta_b = \theta$ et avec des énergies égales « $E_a = E_b = \frac{E_0 - E_I}{2}$ » (voir la figure 1.4.a, c). Cette cinématique a été étudiée en détail par [Camilloni et al. 1972], [Weigold et McCrthy 1978] et [Weigold 1981] et permet de recueillir une information sur la structure de la cible lorsque l'énergie incidente est élevée ($E_0 \sim 1$ keV) [Piroux. 1983].

Pour une cinématique symétrique, l'impulsion q est donnée par :

$$q = [(2k_a \cos \theta - k_0)^2 + 4k_a \sin^2(\theta) \sin^2(\frac{\phi}{2})]^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

où

$\phi = \pi - |\phi_a - \phi_b|$, ($\phi_a - \phi_b$) étant l'angle azimutal relatif entre les deux électrons.

Expérimentalement, deux cas importants ont été étudiés : la géométrie symétrique coplanaire et non coplanaire.

a- La géométrie symétrique non coplanaire dans laquelle les quantités de mouvement des deux électrons sortants ne se trouvent pas dans le même plan, et la section efficace triplement différentielle est mesurée dans ce cas en fonction de l'angle Φ ou de q tandis que $\Phi_a = 0$ et θ sont constants (voir la figure 1.4.c). Cette cinématique est caractérisée par de grands moments de transfert et les expériences représentent dans cette géométrie un test important des fonctions d'ondes décrivant la cible. Généralement, la cinématique symétrique non coplanaire est utilisée dans les mesures de densité de quantité de mouvement (EMS) [Brion 1986].

Cette technique (*EMS*) est un moyen très efficace pour les mesures d'énergies de liaison ou d'ionisation et elle a été largement utilisée dans le cas des atomes, des molécules et des solides.

b- La cinématique symétrique coplanaire, dans laquelle la section efficace triplement différentielle est mesurée en fonction de l'angle θ (voir la figure 1.4.a). Dans cette géométrie, l'impulsion $\vec{q}$ est grande pour θ supérieur à 90° . Lorsque θ est inférieur à 60° , l'impulsion $\vec{q}$ est faible et tend vers zéro pour $\theta=45^\circ$. Ce régime cinématique a été étudié expérimentalement par [Pochat et al. 1983] dans le cas d'ionisation de l'hélium à des basses énergies où les mesures montrent deux maxima : le premier situé à environ 45° est expliqué par un choc binaire, et le second situé vers 135° , par un effet de pré-diffusion de l'électron incident par la cible suivi d'un choc vers l'arrière.

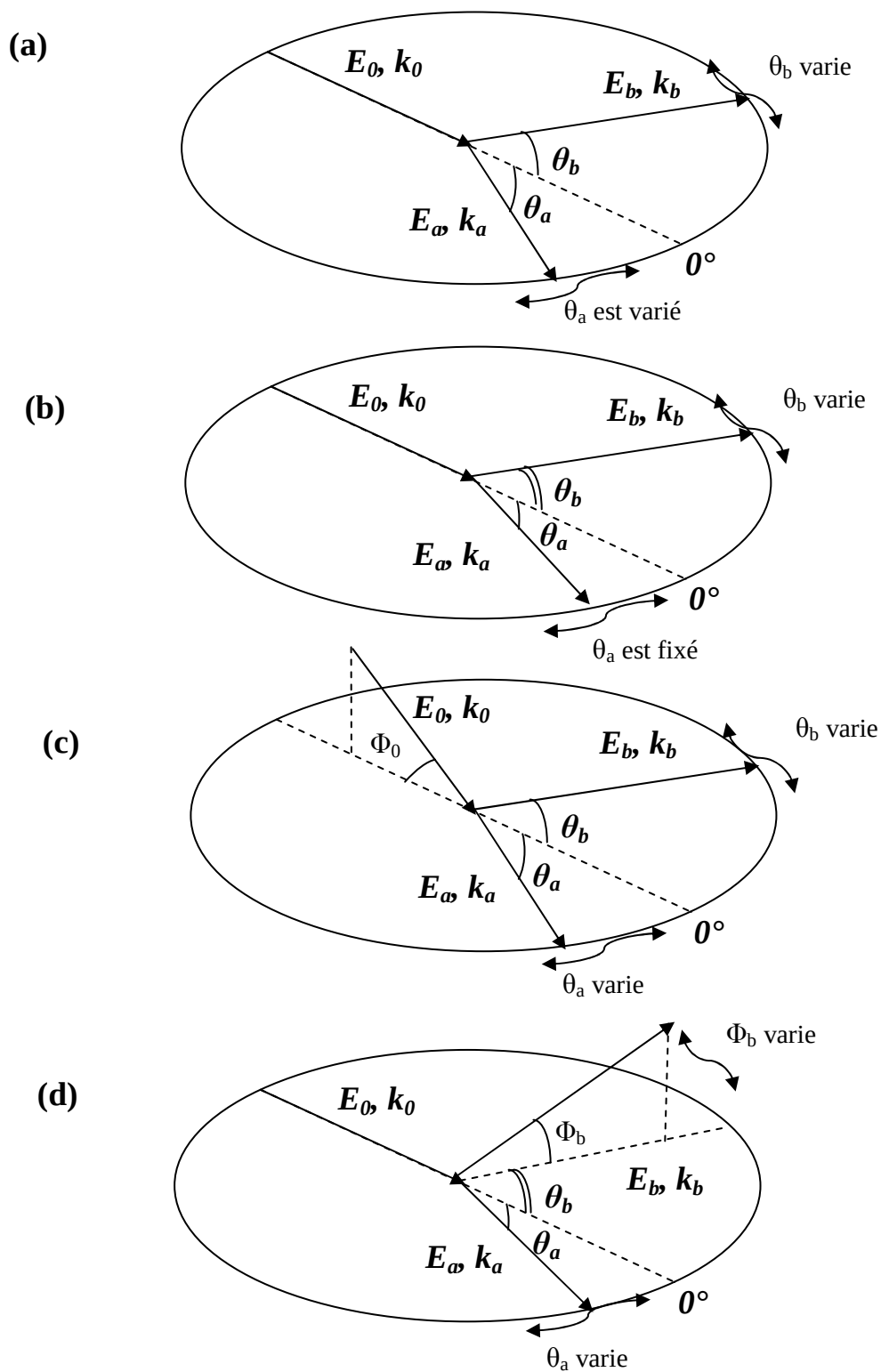
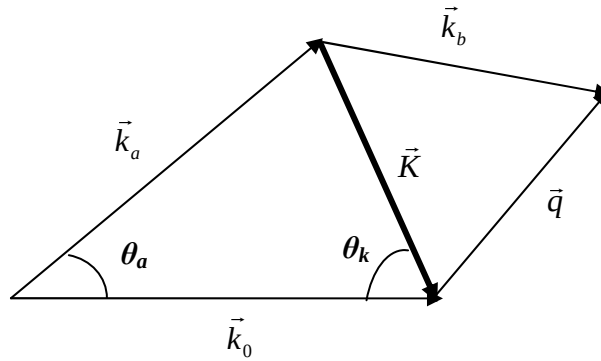


Figure 1.4 : Schéma représentant les cinématiques de la réaction (e,2e). (a) la géométrie symétrique coplanaire où $E_a=E_b$ et $\theta_a=\theta_b$; θ_a et θ_b varient dans le plan de diffusion. (b) la géométrie asymétrique coplanaire où $E_a \gg E_b$, θ_a est fixé et θ_b varie dans le plan de diffusion. (c) la géométrie symétrique non coplanaire où Φ_0 est fixé et θ_a et θ_b varient. (d) la géométrie asymétrique non coplanaire où Φ_b varie.

1.5. Etudes de collision (e, 2e) :

Dans la simple ionisation (e, 2e), les deux paramètres cinématiques les plus importants pour la compréhension de ce processus sont le moment de transfert à la cible $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$ et le moment de transfert à l'ion résiduel $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}_b$ (voir la figure 1.5).



La figure 1.5 : Diagramme illustrant les vecteurs moments pertinents durant le processus d'ionisation (e,2e). θ_k est l'angle entre le moment de transfert $\vec{K}$ et la quantité de mouvement de l'électron incident.

Selon la valeur du moment de transfert à la cible, on peut déterminer le régime collisionnel et donc le type d'information obtenue. Si $K < \sim 1-2$ u.a (valeur faible de K), on obtient des informations concernant la dynamique de la collision. Si $K > \sim 2-3$ u.a (grande valeur de K), on trouve des informations reliées à la structure de la cible. Alors les études de collision (e,2e) peuvent être classées en deux catégories, les études de structure et les études de la dynamique de collision.

a- Etudes de la structure de la cible :

La nature des informations apportées par l'expérience est entièrement liée aux choix de la géométrie utilisée et les géométries les plus appropriées pour l'étude de la structure de la cible sont les géométries symétriques coplanaires [Weigold and McCarthy 1978] et non coplanaires [Giardini-Guidoni et al. 1981] et sont réalisées à des énergies intermédiaires d'impact (1 à 2 keV). Dans ce type d'étude, les conditions de l'expérience sont choisies telles que le processus d'ionisation soit le plus simple possible, se réduisant idéalement à une interaction binaire électron-électron [Camilloni et al. 1978].

Les informations sur la structure de la cible peuvent alors être obtenues si les paramètres cinématiques sont choisis tels que le moment de transfert soit assez grand (4 à 7 u.a), et que la condition de Bethe soit remplie [Inokuti 1971].

b- Etudes de la dynamique du système :

L'étude de la dynamique de la collision offre un bon moyen pour comprendre le mécanisme de la réaction (e, 2e). Dans ce type d'étude diverses mesures expérimentales utilisent des cinématiques asymétriques où les deux électrons émergents sont détectés avec des énergies très différentes et le moment de transfert est petit. De telles expériences ont été réalisées à différentes gammes d'énergie d'impact : au voisinage du seuil [Fournier-Lagarde et al. 1984], quelques centaines d'eV [Ehrhardt et al. 1972] et au delà de 8 keV [Lahmam-Bennani et al. 1984]. En utilisant des cibles simples dont la structure est supposée connue telle que l'hélium [Ehrhardt et al. 1972] ou l'hydrogène moléculaire [Cherid et al. 1989], les modèles théoriques peuvent être testés pour comprendre le processus (e,2e).

1.6. La théorie de la diffusion :

Le but de l'étude théorique de la collision est de modéliser d'une façon aussi précise que possible la dynamique du système dans la région de l'interaction permettant de bien aboutir aux observations expérimentales. Dans divers processus étudiés des paramètres clés sont utilisés, tels que les directions initiales, l'angle de diffusion, la vitesse, la température, etc. Le but principal de tout ceci est d'établir une relation entre les états initial et final du système. Du point de vue de la mécanique quantique, cela est exprimé en termes de ce qu'on appelle l'amplitude de diffusion.

Dans un premier temps, on considère une collision entre une particule chargée et un centre diffuseur de masse supposé très grande devant celle du projectile de sorte que le centre de masse du système sera pris comme étant le centre de la cible. Le phénomène sera étudié dans le centre de masse, on notera par μ la masse réduite du système et $\vec{r}$ le vecteur position du projectile par rapport au centre diffuseur. L'Hamiltonien H du système est donné par :

$$H = K + V \tag{1.11}$$

avec K l'Hamiltonien du système en l'absence de toute interaction V entre le projectile et la cible.

On va considérer les états stationnaires de l'équation de Schrödinger correspondante.

L'équation de Schrödinger décrivant l'évolution de la particule diffusée par le potentiel $V(r)$ admet des solutions d'énergie E bien définies :

$$\Psi(r, t) = \phi(r) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

où $\phi(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \phi(r) = E \phi(r) \quad (1.12)$$

On pose que :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad V(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} u(r) \quad (1.13)$$

Donc l'équation de Schrödinger (1.12) devient :

$$[\Delta + k^2 - u(r)] \phi(r) = 0 \quad (1.14)$$

Cette équation admet une infinité de solutions pour k (c.-à-d. pour tout E). On va donc imposer certaines conditions pour limiter la gamme de solutions possibles. On définit alors les états stationnaires de diffusion comme étant les états propres de l'Hamiltonien qui vérifient ces conditions et on appelle $\phi_k(r)$ les fonctions d'ondes associées. Nous allons maintenant déterminer la forme asymptotique des états stationnaires de diffusion. Si on suppose que $V(r)$ tend vers zéro lorsque $|r|$ tend vers l'infini, la particule est sortie de la zone d'action de $V(r)$ et le paquet d'ondes décrivant notre système est composé du paquet d'ondes transmises et du paquet d'ondes diffusées.

Cette forme est déduite de l'optique ondulatoire, et doit s'écrire, dans une direction quelconque, en $\frac{\exp(ikr)}{r}$ pour de grandes distances loin du potentiel diffuseur. Comme la diffusion n'est pas en général isotrope, l'amplitude de diffusion dépend de la direction considérée.

On peut donc écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\phi(\vec{k}, \vec{r}) = A(\exp(ikz) + \frac{f_k(\theta, \varphi)}{r} \exp(ikr)) \quad (1.15)$$

Cette expression est dite fonction d'onde asymptotique, loin du centre de diffusion où le potentiel n'agit plus. $f_k(\theta, \varphi)$ est l'amplitude de diffusion.

A est une constante de normalisation indépendante de r et des angles θ et φ .

1.6.1. L'expression de 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 $\rho = |\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$

Le nombre N de particules entrant dans un volume τ par unité de temps est :

$$N = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \rho d\tau \quad (1.16)$$

En remplaçant ρ par sa valeur, on obtient :

$$N = \int_{\tau} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d\tau \quad (1.17)$$

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

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-\hbar}{2i\mu} \nabla^2 \Psi + \frac{1}{i\hbar} V\Psi \quad (1.18)$$

En utilisant cette équation (en supposant que $V(r)$ est réel), on trouve :

$$N = \int_{\tau} \frac{\hbar}{2i\mu} (\Psi \nabla^2 \Psi^* - \Psi^* \nabla^2 \Psi) d\tau \quad (1.19)$$

De l'expression entre parenthèse, nous pouvons extraire un opérateur vectoriel nabra :

$$\begin{aligned} \Psi \nabla^2 \Psi^* - \Psi^* \nabla^2 \Psi &= \Psi \nabla^2 \Psi^* + \nabla \Psi \nabla \Psi^* - \nabla \Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla^2 \Psi \\ &= \nabla (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \end{aligned}$$

D'où :

$$N = \int_{\tau} \frac{\hbar}{2i\mu} \nabla (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) d\tau \quad (1.20)$$

En appliquant le théorème d'Ostrogradsky, on obtient :

$$N = \int_S \vec{J} \cdot \vec{n} ds \quad (1.21)$$

Dans cette relation S représente la surface qui entoure le volume τ et $\vec{n}$ le vecteur unitaire normal à l'élément de surface dS .

$\vec{J}$ est le courant de particules et est donné par cette expression :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2i\mu} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (1.22)$$

Cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2i\mu} (\Phi \nabla \phi^* - \phi^* \nabla \phi) \quad (1.23)$$

où ϕ représente la fonction d'onde de l'état stationnaire.

Ce courant doit satisfaire l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{J} = 0 \quad (1.24)$$

L'onde diffusée étant exprimée dans la formule (1.15) en coordonnées sphériques et les composantes de l'opérateur ∇ sont :

$$(\nabla)_r = \frac{\partial}{\partial r}, (\nabla)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, (\nabla)_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

En utilisant l'expression (1.15), le flux $\vec{J}_a$ sortant de l'interaction est donné par la relation suivante (en négligeant les termes en $\frac{1}{r^3}$, pour r grand) :

$$|\vec{J}_a| = \frac{\hbar k_a}{r^2 \mu} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \quad (1.25)$$

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

$$n = J_a ds = J_0 \frac{k_a}{k_0} |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

où :

$$J_0 = \frac{\hbar k_0}{\mu} \text{ représente le flux de particules incidentes.}$$

Le rapport $\frac{n}{J_0}$ est une quantité infinitésimale, elle sera notée $d\sigma$ et représente la section efficace de diffusion, différentielle par rapport à $d\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_a}{k_0} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \quad (1.26)$$

1.6.2. L'amplitude de diffusion :

Une description théorique détaillée du processus d'ionisation est très compliquée, voire même parfois impossible. Des méthodes approximatives sont alors nécessaires pour calculer l'amplitude de diffusion. Pour effectuer ce calcul, nous utiliserons la fonction de Green.

On commence par réécrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$[\Delta + k^2]\phi(r) = u(r)\phi(r) \quad (1.27)$$

Par définition la fonction de Green est la solution de l'équation :

$$[\Delta + k^2]G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.28)$$

La solution générale de l'équation (1.27) s'écrit comme :

$$\phi(\vec{r}) = \phi_h(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') u(r') \phi(\vec{r}') \quad (1.29)$$

$\phi_h(r)$ est la solution de l'équation homogène :

$$[\Delta + k^2]\phi(r) = 0 \quad (1.30)$$

et $G(\vec{r} - \vec{r}')$ est la fonction de Green de l'onde entrante (+) et celle sortante (-) définie comme suit :

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.31)$$

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

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

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi} \frac{\exp(ik(r - \vec{e}_r \cdot \vec{r}'))}{r} \quad (1.32)$$

En remplaçant $\phi_h(r)$ par la fonction d'onde incidente $\exp(ik_i z)$ et $G(\vec{r} - \vec{r}')$ par la fonction de Green $G_+(\vec{r} - \vec{r}')$, l'expression (1.29) devient :

$$\phi_k(\vec{r}) = \exp(ik_i z) - \frac{\exp(ikr)}{r4\pi} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_a \cdot \vec{r}') u(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') \quad (1.33)$$

En utilisant les équations (1.15) et (1.33), l'amplitude de diffusion $F_k(\theta, \varphi)$ est donnée par la formule :

$$F_k(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{\hbar^2 2\pi} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_a \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') \quad (1.34)$$

En utilisant les notations de Dirac, l'amplitude de diffusion est donnée par :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_{kf} | V | \phi_{ki} \rangle \quad (1.35)$$

ϕ_{kf} et ϕ_{ki} représentent respectivement les fonctions d'ondes finale et initial.

V est le potentiel qui décrit l'interaction entre l'électron incident et la particule cible.

L'équation (1.35) peut être encore écrite en terme de matrice de collision. La matrice de collision relie la fonction d'onde qui décrit le système avant la collision à la fonction d'onde qui décrit le système après la collision [Joachain 1983]. Elle peut prendre plusieurs formes,

on cite la matrice de diffusion (matrice-S), celle de transition (matrice-T), la matrice-R et la matrice-K [Naja 2009]. Les éléments de la matrice de transition T_{if} représentent la transition entre la fonction d'onde incidente ϕ_{ki} et celle finale ϕ_{kf} .

L'équation (1.35) peut être réécrite en termes de matrice-T comme suit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} T_{if} = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_{kf} | T | \phi_{ki} \rangle \quad (1.36)$$

Dans ce cas la section efficace totale et les sections efficaces différentielles sont données par les relations suivantes:

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_a} = \frac{k_a k_b}{k_0} |T_{if}|^2 \quad (1.37)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_a} = \frac{1}{k_0} \int k_a^2 dk_a d\vec{k}_b \delta(E_i - E_f) |T_{if}|^2 \quad (1.38)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_a dE_a} = \frac{k_a k_b}{k_0} \int d\Omega_e |T_{if}|^2 \quad (1.39)$$

$$\sigma_T = \frac{1}{k_0} \int d\vec{k}_a d\vec{k}_b d\vec{q} \sigma(E_i - E_f) \sigma(\vec{k}_i - \vec{k}_f) |T_{if}|^2 \quad (1.40)$$

1.7. Modèles théoriques :

L'amplitude de diffusion est la quantité fondamentale pour la description du phénomène de collision, mais le calcul de cette quantité présente un certain nombre de difficultés qui nécessite des approximations pour son traitement. Parmi les approches les plus utilisées pour éviter ces difficultés l'*approximation de Born*, les modèles *DWBA*, *CCC* et *BBK*.

1.7.1. Approximation de Born :

Cette approche développée par Born [Born 1926] est l'une des approximations les plus utilisées pour le calcul des sections efficaces, elle joue un rôle dominant dans l'étude des collisions atomiques. Dans cette approximation, on suppose que le potentiel diffuseur décrivant l'interaction coulombienne du projectile avec la cible est petit devant l'énergie totale de la cible ainsi que celle de l'électron incident et peut par conséquent être considéré comme une perturbation. Dans cette approximation les particules incidentes et diffusées sont représentées par des ondes planes.

Cette formulation due à Born permet d'exprimer l'opérateur de transition T sous la forme d'un développement en terme de potentiel d'interaction V [Dal Cappello 1986] :

$$T = V + V(E_i - K + i\eta)^{-1}V + V(E_i - K + i\eta)^{-1}V(E_i - K + i\eta)^{-1}V + \dots + V[(E_i - K + i\eta)^{-1}]^n$$

L'amplitude de diffusion devient en vertu de ce développement [Houamer 2004] :

$$f_{bn} = \sum_{j=1}^n \tilde{f}_{bj} \quad (1.41)$$

où :

$$\tilde{f}_{bi} = -2\pi^2 \langle \phi_f | V G_0^{(+)} V \dots G_0^{(+)} V | \phi_i \rangle \quad (1.42)$$

f_{bn} représente la nième approximation de Born.

Pour les deux premières valeurs de i par exemple, on aura :

$$\tilde{f}_{b1} = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle$$

$$\tilde{f}_{b2} = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_f | V G_0^{(+)} V | \phi_i \rangle$$

Donc :

$$f_{b1} = \tilde{f}_{b1}$$

$$f_{b2} = \tilde{f}_{b1} + \tilde{f}_{b2}$$

f_{b1} et f_{b2} sont respectivement les amplitude de diffusion dans la première et seconde approximation de Born.

ϕ_f et ϕ_i sont respectivement l'état du système projectile cible dans ses états final et initial.

Ces fonctions d'ondes s'écrivent comme un produit de l'onde plane représentant l'électron incident et de la fonction d'onde décrivant la cible avant et après la diffusion.

$$\phi_i = \varphi_i(\vec{k}_i) \psi_i(1,2,\dots,N) \quad (1.43)$$

$$\phi_f = \varphi_f(\vec{k}_f) \psi_f(1,2,\dots,N) \quad (1.45)$$

où $\psi_i(1,2,\dots,N)$ et $\psi_f(1,2,\dots,N)$ représentent les fonctions d'ondes de la cible dans ses états initial et final tandis que $\varphi_i(\vec{k}_i)$ et $\varphi_f(\vec{k}_f)$ sont les fonctions d'ondes décrivant le projectile dans la voie d'entrée et de sortie, elles sont représentées dans l'approximation de Born par une onde plane :

$$\varphi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.46)$$

$G_0^{(+)}$ la fonction de Green est donnée par:

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1}{4\pi} \frac{\exp(\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.47)$$

***La première approximation de Born :**

L'ordre correspondant à la série de Born représente le nombre d'interactions de la particule incidente avec la cible : une fois *Born 1* si on ne prend que le premier terme du développement et deux fois *Born 2* si on prend les deux premiers termes.....etc.

Alors la première approximation de Born consiste à retenir que le premier terme du développement en négligeant la contribution des termes d'ordre supérieur.

L'amplitude de diffusion est donnée dans ce cas par :

$$f_{b1} = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle \quad (1.48)$$

Jost (1951) et Kohn (1954) ont montré que cette approximation est valable pour des énergies de particules incidentes élevées par rapport au potentiel d'ionisation des couches externes des cibles étudiées. Par exemple pour une collision avec un atome d'hydrogène, et dans le cas des particules incidentes rapides, il faudra en principe une énergie incidente d'au moins 25 fois l'énergie d'ionisation, ce qui correspond à une vitesse moyenne de l'électron incident d'environ 10^7 m/s, soit cinq fois la vitesse moyenne de l'électron cible [Dal Cappello 1986].

Dans cette approximation, que l'on note *FBA* (First Born approximation), la section efficace triplement différentielle peut être réécrite comme suit :

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_a} = \frac{(2\pi)^4}{k_0} k_a k_b |\langle \phi_f | V | \phi_i \rangle|^2 \quad (1.49)$$

1.7.2. Modèle« Approximation de Born avec des ondes distordues » (DWBA) :

Ce modèle noté DWBA indique la présence de distorsion dans les fonctions d'onde de l'électron incident et de ceux dans la voie de sortie. L'électron incident est décrit par une onde distordue qui est calculée dans le potentiel d'échange statique de l'atome, tandis que les électrons émergents (diffusé et éjecté) sont représentés par des ondes distordues calculées dans le potentiel d'échange de l'ion. Quand l'énergie du projectile est assez basse, celui-ci subit alors l'effet d'un potentiel de distorsion dans les voies d'entrée et de sortie.

Ce potentiel représente une interaction de courte portée entre chaque électron entrant ou sortant de la cible dans son état initial et final et s'écrit comme suit [Houamer 2004] :

$$U_{cible}(\vec{r}_0) = \frac{-Z}{r_0} + \langle \psi_{cible}(1,2,...,N) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{0i}} | \psi_{cible}(1,2,...,N) \rangle \quad (1.50)$$

$$U_{ion}(\vec{r}_0) = \frac{-Z}{r_0} + \langle \psi_{ion}(1,2,...,N) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{0i}} | \psi_{ion}(1,2,...,N) \rangle \quad (1.51)$$

Les électrons incident, diffusé et éjecté sont donc représentés par des ondes distordues :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} \frac{F_l(k, r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (1.52)$$

où $F_l(k, r)$ est la fonction radiale distordue. Cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - l(l+1) - u(r) + k^2 \right] F_l(k, r) = 0 \quad (1.53)$$

satisfaisant les conditions initiales :

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

où δ_l est le déphasage de la lième onde partielle du développement. Au delà d'une certaine distance, l'effet de ce potentiel devient pratiquement nul.

A une énergie incidente et diffusée très grandes, les effets de distorsion sont faibles pour les électrons incident et diffusé. Par conséquent, remplacer les ondes distordues correspondant à ces électrons par des ondes planes est entièrement justifié, d'où le modèle « plane wave Born approximation » (PWBA) [Dal Cappello et al. 1984].

1.7.3. Modèle CCC :

Cette méthode notée **CCC** « de l'anglais Convergent Close Coupling » a été proposée par Massey et Mohr [Massey et Mohr 1933] et successivement développée par différents auteurs, par exemple dans le cas de l'ionisation de l'hélium [Bray et al. 1999]. La méthode CCC est une approche complètement numérique 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. Les coefficients de développement de ses fonctions inconnues sont déterminés en résolvant un ensemble

d'équations intégro-différentielles couplées. La section efficace triplement différentielle est donnée selon cette méthode par [Röder et al. 1997] :

$$\sigma^{(3)} = (2\pi)^4 \frac{k_a k_b}{k_0} \sum_s |f_s|^2 \quad (1.54)$$

où

f_s l'amplitude de diffusion est donnée par :

$$f_s = \sum_{l,m} \langle q_s | \phi_n^{Nslm} \rangle \langle k \phi_n^{Nslm} | T^n | \phi_i^N k_i \rangle$$

$|k\rangle$ est une onde plane asymptotique correspondant au projectile tandis que $|q_s\rangle$ représente la fonction d'onde de la cible.

ϕ_n^N représente la base des fonctions de développement.

1.7.4. Modèle «BBK » :

Cette méthode est connue sous le nom de BBK relatif aux trois auteurs (Brauner, Briggs et Klar) qui l'ont proposé la première fois dans le cas de l'ionisation de l'atome d'hydrogène. Elle est basée sur une description asymptotique exacte de l'état final de la cible, et s'écrit comme le produit de trois ondes coulombiennes représentant l'interaction mutuelle entre les électrons diffusé et éjecté ainsi que l'ion résiduel.

Les auteurs de ce modèle ont utilisé une fonction d'onde symétrique pour décrire l'état des trois particules dans le continuum d'énergie résultant de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène par impact électronique. Cette fonction a auparavant été proposée, mais sans être appliquée, par [Garibotti *et al.* 1980] dans le cadre d'un modèle incluant la fonction 3C pour des collisions par impact d'ions. Brièvement, sa principale caractéristique est d'être asymptotiquement ($r \rightarrow \infty$) exacte pour le traitement de l'interaction Coulombienne à trois corps, entre les électrons diffusé et éjecté et l'ion résiduel.

1.8. La théorie semi classique (BEB) «Binary- Encounter-Bethe»:

Les collisions inélastiques entre les électrons et les atomes peuvent être divisées en deux grandes catégories : les collisions douces (ou éloignées) qui se produisent à grands paramètres d'impact et les collisions dures (ou proches) qui se produisent à petits paramètres d'impact. Le formalisme de la section efficace de Mott (1930) est une généralisation de celui de Rutherford, tenant compte de l'échange entre les électrons. Il décrit la collision de deux

électrons libres ; et ceci représente bien les collisions dites dures. Réciproquement, en utilisant la première approximation de Born [Inokuti 1971], Bethe (1930) a calculé une expression de la section efficace pour l'interaction de dipôles avec des électrons incidents rapides et ceci représente les collisions dites douces.

Des tentatives ont été faites par différents auteurs pour établir une expression de section efficace d'ionisation, qui tienne compte simultanément des deux catégories de collisions, et dont les paramètres puissent être adaptés. Toutes ces tentatives eurent un succès limité car ces auteurs n'ont pas trouvé le bon accord entre les limites douces et dures de la collision. Récemment, deux groupes ont revu ce problème avec plus de succès : le groupe de Khare et ses collaborateurs, et une collaboration entre Rudd et Kim. La première tentative a été réalisée en 1976 par le premier groupe (Khare et ses collaborateurs), qui arrive à calcul la section efficace totale d'ionisation des molécules en utilisant la combinaison des théories décrivant les deux différents types de collisions mentionnées ci-dessus (dures et douces). Kim et ses collaborateurs ont étendu l'approche ci-dessus ; ils ont utilisé l'approximation binaire (binary encounter approximation : BEA) où une distribution des vitesses (ou des moments) a été attribuée à la particule cible pour remplacer la section efficace de Mott. La forme symétrique de la section efficace de BEA diffère de la section efficace de Mott par un terme additionnel incorporant l'énergie cinétique moyenne de l'électron cible.

Le modèle de collision binaire de Bethe (BEB) [Kim et al. 1994] a permis un calcul convenable des sections efficaces totales d'ionisation de petites et de grandes molécules. Il combine la section efficace de Mott et la forme asymptotique de la théorie de Bethe pour l'ionisation par impact d'électrons des atomes et des molécules. La forme de la section efficace de BEB pour l'ionisation d'une orbitale moléculaire par impact d'électrons est donnée par :

$$\sigma_{BEB} = \frac{S}{t+u+1} \left[\frac{\ln t}{2} \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1} \right] \quad (1.55)$$

où $t = T/B$, $u = U/B$, $S = 4\pi a_0^2 N R^2 / B^2$, a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$).

R est l'énergie de Rydberg ($R = 13.6057 \text{ eV}$), T est l'énergie de l'électron incident ; B , U et N sont l'énergie de liaison, l'énergie cinétique moyenne et le nombre d'électron de l'orbitale moléculaire, respectivement.

Dans l'équation (1.55), les termes entre crochets sont basés sur la théorie de Mott et de Bethe. Le terme $(t+u+1)$ exprime l'énergie cinétique effective de l'électron incident vue par l'électron cible lié.

Conclusion :

Nous avons vu à travers ce chapitre et de façon générale, les différentes approches appliquées dans les problèmes de la diffusion en général, et nous avons calculé l'amplitude de diffusion en utilisant la fonction de Green et déterminé l'expression de la section efficace de diffusion. Nous avons ensuite développé le modèle des séries de Born jusqu'au second ordre, dans le cas du problème spécifique qui est celui de l'ionisation.

Nous avons remarqué dans ce chapitre que le moment de transfert et l'énergie d'impact apparaissent comme des quantités fondamentales dans la description du phénomène.

La géométrie asymétrique coplanaire s'avère très appropriée aussi bien dans les études structurales que les études dynamiques.

Dans notre présente investigation, nous voulons traiter le processus $(e, 2e)$ des petites molécules en utilisant une fonction monocentrique que nous devons tester avant de passer à l'étude dynamique.

Chapitre 2 : Théorie générale de l'ionisation de molécules

Introduction :

Le calcul théorique dans le cas moléculaire présente beaucoup plus de difficultés que dans le cas atomique. Pour cette raison, l'ionisation de molécules, à l'inverse de l'ionisation d'atomes, a fait l'objet de beaucoup moins d'études expérimentales et théoriques.

En effet, le calcul des sections efficaces triplement différentielles nécessite une description adéquate des états du continuum, c'est à dire les électrons incident, éjecté et diffusé et leurs interactions mutuelles ainsi que les états liés de la cible. Depuis les premières mesures de cette grandeur [Ehrhardt *et al.* 1969] et [Amaldi *et al.* 1969], diverses méthodes théoriques ont été élaborées pour comprendre les mécanismes de la réaction.

Dans ce qui suit, nous décrivons certains modèles qui nous serviront le long du présent travail puis nous présenterons la théorie des orbitales moléculaires que nous utiliserons pour construire les états moléculaires.

2.1. Méthodes utilisées pour la représentation de la cible et des états du continuum :

2.1.1. Représentation des états liés de la cible :

Le calcul de section efficace différentielle nécessite une description adéquate des états liés de la cible et des électrons du continuum. En effet, les résultats ont indiqué qu'il faut tenir compte des corrélations électroniques pour de meilleures interprétations.

Le but est donc de choisir une bonne fonction d'onde représentant la cible et de pouvoir bien décrire les corrélations électroniques.

Ainsi, le choix d'une bonne fonction d'onde constitue une étape très importante dans le traitement du problème avant de commencer le calcul de l'amplitude de diffusion, ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger de la cible considérée.

Dans le cas du problème à N corps, et même dans le cas atomique, cette équation ne peut être résolue de façon exacte sauf dans le cas de l'atome d'hydrogène où les fonctions propres

$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ sont connues avec des énergies correspondantes $E_n = \frac{-E_1}{n^2}$.

On doit donc avoir recours aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation aux valeurs propres de la cible afin d'en extraire une bonne fonction d'onde. Pour cette raison, diverses méthodes ont été élaborées pour résoudre cette équation.

a)- Méthode des particules indépendantes :

Le modèle à particules indépendantes postule que chaque électron se déplace indépendamment des autres dans un potentiel représentant l'interaction avec le noyau, c'est-à-dire que le terme de répulsion mutuelle électrostatique est négligé complètement.

* Exemple : atome d'hélium :

L'hélium est un élément chimique monoatomique incolore et inodore, de symbole **He** et de numéro atomique $Z=2$ (voir la figure 2.1).

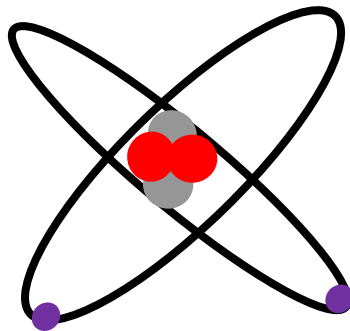


Figure 2.1 : atome d'hélium

L'équation de Schrödinger stationnaire correspondante s'écrit dans le système d'unités atomiques :

$$\left[\frac{\nabla_1^2}{2} + \frac{\nabla_2^2}{2} + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} + E \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad (2.1)$$

L'équation (2.1) ne peut être résolue de façon exacte à cause de la présence du terme de répulsion électrostatique « $1/r_{12}$ ».

En utilisant l'approximation de particules indépendantes (le terme $1/r_{12}$ est négligé), la solution de cette équation s'écrit sous forme d'un produit de deux fonctions d'ondes hydrogénoïdes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

et l'énergie serait la somme des deux énergies hydrogénoïdes :

$$E_n = E_{n_1} + E_{n_2} = -4E_0 \left(\frac{1}{n_1^2 + n_2^2} \right)$$

L'énergie de l'état fondamental ($n_1=n_2=1$) est $E_1=-4 \text{ u. a.}$ alors que la valeur expérimentale est d'environ -2.90 u.a.

Ces solutions à particules indépendantes où les termes des corrélations entre les deux électrons sont négligés complètement constituent une solution très médiocre pour étudier le processus d'ionisation. Donc pour une meilleure description du processus (e, 2e), il faut tenir compte de ces effets, c'est-à-dire le choix d'une bonne fonction d'onde corrélée décrivant la cible. Parmi les méthodes appliquées aux calculs des fonctions d'ondes pour le système de deux électrons et qui tiennent compte de ces corrélations interélectroniques, il existe la méthode d'interaction de configuration.

b)- Méthode d'interaction de configuration « CI » :

L'expression « *interaction de configuration* » se compose de deux termes :

Le premier terme « configuration » décrit simplement la combinaison linéaire des fonctions d'ondes à une particule, et le deuxième mot « interaction » signifie le mélange (interaction) de différentes configurations électroniques (états). Donc, l'interaction de configuration « CI » est une méthode variationnelle qui consiste à développer la fonction d'onde sur une base de fonctions à une particule. Ces fonctions peuvent être de type de Slater, Gaussiennes ou une base orthogonale de Laguerre. Par exemple, dans le cas de système à deux électrons, la fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Psi(1,2) = \sum_{ij} C_i (\varphi_i, \varphi_j)$$

où (φ_i, φ_j) est un produit anti-symétrisé de fonctions à une particule.

Les coefficients C_i sont choisis tels que l'énergie soit minimisée.

La méthode d'interaction de configuration reste jusqu'à aujourd'hui une méthode prometteuse et applicable à tout système de nature lentement convergente.

Nous avons vu dans le cas atomique (système à deux électrons) que l'utilisation de la méthode d'interaction de configuration permet de calculer les fonctions d'ondes décrivant la cible atomique. Dans le cas moléculaire, les calculs nécessitent aussi la connaissance des états liés de la cible moléculaire. Ceux-ci sont construits à l'aide de la « *Théorie des orbitales moléculaires* ».

C)- Théorie des orbitales moléculaires « OM-CLOA » :

La théorie des orbitales moléculaires « *OM* » est une méthode utilisée en chimie quantique pour décrire les états électroniques au niveau des molécules. Elle est appliquée depuis les années 1930 et la plus couramment utilisée pour le calcul des grandeurs moléculaires [McQuarria et al.1998]. Les fonctions d'ondes moléculaires « *orbitales moléculaires* » sont déterminées dans ce cas à partir de la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *OM-CLOA* », c'est-à-dire construite à partir des orbitales atomiques de chaque atome constituant la molécule.

La fonction d'onde moléculaire ψ_i peut être écrite comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques des différents atomes constituant la molécule. Chaque orbitale atomique peut être décrite par une fonction de Slater, Gaussienne ou une base orthogonale de Laguerre. Le développement sur une base de M orbitales atomiques donne M orbitales moléculaires :

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_{ij} \chi_j$$

ψ_i est l'orbitale moléculaire i , résultant de la combinaison linéaire des orbitales atomiques χ_j de chaque atome de la molécule.

C_{ij} est un scalaire qui définit la contribution de chaque orbitale atomique χ_j .

Pour déterminer les coefficients C_{ij} des orbitales atomiques, on utilise la méthode variationnelle où C_{ij} sont les paramètres variationnels.

Dans cette théorie, pour pouvoir former ces orbitales moléculaires, deux conditions sur les orbitales atomiques de départ doivent être réunies :

- les énergies doivent être proches
- les symétries doivent être compatibles (recouvrement non nul)

Nous verrons plus loin, comment il faut construire ces fonctions d'ondes.

2.1.2. Représentation des électrons 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. 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 une énergie d'éjection grande (*au delà du keV*). L'électron incident est alors très faiblement diffusé par la cible. Dans ce cas l'électron éjecté est décrit par une onde plane de la forme :

$$\Phi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.2)$$

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*). On tient compte alors de l'interaction entre l'électron éjecté et le noyau de la cible et l'électron éjecté est représenté dans ce cas par une onde coulombienne de la forme :

$$\Phi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{\exp(\frac{\pi}{2}\eta)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \Gamma(1+i\eta) \exp(i\vec{k}\vec{r}) {}_1F_1(-i\eta, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (2.3)$$

où :

$\Gamma(1+i\eta)$ et ${}_1F_1(-i\eta, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r}))$ sont respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique confluyente.

$\eta = \frac{Z}{k_b}$ étant le paramètre de sommerfeld.

On peut remarquer que cette onde coulombienne tend vers l'onde plane pour $Z \rightarrow 0$. Cette condition est réalisée pour k grand.

c)- Modèle de Born avec des ondes distordues :

Ce modèle indique la présence de distorsion dans les fonctions d'ondes de l'électron incident, éjecté et diffusé. Quand l'énergie d'impact n'est pas assez élevée, le projectile subit

un potentiel de distorsion dans les voies d'entrée et de sortie. Alors les trois électrons sont représentés par des ondes distordues [Mansouri et al. 2003] :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{l,m} i^l \exp(i\delta_l) \frac{F_l(k, r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (2.4)$$

On peut remarquer que le modèle de l'onde plane n'est pas un bon choix puisqu'il ne tient compte d'aucune corrélation avec les électrons du continuum. Par contre, dans les deux autres modèles, les interactions sont représentées et sont par conséquent plus significatives. Tout au long de ce travail, nous utiliserons une onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté et une onde plane pour représenter le projectile.

2.2. La construction des orbitales moléculaires :

En principe, les orbitales moléculaires devraient être obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger, en tenant compte du potentiel électrostatique dû à l'interaction avec tous les noyaux de la molécule. Cette procédure lourde n'est applicable qu'à un ou deux cas simples. On a besoin d'une procédure plus simple pour construire les orbitales moléculaires. Cette procédure est fournie par la méthode « OM-CLOA » (Orbitales Moléculaires comme Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques), basée sur l'idée suivante :

Une orbitale moléculaire peut s'exprimer comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes participant à la liaison.

Pour appliquer la méthode OM-CLOA, il faut :

- déterminer quelles orbitales atomiques combiner entre elles ;
- déterminer les coefficients de pondération de ces orbitales atomiques dans la combinaison qui fournit une OM.

Avant de construire ces orbitales moléculaires, il est important de définir l'Hamiltonien moléculaire et l'approximation de Born-Oppenheimer.

a)- L'Hamiltonien moléculaire :

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Φ satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (2.5)$$

Dans un grand nombre de cas, l'Hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées $\vec{R}$ des noyaux et $\vec{r}$ des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\Phi = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Theta(t) \quad (2.6)$$

où :

$$\Theta(t) = \exp(-iEt/\hbar) \quad (2.7)$$

Le terme défini en (2.7) ne joue aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est en général pas considéré. Dans ce cas, nous utiliserons seulement l'équation de Schrödinger stationnaire qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.8)$$

Les coordonnées $\vec{r}_i$ regroupent les variables d'espace de l'électron « i », les coordonnées $\vec{R}_j$ celles du noyau k .

$\hat{H}$ étant l'opérateur Hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons et s'écrit, en unités atomiques ($\hbar = e = m_e = 1$), comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux $\hat{T}_{\text{noy}}$ et des électrons $\hat{T}_{\text{él}}$; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion *noyau-noyau* $V_{\text{noy-noy}}$, terme d'attraction *électron-noyau* $V_{\text{él-noy}}$ et terme de répulsion *électron-électron* $V_{\text{él-él}}$.

Une solution exacte de l'équation (2.8) est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

b)- L'approximation de Born-Oppenheimer:

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation. Born et Oppenheimer ont proposé une hypothèse simplificatrice qui consiste à considérer que les noyaux peuvent être supposés immobiles pendant que les électrons se déplacent autour d'eux.

La fonction d'onde électronique $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend explicitement alors des coordonnées $\vec{r}$ et paramétriquement des $\vec{R}$. La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes (ne pas tenir compte du terme cinétique des noyaux atomiques) puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux se déplacent.

2.2.1. Orbitale moléculaires de l'ion H_2^+ :

Dans le cas atomique, les états de l'atome d'hydrogène sont utilisés pour la construction des fonctions d'ondes de l'atome polyélectronique. Par analogie, on construit les orbitales moléculaires polyélectroniques, à partir de celles de l'ion H_2^+ .

L'ion H_2^+ est la molécule la plus simple qui existe. Il contient deux protons et un électron.

i)-L'Hamiltonien :

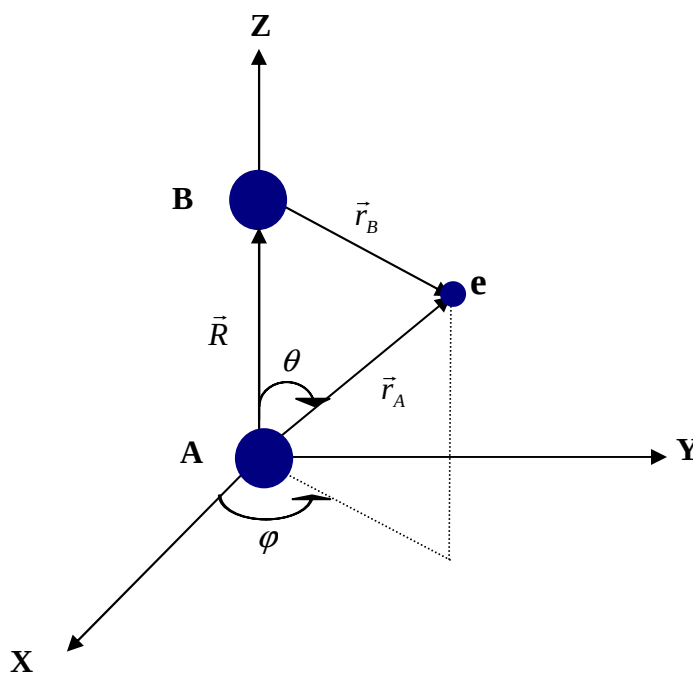


Figure 2.2 : L'ion moléculaire H_2^+ .

On considère le système formé de deux noyaux séparés d'une distance R et un électron. L'Hamiltonien du système s'écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer où les deux noyaux sont supposés fixes :

$$\hat{H} = \frac{-\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (2.10)$$

où :

r_A et r_B étant respectivement les distances de l'électron aux noyaux A et B .

R est la distance internucléaire.

L'équation de Schrödinger est alors :

$$H\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{R}) \quad (2.11)$$

ii)- Méthode CLOA « Combinaison linéaire d'orbitales atomiques »:

On cherche une solution de l'équation (2.11) sous forme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthode des orbitales moléculaires). Cette théorie « Orbitales Moléculaires » s'avère être une méthode d'approximation très valable puisqu'elle conduit à des résultats physiques en accord avec l'expérience [Houamer 2004]. En première approximation, la fonction d'onde peut être obtenue à l'aide du principe variationnel. On peut effectivement obtenir une très bonne valeur de l'énergie en utilisant une fonction d'onde d'essai de la forme :

$$\Psi_{\pm} = c_A \phi_{1sA} \pm c_B \phi_{1sB} \quad (2.12)$$

ϕ_{1sA} et ϕ_{1sB} étant les orbitales de l'atome d'hydrogène centrées respectivement sur les noyaux A et B .

La condition de normalisation de la fonction $\Psi_{\pm}$ conduit aux solutions :

$$\Psi_{+} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_{1sA} + \phi_{1sB}) \quad (2.13)$$

L'orbitale moléculaire Ψ_{+} est une orbitale liante et décrit l'état fondamental de l'ion H_2^{+} .

La fonction Ψ_{-} est une orbitale antiliante et définit un état excité.

S est appelé intégrale de recouvrement, et s'écrit :

$$S = \langle \phi_{1sA} | \phi_{1sB} \rangle = \langle \phi_{1sB} | \phi_{1sA} \rangle = \int \phi_{1sA}^* \phi_{1sB} d\vec{r} \quad (2.14)$$

L'énergie de l'état fondamental associé à l'orbitale moléculaire Ψ_{+} est donnée par [Mc Quarria et al. 1998] :

$$E_+ = E_{1s} + \frac{J + K}{1 + S} \quad (2.15)$$

où : $E_{1s} = -0.5u.a$, $J = \frac{(1 + R\alpha)}{R} \exp(-2R\alpha)$

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

Dans l'expression (2.15), le terme $\frac{J + K}{1 + S}$ est négatif.

Il existe deux grands types de liaisons, définies suivant la symétrie du recouvrement entre orbitales atomiques de départ : les liaisons σ et π .

i)- Orbitales moléculaires Sigma « σ » :

Dans la théorie des orbitales moléculaires, une orbitale admettant l'axe internucléaire comme l'axe de symétrie est appelée orbitale σ . Cette orbitale est formée par recouvrement axial d'orbitales atomiques de type s et p . Donc les orbitales moléculaires Ψ_+ et Ψ_- construites à partir d'orbitales atomiques $1s$ sont notées $\sigma 1s$ (voir la figure 2.3).

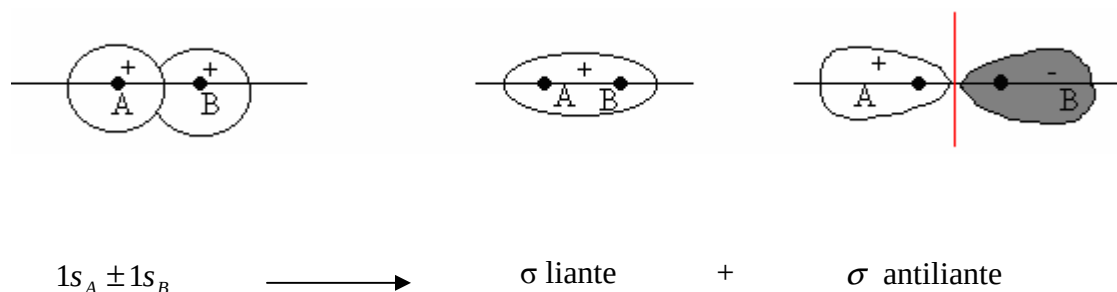


Figure 2.3 : Orbitales moléculaires de l'ion H_2^+

L'orbitale Ψ_- 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).

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

Le choix (2.12) 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 (2.12) 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 orbitales $\sigma_g 2s$ et $\sigma_u 2s$.

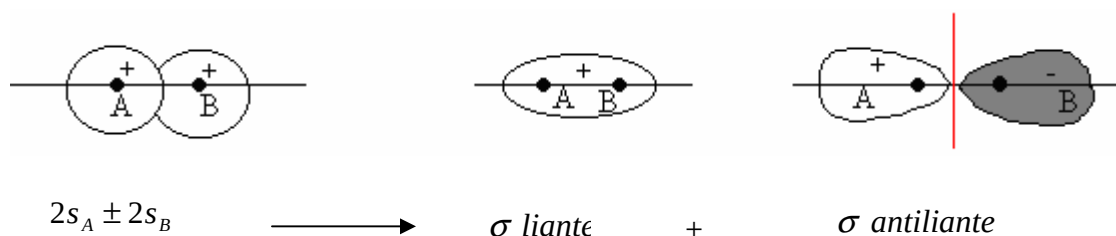
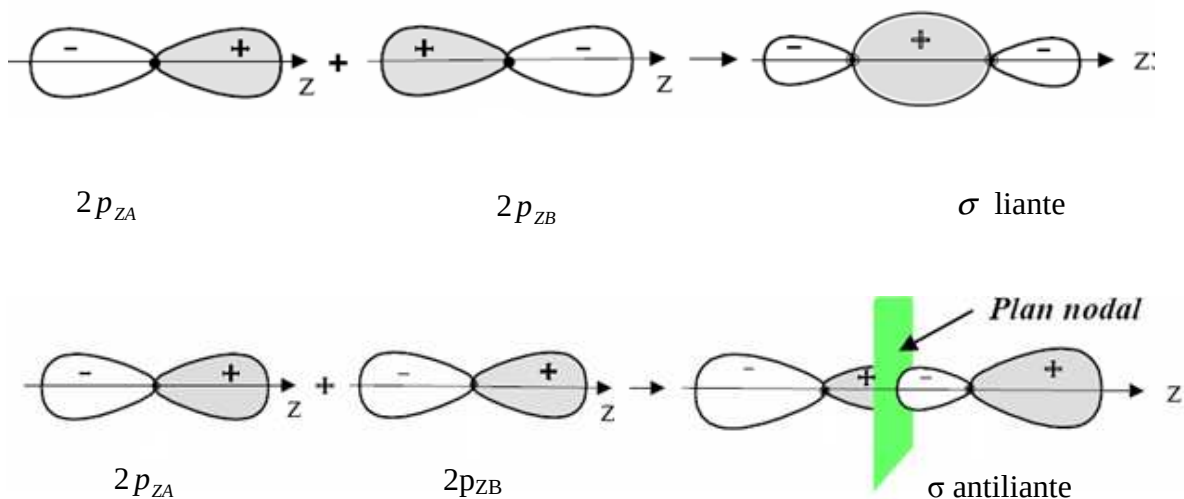


Figure 2.4 : Recouvrement axial entre deux orbitales 2s.

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 antiliantes correspondantes, donc l'ordre de ces orbitales se fait évidemment suivant les énergies sachant que :

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s \quad (2.16)$$

Les orbitales qui viennent juste après et que nous pourrions ajouter sont les orbitales 2p car $E_{2p} > E_{2s}$. Si l'on définit l'axe Z comme l'axe internucléaire de la molécule, seules les orbitales $2p_z$ se combinent pour donner deux orbitales moléculaires (les deux autres orbitales $2p_x$ et $2p_y$ ne remplissant pas cette condition). Ces deux dernières présentent une symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire et sont notées $\sigma_g 2p_z = 2p_{zA} + 2p_{zB}$ et $\sigma_u 2p_z = 2p_{zA} - 2p_{zB}$.



Les orbitales σ peuvent aussi être formées à partir d'un recouvrement axial d'une orbitale s d'un atome A et d'une orbitale p_z d'un atome B (voir la figure 2.5).

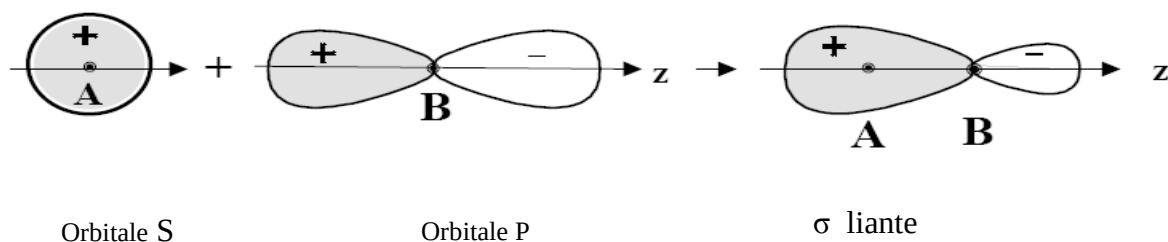
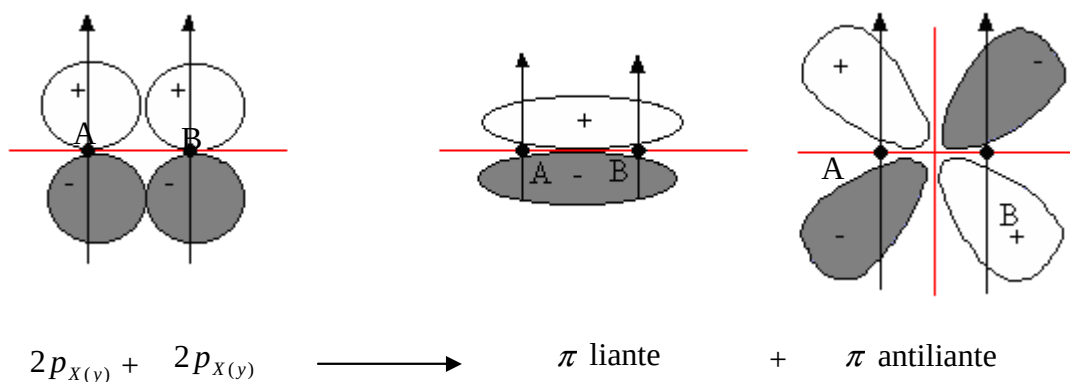


Figure 2.5: Le recouvrement axial entre l'orbitales s et l'orbitale p

ii)- Orbitales moléculaires π « pi » :

Les orbitales moléculaires π proviennent du recouvrement latéral de deux orbitales p (($2p_x - 2p_x$) ou ($2p_y - 2p_y$)). Le recouvrement latéral de deux orbitales ($2p_x - 2p_x$) ou ($2p_y - 2p_y$) donne une orbitale moléculaire qui n'est plus symétrique par rapport à l'axe internucléaire c'est à dire: si on tourne autour de cet axe, la phase de l'orbitale change. On dit que les orbitales ont une symétrie π . 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 :

$$\Psi = (c_1 1s_A + c_2 1s_B) + (c_3 2s_A + c_4 2s_B) + (c_5 2p_{zA} + c_6 2p_{zB}) + (c_7 2p_{xA} + c_8 2p_{xB}) \dots \quad (2.17)$$

Les coefficients c_i sont définis en diagonalisant la matrice représentant l'Hamiltonien.

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

$$\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \sigma_g 2s, \sigma_u 2s, \pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y, \sigma_g 2p_z, \pi_g 2p_x, \pi_g 2p_y, \sigma_u 2p_z \dots \quad (2.18)$$

2.2.2. Orbitales moléculaires dans le cas de molécules diatomiques:

Dans le cas de molécules diatomiques, les orbitales moléculaires sont formées à partir de celles obtenues pour l'ion H_2^+ . Elles peuvent être classées suivant leur symétrie. Pour cela, il faut d'abord identifier les éléments de symétrie de la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique AB, on place les deux atomes sur un axe d'un référentiel cartésien dont l'origine est placée au centre de gravité (O) (par convention on prendra pour axe de la liaison l'axe (OZ)):

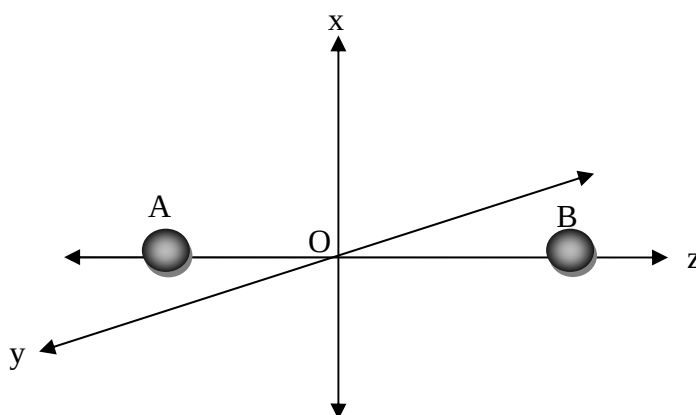


Figure 2.6: La molécule diatomique

On distingue alors deux types d'éléments de symétrie : l'axe de la liaison (OZ) qui est un axe de révolution, et deux plans perpendiculaires contenant cet axe (les plans yOz et zOx). Dans le cas de molécules homonucléaires A_2 , O est au centre de la liaison et devient un centre de symétrie. Chaque OM est alors caractérisée par la manière dont elle se transforme sous l'action de ces éléments de symétrie.

Une OM de symétrie σ est invariante par rotation autour de l'axe de la liaison. C'est donc une caractéristique de toute orbitale dont l'axe de révolution est l'axe Oz. Par contre une OM de symétrie π_x ou π_y est impaire par rapport au plan (yOz) ou (xOz).

Les propriétés de symétrie des *OM* imposent alors certaines règles de construction à partir des *OA*. Ainsi, pour former une *OM* de symétrie σ , on ne mélange que les *OA* qui ont une symétrie de révolution autour de Oz : les orbitales atomiques *s* et p_z . Pour former une *OM* de symétrie π_x (π_y) on ne mélange que les *OA* qui possèdent le même plan d'antisymétrie: les *OA* p_x et p_y .

a)-Cas d'une molécule homonucléaire:

Les molécules diatomiques homonucléaires sont les molécules que l'on peut construire à partir des atomes: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.

Une molécule diatomique homonucléaire A_2 est formée de deux atomes *A* identiques placés à une certaine distance l'un de l'autre et le cas le plus simple des molécules diatomiques est la molécule d'hydrogène, qui ne contient que deux électrons.

Exemple 1: La molécule d'hydrogène:

i)-Hamiltonien:

L'Hamiltonien de la molécule d'hydrogène, s'écrit dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (en unité atomique) comme suit:

$$H = \frac{-1}{2}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (2.19)$$

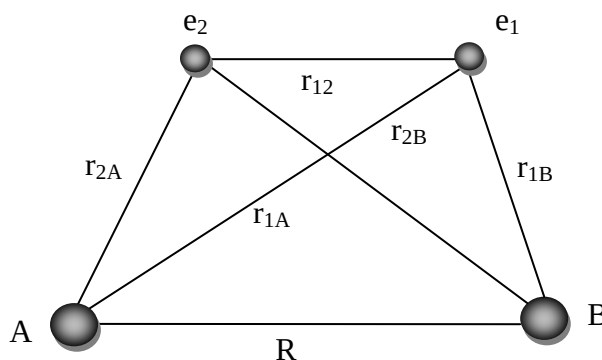


Figure 2.7: La molécule H_2

ii)- Equation aux valeurs propres:

L'équation de Schrödinger est alors:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.20)$$

Cette équation ne peut pas être résolue de façon exacte. D'après la théorie des orbitales moléculaires, on va alors former la fonction de la moléculaire d'hydrogène à partir de celles de l'ion H_2^+ .

iii)-Etat fondamental de la molécule H_2 :

Pour décrire l'état fondamental de cette molécule, on mettra deux électrons de spins opposés dans l'état fondamental de l'ion H_2^+ . En prenant la fonction d'onde de l'état fondamental de l'ion H_2^+ de la forme:

$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B)$, la fonction d'onde représentant l'état fondamental de la molécule

H_2 est donnée dans ce cas par la relation suivante:

$$\psi = \frac{1}{2(1+S)} [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) + 1s_B(2)] \quad (2.21)$$

D'après la relation (2.18), la structure électronique de la moléculaire d'hydrogène (conformément au principe d'exclusion de Pauli) est:

$$H_2 : (\sigma_g 1s)^2$$

Le choix (2.21) n'est pas un bon choix, puisqu'il ne fournit pas des résultats précis de l'énergie de la molécule par exemple. Alors, pour améliorer ces résultats, il faudrait utiliser des orbitales de la forme (2.17) où les coefficients de développements sont définis en diagonalisant la matrice et en minimisant l'énergie.

Exemple 2: La molécule d'oxygène:

Dans cette molécule, les OM de type σ sont obtenues par combinaison linéaire des $1s$, $2s$ et $2p_z$. On doit donc obtenir 6 OM de type σ . De même, on obtient deux OM $\pi 2p_x$ et deux OM $\pi 2p_y$. L'atome d'oxygène contient 8 électrons. Le remplissage des orbitales moléculaires avec 16 électrons conduit à la configuration électronique suivante :

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g 2p_x)^1 (\pi_g 2p_y)^1$$

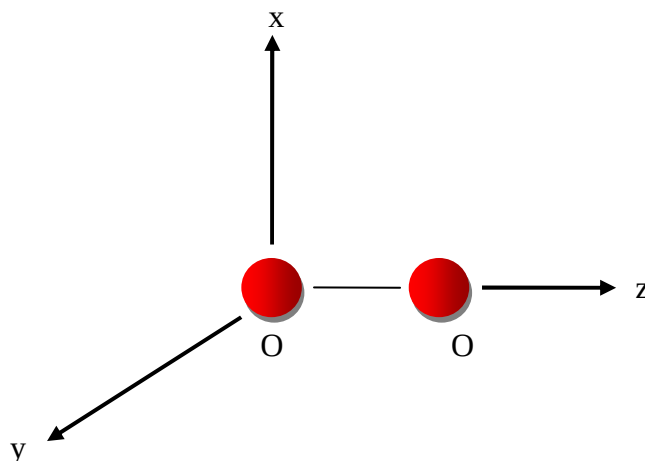


Figure 2.8: La molécule d'oxygène

En effet, en accord avec la règle de Hund, cette configuration sera plus stable que celle dans laquelle les deux derniers électrons s'appariaient sur une des deux π_g . On constate que la molécule d'oxygène possède deux électrons célibataires. C'est une molécule paramagnétique, ce que l'on vérifie expérimentalement.

Il faut noter que la théorie d'orbitale moléculaire permet de prédire le paramagnétisme de la molécule d'oxygène.

b)-Cas d'une molécule hétéronucléaire:

Une molécule diatomique hétéronucléaire est formée de deux atomes différents. Les orbitales moléculaires de cette molécule sont construites à partir d'orbitales atomiques de même énergie.

Exemple : Fluorure d'hydrogène « HF » :

Pour construire les orbitales moléculaires de cette molécule, il faut mélanger l'orbitale $1s$ de l'hydrogène aux orbitales $2s$ et $2p_z$ de F . On obtient alors trois combinaisons de symétrie σ . Les autres orbitales $2p$ restent purement atomiques. Elles sont dites non-liantes.

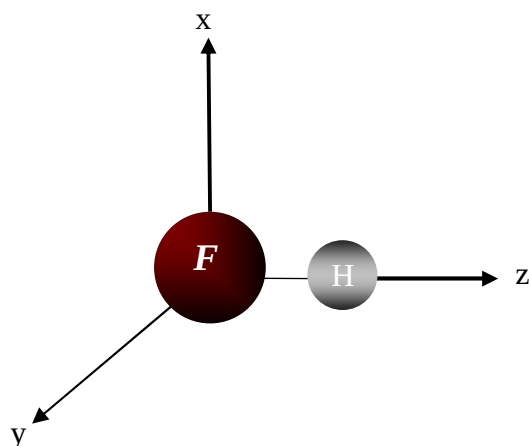
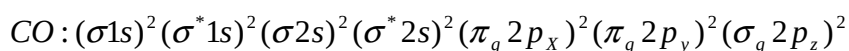


Figure 2.9: La molécule HF.

On peut ainsi continuer à fabriquer les orbitales moléculaires pour d'autres molécules hétéronucléaires en remplissant successivement les orbitales suivant le principe d'exclusion de Pauli. Par exemple, si on prend la molécule CO, sa configuration électronique est donnée par :



2.2.3. Orbitales moléculaires 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 polyatomiques, on utilise *les orbitales hybrides ou Hybridation*.

L'hybridation:

La théorie d'hybridation a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste Linus Pauling. Elle permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique. Les orbitales hybrides sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques d'un même atome. Il existe divers types d'hybridation:

i)- Hybridation SP^3 ou tétragonale :

Une orbitale hybride SP^3 est une combinaison linéaire d'une orbitale "S " et de trois orbitales "P".

Exemple1: Le méthane CH_4

Dans la molécule CH_4 , les quatre liaisons C-H sont identiques. Elles font un angle de 109° . Un tétraèdre régulier a été adopté avec le carbone au centre du polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets. Les orbitales moléculaires de cette molécule sont obtenues par recouvrement axial des quatre orbitales hybrides SP^3 de carbone avec quatre orbitales atomiques $1S$ de l'hydrogène formant quatre orbitales moléculaires σ équivalents occupées par des électrons de spins antiparallèles.

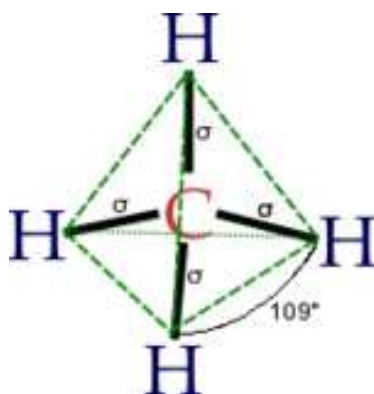


Figure 2.10 : La molécule CH_4

Exemple 2 : la molécule H_2O

Dans cette molécule, les quatre orbitales hybrides de l'oxygène sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. L'angle de liaisons ($H - O - H$) est 105° . En utilisant les propriétés de symétrie de la molécule, sa configuration fondamentale est représentée comme :

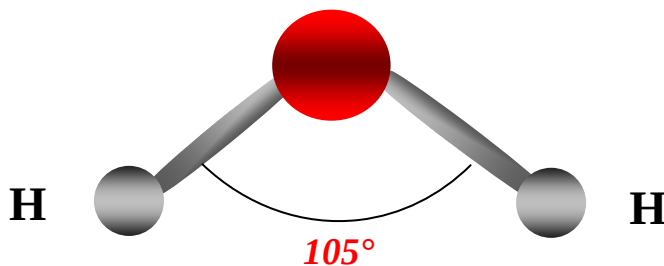
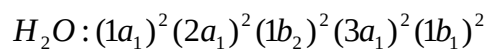


Figure 2.11 : La molécule H_2O .

Exemple3 : La molécule NH_3

L'azote de la molécule d'ammoniac NH_3 est aussi hybridé SP^3 . Cette molécule est une pyramide à base triangulaire et l'angle $\text{H} - \text{N} - \text{H}$ est $107,3^\circ$. La longueur des liaisons ($\text{N} - \text{H}$) est $1,01 \text{ \AA}$. La configuration électronique de NH_3 est :

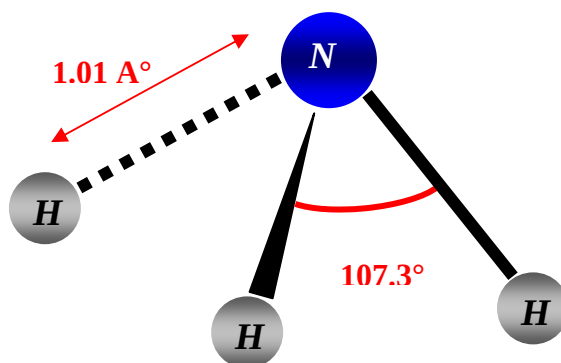
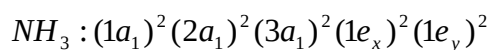


Figure 2.12 : La molécule NH_3 .

ii)-Hybridation SP^2 ou trigonale :

Une orbitale hybride SP^2 est une combinaison linéaire d'une orbitale «s» et de deux orbitales «p». Un atome donné aura trois orbitales hybrides SP^2 .

Exemple : la molécule BF_3

C'est une molécule plane. Les trois liaisons (B-F) sont identiques sur le même plan et font un angle de 120° entre elles. L'hybridation SP^2 se fait de la même façon que l'hybridation SP^3 , à la différence d'un recouvrement de deux orbitales p et d'une orbitale s au lieu de trois orbitales p et d'une orbitale s .

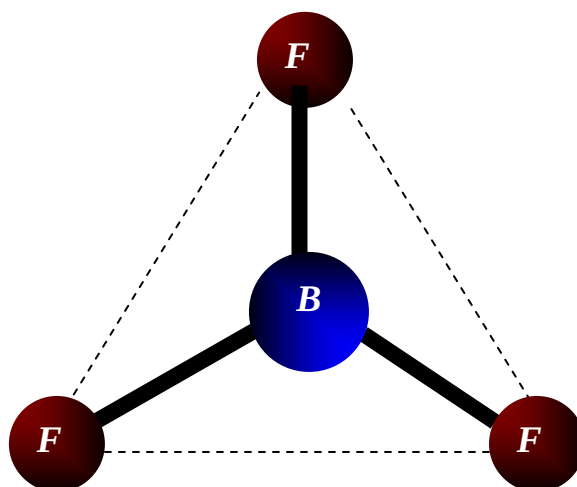


Figure 2.13 : La molécule BF_3

iii)- Hybridation SP ou diagonale :

Une d'hybridation SP est une combinaison linéaire d'une orbitale S et d'une orbitale P .

Exemple : l'acétylène C_2H_2

La molécule est linéaire. Les deux liaisons (C-H) sont identiques et font un angle de 180° entre elles. Les orbitales hybrides SP sont obtenues par combinaisons linéaires d'une orbitale s avec un orbitale p .



La figure 2.14 : La molécule C_2H_2

2.3. Approche monocentrique :

Pour construire les orbitales moléculaires dans le cas polyatomique, il faut calculer des intégrales multicentriques, malheureusement il n'y a pas de méthodes pratiques pour l'évaluation de ces intégrales au-delà de deux centres diffuseurs non alignés [Allen 1962]. Pour la même raison (grande complexité des calculs d'intégrales multicentriques), les premiers calculs d'orbitales moléculaires se sont ainsi réduits aux molécules diatomiques. Par exemple, le calcul d'énergie de liaison de la molécule H_2 en utilisant la méthode *OM-CLOA*, donne une valeur de l'énergie égale 4.72 eV, très proche de la valeur expérimentale (4.75 eV). Cependant, les calculs deviennent beaucoup plus complexes pour des molécules avec un plus grand nombre d'électrons. En effet, dans le cas moléculaire l'obtention de bonnes fonctions d'ondes électroniques s'est toujours heurté aux difficultés de calcul même pour les petites molécules.

On peut surmonter ces difficultés, en utilisant des fonctions monocentriques où toutes les orbitales moléculaires sont construites par rapport à un point commun et le problème est ramené dans ce cas à un cas atomique.

Différents auteurs ont utilisés cette méthode puisqu'elle a permis de prédire avec succès quelques propriétés telles que la susceptibilité diamagnétique et la géométrie de la molécule [Hayes 1967]. L'utilisation de ces bases de fonctions monocentriques permet alors l'investigation des problèmes physiques incluant des molécules polyatomiques [Houamer et al. 2003].

Nous avons vu dans la section (2.2) que les orbitales moléculaires sont construites dans la base multicentrique à partir de celles de l'ion H_2^+ . Ce principe de construction des orbitales moléculaire est le même dans la base monocentrique.

Dans la construction de ces orbitales, il est évidemment tenu compte des propriétés de symétrie des molécules comme nous l'avons déjà signalé. Les électrons sont placés en respectant le principe d'exclusion de Pauli.

L'ion H_2^+ a fait évidemment l'objet de diverses études pour la construction d'orbitales moléculaires monocentriques.

Trois types de fonctions de base également nommées orbitales atomiques, sont communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals*
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals*
- Les fonctions de base numérique

Les fonctions de base les plus utilisées dans la construction de ces orbitales sont :

1)- Bases de Slater :

Les fonctions de Slater sont directement déduites des orbitales hydrogénoïdes (qui sont les solutions exactes pour l'atome d'hydrogène), en remplaçant dans les expressions hydrogénoïdes la charge Z du noyau par une charge effective α ($\alpha < Z$) traduisant l'effet d'écran dû à la présence de plusieurs électrons sur l'atome. Elles sont de la forme (en coordonnées sphériques) :

$$\chi_{\alpha,n,l,m}^S(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{(n-1)} \exp(-\alpha r) \quad (2.21)$$

où N est un facteur de normalisation, α est l'exposant relatif à l'orbitale, n, l, m sont les nombres quantiques et Y_{lm} est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Il est à noter qu'une STO ne possède pas de noeuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces noeuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaires de STO. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec r et ont un bon comportement près du noyau : elles présentent des effets de pointe traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

L'inconvénient de ce type de fonctions est que le calcul des intégrales biélectroniques est très complexe dès que les orbitales atomiques intervenants dans ces intégrales sont centrées sur des atomes différents.

2)- Bases gaussiennes :

Pour contourner ces difficultés calculatoires, on utilise des fonctions gaussiennes, dont l'expression (en coordonnées sphériques) est donnée par :

$$\chi_p^G(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.22)$$

L'usage des fonctions gaussiennes s'est imposé dans la plupart des programmes standards de chimie quantique, car le calcul des intégrales biélectroniques peut se faire de manière analytique. Elles ont par contre le désavantage d'être moins bien adaptées à la description de la forme des orbitales atomiques.

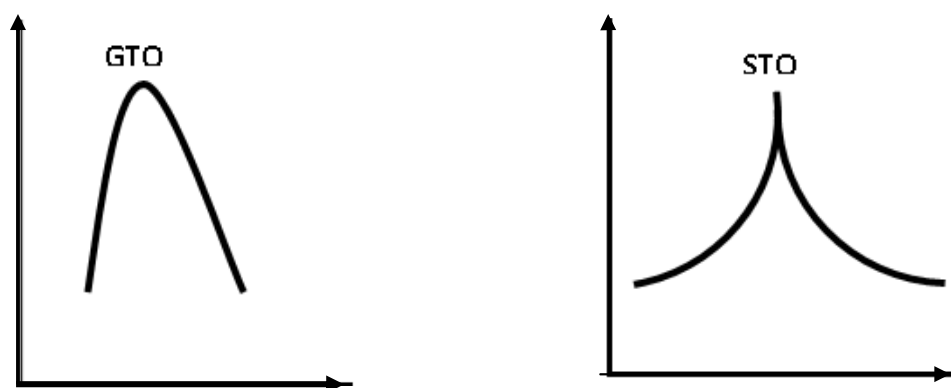


Figure 2.14 : Comparaison entre une STO et une GTO.

2.3.1. Cas de l'ion moléculaire H_2^+ :

Dans l'approche monocentrique, on peut construire les orbitales moléculaires représentative de l'ion H_2^+ par rapport au centre de la distance internucléaire au lieu de le faire par rapport aux deux noyaux A et B (voir la figure 2.15).

i)- Hamiltonien monocentrique :

L'Hamiltonien du système s'écrit par rapport le point O, et dans l'approximation de Born Oppenheimer comme :

$$\hat{H} = \frac{-\nabla_r^2}{2} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}|} + \frac{1}{R} \quad (2.23)$$

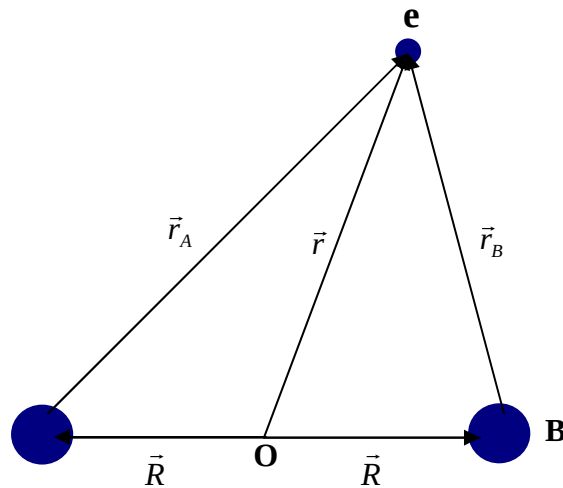


Figure 2.15 : Schéma monocentrique de H_2^+

ii)-Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est donnée dans ce cas par :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Nous remarquons que la fonction d'onde Ψ dans le cas bicentrique dépend de $\vec{r}_A$ et $\vec{r}_B$ (l'équation 2.11). Par contre, cette fonction dépend uniquement du vecteur position $\vec{r}$ dans la base monocentrique.

L'équation (2.24) peut être résolue numériquement avec une très bonne précision, mais cette solution numérique n'offre pas un moyen pratique dans la résolution des problèmes de chimie et de physique moléculaire. Pour cette raison, elle est résolue en utilisant la méthode OM-CLOA puisqu'elle a permis au physicien d'obtenir des fonctions d'onde corrélées qui pourraient être utilisées dans les problèmes physiques dont celui de l'ionisation.

2.3.2. Cas de molécules diatomiques :

On considère le système formé de deux noyaux A et B et de N électrons. Ces deux noyaux séparés d'une distance R (voir la figure 2.16). La distance R est donnée par :

$$\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$$

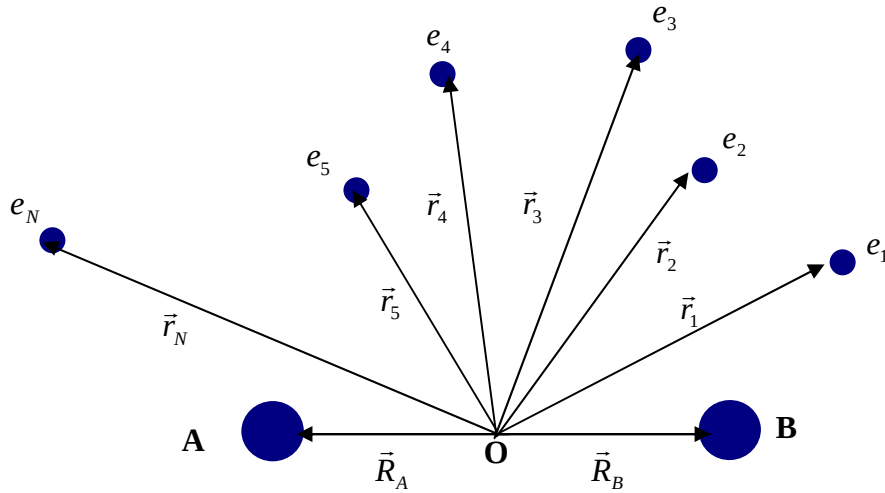


Figure 2.16 : Schéma monocentrique d'une molécule diatomique « atome à N électrons »

$\vec{R}_A$ et $\vec{R}_B$ sont les vecteurs position des noyaux A et B par rapport au centre de masse.

$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$ désignent respectivement les vecteurs position des électrons par rapport au centre de masse également.

i)-L'Hamiltonien monocentrique :

L'Hamiltonien H s'écrit par rapport au point O comme :

$$\hat{H} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (2.25)$$

où Z_A et Z_B représentent respectivement les charges des noyaux A et B.

ii)- L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est donnée (les deux noyaux fixées aux positions A et B) par :

$$\hat{H}\Psi(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.26)$$

La fonction Ψ dépend du paramètre R qui est en général constant.

On peut dire que l'utilisation de ces fonctions monocentriques offre un moyen assez simple pour la résolution de l'équation (2.26) lorsque la fonction $\Psi(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ est prise sous la forme d'OM-CLOA.

Parmi les molécules diatomiques, la molécule N_2 est une molécule homonucléaire où le centre O se trouve au milieu de l'axe internucléaire.

En 1970, Faisal a proposé une fonction d'onde monocentrique. Cette fonction permet de calculer un moment quadrupolaire de la molécule en bon accord avec le résultat de Nesbet (1962) basé sur l'utilisation d'une fonction d'onde bicentrique.

On peut citer encore le cas des molécules hétéronucléaires et on prend comme exemple la molécule HF . Cette molécule a fait l'objet de plusieurs travaux, par exemple :

Moccia (1964.b) a pris le centre du développement sur le noyau du Fluor F puisqu'il est beaucoup plus lourd, en utilisant une base de fonctions de Slater et le calcul de l'énergie totale de la molécule et de son moment dipolaire a donné des résultats en bon accord Clementi (1962) et Nesbet (1962).

2.3.3. Cas de molécules polyatomiques :

Dans le cas de molécules polyatomiques, la construction des orbitales moléculaires par rapport à des centres différents présente des problèmes de calculs numériques à cause de l'existence de plusieurs centres dans les intégrales, et il n'y a pas de méthodes pratiques pour l'évaluation de ces intégrales surtout dans le cas de deux centres diffuseurs non alignés, à la différence des molécules diatomiques où les calculs des intégrales bicentriques sont effectués à l'aide des coordonnées elliptiques.

i)-L'Hamiltonien multicentrique :

L'Hamiltonien d'une molécule polyatomique est donnée dans l'approximation de Born-Oppenheimer par :

$$\hat{H} = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{k,i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \quad (2.27)$$

où les indices k et l se rapportent aux noyaux, tandis que i et j correspondent aux électrons.

On peut surmonter l'obstacle des intégrales multicentriques dans le cas des molécules polyatomiques, si les distances $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $|\vec{r}_i - \vec{r}_k|$ sont ramenées à un même 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]. En fait, cette méthode s'est avérée très efficace pour les molécules de types AH_n . Par exemple, en calculant l'énergie de la molécule CH_4 et sa longueur de liaison (C-H), les résultats se sont révélés en bon accord avec l'expérience et avec ceux d'autres modèles performants, tel que celui de Krauss (1963). Ce dernier a utilisé une base monocentrique avec des fonctions d'essai de types gaussiennes.

2.4 : Système de laboratoire et système de la molécule :

2.4.1 : 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 (α, β, γ). Ces angles relient le repère du laboratoire à celui de la molécule par la rotation composée :

$$\mathfrak{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathfrak{R}_z(\gamma)\mathfrak{R}_{y'}(\beta)\mathfrak{R}_z(\alpha)$$

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

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

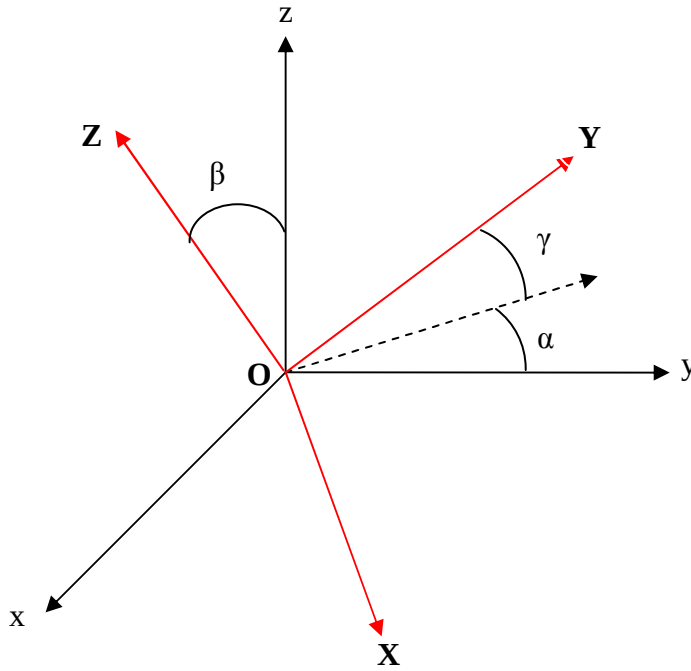


Figure 2.17 : Représentation des angles d'Euler (α, β, γ) permettant le passage du repère lié à la molécule ($Oxyz$) vers le repère ($OXYZ$).

2.4.2 : 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 (α, β, γ). 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] :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (2.28)$$

Avec $\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$ donné par la relation (1.37).

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 (θ_s, φ_s) et (θ_e, φ_e).

Dans cette situation, les paramètres cinématiques qui apparaissent 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 (1.37) nous fournit une section efficace quadruplement différentielle que l'on peut écrire comme :

$$\sigma^{(4)} = \frac{d^4\sigma}{dE_s d\Omega_s d\Omega_e d\Omega_\rho} = \frac{k_e k_s}{k_i} |\sigma(\rho, \Omega_\rho)|^2 \quad (2.29)$$

2.5. Approximation du cœur gelé :

Dans l'hypothèse de la séparabilité des N électrons des systèmes atomiques et moléculaires, on sépare ces électrons en deux classes : les v_χ électrons de cœur et les v_ϖ électrons de valence avec $N = v_\chi + v_\varpi$. La plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence. Donc, pour réaliser des calculs précis mais moins lourds que des calculs incluant tous les électrons, on cherche à ne traiter explicitement que les électrons de valence. Dans un premier temps, on peut conserver tous les électrons mais on maintient constantes les orbitales de cœur pendant la détermination de la fonction d'onde. Seuls les électrons de valence sont pris en compte pour le calcul de la corrélation électronique. Cependant, le calcul des intégrales bi-électroniques de cœur et cœur-valence reste nécessaire ainsi que l'utilisation d'une base pouvant traiter à la fois les électrons de valence et de cœur. Le gain de temps de calcul n'est pas très intéressant. Cette approximation est dite du cœur gelé.

2.6. Modèle à un électron actif :

Dans le cas de molécules ou d'atomes plus complexes, la fonction d'onde est polyélectronique et on doit tenir compte des interactions entre électrons. Or, les difficultés inhérentes à la modélisation de systèmes à plusieurs électrons en champ fort est notoire. La dimensionnalité de la fonction d'onde électronique étant égale à $3n_e$ (n_e étant le nombre d'électrons), les ressources de calcul nécessaires deviennent rapidement énormes. Pour cette raison la solution exacte de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est limitée à des systèmes d'au plus deux électrons, et ce même au moyen des ordinateurs de haute-performance actuels. À l'heure actuelle, la seule méthode qui soit en mesure de décrire la dynamique de plusieurs électrons corrélés dans des conditions non-perturbatives est la méthode dite MCTDHF (pour *multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock*). La manière

la plus simple de contourner ces difficultés est de négliger tout simplement les effets multi-électroniques : c'est l'approximation de l'électron actif. Dans l'approximation de l'électron actif, seul l'électron de valence se déplace et les autres électrons demeurent attachés à l'ion, dans la même configuration qu'à l'état fondamental. Cette approximation a été utilisée avec succès pour expliquer l'ionisation des atomes de gaz nobles [Keldysh 1965] et des petites molécules [Guo 2000] .

2. 6. 1. Justification du modèle à un électron actif dans le cas de l'hélium :

Dans notre travail, nous utiliserons cette approximation et l'approximation du cœur gelé dans le cas de l'ionisation simple de petites molécules et des molécules d'intérêt biologique (voir le chapitre 3) parce que la fonction d'onde qui décrit l'ion moléculaire n'est pas connue. Pour cette raison nous utilisons ce modèle et le système des N électrons réduit à un problème à un électron actif. Avant d'appliquer ce modèle dans le cas moléculaire, on essaiera de le justifier dans le cas de l'atome d'Hélium He dont on connaît la fonction d'onde et celle de l'ion He^+ . Ce type d'approximation est valable dans le cas des fonctions d'onde de type Hartree-Fock c'est-à-dire : $\Psi(1,2) = \Phi(1)\Phi(2)$

a. Modèle à deux particules :

La fonction d'onde de la cible He dans l'état initial $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est donnée par la fonction de Clementi [Clementi et al. 1974].

L'amplitude de diffusion est donnée, dans ce cas par l'expression :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V(r_0, r_1, r_2) | \phi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (2.30)$$

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

$$\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{ion}(\vec{r}_1) \phi_C(\vec{r}_2) + \phi_{ion}(\vec{r}_2) \phi_C(\vec{r}_1)] \quad (2.31)$$

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

$$V(r_0, r_1, r_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} - \frac{2}{r_0} \quad (2.32)$$

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, en effectuant les intégrations par rapport à $\vec{r}_0$ et en utilisant la relation de Bethe, on obtient (Voir l'annexe E) :

$$f_{B1} = \frac{-4}{\sqrt{2}K^2} \left\{ \begin{aligned} &\langle \Phi_{ion}(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle \langle \Phi_C(\vec{r}_2) | \Phi(\vec{r}_2) \rangle \\ &+ \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_2) | \Phi(\vec{r}_2) \rangle \langle \Phi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle \\ &- 2 \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle \langle \Phi_C(\vec{r}_2) | \Phi(\vec{r}_2) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

b. Modèle à un électron actif :

En utilisant le modèle à un électron actif, on peut réduire le problème des deux électrons à un problème de un électron.

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 l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) \Psi_C(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \Phi(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (2.34)$$

On obtient :

$$f_{B1} = -\frac{2}{K^2} \left\{ \langle \Phi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle - \langle \Phi_C(\vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle \right\}$$

c-Application :

Dans cette partie, nous présentons les résultats que nous avons obtenus en appliquant ces deux modèles dans le cas de l'atome d'hélium où la section efficace triplement différentielle est tracée en fonction l'angle d'éjection dans les conditions mentionnées sur la figure (2.18).

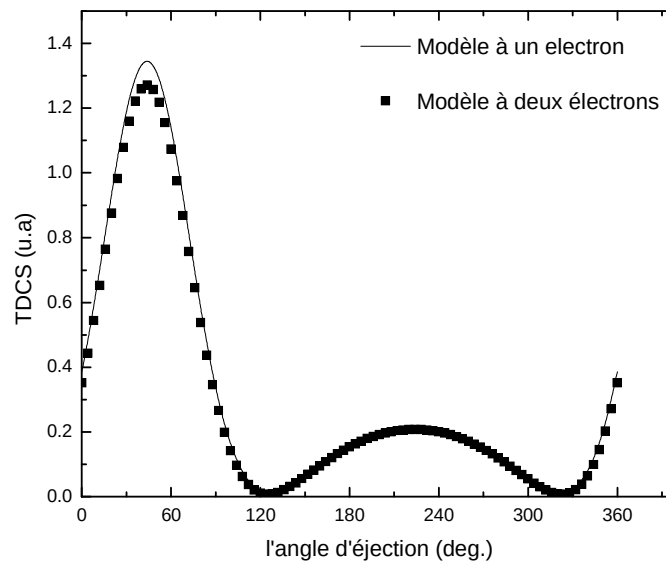


Figure 2.18 : Variation de la TDCS en fonction de l'angle d'éjection avec d'énergie incidente $E_i = 250$ eV, l'angle de diffusion $\theta_a = -6^\circ$, $E_e = 20$ eV $\varphi_b = 0^\circ$.

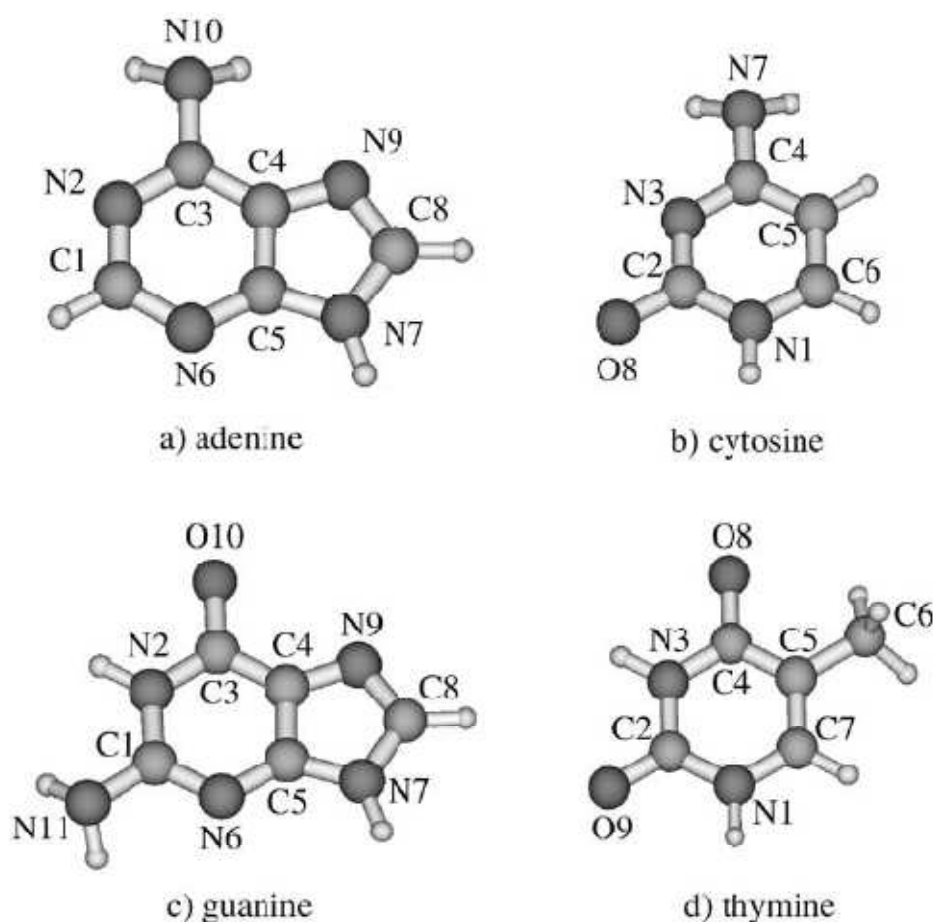
Chapitre 3 : Application aux molécules

Introduction :

De nombreux systèmes moléculaires constituant l'organisme vivant peuvent, à priori, être étudiés : eau, acides (désoxy) ribonucléiques, protéines, lipides. Toutefois, l'eau et les acides (désoxy) ribonucléiques, i.e., ADN et ARN, représentent les espèces dominantes. En effet, l'eau est le constituant majoritaire de l'organisme vivant (80 %) et l'ADN contient tout le patrimoine génétique nécessaire à la survie de l'organisme biologique.

Les molécules et les ions moléculaires sont des composants essentiels de nombreux plasmas dans lesquels l'ionisation et la dissociation se font principalement par des collisions électroniques. Cependant, la majorité des travaux théoriques antérieurs dédiés aux collisions électroniques ne concerne que des molécules diatomiques simples (H_2 , O_2 ,...), les molécules polyatomiques plus complexes ayant été moins étudiées comme la molécule d'eau bien que cette molécule soit le constituant majoritaire de l'organisme vivant (80 %). Notons de plus, que durant longtemps l'étude expérimentale et théorique de la réaction ($e,2e$) s'est limitée aux cas des cibles atomiques.

L'ionisation simple et double de molécules d'intérêt biologique (les quatre bases de l'ADN) est encore très mal connue car les expériences de simple ionisation viennent de débiter récemment (ionisation de l'uracyle par impact de protons, Moretto-Capelle et Le Padellec Phys. Rev. A 74, 062705 (2006)). Ce type d'études est pourtant fondamental car il permettrait de comprendre entre autre le mécanisme de cassure double brin de l'ADN qui est l'un des mécanismes fondamentaux de l'apparition de la **mort cellulaire** et donc du cancer. Ce dernier (l'ADN) contient toutes les informations nécessaires à la vie de tout organisme: humain, animal, bactérie, virus..., et est organisé sous la forme d'un polymère de bases désoxyribonucléiques, sous la forme de nucléotides. Chaque nucléotide est constitué d'un groupe de phosphate lié au désoxyribose, un sucre, lui-même lié et à une base azotée. Ces bases sont au nombre de quatre : **l'adénine, la cytosine, la guanine et la thymine** (voir la figure 3.1).



La figure 3.1 : Les quatre bases de l'ADN

L'objet de ce travail théorique consiste à décrire, par une approche moléculaire monocentrique, l'ionisation simple des molécules d'intérêt biologique (les quatre bases de l'ADN) et de petites molécules (H_2O , NH_3 , CH_4 et HF) par impact d'électrons. Les fonctions d'ondes décrivant les bases de l'ADN sont obtenues à partir du programme GAUSSIAN sous la forme d'un développement monocentrique. Pour les petites molécules (H_2O , NH_3 , CH_4 et HF), nous avons utilisé la fonction d'onde monocentrique de Moccia [Moccia 1964] pour décrire les états initiaux de ces molécules.

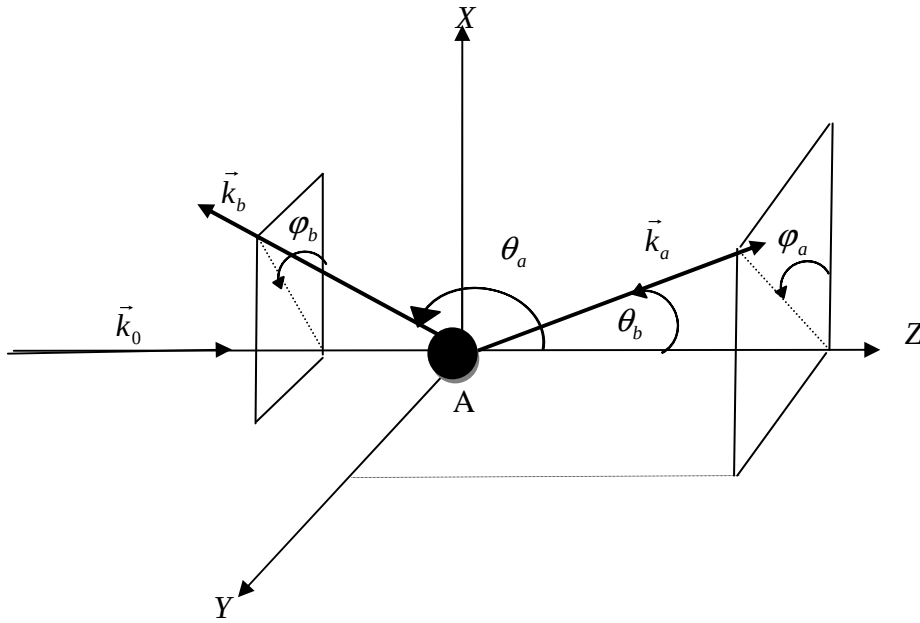
3.1. Description du processus d'ionisation des molécules :

3.1.1. La théorie :

Il s'agit dans présent travail d'étudier le processus (e, 2e) dans le cas de cible moléculaire A :

$$e_0(\vec{k}_0, \vec{r}_0) + A \rightarrow e_a(\vec{k}_a, \vec{r}_a) + A^+ + e_b(\vec{k}_b, \vec{r}_b) \quad (3.1)$$

où l'électron incident (de vecteur d'onde $\vec{k}_0$) est repéré par ses coordonnées $\vec{r}_0$, l'électron diffusé (de vecteur d'onde $\vec{k}_a$) par ses coordonnées $\vec{r}_a$, et l'électron éjecté (de vecteur d'onde $\vec{k}_b$) par ses coordonnées $\vec{r}_b$ (voir la figure 3.2). D'un point de vue expérimental, les vecteurs $\vec{k}_a$ et $\vec{k}_b$ définissent les directions de détection des particules diffusée et éjectée.



La figure 3.2 : Représentation des différents vecteurs d'onde $\vec{k}_0$, $\vec{k}_a$, et $\vec{k}_b$ respectivement associés aux électrons incident, diffusé et éjecté. Les angles polaires de diffusion et d'éjection sont notés θ_a et θ_b et les angles azimutaux φ_a et φ_b .

Notre modèle consiste à traiter le problème à l'aide de l'approximation de Born en utilisant des fonctions d'ondes monocentriques décrivant les états liés des molécules d'intérêt biologique et les petites molécules de type XH_n . L'électron éjecté sera décrit par une onde coulombienne en tenant compte de l'interaction entre cet électron et l'ion résiduel. Le projectile est quant à lui décrit par une onde plane. Parmi les molécules de type XH_n , nous choisissons quatre molécules : la molécule d'eau (H_2O), la molécule d'ammoniac (NH_3), le

méthane (CH₄) et la molécule de fluorure d'hydrogène (HF) et comme application sur les bases de l'ADN, nous prenons la molécule de thymine car cette molécule est en cours d'étude expérimentale (groupe. B. Lohmann)

3.1.2. Section efficace d'ionisation :

Dans le cadre des séries de Born au second ordre de perturbation, la section efficace triplement différentielle est donnée par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_b d\Omega_a dE_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1} + f_{B2}|^2 \quad (3.2)$$

où f_{B1} et f_{B2} représentent respectivement les amplitudes de diffusion dans la première et seconde approximation de Born.

3.1.2.1. Première approximation de Born :

La première approximation de Born consiste à ne retenir que le premier terme du développement (3.2), dans ce cas la SETD est donnée par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_b d\Omega_a dE_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1}|^2 \quad (3.3)$$

f_{B1} l'amplitude de diffusion dans la première approximation de Born, elle s'écrit en unités atomiques ($\hbar = m_e = 1$) comme suit:

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \quad (3.4)$$

Ψ_i et Ψ_f sont respectivement les fonctions d'ondes des états initial et final.

V représente le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible moléculaire.

1. L'état initial du système :

Dans l'état initial, le système est constitué d'une cible moléculaire A considérée comme un système à N électrons et un électron incident décrit dans le cadre de la première

approximation de Born par une onde plane : $\phi(\vec{k}_0, \vec{r}_0) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0)$.

Pour décrire les états liés de la cible moléculaire, on utilise les fonctions d'ondes monocentriques.

On note $\varphi_i(\vec{r}_1)$ ($i=1, 2, 3, 4, \dots, N$) les fonctions d'ondes moléculaire monocentrique. Dans ce cas, l'état initial est défini par :

$$|\Psi_i\rangle = |\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1)\rangle \quad (3.5)$$

Ces fonctions d'onde monocentrique sont données sous forme de combinaisons linéaires des fonctions d'onde atomique ϕ_{nlm} de type de Slater (*OM-CLOA*). Elles sont construites pour les petites molécules de type XH_n par rapport à un point commun situé sur l'atome X .

Ces orbitales moléculaire sont données par :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_k(\vec{r}) \quad (3.6)$$

avec $\vec{r} = (x, y, z)$, $k=(n, l, m)$ et où N_i correspond au nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire.

Les coefficients a_{ik} , ainsi que les différents nombres quantiques $\{n, l, m\}$ introduits, sont caractéristiques des orbitales atomiques utilisées dans la combinaison linéaire décrivant l'orbitale moléculaire de type (i).

$\phi_k(\vec{r})$ représente les fonctions de base de type de Slater.

Il faut noter que les fonctions d'ondes sont généralement complexes dans le cas des molécules d'intérêt biologique (le détail dans le chapitre 4), par contre elles sont réelles ou purement imaginaires pour les molécules de type XH_n . Chacune de ces orbitales atomiques pour ce type de molécule (XH_n) est développée sur une base d'harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\hat{r})$ comme suit :

$$\phi_k(\vec{r}) = R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}) \quad (3.7)$$

où $R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r)$ est la partie radiale, et est donnée par :

$$R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) = \frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik} + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} r^{n_{ik}-1} e^{-\xi_{ik}r} \quad (3.8)$$

Notons au passage que les harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\hat{r})$ introduites dans l'équation (3.7) sont définies à l'aide des harmoniques sphériques complexes $Y_l^m(\hat{r})$ par [Trygve et al 2000] :

$$\text{Pour } m_{ik} \neq 0: S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right)^{\frac{-1}{2}} \left\{ Y_{l_{ik}-|m_{ik}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{ik}} \left(\frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}|m_{ik}|}(\hat{r}) \right\}$$

Pour $m_{ik} = 0$: $S_{l_{ik}0}(\hat{r}) = Y_{l_{ik}0}(\hat{r})$

Par exemple :

On prend la fonction ϕ_{210} :

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

$$\text{Donc : } \phi_{210} = R_{21}S_{10} = R_{21}Y_{10}$$

Pour la fonction ϕ_{211} :

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

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

Les coefficients a_{ik} , ξ_{ik} , n_{ik} , l_{ik} et m_{ik} pour les quatre molécules (H_2O , NH_3 , CH_4 , HF) sont données par [Moccia 1964].

2. L'état final du système :

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

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

En utilisant l'approximation du cœur gelé et le modèle à un électron actif, on peut réduire le problème des N électrons à un problème à un électron actif.

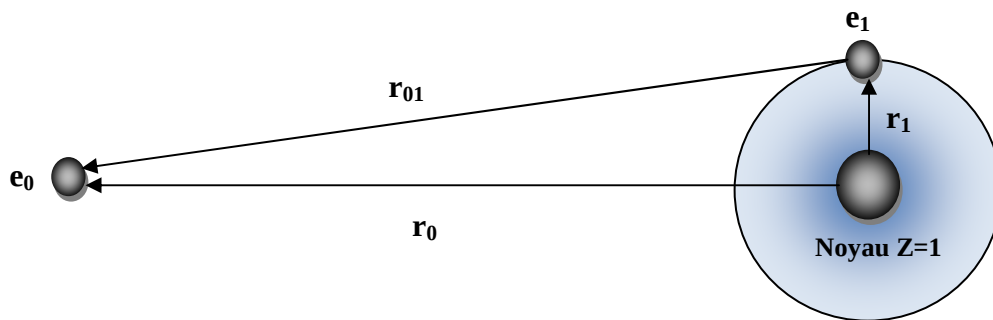


Figure 3.3: La molécule A dans le modèle à un électron actif.

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

$$|\Psi_f\rangle = |\exp(i\vec{k}_a \vec{r}) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1)\rangle \quad (3.9)$$

où $\varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1)$ est la fonction d'onde coulombienne, est donnée par :

$$\varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}) = c(\eta) \exp(i\vec{k}_b \vec{r}) {}_1F_1(-i\eta, 1, -i(k_b r + \vec{k}_b \vec{r})) \quad (3.10)$$

$$\text{où } c(\eta) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \exp(\frac{\pi}{2}\eta) \Gamma(1+i\eta)$$

Les fonctions $\Gamma(1+i\eta)$ et ${}_1F_1(-i\eta, 1, -i(k_b r + \vec{k}_b \vec{r}))$ désignent respectivement la fonction gamma et la fonction hypergéométrique confluyente.

$$\eta = \frac{Z_e}{k_b} \text{ étant le paramètre de Sommerfeld.}$$

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

Alors, l'expression de la section efficace triplement différentielle s'écrit dans ce cas :

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1}|^2 \quad (3.11)$$

avec

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_a \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0 \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.12)$$

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 :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_a \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0 \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.13)$$

où $\varphi_i(\vec{r}_1)$ ($i=2, 3, 4, \dots, N$) représente les fonctions d'ondes moléculaires de Moccia.

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, on intègre l'équation (3.13) par rapport à r_0 , on obtient :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_{01}} d\vec{r}_0 - \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.14)$$

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 - \int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.15)$$

où $\vec{K}$ est le moment du transfert, il est défini par : $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$

En utilisant la relation de Bethe :

$$\int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{K^2} \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) \quad (3.16)$$

La relation (3.15) devient :

$$f_{B1} = \frac{-2}{K^2} \langle \phi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) - 1 | \phi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.17)$$

Puisque l'orientation de la molécule A n'est pas connue, il faut effectuer une moyenne sur les angles d'Euler pour calculer la section efficace triplement différentielle (TDCS).

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

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin(\beta) d\beta \int_0^{2\pi} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (3.18)$$

où $\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$ est définie d'après la relation (3.11) par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1}|^2$$

avec :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \exp(i\vec{k}_a.\vec{r}_0) \phi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} | \exp(i\vec{k}_0.\vec{r}_0) \phi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.19)$$

3.1.2.2. Seconde approximation de Born :

A partir de l'expression (3.2), la SETD est donnée dans la seconde approximation de Born par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3 \sigma}{d\Omega_b d\Omega_a dE_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1} + f_{B2}|^2 \quad (3.20)$$

Le terme f_{B1} représente l'amplitude de diffusion dans la première approximation de Born (les détails de calcul ont été donnés dans le paragraphe précédent), il reste à calculer le terme f_{B2} .

Pour écrire l'expression de f_{B2} , on utilise l'opérateur de Green dans l'espace des impulsions, on trouve :

$$f_{B2} = -\frac{1}{\pi} \sum_m \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) \exp(i\vec{k}_a.\vec{r}_0) | V(r_0, r_1, \dots, r_N) | \psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_b.\vec{r}_0) \rangle \times \frac{\langle \psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_b.\vec{r}_0) | V(r_0, r_1, \dots, r_N) | \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_0.\vec{r}_0) \rangle}{k_0^2 - k_b^2 - 2|I_m| + i\varepsilon} \quad (3.21)$$

où $\psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ représente un état intermédiaire de la molécule, la sommation s'effectuant sur tous les états intermédiaires et $|I_m|$ est la différence en énergie entre l'état initial et l'état intermédiaire. Toutes ces quantités sont reliées à travers la loi de conservation de l'énergie du système projectile- cible :

$$\frac{k_0^2}{2} = \frac{k_a^2}{2} + \frac{k_b^2}{2} + I_m \quad \text{avec} \quad I_m = E_0 - E_m$$

Dans le cas du modèle à un électron actif, il est possible de calculer le terme f_{B2} en remplaçant le terme I_m par un terme I de telle sorte que la somme sur les états intermédiaires puisse s'effectuer à l'aide de la relation de fermeture ($\sum_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m| = 1$) et

l'expression de f_{B2} devient :

$$\bar{f}_{B2} = -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \frac{\langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) | \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) | V(r_0, r_1, \dots, r_N) | \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) \rangle \langle \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) | V(r_0, r_1, \dots, r_N) | \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \rangle}{k_0^2 - k_b^2 - 2I + i\varepsilon} \quad (3.22)$$

I est traité comme un paramètre.

Après l'intégration de la relation (3.22) par rapport à r_0 et en appliquant la relation de Bethe, elle peut être écrite sous forme beaucoup plus simplifiée (annexe B).

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude théorique de l'ionisation simple (e, 2e) par impact d'électrons des molécules d'intérêt biologique et des molécules de type XH_n (on prend comme exemple quatre molécules : (H_2O , CH_4 , NH_3 et HF)) en utilisant des fonctions d'ondes monocentriques. Nous avons commencé dans un premier temps par décrire l'état initial et final du système. Ensuite nous avons donné l'expression de la section efficace triplement différentielle dans la première et la seconde approximation de Born.

Résultats et discussion :

Partie 1 : Ionisation simple de petites molécules de type XH_n par impact d'électrons :

Introduction :

Dans cette partie, nous présentons une méthode pour évaluer les sections efficaces différentielles et totales des molécules sans aucun paramètre. Pour cela nous appliquons notre modèle 1CW à un ensemble de molécules, à savoir, les molécules de type XH_n : HF, H₂O, NH₃ et CH₄ pour calculer les sections efficaces différentielle et totale en utilisant la fonction d'onde monocentrique de Moccia. Ce modèle (1CW) est basé sur la première approximation de Born et où l'électron éjecté est décrit par une onde Coulombienne. Il a été appliqué dans le cas de la spectroscopie de moment électronique (EMS) dans le but d'examiner la qualité des fonctions d'ondes moléculaires. Les molécules ci-dessus, qui ont le même nombre d'électrons, sont relativement petites et de grands intérêt dans plusieurs domaines scientifiques et technologiques. En effet, H₂O a été largement étudié en raison de son abondance dans la matière biologique (environ 80% en masse) et son intérêt dans de nombreux domaines tels que la radiobiologie, qui nécessite la connaissance des sections efficaces d'ionisation pour modéliser les effets du rayonnement. Les molécules atmosphériques comme CH₄ et NH₃ sont de première importance en astrophysique car elles ont été détectées dans l'atmosphère d'autres planètes et satellites. Les sections efficaces doubles, simples et totales sont calculées par des intégrations successives de la TDCS.

Nous avons indiqué au chapitre (3) que la section efficace totale est calculée en utilisant la première approximation de Born où l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne et généralement, les données expérimentales à basse énergie sont surestimées. Pour réduire cette surestimation nous multiplions la section efficace totale (TCS) par un terme dépendant de l'énergie, comme dans la méthode BEB (voir [Kim et Rudd 1994]). Ce terme tient compte de l'augmentation de l'énergie cinétique de l'électron incident dû à son accélération par le champ du noyau cible. Selon Khare et autres [Khare et al .1999], ce terme est écrit par :

$$F = \frac{E}{E + U + I} \quad (4.1)$$

où E est l'énergie du projectile, U représente l'énergie cinétique moyenne et I est le potentiel d'ionisation de la cible.

Il faut noter que dans le cas à haute énergie le terme $(U+1)$ devient suffisamment faible par rapport à E . A haute énergie le facteur F ne joue pas un rôle important dans l'évaluation de la section efficace parce qu'il tend vers l'unité. Dans le cas de l'étude de structure (EMS) où les expériences sont effectuées à haute énergie (environ 1200 eV), le facteur F est pratiquement égal à un. Les orbitales de la couche intérieure contribuent habituellement peu à la section efficace totale d'ionisation en raison de leur grande énergie de liaison. Pour cette raison nous ne tenons compte dans nos calculs que des seules orbitales de valence.

Nous avons mentionné au chapitre (1) que la section efficace totale (TCS) est obtenue par des intégrations successives sur l'angle solide de l'électron diffusé $d\Omega_a$, l'angle solide de l'électron éjecté $d\Omega_b$ et l'énergie d'éjection dE_b . Cette opération implique un calcul numérique de huit intégrales pour l'obtention de la TCS, car nous avons à considérer trois intégrations supplémentaires sur les angles d'Euler (α, β, γ) en raison de l'orientation aléatoire de la molécule gazeuse :

$$\sigma_T = \int \sigma^{(3)} d\Omega_a d\Omega_b dE_b d\Omega_{EULER} \quad (4.2)$$

où $\sigma^{(3)}$ est la section efficace triplement différentielle pour une orientation particulière de la molécule. La difficulté de l'évaluation des trois intégrations sur les angles d'Euler est évitée par une procédure analytique grâce à la propriété suivante de la matrice de rotation :

$$\frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega_{EULER} D_{\mu,m}^l(\alpha, \beta, \gamma) D_{\mu',m'}^{l'*}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{2l+1} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} \quad (4.3)$$

où $D_{\mu,m}^l$ sont les fonctions de Wigner bien connues [Davydov 1976].

La première approximation de Born présente une symétrie autour du transfert d'impulsion K qui donne une section efficace indépendante de l'angle azimutal φ_b . Cela nous permet d'éviter l'intégration numérique sur cet angle à l'aide de :

$$\int A(\varphi_b) d\varphi_b = 2\pi A(\varphi_b = 0)$$

Les calculs sont finalement réduits à quatre intégrations successives qui peuvent être réalisées sans aucune difficulté particulière.

4.1.1. Résultats d'EMS (Electron Momentum Spectroscopy):

Avant d'évaluer la section efficace triplement différentielle (TDCS) des molécules considérées, nous allons d'abord examiner la qualité des fonctions d'ondes monocentriques proposées par Moccia [Moccia 1964]. Pour tester notre fonction d'onde monocentrique, nous

utilisons la géométrie symétrique non coplanaire pour laquelle les deux électrons sortants ont la même énergie.

Dans cette géométrie, les angles azimutaux ne sont pas nuls. Dans ce cas les composantes du moment de recul s'écrivent :

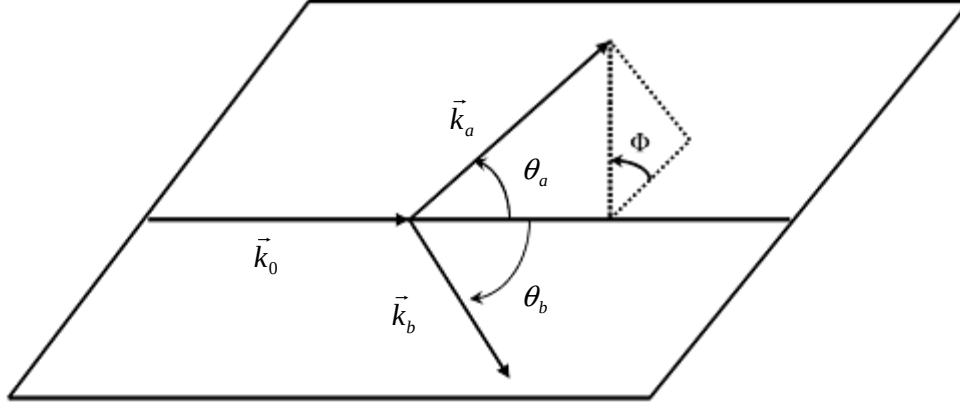


Figure 4.1 : Géométrie symétrique non coplanaire

$$q_x = -k_a \cos(\phi_a) \sin(\theta_a) - k_b \cos(\phi_b) \sin(\theta_b)$$

$$q_y = -k_a \sin(\phi_a) \sin(\theta_a) - k_b \sin(\phi_b) \sin(\theta_b) \quad (4.4)$$

$$q_z = k_0 - k_a \cos(\theta_a) - k_b \cos(\theta_b)$$

La géométrie est symétrique non coplanaire : $\theta_a = \theta_b = \theta$ et $k_b = k_a$

L'expression du moment de recul s'écrit alors :

$$q = \left[(k_i - 2k_e \cos(\theta))^2 + 4k_e^2 \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$\phi = \pi - |\phi_a - \phi_b|$, $(\phi_a - \phi_b)$ étant l'angle azimutal relatif entre les deux électrons sortants.

L'expérience a été réalisée avec l'énergie d'impact d'environ $E_0 = 1200\text{eV}$, les électrons diffusé et éjecté émergeant à énergies égales de façon symétrique par rapport à la direction initiale avec des angles polaires $\theta_a = \theta_b = \theta = 45^\circ$. Cet angle correspond au maximum du moment de transfert (6.6 u.a). Dans ces conditions nous décrivons le projectile, l'électron diffusé et l'électron éjecté par des ondes planes et nous considérons que l'effet d'échange f_{ee} n'est pas négligeable et est donné par la relation [Mc Carthy and Weigold 1976] :

$$f_{ee} = \frac{\pi}{k_p(\exp(\frac{\pi}{k_p}) - 1)} \left[1 + \frac{K^4}{Q^4} - \frac{K^2}{Q^2} \cos\left(\frac{1}{k_p} \log\left(\frac{Q}{K}\right)\right) \right] \quad (4.6)$$

$$\text{où } \vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_b ; \vec{k}_p = \frac{1}{2}(\vec{k}_b - \vec{k}_a)$$

Rappelons que dans cette géométrie, c'est l'angle azimutal relatif des deux électrons émergents $\phi = \pi - |\varphi_a - \varphi_b|$ qui varie. Le moment de recul varie alors avec cet angle et il devient alors commode de tracer la *SETD* en fonction de ce moment de recul. Dans ces conditions, le processus d'ionisation peut être décrit dans l'approximation des ondes planes notée *PWBA* (*plane wave impulse approximation*).

Cette technique nommée EMS « Electron Momentum Spectroscopy » [Rioual. 1997], est une méthode 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].

En fait, cette technique constitue un outil puissant pour l'étude des orbitales atomiques et moléculaires puisque dans ces conditions, la section efficace triplement différentielle (*TDCS*) d'ionisation est directement reliée à la distribution moyenne sphérique du moment électronique ($|\Psi(\vec{p})|^2$) qui peut être obtenue par la transformée de Fourier de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$.

La *SETD* ainsi obtenue peut alors être tracée en fonction du moment de recul q défini par l'équation (4.5) où θ est l'angle polaire et Φ est donné par $\phi = \pi - |\varphi_a - \varphi_b|$.

Les calculs sont effectués de façon systématique pour toutes les molécules considérées et les résultats sont comparés avec les mesures EMS correspondantes pour H_2O [Bawagan et al. 1987], NH_3 [Bawagan et al. 1988], CH_4 [Clark et al. 1990] et HF [Hollebone et al. 1993]. Les résultats expérimentaux étant relatifs, ces derniers seront normalisés par rapport à nos valeurs théoriques.

Les figures (4.2), (4.3), (4.4) et (4.5) représentent les résultats que nous avons obtenus de l'ionisation des molécules H_2O , NH_3 , CH_4 et HF respectivement [Rezkallah et al. 2011]. Par comparaison entre les mesures relatives de l'expérience et nos valeurs, on remarque un accord raisonnable entre nos résultats et les résultats expérimentaux. On peut en conclure que notre fonction d'onde monocentrique est parfaitement adaptée à l'étude du processus (e, 2e) du moins pour les petites molécules.

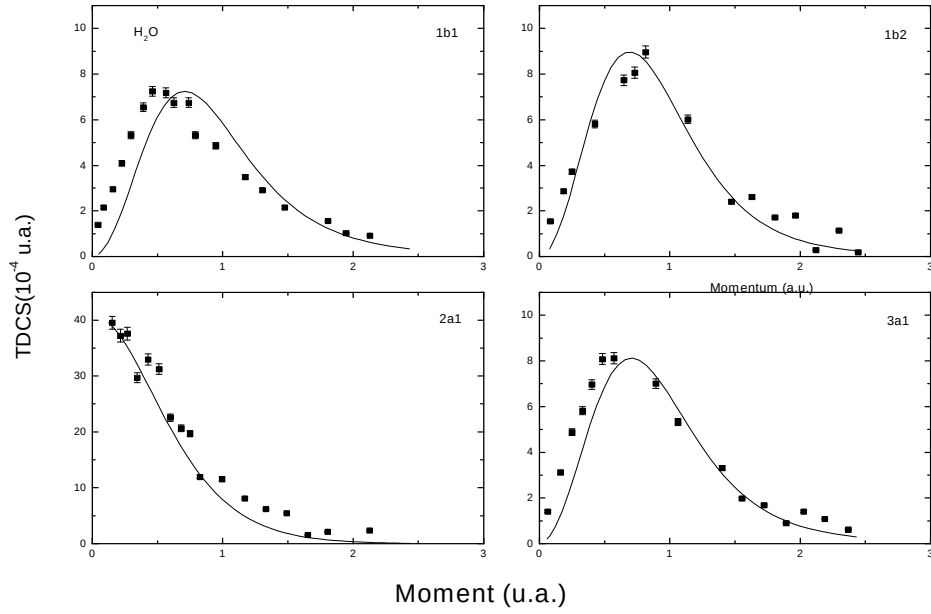


Figure 4.2 : Variation de la TDCS de l'ionisation de la molécule H_2O en fonction du moment de recul. Nos résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Bawagan et al. [Bawagan et al. 1987] (carrés pleins) réalisées dans une géométrie symétrique non coplanaire où les électrons sortants sont détectés à $\theta = 45^\circ$ avec la même énergie $E_0 = 600$ eV.

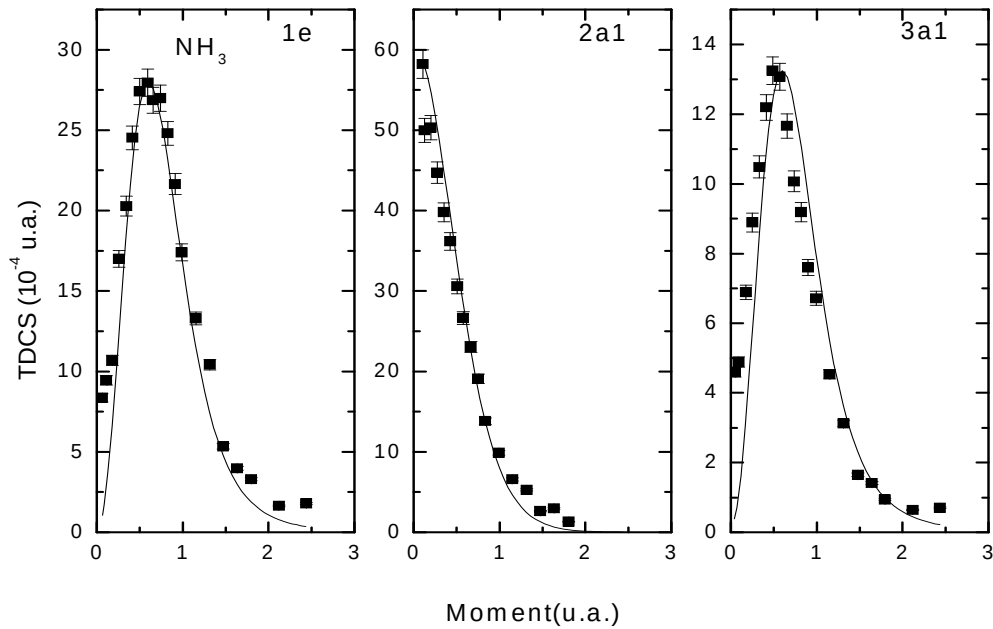


Figure 4.3 : Variation de la TDCS de l'ionisation de la molécule NH_3 en fonction du moment de recul. Nos résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Bawagan et al. [Bawagan et al. 1988], (carrés pleins) réalisées dans une géométrie symétrique non coplanaire où les électrons sortants sont détectés à $\theta = 45^\circ$ avec la même énergie $E_0 = 600$ eV.

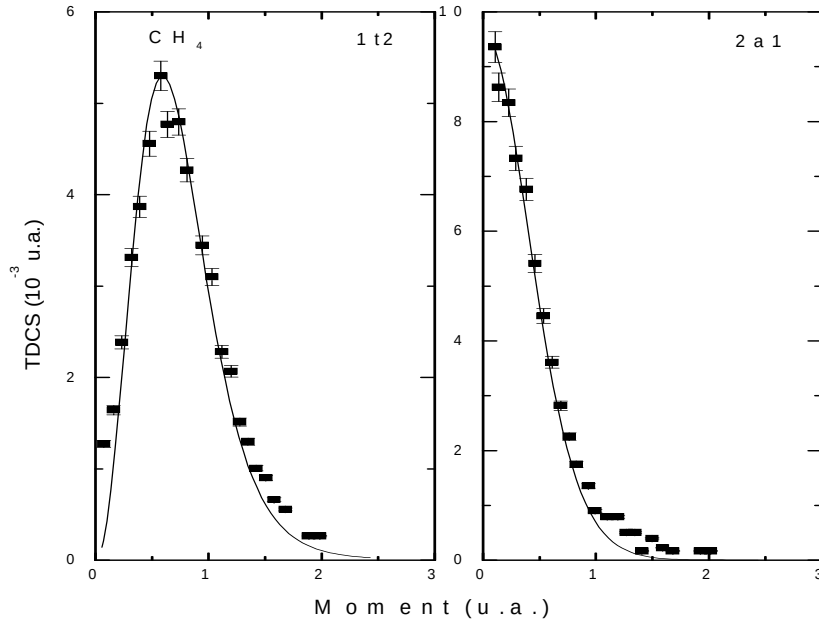


Figure 4.4: Variation de la TDCS de l'ionisation de la molécule CH_4 en fonction du moment de recul. Nos résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Clark et al. [Clark et al. 1990], (carrés pleins) réalisées dans une géométrie symétrique non coplanaire où les électrons sortants sont détectés à $\theta = 45^\circ$ avec la même énergie $E_0 = 600 \text{ eV}$.

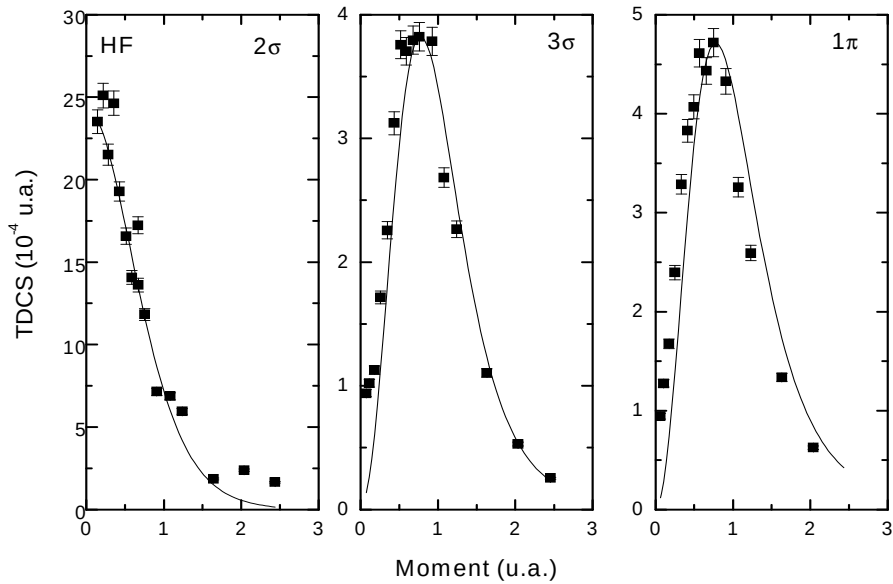


Figure 4.5: Variation de la TDCS de l'ionisation de la molécule HF en fonction du moment de recul. Nos résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Hollebone et al [Hollebone et al. 1993], (carrés pleins) réalisées dans une géométrie symétrique non coplanaire où les électrons sortants sont détectés à $\theta = 45^\circ$ avec la même énergie $E_0 = 600 \text{ eV}$.

4.1.2. Calculs des sections efficaces différentielles :

La section efficace triplement différentielle est calculée par rapport à l'angle d'éjection polaire. Elle sera calculée dans le cadre de l'approximation de Born en décrivant l'électron éjecté par une onde coulombienne. Le modèle (1CW) donne des résultats proches de ceux donnés par le modèle plus sophistiqué BBK. C'est pourquoi il est utilisé ici pour évaluer les sections efficaces doublement et simplement différentielles et la section efficace totale.

Nous reportons dans les figures (4.6) les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) obtenues par nos calculs pour les trois molécules H_2O , NH_3 et CH_4 [Rezkallah et al. 2011] en fonction de l'énergie d'éjection et un angle solide fixe ($\varphi_b = 0$; $\theta_b = 120^\circ$) et comparées avec les expériences d'Opal et al [Opal et al. 1972]. Notre modèle donne un bon accord pour les DDCS pour les trois cibles, sauf dans certaines régions pour la molécule CH_4 . Pour cette molécule, l'accord est parfait pour les énergies d'éjection jusqu'à environ 70 eV, mais pour des valeurs plus élevées, les expériences sont sous-estimées.

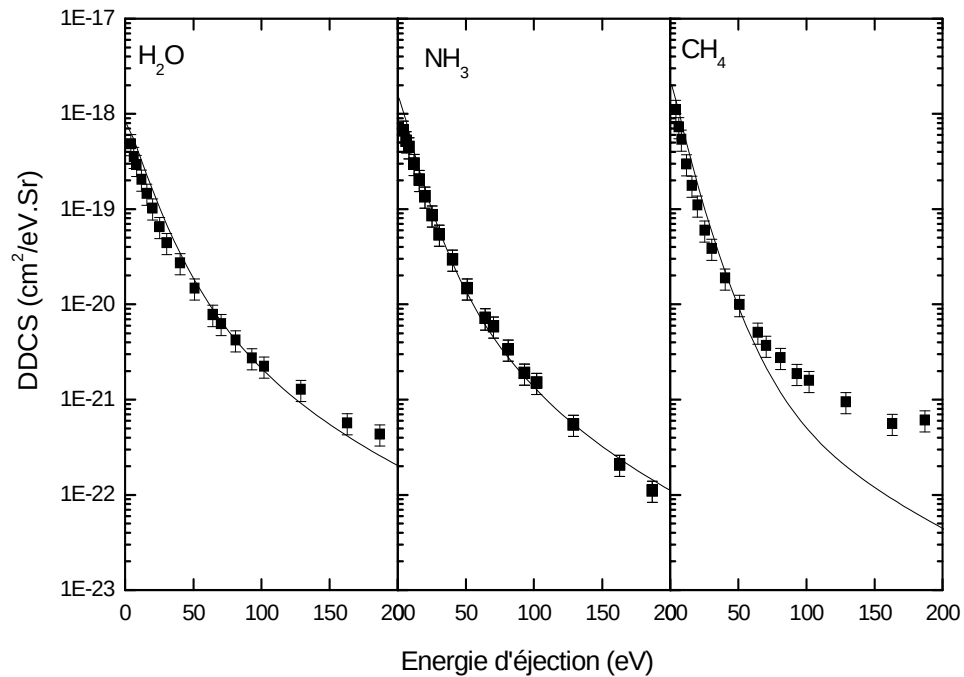


Figure 4.6: Comparaison de nos résultats théoriques des sections efficaces doublement différentielles en fonction de l'énergie d'éjection dans le cas des molécules : H_2O , NH_3 et CH_4 correspondant à l'énergie incidente $E_i = 500$ eV, l'angle d'éjecté $\theta_b = 120^\circ$ et $\varphi_b = 0^\circ$. Les résultats sont comparés avec les expériences d'Opal et al.[Opal et al. 1972](carrés pleins).

La section efficace simplement différentielle (SDCS) est alors obtenue en intégrant la DDSCS sur l'angle solide d'éjection. Les résultats sont représentés dans la figure (4.7) où la section efficace simplement différentielle (SDCS) est tracée en fonction de l'énergie d'éjection dans le cas de CH_4 , H_2O et NH_3 [Rezkallah et al. 2011] et comparée avec les expériences d'Opal et al. [Opal et al. 1972]. Les résultats théoriques montrent un accord assez bon avec les expériences.

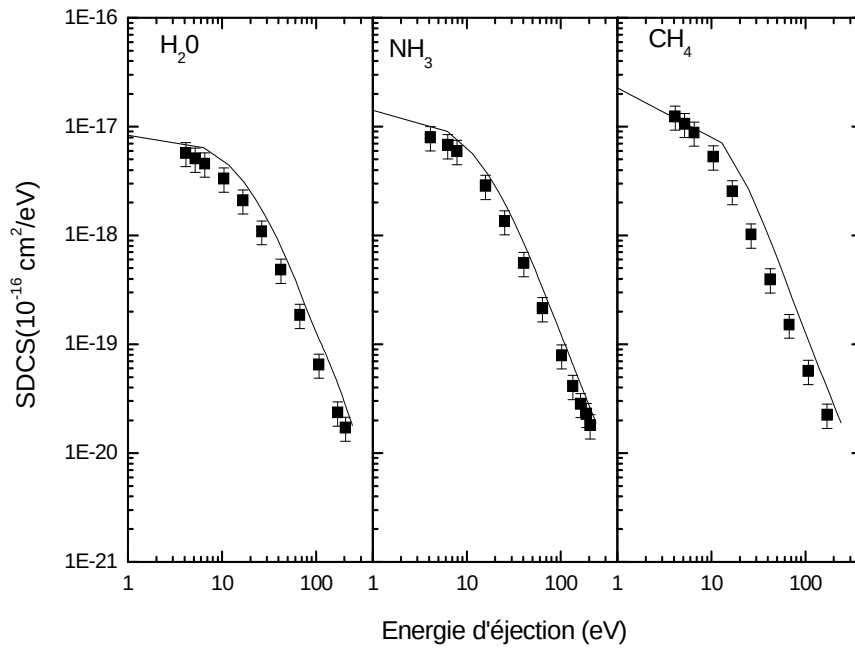


Figure 4.7: Comparaison de nos résultats théoriques des sections efficaces simplement différentielles en fonction de l'énergie d'éjection dans le cas des molécules : H_2O , NH_3 et CH_4 correspondant à l'énergie incidente $E_i = 500 \text{ eV}$, l'angle d'éjecté $\theta_b = 120^\circ$ et $\varphi_b = 0^\circ$. Les résultats sont comparés avec les expériences d'Opal et al. [Opal et al. 1972] (carrés pleins).

4.1. 3. Calculs des sections efficaces totales :

Nous calculons maintenant les sections efficaces totales (TCS) pour les molécules considérées ici (H_2O , NH_3 , CH_4 , HF) [Rezkallah et al. 2011]. La section efficace totale est déduite par intégration de la SDCS sur l'énergie d'éjection. L'intégration pour chaque orbitale moléculaire j est faite de 0 à $(E_0 - V_j)/2$, où E_0 est l'énergie incidente et V_j représente le potentiel d'ionisation correspondant à l'orbitale ionisée. La section efficace totale (TCS) correspondant à chaque orbitale moléculaire est multipliée par le facteur F (équation (4.1)), qui sera appelé le facteur BEB. Les figures (4.8), (4.9) et (4.10) représentent les résultats des

TCS [Rezkallah et al. 2011] que nous avons obtenus pour chaque molécule. On peut d'abord remarquer que l'accord global des TCS avec l'ensemble des expériences est raisonnable.

Pour H_2O , les expériences rapportées ici sont celles de Shutten et al. [Shutten et al. 1966], Djuric et al. [Djuric et al. 1988], Khare et Meath [Khare et Meath 1987] et Straub et al [Straub et al. 1998]. La figure (4.8) montre une comparaison entre nos résultats et les résultats expérimentaux. Les pointillés et les lignes pleines représentent respectivement le calcul de la TCS sans et avec le facteur F (BEB) donné par l'Eq. (4.1). On peut voir que ce facteur réduit considérablement la TCS à basse énergie et l'accord avec l'expérience est plutôt bon. La forme de la TCS est bien reproduite et la position du maximum est bien prédite. Nous pouvons conclure que l'introduction du facteur F apporte une amélioration substantielle de l'accord théorie-expérience à basse énergie. Pour les autres molécules, le même comportement est observé, et nous présenterons seulement les TCS de ces molécules calculées avec le facteur F.

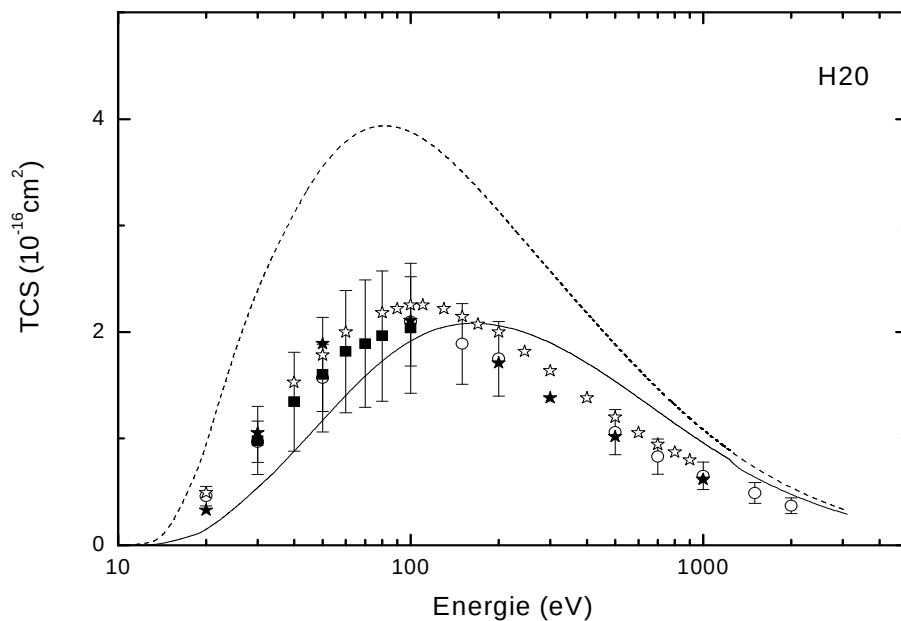


Figure 4.8: La variation de la section efficace totale (TCS) en fonction de l'énergie incidente dans le cas de H_2O . Nos résultats avec le facteur de BEB (ligne continue) et sans le facteur BEB (ligne pointillée) sont comparés avec les résultats expérimentaux : Shutten et al [Shutten et al.1966] (cercles pleins), Djuric et al [Djuric et al.1988] (carrés pleins), Khare et Meath [Khare et Meath 1987] (triangles orientés vers le bas) et Straub et al [Straub et al.1998] (triangles orientés vers le haut).

Pour NH_3 , les résultats dans la figure (4.9) donnent un bon accord avec les expériences de Rao et al [Rao et al. 1992], Djuric et al [Djuric et al. 1981] et Crowe et McConkey [Crowe et McConkey 1977]. Les données de Crowe et McConkey [Crowe et McConkey 1977] sont néanmoins sous-estimées, mais la position du pic est bien reproduite.

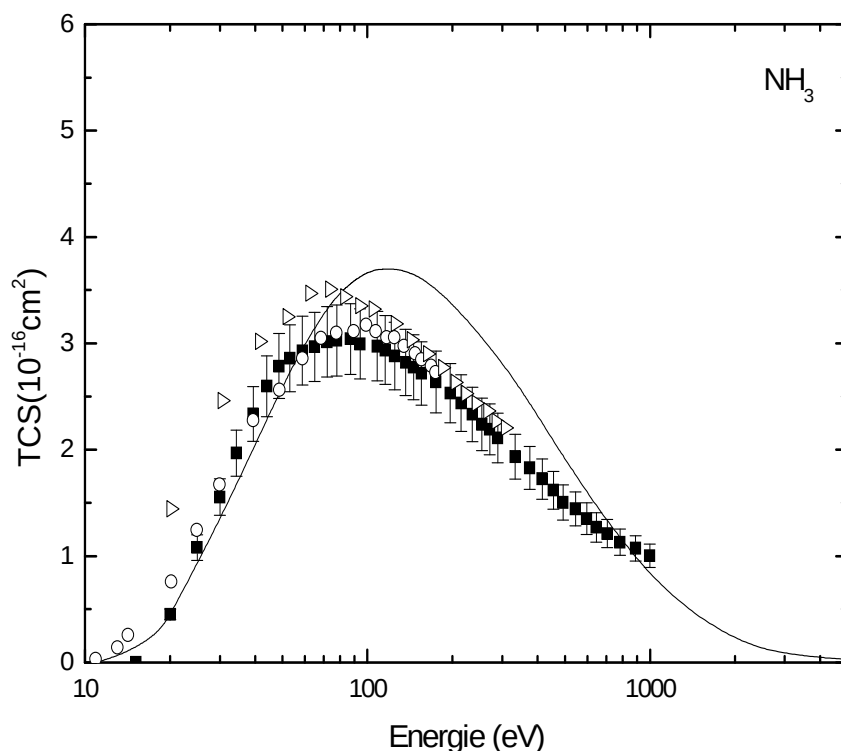


Figure 4. 9: La variation de la section efficace totale (TCS) en fonction de l'énergie incidente dans le cas de NH_3 . Nos résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences : Rao et al [Rao et al. 1992] (carrés pleins), Djuric et al [Djuric et al. 1981] (triangles orientés vers le haut) et Crowe et McConkey [Crowe et McConkey 1977] (cercles vides).

Dans la figure (4.10), nous présentons les résultats des TCS concernant la molécule CH_4 et les comparons avec les données expérimentales de Nishimura et Tawara [Nishimura et Tawara 1994] et de Orient et Srivastava [Orient et Srivastava 1987]. La forme de la TCS est en accord avec l'expérience. Les expériences sont néanmoins surestimées. Pour la molécule HF, la TCS est présentée dans la figure (4.11). À notre connaissance, les données expérimentales ne sont pas disponibles pour cette molécule.

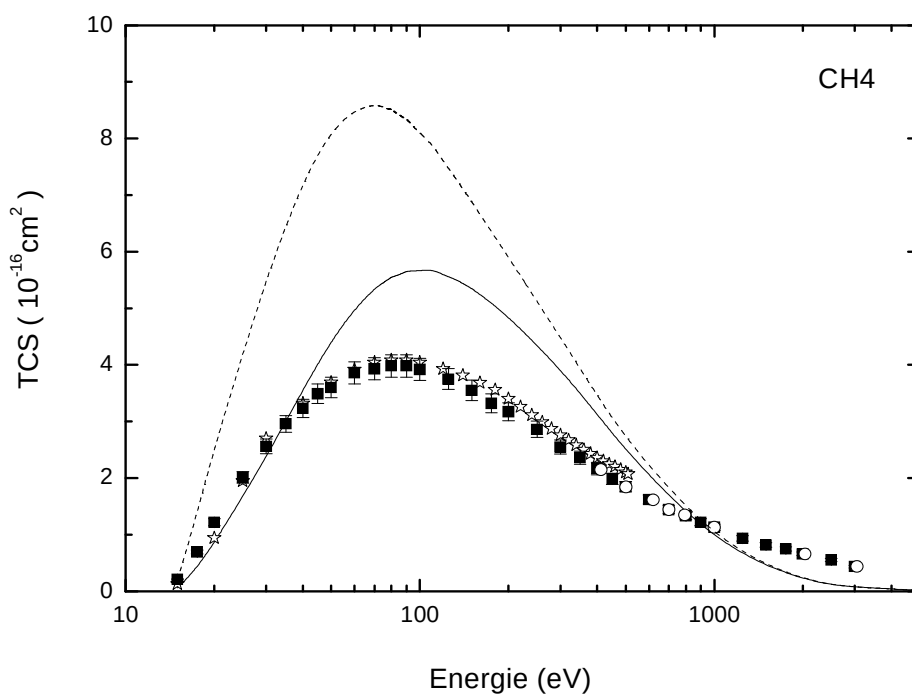


Figure 4.10: La variation de la section efficace totale (TCS) en fonction de l'énergie incidente dans le cas de CH_4 . Nos résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences : Nishimura et Tawara [Nishimura et Tawara 1994] (carrés pleins) et de Orient et Srivastava [Orient et Srivastava 1987] triangles orientés vers le haut).

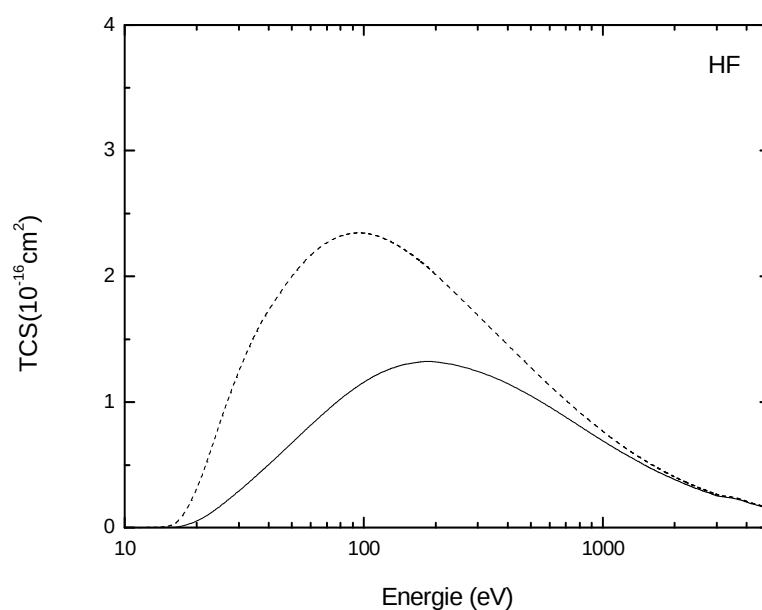


Figure 4. 11: La variation de la section efficace totale (TCS) en fonction de l'énergie incidente dans le cas de la molécule HF.

Notre modèle 1CW est capable de calculer toutes les sections différentielles et totales. Le comportement global des sections est bien décrit et les positions des maximums attendus sont correctement placées dans la plupart des cas. Nous pouvons conclure que les prédictions du modèle 1CW sont en relatif bon accord avec l'expérience pour les études des cibles, même si pour CH₄, les données sont quelque peu surestimées dans la région du maximum.

Conclusion :

Un traitement ab-initio basé sur la première approximation de Born a été présenté pour traiter l'ionisation de petites molécules par impact d'électrons. Nous avons conclu que notre modèle est capable de reproduire les sections efficaces simplement, doublement et triplement différentielles et ainsi que la section efficace totale, alors que les calculs basés sur les modèles BED et BEB [Kim and Rudd 1994] restent limités à la section efficace simplement différentielle et à la section totale. Notre traitement n'a besoin que de la connaissance de la fonction d'onde initiale monocentrique et pourrait être étendu à de plus grandes molécules comme les constituants de l'ADN [Dal Cappello et al. 2008].

Partie 2 : Ionisation simple des bases de l'ADN par impact d'électrons :

Introduction :

Comprendre le comportement de la matière biologique soumise à une irradiation demeure un enjeu important pour la communauté scientifique. En effet, nous vivons dans un monde exposé en permanence aux rayonnements : radioactivité terrestre, rayonnements solaires et cosmiques ainsi que l'ensemble des rayonnements dus à l'activité humaine (antennes de téléphonie, réacteurs nucléaires ...). Il est donc utile de pouvoir en comprendre les effets. Qu'ils soient de nature électromagnétique, électronique ou ionique, les rayonnements induisent des dépôts d'énergie importants et localisés dans la matière irradiée et leurs conséquences biologiques doivent être étudiées et maîtrisées.

Dans le domaine médical, les rayonnements ionisants sont principalement répartis en deux catégories :

- les radiations ionisantes non chargées comme les rayonnements électromagnétiques (les photons) et les neutrons.
- les radiations ionisantes chargées dues aux électrons et aux ions.

Une collision est un phénomène physique se produisant entre deux ou plusieurs particules et engendrant un changement de structure électronique ou de la trajectoire de celles-ci. Ces particules peuvent être un électron, un positron ou un ion pour le projectile, et un atome ou une molécule pour la cible.

Donc, l'ionisation d'une telle molécule est importante pour la science de la vie, car il est maintenant connu [Cobut et al. 1998] que les électrons secondaires de basse énergie (moins de 20 eV) interagissent fortement avec les molécules biologiques dans l'ADN par un attachement dissociatif d'électrons [Boudaïffa et al. 2000]. Ces interactions conduisent à la cassure double brin de l'ADN.

Dans notre travail, nous utilisons la seconde approximation de Born pour étudier les réactions de l'ionisation ($e, 2e$) d'une base de l'ADN (la thymine) par impact d'électrons au lieu de la première approximation de Born car aux basses énergies la première approximation de Born n'est plus suffisante. Or les énergies incidentes utilisées dans les expériences récentes ($e, 2e$) de Milne-Brownlie [Milne-Brownlie et al. 2004], Kaiser [Kaiser et al. 2007] et Nixon [Nixon et al. 2010] pour l'ionisation de la molécule d'eau sont faibles (de 30 eV à 250 eV).

Les expériences sur l'ionisation de la thymine par impact d'électrons sont en cours de réalisation dans le groupe de Lohmann [Lohmann et al. 2011] avec une énergie incidente de 250 eV. Dans ce type d'expériences ($e, 2e$), l'électron éjecté est détecté en coïncidence avec

l'électron diffusé. L'électron éjecté a une faible vitesse (son énergie varie entre 10 eV et 20 eV) par contre l'électron diffusé a une vitesse plus importante (son énergie est proche de 200eV). Ceci nous permet de négliger les effets d'échange.

Actuellement, il n'y a pas de théorie quantique pour l'ionisation de la thymine ou pour les autres bases de l'ADN. Mais, de nombreux modèles semi-classiques ont été élaborés pour calculer la section efficace totale pour les quatre bases de l'ADN (adénine, cytosine, guanine et thymine). Par exemple, Bernhardt et Paretzke [Bernhardt et al. 2003] utilisent le formalisme semi-classique Deutsch-Mark (DM) [Deutsch et al. 2003] et la théorie (BEB) [Kim et al. 1994]. Ces deux modèles sont capables de déterminer les sections efficaces totales d'ionisation par impact d'électrons pour une cible atomique ou moléculaires. Ces modèles nécessitent la seule connaissance de l'état initial de la molécule qui peut être donnée par un programme de type Gaussian 98.

Nous remarquons que les modèles BEB et DM ne décrivent pas bien les dernières expériences de Shafranyosh [Shafranyosh et al. 2006] pour l'ionisation de la molécule de cytosine par impact d'électrons. Ces deux modèles donnent un maximum de la section efficace totale de 15.10^{-16} cm^2 au lieu de 8.10^{-16} cm^2 trouvé dans les expériences. De plus, ces modèles (BEB, DM) sont incapables de calculer les sections efficaces triplement différentielles (TDCS) qui sont données dans une expérience (e, 2e).

Parmi les quatre bases de l'ADN (adénine, cytosine, guanine et thymine), nous choisissons la thymine. La thymine est une base azotée (base pyrimidique). On la trouve sous forme de nucléotide uniquement dans l'ADN c'est la désoxythymidine monophosphate. Elle s'apparie avec l'adénine dans l'ADN et est remplacée par l'uracile dans l'ARN. La thymine est un composé essentiel du vivant. On retrouve cette molécule partout dans le corps, seule ou agencée à plusieurs autres molécules différentes. Sa formule chimique est $\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_6$.

Dans cette partie de notre travail, nous utiliserons la seconde approximation Born pour étudier la simple ionisation de la **thymine** par impact d'électrons et par impact de positrons.

4.2.1. Expression de la section efficace :

Le processus de la simple ionisation de la thymine est décrit par la réaction :



Dans tous les cas que nous allons étudier, l'électron diffusé est très rapide devant l'électron éjecté. Les effets d'échanges entre le projectile sortant et l'électron éjecté seront donc négligés.

La section efficace triplement différentielle est donnée dans le cadre de la seconde approximation de Born par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_b d\Omega_a dE_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1} + f_{B2}|^2 \quad (4.8)$$

Dans cette équation, $d\Omega_a$ et $d\Omega_b$ représentent respectivement les éléments d'angles solide pour l'électron diffusé et l'électron éjecté, alors que l'intervalle d'énergie de l'électron éjecté est représenté par dE_b .

f_{B1} et f_{B2} représentent respectivement les deux premiers termes de série de Born citée au chapitre 3, leurs expressions sont données dans ce cas par :

$$f_{B1} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) \Psi_f(\vec{k}_b, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \middle| V \middle| \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\rangle \quad (4.9)$$

où:

$\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et $\Psi_f(\vec{k}_b, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ sont respectivement les fonctions d'ondes de la molécule dans ses états initial et final.

Le potentiel figurant dans cette dernière représente l'interaction entre le projectile et la cible moléculaire :

$$V = -\frac{Z}{r_0} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (4.10)$$

Le deuxième terme f_{B2} est donné par:

$$f_{B2} = \frac{-1}{\pi} \sum_m \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \left\langle \Psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| \Psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) \right\rangle \quad (4.11)$$

$$\times \frac{\left\langle \Psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| \Psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \right\rangle}{k_0^2 - k_b^2 - 2|I_m| + i\epsilon}$$

Dans cette expression $\Psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ représente un état intermédiaire de la molécule et $|I_m|$ la différence en énergie entre l'état initial et l'état intermédiaire.

Ceci signifie que l'électron incident entre en collision deux fois avec la cible.

En utilisant la relation de fermeture, l'expression de f_{B2} devient :

$$\tilde{f}_{B2} = -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \frac{\langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) | V(r_0, r_1, \dots, r_N) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) \rangle \langle \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) | V(r_0, r_1, \dots, r_N) | \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \rangle}{k_0^2 - k_b^2 - 2I + i\varepsilon}$$

I est traité comme un paramètre. Le calcul du terme f_{B2} est présenté en détail dans [Houamer et al. 2003].

Les fonctions d'ondes de l'eau et de la thymine ont été calculées au niveau Hartree-Fock à partir du programme Gaussian. Ensuite ces fonctions d'ondes multicentriques sont transformées en des fonctions d'ondes monocentriques de type Slater en utilisant la technique du développement en ondes partielles. Nous limitons ici cette étude pour les électrons de valence car les électrons de cœur ont besoin de très nombreuses ondes partielles pour le développement.

Chaque fonction d'onde moléculaire $\Phi_i(\vec{r})$ (avec i varie de 1 à 48 pour la thymine), contenant les électrons de valence, est exprimée par des combinaisons linéaires de fonctions de type de Slater, et s'écrit :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r}) \quad (4.12)$$

où: N_i le nombre de fonctions de Slater utilisées dans la construction de l'orbitale moléculaire de type (i) et a_{ik} le poids de chaque composant atomique complexe.

Dans l'équation (4.9), $\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r})$ est donné par :

$$\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r}) = (R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) + iS_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r)) Y_{l_{ik}}^{m_{ik}}(\hat{r}) \quad (4.13)$$

où la partie radiale $(R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) + iS_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r))$ est donnée par : $b_{n_{ik}} r^{n_{ik}-1} \exp(-\varepsilon_{ik} r)$

Nous remarquons là que la fonction d'onde est généralement complexe alors qu'elle était réelle dans le cas des fonctions d'onde de Moccia [Moccia 1964].

Dans notre modèle actuel l'électron diffusé est représenté par une onde plane, tandis que l'électron éjecté peut être décrit par une onde distordue ou une onde Coulombienne. Dans le cadre de la seconde approximation de Born, nous utilisons la fonction d'onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté, elle est donnée par :

$$\varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}) = c(\eta) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}) {}_1F_1(-i\eta, 1, -i(k_b r + \vec{k}_b \cdot \vec{r})) \quad (4.14)$$

$$\text{où } c(\eta) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \exp(\frac{\pi}{2}\eta) \Gamma(1+i\eta)$$

$$\eta = \frac{Z_e}{k_b} \text{ étant le paramètre de Sommerfeld.}$$

Pour l'impact de positrons, le seul changement dans notre modèle est d'écrire V comme:

$$V = \frac{Z}{r_0} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_j|} - \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (4.15)$$

Les fonctions d'onde $\Phi_i(\vec{r})$ correspondent à une orientation particulière de la cible moléculaire donnée par les angles d'Euler (α, β, γ) [Champion et al. 2001 et 2004]. Ainsi, la section efficace triplement différentielle que nous avons calculée avec l'équation (4.5) correspond à l'ionisation d'une molécule orientée. Dans ces conditions, nous avons besoin de la moyenne de ces sections efficaces différentielles, afin de comparer avec l'expérience. La moyenne s'effectue à l'aide d'une simple sommation en raison de la propriété de la matrice de rotation [Champion et al. 2006] et [Champion et al. 2001 et 2004] :

$$\frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega D_{\mu,m}^l(\alpha, \beta, \gamma) D_{\mu',m'}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{2l+1} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} \quad (4.16)$$

où $D_{\mu,m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ représente la matrice de rotation.

4.2.2. Résultats et discussion :

Notre modèle est d'abord appliqué à l'ionisation de la molécule d'eau. Nous limitons notre étude pour une énergie incidente de 250 eV pour laquelle plusieurs modèles ont été appliqués. Le modèle DWBA de Champion et al. [Champion et al. 2004, 2002] a été capable de reproduire le pic binaire, mais pas la structure du pic du recul observée expérimentalement. Lorsque l'interaction entre l'électron incident et le noyau est prise en compte l'accord est meilleur [Champion et al. 2006], mais certains désaccords subsistent.

Nous allons d'abord étudier la convergence en ondes partielles de notre fonction d'onde construite à partir des données obtenues par le programme Gaussian.

Les figures (4.12a) et (4.12b) montrent que la convergence correspondant à l'état $2a_1$ est obtenue déjà avec $L = 0$, les autres termes ($L = 1$ à $L = 5$) donnant des contributions négligeables. Il est intéressant de noter que la fonction d'onde de Moccia pour l'état $2a_1$ est également construite principalement avec $L = 0$.

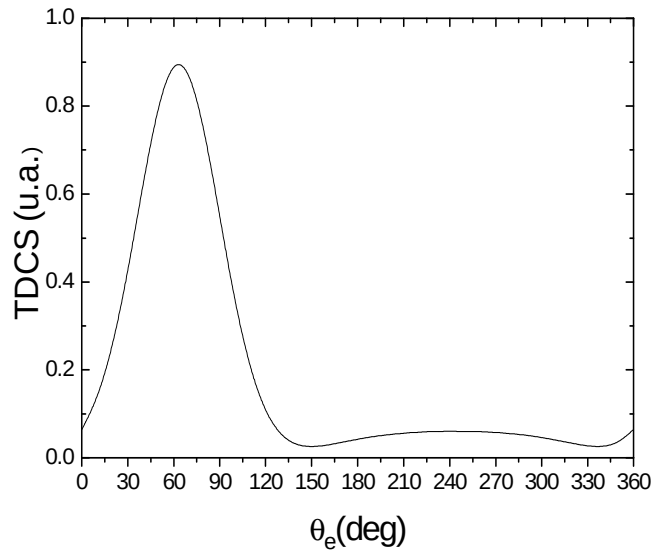


Figure 4.12a: La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'état $2a_1$ de la molécule H_2O avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born et avec la seule contribution $L=0$.

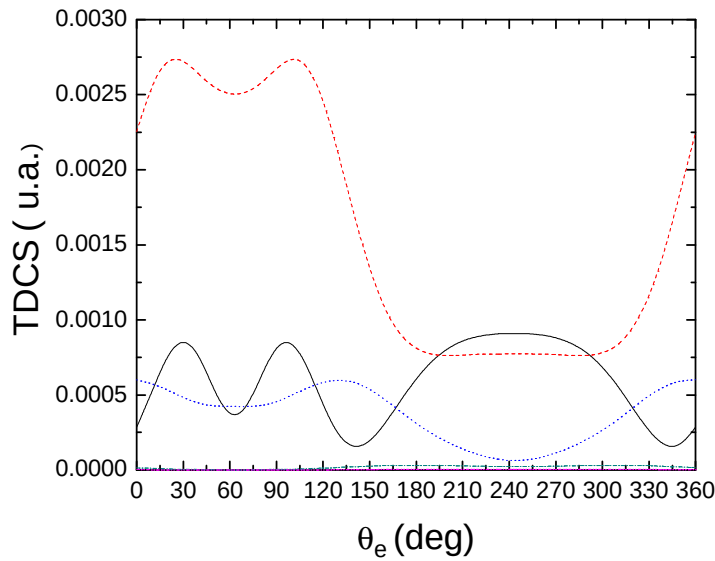


Figure 4.12b : La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'état $2a_1$ de la molécule H_2O avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre la première approximation de Born: pour $L=1$ (ligne continue), $L=2$ (ligne discontinue), $L=3$ (ligne en pointillé) et pour $L=4$ (tirets).

La figure (4.13a) montre les résultats de la première approximation de Born, de la seconde approximation de Born et de l'approximation eikonale. Le déplacement du pic binaire est bien reproduit par la seconde approximation de Born. L'approximation eikonale, sans les effets post-collisionnels (PCI) n'est pas capable de reproduire un tel déplacement.

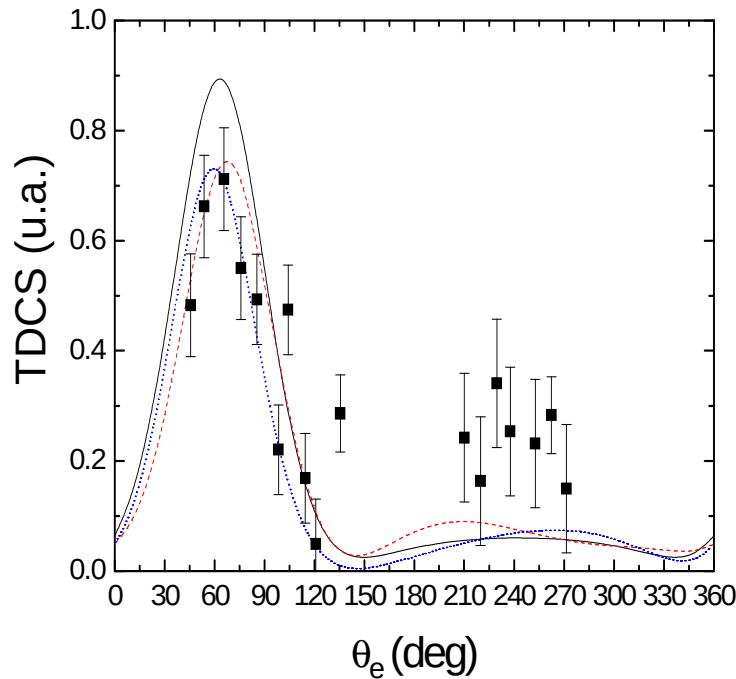


Figure 4.13a: La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'état $2a_1$ de la molécule H_2O avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born (ligne discontinue), l'approximation eikonale (ligne en pointillé) et sont comparés avec les expériences de Milne-Brownlie et al. [Milne-Brownlie et al. 2004].

La figure (4.13b) conduit à une comparaison intéressante entre les TDCS obtenues par impact d'électrons et de positrons. Comme pour le cas de l'ionisation de l'hydrogène atomique [Brauner et al. 1989], [Dal cappello et al. 2011], nous constatons que l'amplitude du pic binaire augmente pour l'impact de positrons, tandis qu'elle diminue pour le pic du recul.

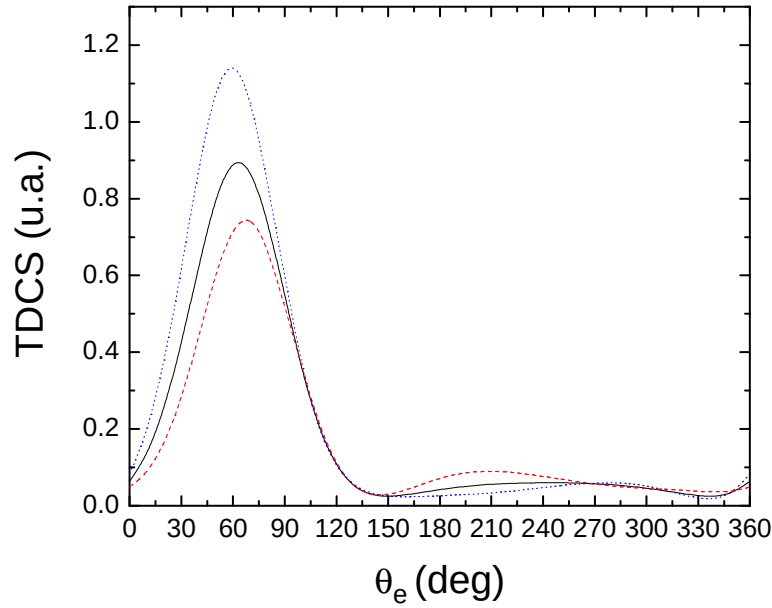


Figure 4.13b : La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'état $2a_1$ de la molécule H_2O par impact d'électrons et de positrons avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born (tirets : impact d'électrons, ligne en pointillé : impact de positrons).

La figure (4.14a) montre nos résultats obtenus avec la seconde approximation de Born pour l'ionisation de la somme des deux états $3a_1$ et $1b_1$. Nous trouvons un bon accord entre notre modèle et les données de Milne-Brownlie et al. [Milne-Brownlie et al. 2004]. Nous remarquons que la symétrie autour du transfert d'impulsion est détruite, en particulier le double lobe du pic binaire: l'amplitude du second pic augmente, alors que celle du la premier pic diminue. C'est un résultat propre à la seconde approximation de Born pour une orbitale de type p que l'on retrouve ici car la fonction d'onde de $3a_1$ et de $1b_1$ est principalement construite avec une première onde partielle $L=1$.

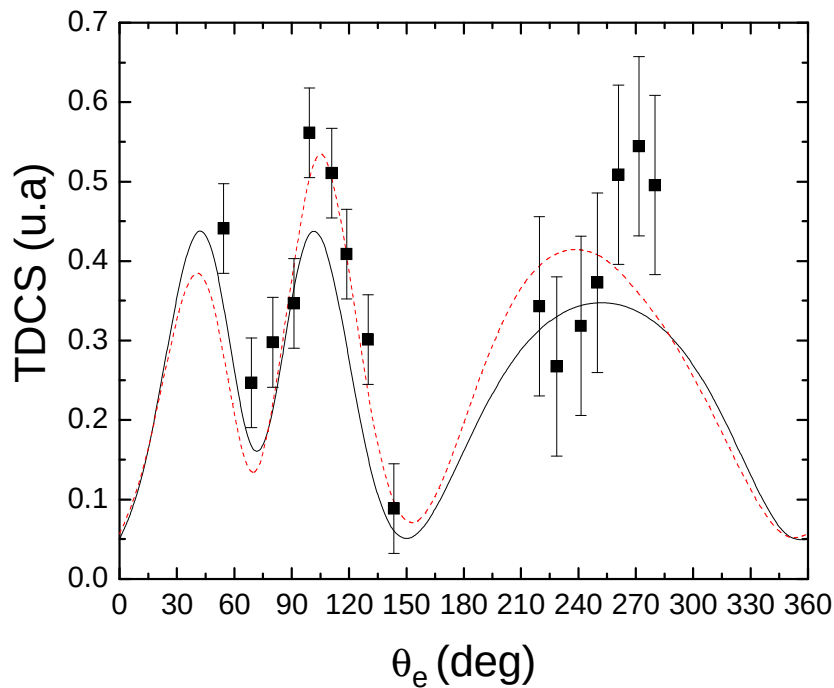


Figure 4.14a: Les résultats de la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation des orbitales ($1b_1 + 3a_1$) de la molécule d'eau par impact d'électrons avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électron éjectés de 10 eV pour l' orbitale ($1b_1$) et de 8 eV pour l'orbitale ($3a_1$) et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born (tirets). Les expériences sont de Milne-Brownlie et al.[Milne-Brownlie et al. 2004].

Lorsque nous considérons l'ionisation des deux états $3a_1 + 1b_1$ par impact de positrons (figure 4.14b), nous voyons un changement complet dans la structure du pic binaire: le premier pic augmente tandis que le deuxième pic diminue. Nous remarquons aussi que le pic du recul diminue également.

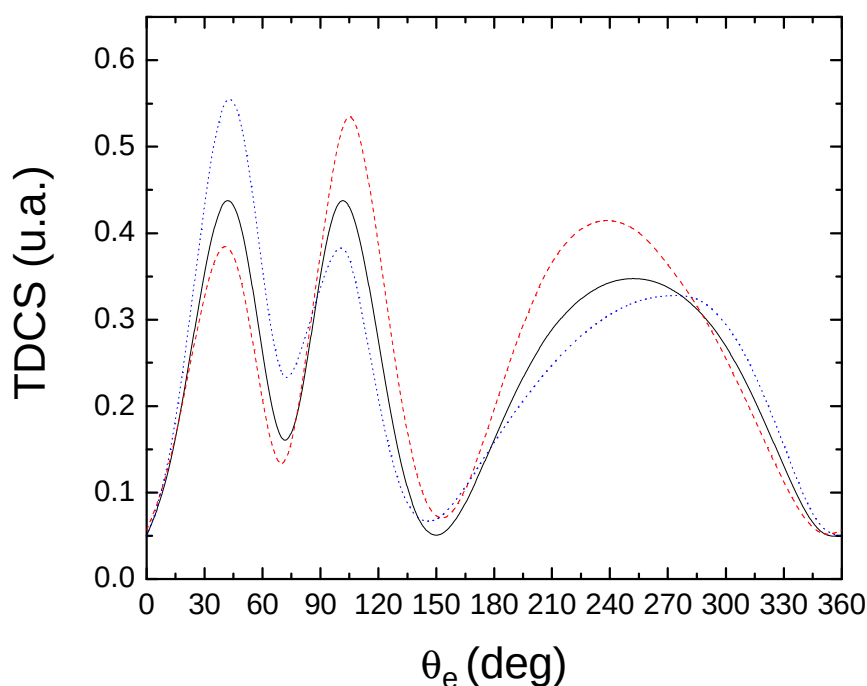


Figure 4.14b : Les résultats de la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation des orbitales $1b_1$ et $3a_1$ de la molécule d'eau avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV pour l'orbitale ($1b_1$) et de 8 eV pour l'orbitale ($3a_1$) et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans la cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born : pour les électrons (tirets) et pour les positrons (ligne en pointillé).

La figure (4.15a) représente une comparaison entre les calculs effectués dans le cadre de l'approximation de Born et les résultats expérimentaux de Milne-Brownlie et al. [Milne-Brownlie et al. 2004] pour l'ionisation de l'orbitale $1b_1$ de la molécule d'eau par impact d'électrons. Le deuxième pic binaire est bien reproduit par la seconde approximation de Born mais il subsiste un désaccord pour le premier pic.

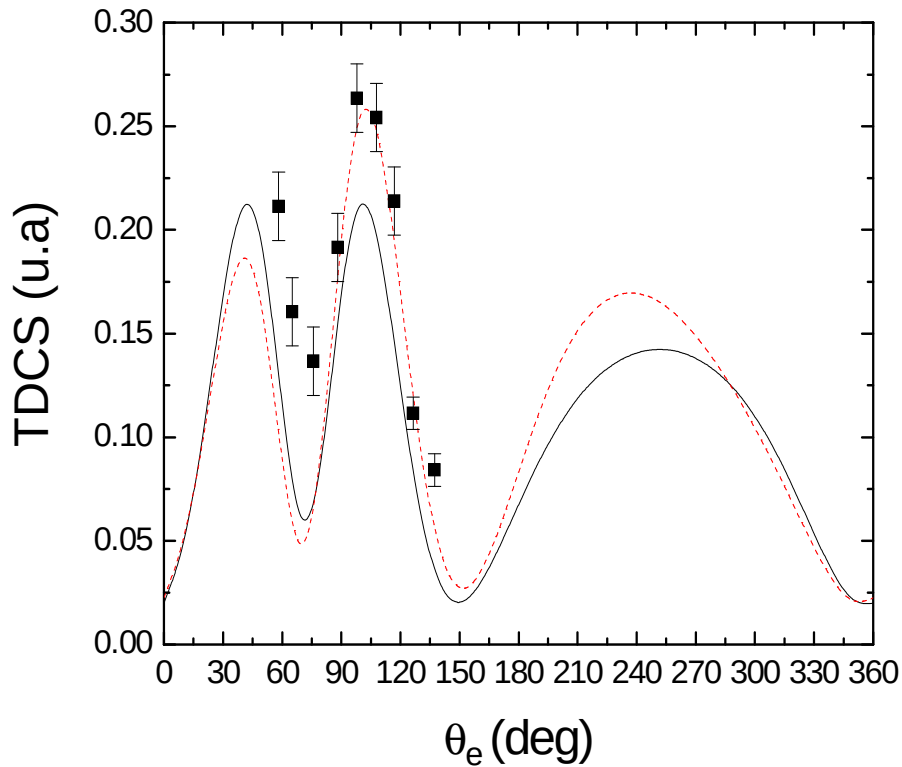


Figure 4.15a : La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'orbitale $1b_1$ de la molécule d'eau par impact d'électrons avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born (tirets). Les expériences sont de Milne-Brownlie et al.[Milne-Brownlie et al. 2004].

La figure (4.15b) conduit à une comparaison entre les résultats de la première approximation de Born et ceux de la seconde approximation de Born par impact d'électrons et de positrons pour l'ionisation de l'état $1b_1$ de la molécule d'eau. Nous observons également que le premier pic binaire augmente tandis que le deuxième pic diminue pour l'impact de positrons.

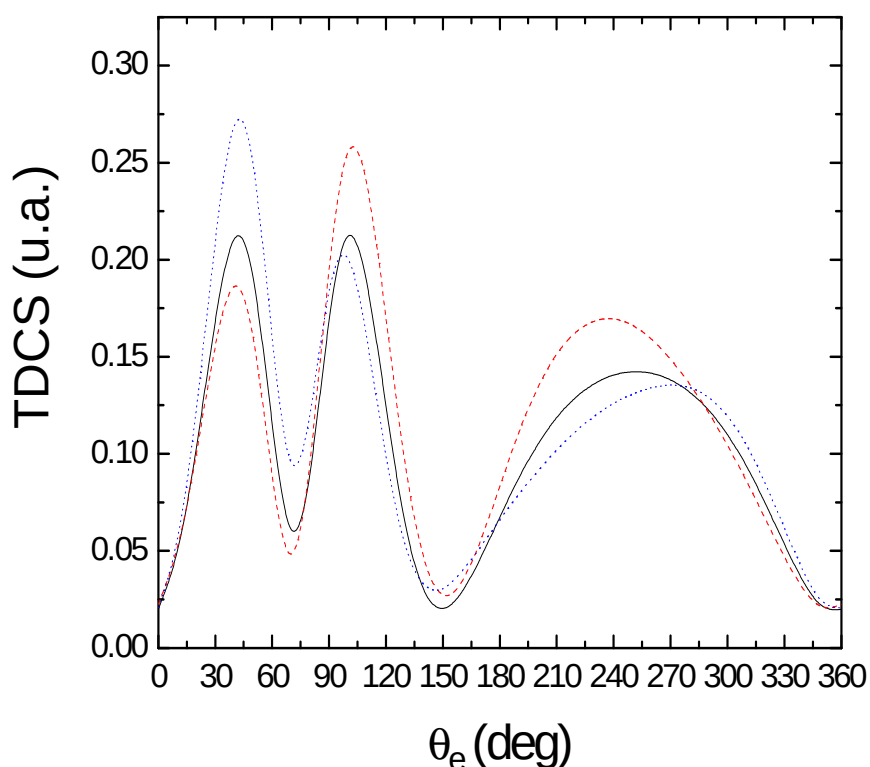


Figure 4.15b : La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'orbitale $1b_1$ de la molécule d'eau par impact d'électrons et de positrons avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born : pour les électrons (tirets) et pour les positrons (ligne en pointillé).

La figure (4.16a) montre les résultats pour l'ionisation de l'état $1b_2$ par impact électronique. Les résultats de la seconde approximation de Born donnent un meilleur accord avec les données expérimentales de Milne-Brownlie et al. [Milne-Brownlie et al. 2004] sauf pour le premier pic binaire (proche de 30°) pour lequel d'autres mesures expérimentales seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer l'amplitude de ce pic.

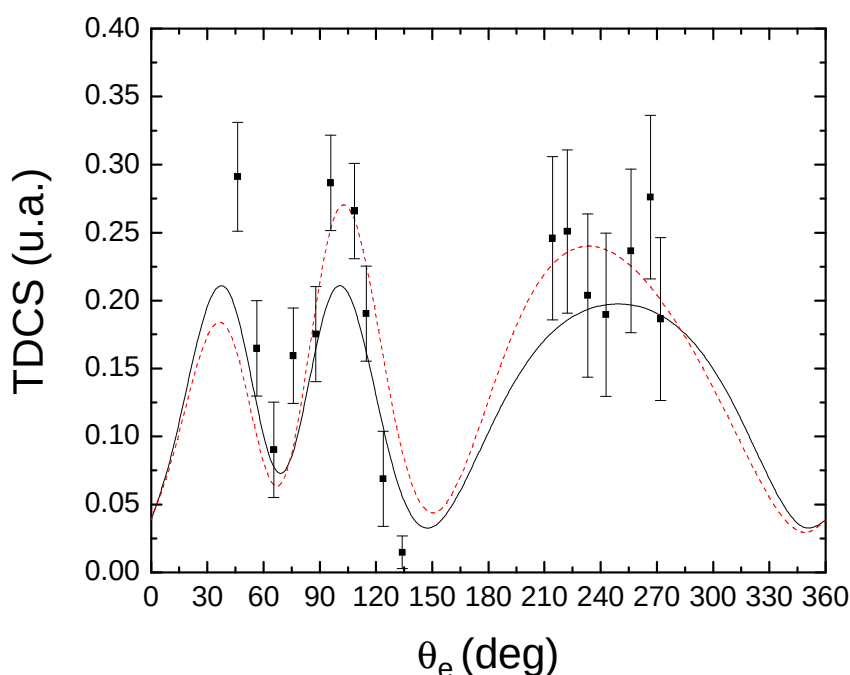


Figure 4.16a : La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'orbitale $1b_2$ de la molécule d'eau par impact d'électrons avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born (tirets). Les expériences sont de Milne-Brownlie et al.[Milne-Brownlie et al. 2004].

Dans la figure (4.16b), les résultats de l'ionisation de l'état $1b_2$ par impact d'électrons et de positrons montrent les mêmes résultats que dans les figures (4.14b) et (4.15b) : la symétrie du double pic binaire donnée par la première approximation de Born est détruite lorsque la deuxième approximation de Born est appliquée.

En conclusion de cette étude de l'ionisation de la molécule d'eau nous constatons que notre modèle (seconde approximation de Born) reproduit une très grande partie des résultats expérimentaux et que la fonction d'onde obtenue par recentrage des fonctions d'ondes fournies par le programme Gaussian a nécessité très peu d'ondes partielles pour son développement. Nous allons maintenant appliquer notre modèle à l'ionisation de la thymine qui est étudiée expérimentalement par le groupe de B. Lohmann.

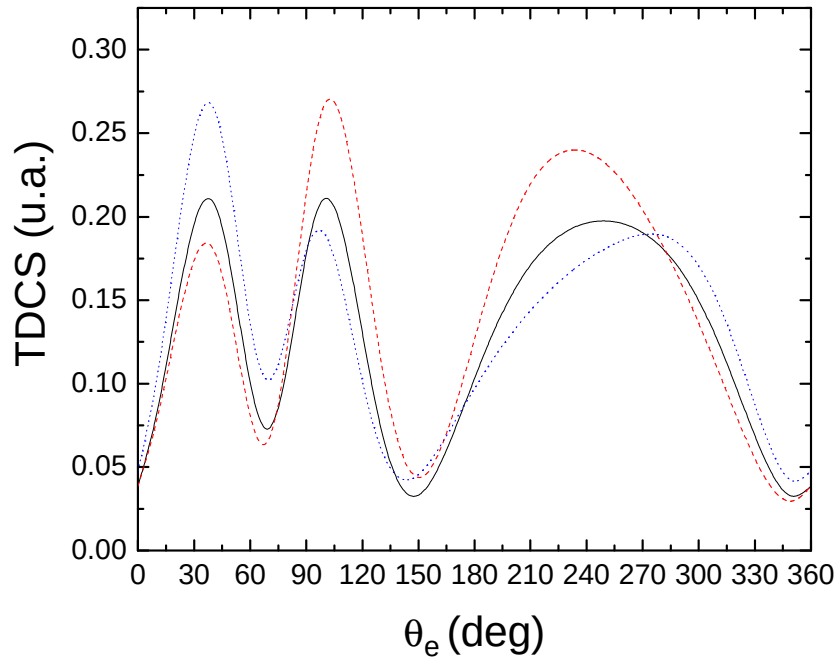


Figure 4.16b : La section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle d'éjection dans le cas de l'ionisation de l'orbitale $1b_2$ de la molécule d'eau par impact d'électrons et de positrons avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 10 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born : pour les électrons (tirets) et pour les positrons (ligne en pointillé).

La thymine a 66 électrons mais notre modèle (la seconde approximation de Born) ne peut être appliqué que pour les 48 électrons des couches de valence [Dal Cappello et al. 2011]. La convergence du développement en ondes partielles des fonctions d'ondes pour les électrons des couches internes est très lente et rend inapplicable notre procédure.

Nous étudions l'ionisation des huit dernières couches pour lesquelles les énergies d'ionisation sont estimées respectivement à 9.14 eV, 11 eV, 11.4 eV, 12.16 eV, 13.16 eV, 14.20 eV, 14.52 eV et 14.70 eV [Bernhardt et al. 2003]. La section efficace triplement différentielle sera calculée dans le cadre de l'approximation de Born en décrivant l'électron éjecté par une onde coulombienne.

Ces expériences sont réalisées dans la géométrie asymétrique coplanaire avec une énergie incidente $E_0 = 250$ eV, l'énergie des électrons éjectés est $E_b = 20$ eV avec $\varphi_a = 180^\circ$,

$\varphi_b = 0^\circ$ et $\theta_a = 15^\circ$ ou $\theta_a = 10^\circ$. Le choix de l'angle $\theta_a = 15^\circ$ correspond pratiquement à la crête de Bethe. Nous avons d'abord étudié la convergence du développement en ondes partielles en appliquant la première approximation de Born pour $\theta_a = 15^\circ$ et pour la dernière couche de valence ($I_i = 9.14$ eV). Nous reportons dans les figures (4.17a) et (4.17b) les SETD respectivement obtenues par nos calculs dans la base monocentrique.

Les figures (4.17a) et (4.17b) montrent clairement que la convergence est atteinte pour $L = 8$ (à partir de $L = 1$ à $L = 8$). Comme nous pouvons le constater, la distribution angulaire est divisée en deux régions : une région binaire entre 0° et 180° et une région de recul entre 180° et 360° . On peut voir sur les figures (4.17) l'existence de deux pics binaires comme dans le cas de l'ionisation de la molécule d'eau (les états $3a_1$, $1b_1$ et $1b_2$).

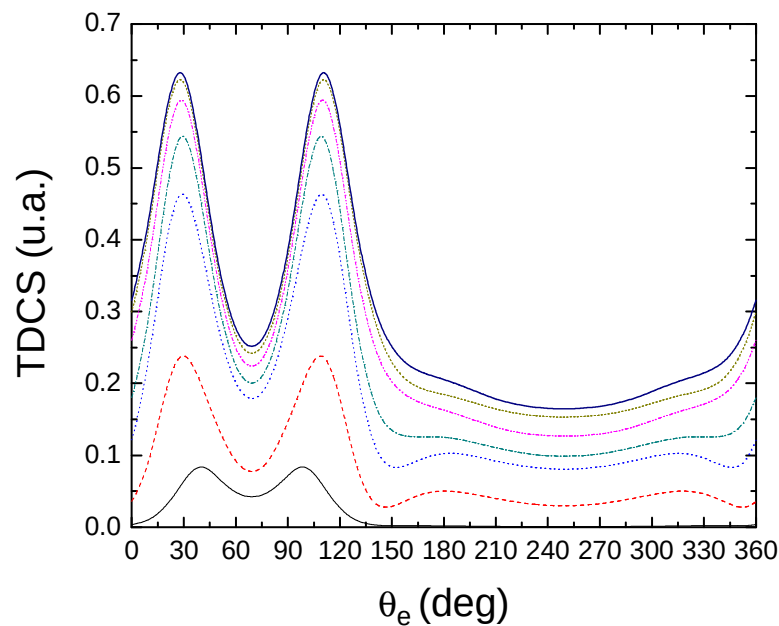


Figure 4.17a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la première orbitale de valence de la thymine ($I_i = 9.14$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ (ligne continue mince), $L=1$ à $L=2$ (tirets), $L=1$ à $L=3$ (ligne en pointillé), $L=1$ à $L=4$ (ligne en pointillé et tirets), $L=1$ à $L=5$ (ligne en tirets et points), $L=1$ à $L=6$ (tirets courts) et pour $L=1$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

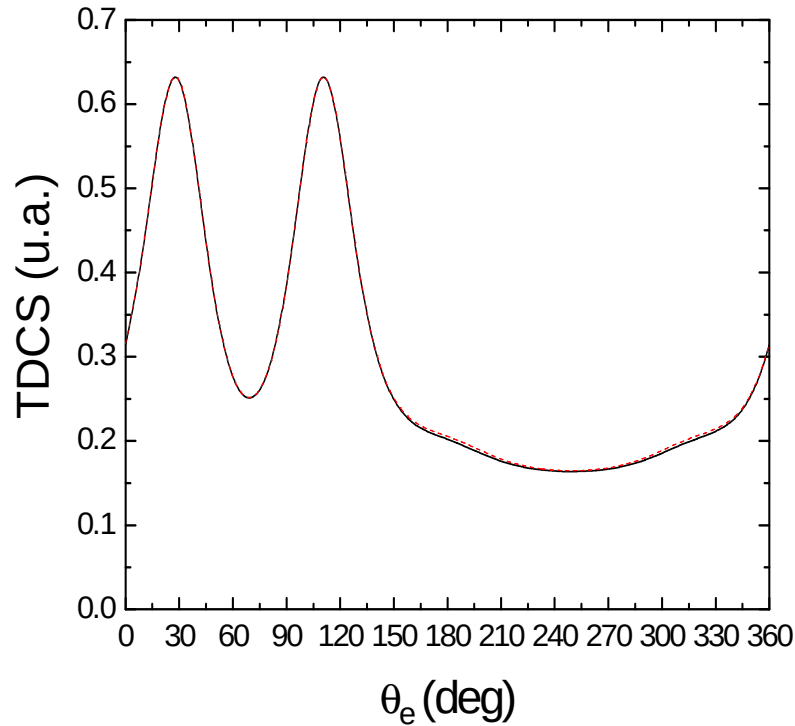


Figure 4.17b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la première orbitale de valence de la thymine ($I_i = 9,14$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ à $L=8$ (ligne continue) et pour $L=1$ à $L=10$ (tirets).

Lorsque nous changeons l'angle de diffusion ($\theta_a = 10^\circ$), les figures (4.18a) et (4.18b) donnent les mêmes courbes que celles obtenues dans le cas précédent ($\theta_a = 15^\circ$), sauf pour l'amplitude de la TDCS qui augmente ici. Nous remarquons aussi que la convergence est également atteinte pour $L = 8$. Un autre fait intéressant est la petite amplitude du pic de recul contrairement au cas de l'ionisation de l'eau. Il est certainement dû à la valeur plus élevée de l'énergie de l'électron éjecté (20 eV au lieu de 8 eV ou 10 eV), parce que d'une manière générale l'amplitude du pic de recul augmente lorsque l'énergie de l'électron éjecté diminue.

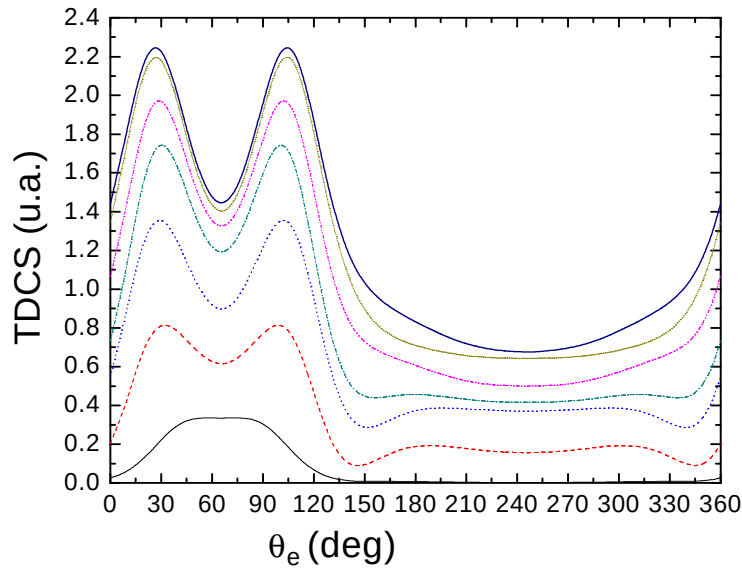


Figure 4.18a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la première orbitale de valence de la thymine ($I_i = 9,14$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ (ligne continue mince), $L=1$ à $L=2$ (tirets), $L=1$ à $L=3$ (ligne en pointillé), $L=1$ à $L=4$ (ligne en pointillé et tirets), $L=1$ à $L=5$ (ligne en tirets et points), $L=1$ à $L=6$ (tirets courts) et pour $L=1$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

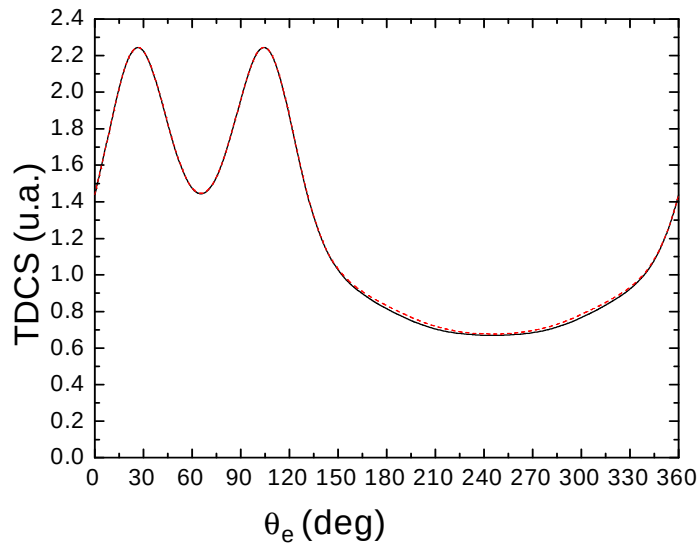


Figure 4.18b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la première orbitale de valence de la thymine ($I_i = 9,14$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ à $L=8$ (ligne continue) et pour $L=1$ à $L=10$ (tirets).

Les résultats sont très semblables dans le cas de l'ionisation de la deuxième couche extérieure ($I_i=11$ eV). La convergence est également atteinte pour $L=8$ dans les deux cas ($\theta_a=15^\circ$ ou $\theta_a=10^\circ$) et les amplitudes sont très proches (figures 4.19 et 4.20).

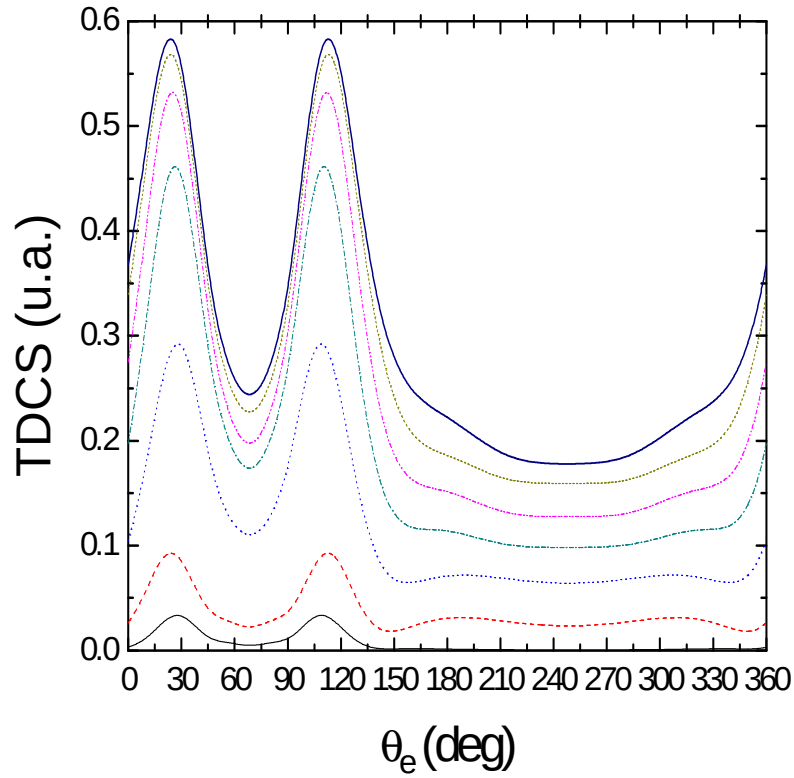


Figure 4.19a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la deuxième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ (ligne continue mince), $L=1$ à $L=2$ (tirets), $L=1$ à $L=3$ (ligne en pointillé), $L=1$ à $L=4$ (ligne en pointillé et tirets), $L=1$ à $L=5$ (ligne en tirets et points), $L=1$ à $L=6$ (tirets courts) et pour $L=1$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

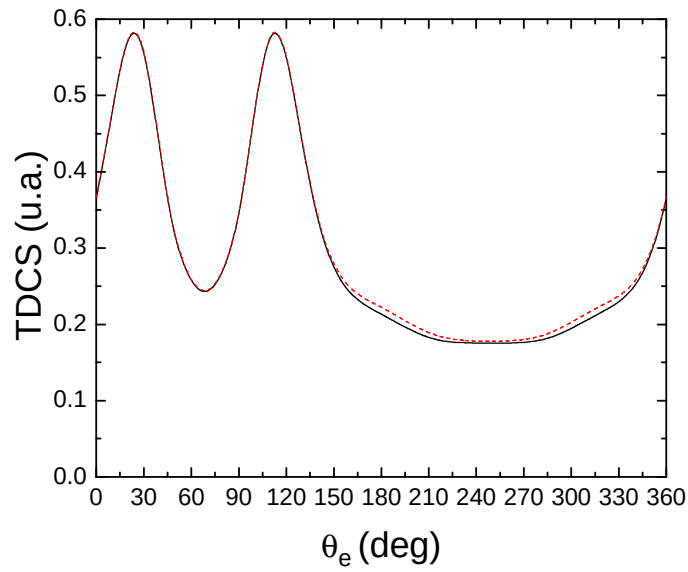


Figure 4.19b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la deuxième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ à $L=8$ (ligne continue) et pour $L=1$ à $L=10$ (tirets).

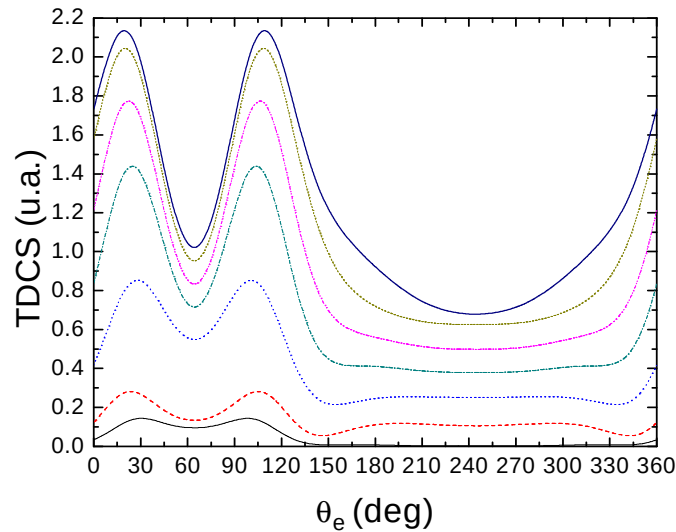


Figure 4.20a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la deuxième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ (ligne continue mince), $L=1$ à $L=2$ (tirets), $L=1$ à $L=3$ (ligne en pointillé), $L=1$ à $L=4$ (ligne en pointillé et tirets), $L=1$ à $L=5$ (ligne en tirets et points), $L=1$ à $L=6$ (tirets courts) et pour $L=1$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

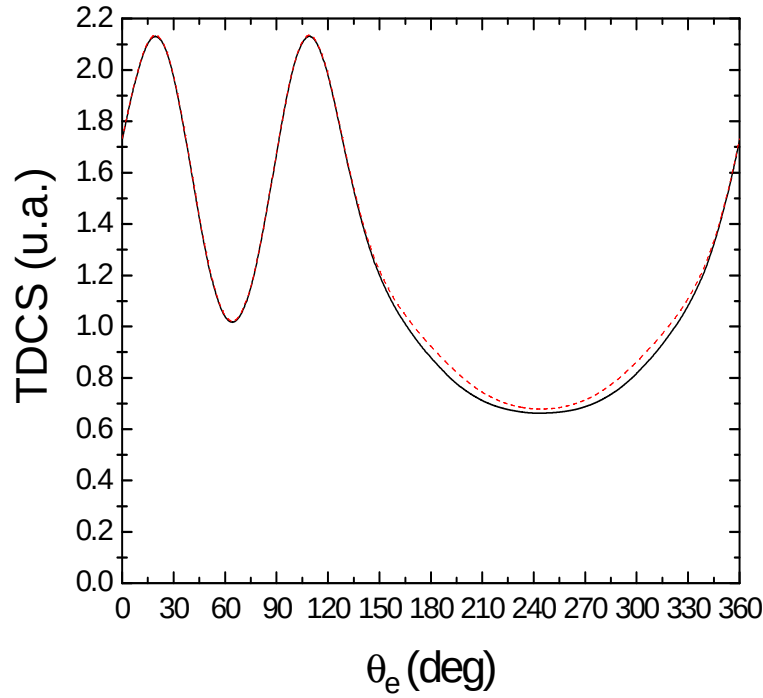


Figure 4.20b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la deuxième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=1$ à $L=8$ (ligne continue) et pour $L=1$ à $L=10$ (tirets).

Plus intéressant est le cas de la troisième couche extérieure ($I_i = 11.4$ eV) où nous observons un changement complet dans les formes des courbes quand nous considérons $\theta_a = 15^\circ$ (figures 4.21a et 4.21b) et $\theta_a = 10^\circ$ (figures 4.22a et 4.22b). Dans le premier cas où l'angle de diffusion est $\theta_a = 15^\circ$, nous obtenons un minimum dans la direction du moment de transfert (pic binaire), tandis que nous obtenons un plateau dans le second cas ($\theta_a = 10^\circ$).

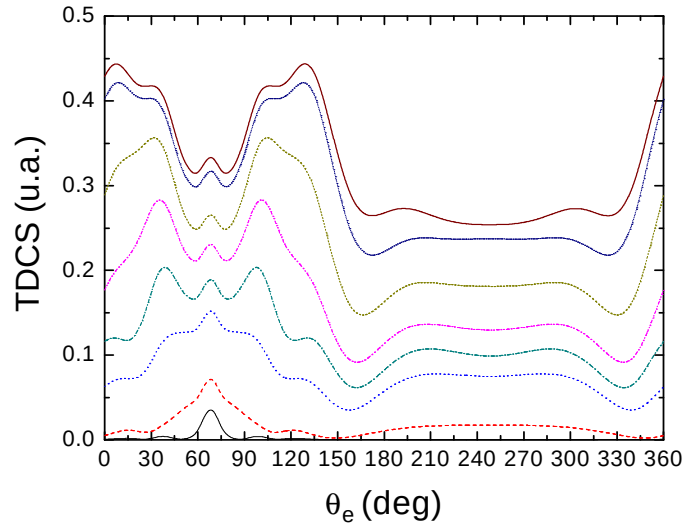


Figure 4.21a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la troisième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11.4$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ (ligne continue mince), $L=0$ à $L=1$ (tirets), $L=0$ à $L=2$ (ligne en pointillé), $L=0$ à $L=3$ (ligne en pointillé et tirets), $L=0$ à $L=4$ (ligne en tirets et points), $L=0$ à $L=5$ (tirets courts) et pour $L=0$ à $L=6$ (ligne en pointillés courts), $L=0$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

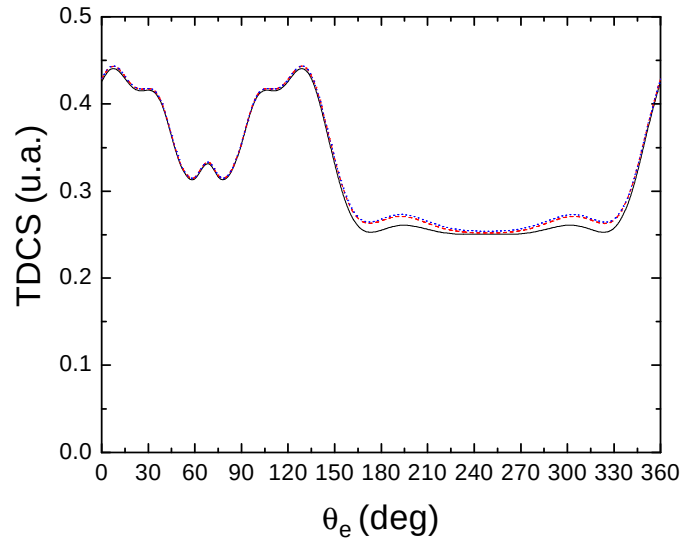


Figure 4.21b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la troisième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11.4$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ à $L=8$ (ligne continue), $L=0$ à $L=9$ (tirets) et pour $L=0$ à $L=10$ (ligne en pointillé).

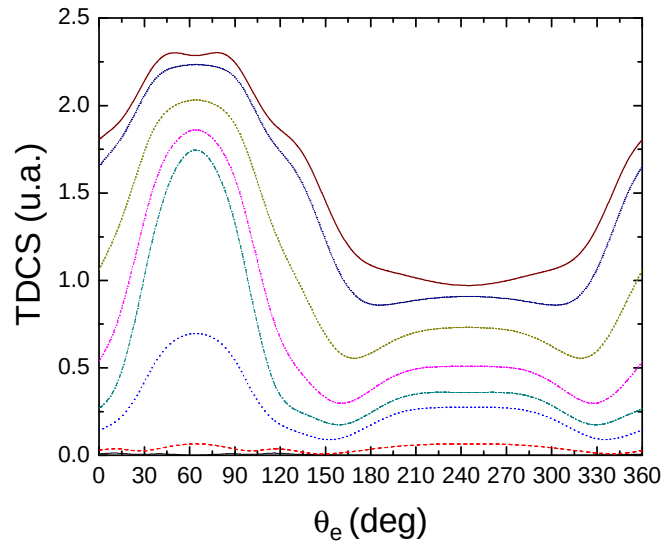


Figure 4.22a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la troisième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11.4$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ (ligne continue mince), $L=0$ à $L=1$ (tirets), $L=0$ à $L=2$ (ligne en pointillé), $L=0$ à $L=3$ (ligne en pointillé et tirets), $L=0$ à $L=4$ (ligne en tirets et points), $L=0$ à $L=5$ (tirets courts), $L=0$ à $L=6$ (ligne en pointillés courts) et pour $L=0$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

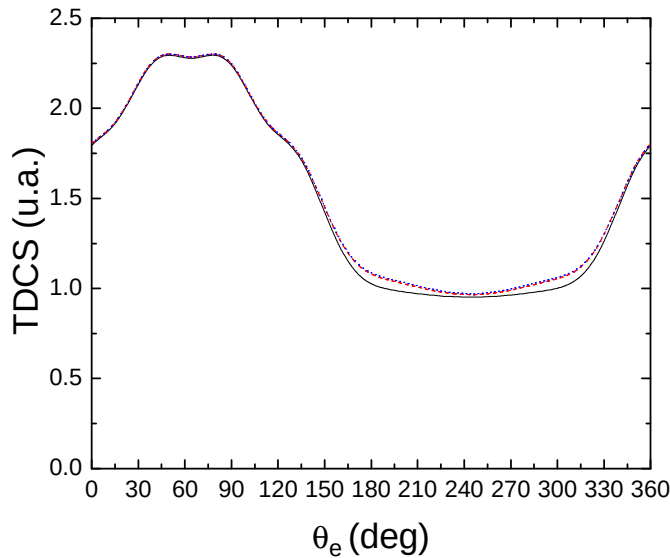


Figure 4.22b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la troisième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 11.4$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ à $L=8$ (ligne continue), $L=0$ à $L=9$ (tirets) et pour $L=0$ à $L=10$ (ligne en pointillé).

Nous remarquons que la convergence est atteinte pour $L = 9$ (à partir de $L = 0$ à $L = 9$).

Pour l'ionisation de la quatrième couche extérieure ($I_i = 12.16$ eV), nous voyons pour l'angle $\theta_a = 15^\circ$ quatre pics binaires (la figure 4.23), alors que nous avons seulement un seul pic pour $\theta_a = 10^\circ$ (la figure 4.24). La convergence est atteinte pour $L = 8$ pour le pic binaire, mais le pic de recul nécessite plus de termes.

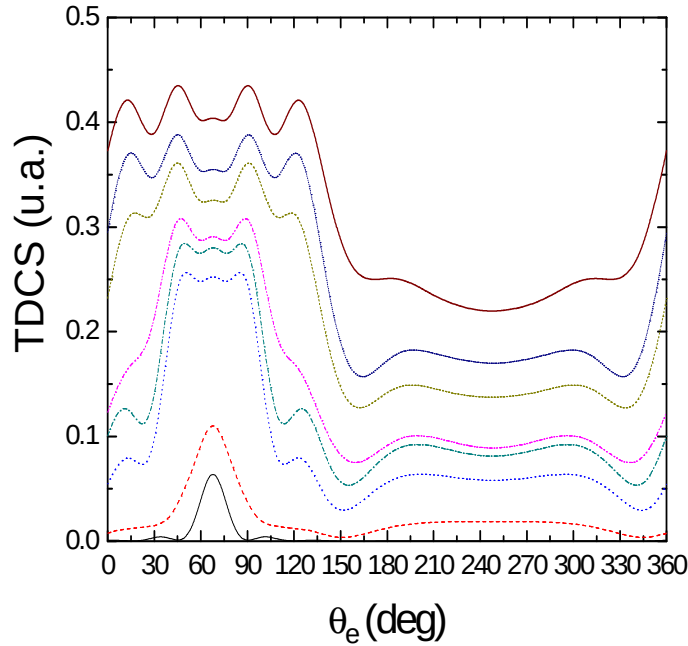


Figure 4.23a : La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la quatrième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 12.16$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre la première approximation de Born: pour $L=0$ (ligne continue mince), $L= 0$ à $L= 1$ (tirets), $L=0$ à $L= 2$ (ligne en pointillé), $L= 0$ à $L= 3$ (ligne en pointillé et tirets), $L= 0$ à $L= 4$ (ligne en tirets et points), $L= 0$ à $L= 5$ (tirets courts) et pour $L= 0$ à $L= 6$ (ligne en pointillés courts), $L=0$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

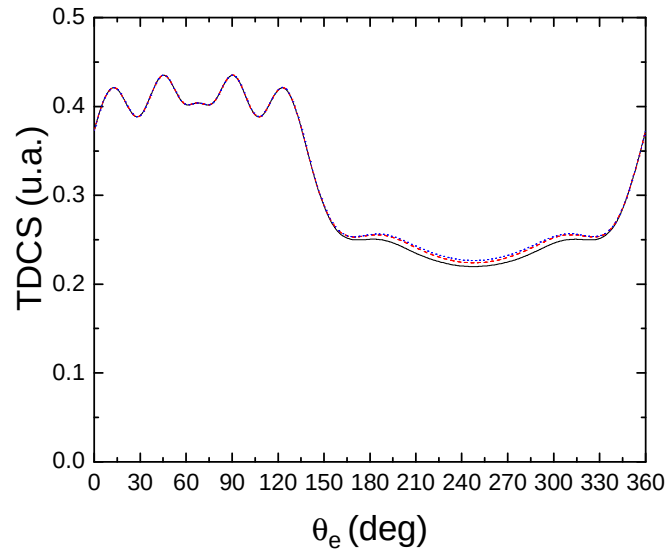


Figure 4.23b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la quatrième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 12.16$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ à $L=10$ (ligne continue), $L=0$ à $L=12$ (tirets), $L=0$ à $L=30$ (ligne en pointillé).

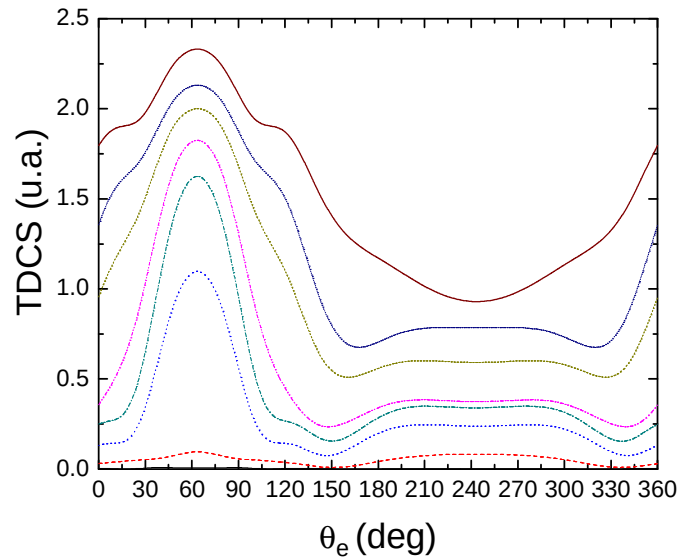


Figure 4.24a: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la quatrième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 12.16$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ (ligne continue mince), $L=0$ à $L=1$ (tirets), $L=0$ à $L=2$ (ligne en pointillé), $L=0$ à $L=3$ (ligne en pointillé et tirets), $L=0$ à $L=4$ (ligne en tirets et points), $L=0$ à $L=5$ (tirets courts) et pour $L=0$ à $L=6$ (ligne en pointillés courts), $L=0$ à $L=10$ (ligne continue épaisse).

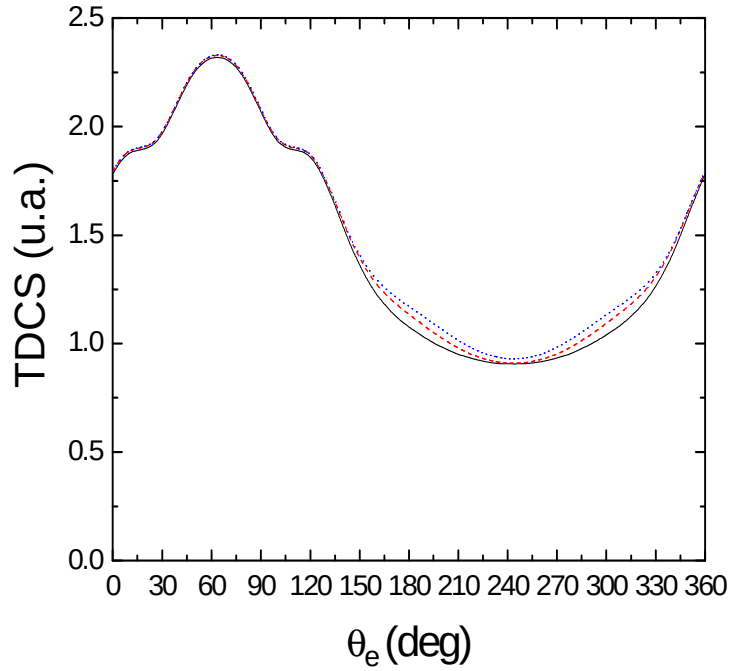


Figure 4.24b: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la quatrième orbitale de valence de la thymine ($I_i = 12.16$ eV) en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born: pour $L=0$ à $L=8$ (ligne continue), $L=0$ à $L=9$ (tirets), $L=0$ à $L=10$ (ligne en pointillé).

La cinquième couche extérieure ($I_i = 13.16$ eV) présente aussi une caractéristique particulière : pour un angle de diffusion de 15° . On remarque un pic binaire formé de deux maximums et d'un minimum de faible amplitude. Cette structure change complètement pour un angle de diffusion de 10° : le minimum a cette fois une grande amplitude, très proche de celle des deux maximums. La convergence du développement en ondes partielles est atteinte pour $L=9$ (de $L=1$ à $L=9$).

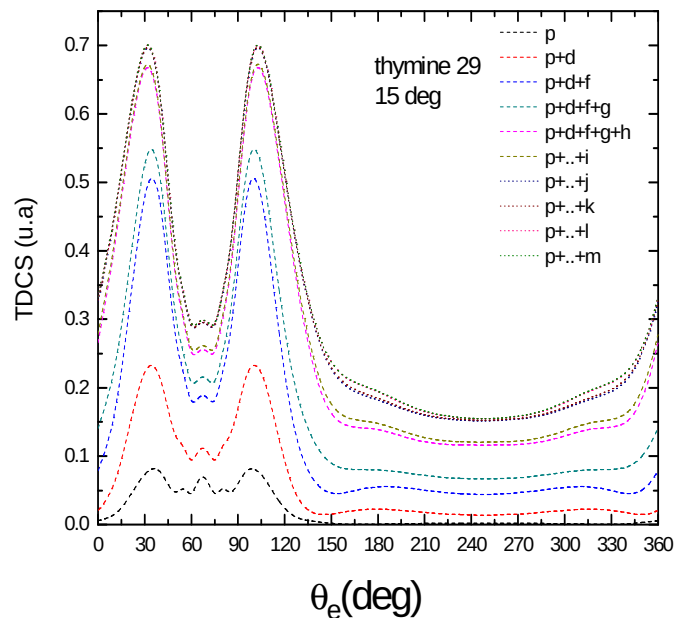


Figure 4.25 : La section efficace triplement différentielle d'ionisation la cinquième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

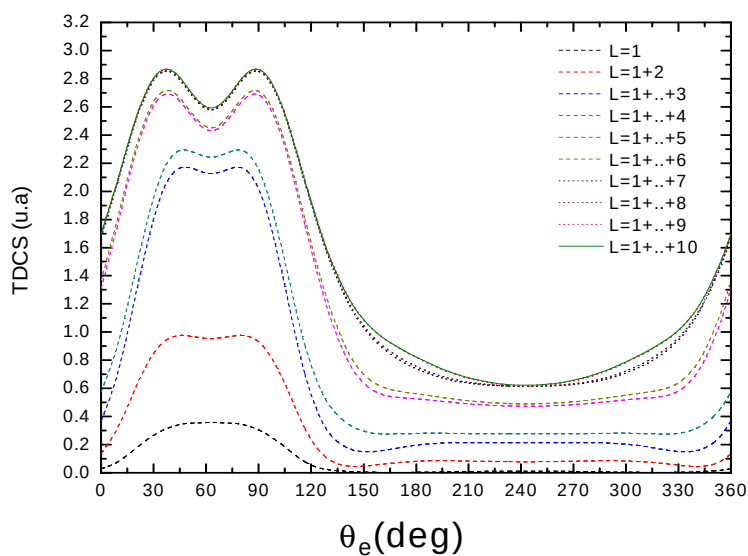


Figure 4.26 : La section efficace triplement différentielle d'ionisation la cinquième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour

les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

La TDCS correspondant à l'ionisation de la sixième couche de valence de la thymine présente aussi des caractéristiques intéressantes : le pic binaire possède une structure proche de celle d'un plateau entre 15° et 135° avec un minimum localisé à 75° pour un angle de diffusion de 15° . Lorsque l'angle de diffusion est de 10° la structure du pic binaire change : le plateau ne présence plus de minimum.

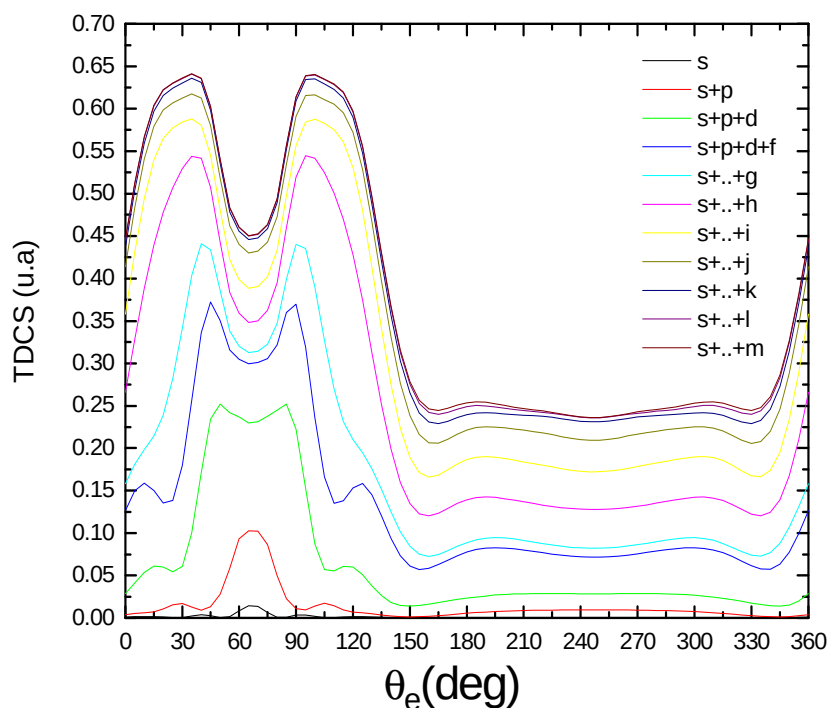


Figure 4.27: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la sixième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

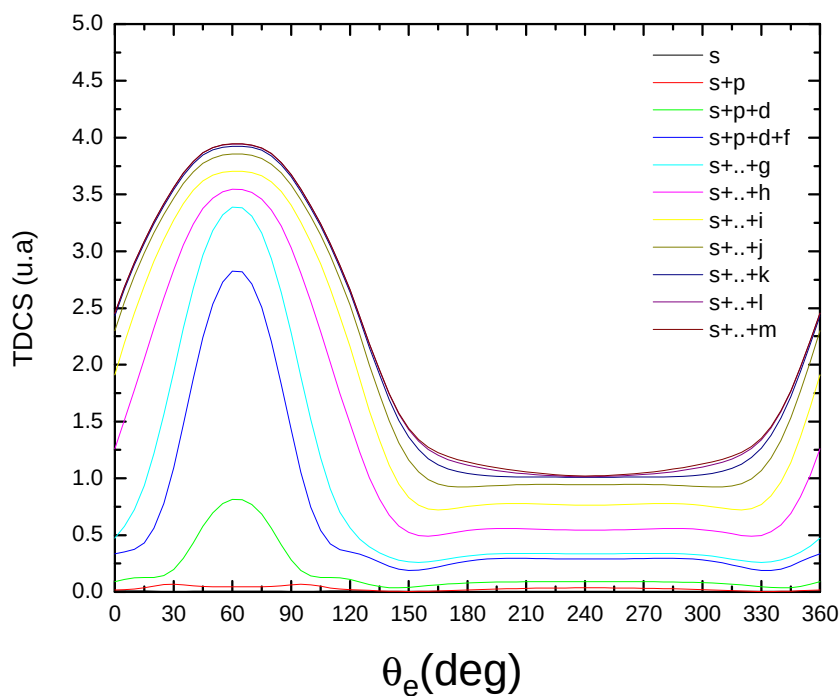


Figure 4.28: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la sixième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

La TDCS correspondant à l'ionisation de la septième couche de la thymine présente un pic binaire classique dédoublé analogue à celui trouvé pour l'ionisation des couches 3a1, 1b1 et 1b2 de l'eau pour un angle de diffusion de 15° pour un angle de diffusion de 10° on retrouve les résultats de l'ionisation de la cinquième orbitale de la thymine.

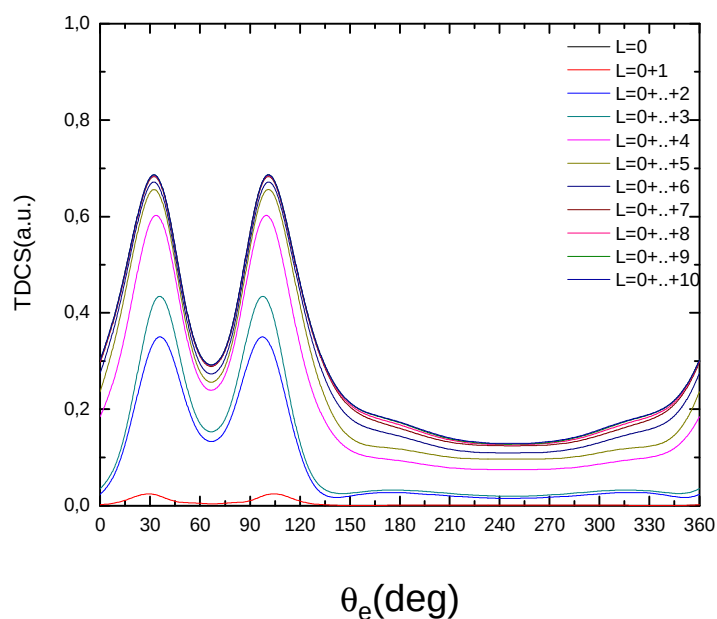


Figure 4.29 : La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la septième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

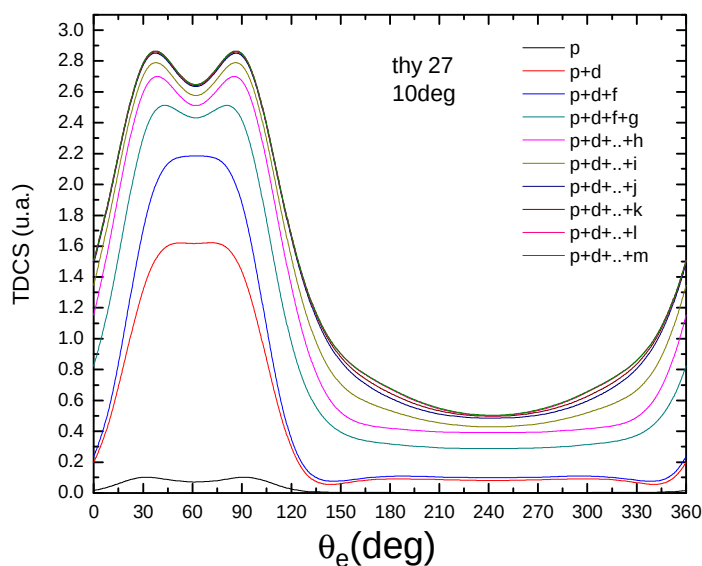


Figure 4.30 : La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la septième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

L'ionisation de la huitième orbitale de valence de la thymine donne une TDCS très particulière pour ce qui concerne le pic binaire : celui-ci possède trois maximums. Cette surprenante structure disparaît pour un angle de diffusion de 10° .

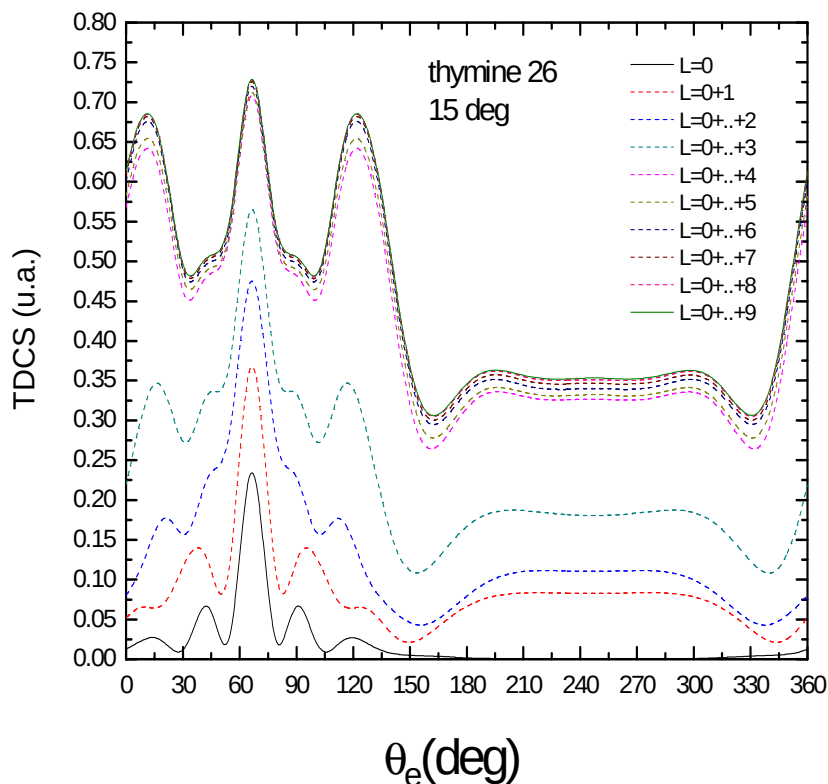


Figure 4.31: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la huitième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

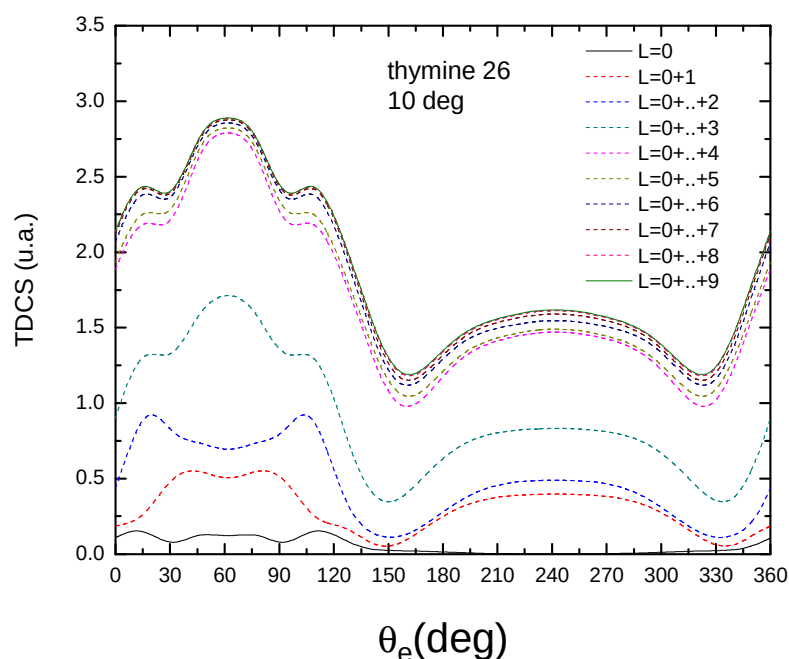


Figure 4.32: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la huitième orbitale de la thymine en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born.

En conclusion les TDCS des huit premières orbitales présentent des structures remarquables en particulier pour la quatrième et la huitième pour un angle de diffusion de 15° . Nous allons maintenant considérer la deuxième approximation de Born. Pour l'ionisation de l'eau nous avons remarqué peu de modifications dans les TDCS à part la dissymétrie du double pic binaire.

La deuxième approximation de Born nécessite malheureusement un temps de calcul conséquent. Typiquement la seconde approximation de Born pour l'ionisation de la molécule d'eau demande 6 heures pour un point alors que pour la molécule de thymine, il est d'environ 40 jours. Vu le temps de calcul requis nous avons appliqué la seconde approximation de Born pour trois situations expérimentales.

La figure 4.33, qui correspond à l'ionisation de la première couche orbitale, donne des résultats proches de ceux obtenus dans le cas de l'ionisation de l'eau : le deuxième pic binaire a son amplitude qui augmente, bien plus que celle du premier, lorsque l'on applique la seconde approximation de Born pour l'ionisation par impact d'électrons. C'est le contraire que l'on observe pour un impact de positrons.

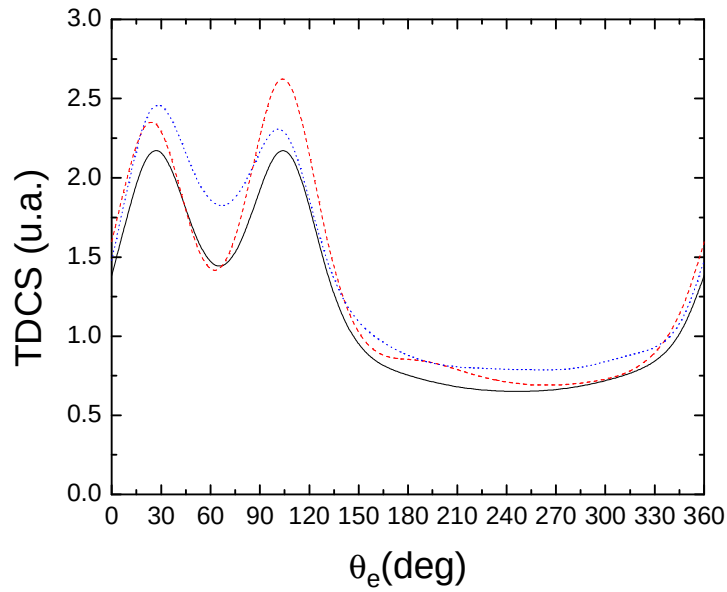


Figure 4.33 : La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la première orbitale de valence de la thymine par impact d'électrons et de positrons en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born : pour les électrons (tirets) et pour les positrons (ligne en pointillé).

La seconde approximation de Born appliquée à l'ionisation de la huitième orbitale de la thymine donne un résultat inattendu : une très forte augmentation du pic central pour un angle de diffusion de 15° l'application de la seconde approximation de Born change ainsi complètement la structure du pic binaire observée lors de l'application de la première approximation de Born (trois pics d'égale amplitude pour le pic binaire). Le pic central a son amplitude multipliée par 2.5 alors que celle des deux autres pics est multipliée par 1.5. Lorsque l'on considère l'impact par positrons le pic central a son amplitude multipliée par 2 et on note la quasi-disparition du troisième pic à 115° .

Le résultat est moins spectaculaire pour un angle de diffusion de 10° . On note néanmoins l'apparition d'un second pic pour un angle de 120° pour un impact par électrons. Ce second pic n'existe pas pour un impact par positrons. On constate aussi une forte augmentation du pic binaire (facteur de 1.5) pour un impact par électrons ou par positrons. Ce résultat est inhabituel car jusqu'à présent il était admis que l'application de la seconde approximation de Born diminuait l'amplitude du pic binaire et augmentait celle du pic de recul pour un impact par électrons (le contraire pour un impact par positrons).

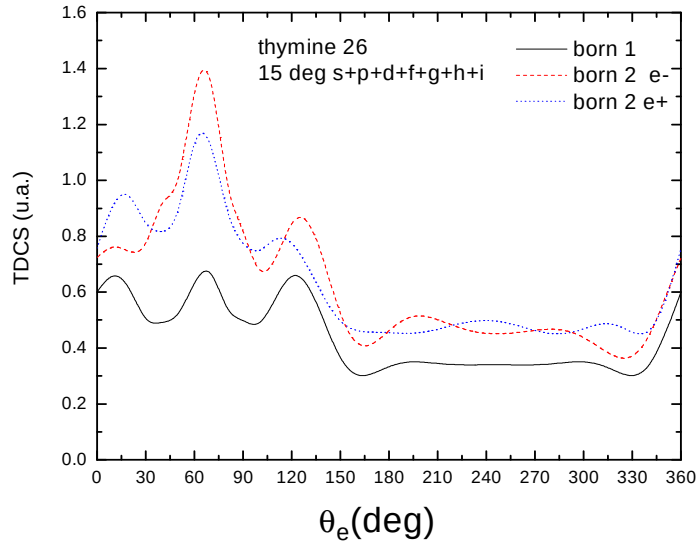


Figure 4.34: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la huitième orbitale de la thymine par impact d'électrons et de positrons en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=15^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born : pour les électrons (tirets) et pour les positrons (ligne en pointillé).

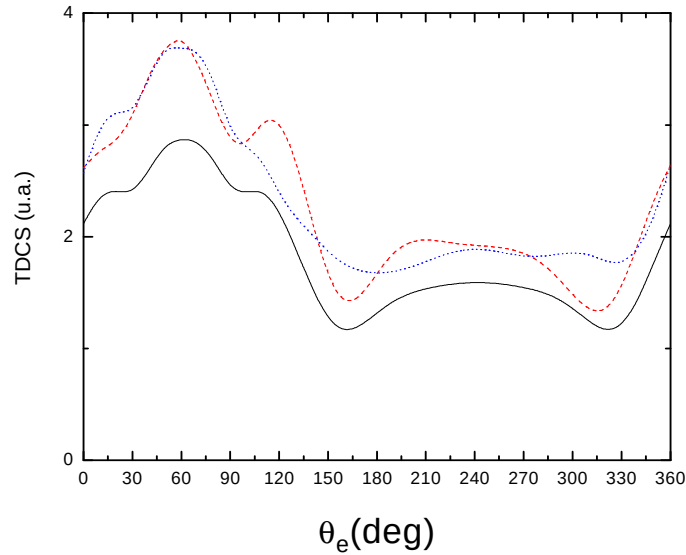


Figure 4.35: La section efficace triplement différentielle d'ionisation de la huitième orbitale de la thymine par impact d'électrons et de positrons en fonction de l'angle d'éjection avec une énergie incidente de 250 eV et une énergie pour les électrons éjectés de 20 eV et un angle de diffusion $\theta_a=10^\circ$. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born (ligne continue), la seconde approximation de Born : pour les électrons (tirets) et pour les positrons (ligne en pointillé).

En conclusion il semble très important de considérer la seconde approximation de Born, en particulier pour les couches électroniques plus internes (de la cinquième à la huitième).

Conclusion générale :

Nous avons traité dans ce travail par une approche moléculaire monocentrique le problème de l'ionisation simple de molécules d'intérêt biologiques (les quatre bases de l'ADN) et de petites molécules par impact d'électrons.

Dans la première partie de notre étude, nous avons rappelé quelques notions de la théorie des collisions nécessaires à l'étude de l'ionisation (e , $2e$) de cibles moléculaires. Nous avons défini les conditions cinématiques et les différentes situations expérimentales dans lesquelles sont réalisées ce 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 une énergie intermédiaire est utilisée pour tester les fonctions d'ondes décrivant la cible.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les théories générales de l'ionisation des 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 appliqué notre modèle 1CW à l'étude de l'ionisation de petites molécules : H_2O , NH_3 , CH_4 et HF afin de calculer les sections efficaces différentielle et totale en utilisant la fonction d'onde monocentrique de Moccia [Moccia 1964] décrivant les états initiaux de ces molécules. Ce modèle (1CW) est basé sur la première approximation de Born et l'électron éjecté est décrit par une onde Coulombienne.

Afin de tester la fonction d'onde, nous avons comparé dans la géométrie symétrique non coplanaire nos résultats avec les mesures EMS correspondantes pour H_2O [Bawagan et al. 1987], NH_3 [Bawagan et al. 1988], CH_4 [Clark et al. 1990] et HF [Hollebone et al. 1993] où nous avons remarqué un accord raisonnable entre nos résultats et les résultats expérimentaux. On peut conclure que notre fonction d'onde monocentrique est parfaitement adaptée à l'étude du processus (e , $2e$) du moins pour les petites molécules.

Dans la partie dynamique, nous avons calculé la DDCS, SDSCS et TCS en géométrie asymétrique coplanaire pour les quatre molécules où nous avons remarqué que notre modèle (1CW) donne un bon accord avec l'expérience ([Opal et al. 1972]) pour les DDSCS pour les trois cibles, sauf dans certaines régions pour la molécule CH_4 (l'accord est parfait pour les énergies d'éjection jusqu'à environ 70 eV, mais pour des valeurs plus élevées, les expériences sont sous-estimées). Pour la SDSCS, nos résultats montrent un accord assez bon avec les expériences d'Opal et al. [Opal et al. 1972] et nous avons remarqué aussi que l'accord global des résultats des TCS avec l'ensemble des expériences est raisonnable pour chaque molécule.

Dans la dernière partie, nous avons choisi la molécule de thymine parmi les quatre bases de l'ADN comme application aux molécules d'intérêt biologiques où nous avons utilisé la première et la seconde approximation de Born pour étudier la simple ionisation des quatre dernières couches de valence de cette molécule. Nous avons appliqué premièrement notre modèle à l'ionisation de la molécule d'eau en utilisant des fonctions d'onde monocentriques calculées à partir d'un programme GAUSSIAN et les résultats donnent un bon accord avec les autres modèles (BBK et DS3C) et avec les données expérimentales de Milne-Brownlie et al. [Milne-Brownlie et al. 2004]. Nous avons remarqué que la convergence du développement en ondes partielles est très rapide et limité à un terme ($L = 0$ ou $L = 1$).

L'ionisation des huit dernières couches de valence de la molécule de thymine nécessite plus de termes dans le développement de la fonction d'onde initiale (généralement $L = 8$ ou $L = 9$). Nous avons observé dans certains cas, une structure complexe de courbes dans la crête de Bethe. Tous ces résultats peuvent maintenant être utilisés pour les prochaines expériences sur l'ionisation de la molécule de thymine par impact d'électrons (ou de positrons).

Comme première conclusion, il semble très intéressant d'étudier la quatrième et la huitième couche extérieure de la molécule de thymine qui présentent des structures très complexes pour le pic binaire dans la crête de Bethe ($\theta_s = 15^\circ$). La deuxième approximation de Born nécessite une grande quantité de temps de calcul par ordinateur. Typiquement la seconde approximation de Born pour l'ionisation de la molécule d'eau nécessite 6 heures pour un point alors que pour la molécule de thymine, il faut environ 40 jours. L'application de la seconde approximation de Born nous a donné des premiers résultats spectaculaires (cas de l'ionisation de la huitième couche) car l'amplitude du pic binaire est multipliée par deux et la structure de la courbe change profondément.

Nous pouvons conclure que notre modèle est capable de reproduire les sections efficaces simplement, doublement et triplement différentielle et ainsi que la section efficace totale, alors que les calculs basés sur les modèles BED et BEB [Kim and Rudd 1994] restent limités à la section efficace simplement différentielle et à la section efficace totale. Notre traitement n'a besoin que de la connaissance de la fonction d'onde initiale monocentrique et peut être étendu à de plus grandes molécules comme les bases de l'ADN [Dal Cappello et al. 2008].

Nous espérons que ce travail ouvre la voie à de nouvelles expériences, surtout pour les sections efficaces triplement différentielle qui donnent les informations les plus précises sur le mécanisme de l'ionisation d'un atome ou une molécule. Une connaissance de ce mécanisme

est essentielle pour l'étude de la pénétration des particules chargées à travers des structures biologiques.

Annexe A : Calcul l'énergie Cinétique moyenne

L'énergie cinétique moyenne est donnée par la relation suivante :

$$E_{moy} = \left\langle \varphi_{nlm} \left| \frac{P^2}{2m} \right| \varphi_{nlm} \right\rangle = \left\langle \varphi_{nlm} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_{nlm} \right\rangle \quad (A.1)$$

$$E_{moy} = - \int \varphi_{nlm}^* \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_{nlm} d\vec{r} \quad (A.2)$$

En unité atomique, le terme E_{moy} s'écrit :

$$E_{moy} = - \int \varphi_{nlm}^* \frac{\Delta}{2} \varphi_{nlm} d\vec{r} \quad (A.3)$$

$$\text{Avec } \varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega) \quad (A.4)$$

$$\Delta \text{ est donné en coordonné sphérique par : } \Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r}{\partial r^2} - \frac{L^2}{r^2} \quad (A.5)$$

En remplaçant les relations (A.4) et (A.5) dans (A.3), on obtient :

$$E_{moy} = - \frac{1}{2} \int_0^\infty R_{nl}^* \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) R_{nl} r^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 + \frac{1}{2} \int \varphi_{nlm}^* \frac{L^2}{r^2} \varphi_{nlm} d\vec{r} \quad (A.6)$$

Avec :

$$L^2 \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = l(l+1) \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = 1$$

$$\int \varphi_{nlm}^* \varphi_{nlm} d\vec{r} = 1$$

Donc E_{moy} devient :

$$E_{moy} = - \frac{1}{2} \int_0^\infty R_{nl}^* \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl} r^2 dr \quad (A.7)$$

$$E_{moy} = \int_0^\infty R_{nl}^* I r^2 dr \quad (A.8)$$

Il reste seulement de calculer le terme $I = \frac{-1}{2} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl}$

Exemple :

L'état 1s :

Le terme I est donné dans ce cas :

$$I_{1s} = \frac{-1}{2} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) R_{10} \quad (\text{A.9})$$

Avec $R_{10} = \exp(-\alpha r)$

On dérive la relation (A.9) par rapport à r , on obtient :

$$I_{1s} = \frac{-1}{2} \left(\frac{-2}{r} \alpha + \alpha^2 \right) R_{10} = \frac{1}{2r^2} [2\alpha r - (\alpha r)^2] R_{10} \quad (\text{A.10})$$

L'état 2s:

$$I_{2s} = \frac{-1}{2} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) R_{20} \quad (\text{A.11})$$

Avec $R_{20} = r \exp(-\alpha r)$

En dérivant l'expression (A.11) par rapport à r , on trouve :

$$I_{2s} = \frac{-1}{2} \left(\frac{2}{r^2} - \frac{4\alpha}{r} + \alpha^2 \right) R_{20} = \frac{1}{2r^2} [4\alpha r - (\alpha r)^2 - 2] R_{20} \quad (\text{A.12})$$

L'état 2p:

$$I_{2p} = \frac{-1}{2} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \right) R_{21} \quad (\text{A.13})$$

Avec $R_{21} = r \exp(-\alpha r)$

En utilisant la même méthode, on obtient :

$$I_{2p} = \frac{-1}{2} \left(\frac{2}{r^2} - \frac{4\alpha}{r} + \alpha^2 - \frac{2}{r^2} \right) R_{21} = \frac{1}{2r^2} [4\alpha r - (\alpha r)^2 - 2 + 2] R_{21} \quad (\text{A.14})$$

Donc :

$$I_{2p} = \frac{1}{2r^2} [4\alpha r - (\alpha r)^2] R_{21} \quad (\text{A.15})$$

Pour l'état 3s :

$$I_{3s} = \frac{1}{2r^2} [6\alpha r - (\alpha r)^2 - 6] R_{30} \quad (\text{A.16})$$

Pour l'état 3p :

$$I_{3p} = \frac{1}{2r^2} [6\alpha r - (\alpha r)^2 - 4] R_{3p} \quad (\text{A.17})$$

La procédure est la même pour les autres états.

Annexe B : Calcul l'amplitude de diffusion dans le cadre de la seconde approximation de Born

Dans le cadre de la seconde approximation de Born, l'amplitude de diffusion dans le cas du processus (e,2e) de la molécule H₂ est donnée par :

$$f_{B2} = -\frac{1}{\pi} \sum_m \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \left\langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| \psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) \right\rangle \times \frac{\left\langle \psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0) \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \right\rangle}{k_0^2 - k_b^2 - 2|I_m| + i\varepsilon} \quad (B.1)$$

où $\psi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ représente un état intermédiaire de la molécule, la sommation s'effectuant sur tous les états intermédiaires et $|I_m|$ est la différence en énergie entre l'état initial et l'état intermédiaire. Toutes ces quantités sont reliées à travers la loi de conservation de l'énergie du système projectile- cible :

$$\frac{k_0^2}{2} = \frac{k_a^2}{2} + \frac{k_b^2}{2} + I_m \quad \text{avec } I_m = E_0 - E_m \quad (B.2)$$

Dans le cas du modèle à un électron actif, il est possible de calculer le terme f_{B2} en remplaçant le terme I_m par un terme I de telle sorte que la somme sur les états intermédiaires puisse s'effectuer à l'aide de la relation de fermeture ($\sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| = 1$) et l'expression de f_{B2}

devient :

$$\bar{f}_{B2} = -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \frac{\left\langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) e^{i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0} \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0} \right\rangle \left\langle e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0} \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0} \right\rangle}{k_0^2 - k_b^2 - 2I + i\varepsilon} \quad (B.3)$$

$$\bar{f}_{B2} = -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \frac{J}{k_0^2 - k_b^2 - 2I + i\varepsilon} \quad (B.4)$$

Le terme J dans la relation (B.4) est donné par : $J = J_1 \cdot J_2$

$$\text{Avec : } J_1 = \left\langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) e^{i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0} \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0} \right\rangle \quad (B.5)$$

$$J_2 = \left\langle e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_0} \middle| V(r_0, r_1, \dots, r_N) \middle| \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0} \right\rangle \quad (B.6)$$

Sachant que :

$$V = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} - \frac{1}{r_0} \quad (\text{B.7})$$

et en effectuant l'intégration par rapport à r_0 dans J_1 obtient :

$$J_1 = \langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) | \int \left(\frac{e^{i\vec{K}_2 \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{e^{i\vec{K}_2 \cdot \vec{r}_0}}{r_0} \right) d\vec{r}_0 \quad (\text{B.8})$$

où $\vec{K}_2 = \vec{K}_b - \vec{K}_a$

En utilisant la relation de Bethe :

$$\int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{K^2} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) \quad (\text{B.9})$$

La relation (B.8) devient :

$$J_1 = \langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) | \frac{4\pi}{K_2^2} (e^{i\vec{K}_2 \cdot \vec{r}_1} - 1) \quad (\text{B.10})$$

En procédant de la même façon, le terme J_2 s'écrit :

$$J_2 = \frac{4\pi}{K_1^2} (e^{i\vec{K}_1 \cdot \vec{r}_1} - 1) \langle \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{B.11})$$

Avec $\vec{K}_1 = \vec{k}_0 - \vec{k}_b$

L'expression de la quantité J est alors :

$$J = \langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) | \frac{(4\pi)^2}{K_2^2 K_1^2} (e^{i\vec{K}_2 \cdot \vec{r}_1} - 1)(e^{i\vec{K}_1 \cdot \vec{r}_1} - 1) | \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (\text{B.12})$$

$$J = \frac{(4\pi)^2}{K_2^2 K_1^2} [F(K) - F(K_2) - F(K_1) + F(0)] \quad (\text{B.13})$$

où $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$ est le moment de transfert.

$F(K) = \langle \psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{k}_b) | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_1} | \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle$ (le calcul de $F(K)$ a été détaillé dans l'annexe C).

La relation (B.4) devient :

$$\bar{f}_{B2} = -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\vec{k}_b}{(2\pi)^3} \frac{[F(K) - F(K_2) - F(K_1) + F(0)] (4\pi)^2}{k_0^2 - k_b^2 - 2I + i\epsilon} \frac{1}{K_2^2 K_1^2} \quad (\text{B.14})$$

Dans tous les cas le calcul des termes dans (B.14) nécessite une très grande attention à cause de l'existence de singularités pour $K_1^2 = 0$, $K_2^2 = 0$ et $k_b^2 = k_0^2 - 2I$ (où K_1 et K_2 sont définis par $\vec{K}_1 = \vec{k}_0 - \vec{k}_b$ et $\vec{K}_2 = \vec{k}_b - \vec{k}_a$). Ces termes sont calculés d'une manière exacte sans aucune approximation.

En effet, selon Piroux (1983) le calcul de $\bar{f}_{B2}$ revient à évaluer une intégrale de forme :

$$I = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int d\vec{k} \frac{W(k, \theta_k, \varphi_k)}{k^2 - p^2 - i\varepsilon} \quad (\text{B.15})$$

En utilisant la relation : $(k^2 - p^2 - i\varepsilon)^{-1} = P(k^2 - p^2)^{-1} + i\pi\delta(k^2 - p^2)$, où $\mathbf{p}$ veut dire valeur principale, on obtient :

$$I = \int d\vec{k} \frac{W(k, \theta_k, \varphi_k)}{k^2 - p^2} + \frac{i\pi}{2} p \int d\hat{k} W(p, \theta_k, \varphi_k) \quad (\text{B.16})$$

La difficulté réside dans le calcul du première terme de la relation (B.16) qui présence une singularité pour $k=p$.

Le problème a été évité en effectuant un développement en série de l'intégrant autour de la singularité tel que :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_a^{\lambda-\varepsilon} \frac{f(x)}{x-\lambda} dx + \int_{\lambda+\varepsilon}^b \frac{f(x)}{x-\lambda} dx \right] = \int_a^{\lambda-\Delta} \frac{f(x)}{x-\lambda} dx + \int_{\lambda+\Delta}^b \frac{f(x)}{x-\lambda} dx + 2 \sum_{n=0}^{\infty} f^{(2n+1)}(\lambda) \Delta^{2n+1} / [(2n+1)!(2n+1)]$$

Généralement le premier terme de la sommation sur n est suffisant, les autres étant faibles. Il reste à choisir convenablement le paramètre Δ pour effectuer les intégrations sur dx .

Annexe C :

Calcul de l'élément de matrice I

1)- Cas général :

$$I = \langle \phi_{nlm}(\vec{r}) | \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) | \psi_{n'l'm'}(\vec{r}) \rangle \quad (C.1)$$

L'intégral I s'écrit donc :

$$I = \int \phi_{nlm}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \psi_{n'l'm'}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (C.2)$$

$$\text{Avec } \phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega), \psi_{n'l'm'}(\vec{r}) = R_{n'l'}(r) Y_{l'm'}(\Omega) \quad (C.3)$$

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

$$\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{l'', m''} i^{l''} J_{l''}(Kr) Y_{l'' m''}^*(\Omega_K) Y_{l'' m''}(\Omega) \quad (C.4)$$

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

En remplaçant les relations (C.3) et (C.4) dans (C.2), on obtient :

$$\begin{aligned} I &= 4\pi \sum_{l'' m''} i^{l''} Y_{l'' m''}^*(\Omega_K) \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) J_{l''}(Kr) r^2 dr \int Y_{lm}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) Y_{l'' m''}(\Omega) d\Omega \\ &= 4\pi i^{l''} \sum_{l'' m''} Y_{l'' m''}^*(\Omega_K) \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) J_{l''}(Kr) r^2 dr \int Y_{l,-m}(\Omega) Y_{l',m'}(\Omega) Y_{l'',m''}(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (C.5)$$

Dans l'équation (C.5), on peut calculer la partie angulaire en utilisant la relation [Houamer 2004] :

$$\int Y_{l_1, m_1}(\Omega) Y_{l_2, m_2}(\Omega) Y_{l_3, m_3}(\Omega) d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (C.6)$$

Avec les conditions :

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad l_1 - l_2 - l_3 \text{ paire et } |l_1 - l_2| \leq l_3 \leq l_1 + l_2$$

Quant à la partie radiale elle contient toujours des termes sous la forme :

$$\int_0^\infty r^n \exp(-\alpha r) J_l(Kr) dr \quad (C.7)$$

Ces termes sont calculables de façon analytique exacte.

2)- Exemple : Calcul du terme $I = \langle \phi_{320}(\vec{r}) | \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) | \psi_{210} \rangle$:

D'après les relations (C.5) et (C.6), l'intégrale I s'écrit alors :

$$I = 4\pi \sum_{l'' m''} i^{l''} Y_{l'' m''}^*(\Omega_K) \int_0^\infty R_{32}(r) R_{21}(r) J_{l''}(Kr) r^2 dr \int Y_{2,0}^*(\Omega) Y_{l'' m''}(\Omega) Y_{1,0}(\Omega) d\Omega \quad (C.8)$$

avec : $m'' = 0$
 $l'' = 1, 3$

ce qui entraîne :

$$I = 4\pi i \left\{ Y_{1,0}(\Omega_K) A(2,1,1) \int R_{32}(r) R_{21}(r) J_1(Kr) r^2 dr - Y_{3,0}(\Omega_K) A(2,1,3) \int R_{32}(r) R_{21}(r) J_3(Kr) r^2 dr \right\}$$

où $R_{32}(r)$ et $R_{21}(r)$ sont respectivement données par :

$$R_{32}(r) = \frac{4(\alpha_d)^{\frac{7}{2}}}{3\sqrt{10}} r^2 \exp(-\alpha_d r) \text{ et } R_{21}(r) = \frac{2(\alpha_p)^{\frac{7}{2}}}{\sqrt{3}} r \exp(-\alpha_p r)$$

L'intégrale I devient alors :

$$I = \frac{32\pi i (\alpha_p)^{\frac{5}{2}} (\alpha_d)^{\frac{7}{2}}}{3\sqrt{30}} \left\{ Y_{1,0}(\Omega_K) A(2,1,1) B_1(K, \alpha) - Y_{3,0}(\Omega_K) A(2,1,3) B_3(K, \alpha) \right\}$$

avec :

$$A(2,1,l) = \sqrt{\frac{15(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} 2 & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

$$B_l(K, \alpha) = \int_0^\infty r^5 J_l(Kr) \exp(-\alpha r) dr, \quad \alpha = \alpha_p + \alpha_d$$

Annexe D : Transformée de Fourier-Coulomb :

Exemple : 2p₀

$$T_{2p_0} = \left\langle (2\pi)^{\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}} e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1+i\alpha) {}_1F_1(-i\alpha, 1-i(k_e r + \vec{k}_e \cdot \vec{r})) \left| e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right| \frac{2}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\frac{5}{2}} r e^{-\varepsilon r} Y_1^0 \right\rangle \quad (D.1)$$

($\alpha = z/k_e$)

où :

$${}_1F_1(i\alpha, 1-i(k_e r + \vec{k}_e \cdot \vec{r})) = \frac{1}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \int_0^1 dt t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} \exp(ik_e r t) \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r} t) \quad (D.2)$$

En utilisant la relation (D.2), le terme T_{2p_0} s'écrit :

$$T_{2p_0} = \frac{e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1-i\alpha) 2\varepsilon^{\frac{5}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sqrt{3}} \int_0^1 \frac{dt}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \int d\vec{r} t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} e^{i(\vec{K}-\vec{k}_e) \cdot \vec{r}} e^{ik_e r t} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r} t} r e^{-\varepsilon r} Y_1^0 \quad (D.3)$$

$$T_{2p_0} = \frac{e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1-i\alpha) 2\varepsilon^{\frac{5}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sqrt{3}} \int_0^1 \frac{dt}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \int d\vec{r} t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} e^{i(\vec{K}-\vec{k}_e(1-t)) \cdot \vec{r}} r e^{-(\varepsilon-ik_e t)r} Y_1^0 \quad (D.4)$$

On pose $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}_e(1-t)$; $\beta = \varepsilon - ik_e t$

$$T_{2p_0} = \frac{e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1-i\alpha) 2\varepsilon^{\frac{5}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sqrt{3} \Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \int_0^1 dt t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} 8\pi i \left(\frac{-d}{d\varepsilon} \right) \frac{q Y_1^0}{(q^2 + \beta^2)^2} \quad (D.5)$$

$$T_{2p_0} = -\frac{16\pi i e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1-i\alpha) \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sqrt{3} \Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \frac{d}{d\varepsilon} \left[\int_0^1 dt t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} \frac{q Y_1^0}{(q^2 + \beta^2)^2} \right] \quad (D.6)$$

$$\begin{aligned} \text{où : } q Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} q \cos \theta_q = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} (k_i - k_s \cos \theta_s - k_e \cos \theta_e (1-t)) \\ &= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} (k_i - k_s \cos \theta_s - k_e \cos \theta_e + k_e \cos \theta_e t) \end{aligned} \quad (D.7)$$

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi \Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \frac{d}{d\varepsilon} \left[\int_0^1 dt t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} \frac{(k_i - k_s \cos \theta_s - k_e \cos \theta_e + k_e \cos \theta_e t)}{(q^2 + \beta^2)^2} \right] \quad (D.8)$$

$$\begin{aligned} T_{2p_0} &= -\frac{i e^{\frac{\pi}{2}\alpha} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi \Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \frac{d}{d\varepsilon} \left[\int_0^1 dt t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} \frac{(k_i - k_s \cos \theta_s - k_e \cos \theta_e)}{(q^2 + \beta^2)^2} \right. \\ &\quad \left. + k_e \cos \theta_e \int_0^1 dt \frac{t^{i\alpha} (1-t)^{-i\alpha}}{(q^2 + \beta^2)^2} \right] \end{aligned} \quad (D.9)$$

On pose $q^2 + \beta^2 = A + B t$; $A = (\vec{K} - \vec{k}_e)^2 + \varepsilon^2$; $B = -2(k_e^2 + i\varepsilon k_e - \vec{K} \cdot \vec{k}_e)$; $w = \frac{-B}{A}$.

Dans ce cas le terme T_{2p0} devient :

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi \Gamma(i\alpha) \Gamma(1-i\alpha)} \frac{d}{d\varepsilon} \left[k_z \int_0^1 dt \frac{t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha}}{A^2 (1 + \frac{B}{A} t)^2} + k_e \cos \theta_e \int_0^1 dt \frac{t^{i\alpha} (1-t)^{-i\alpha}}{A^2 (1 + \frac{B}{A} t)^2} \right] \quad (D.10)$$

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi \Gamma(i\alpha) \Gamma(1-i\alpha)} \frac{d}{d\varepsilon} \left[A^{-2} \left\{ \int_0^1 dt t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} (1-wt)^{-2} k_z \right. \right. \\ \left. \left. + k_e \cos \theta_e \int_0^1 dt t^{i\alpha} (1-t)^{-i\alpha} (1-wt)^{-2} \right\} \right] \quad (D.11)$$

On utilise : $\int t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-wt)^{-a} dt = \frac{\Gamma(b) \Gamma(c-b)}{\Gamma(c)} {}_2F_1(a, b, c, w)$.

Pour la première intégrale : $b = i\alpha$; $a = 2$; $c = 1$.

$$\text{et } {}_2F_1(2, i\alpha, 1, w) = \frac{d}{dw} [w(1-w)^{-i\alpha}] = (1-w)^{-i\alpha} + i\alpha w(1-w)^{-i\alpha-1}$$

Pour la deuxième intégrale : $b = i\alpha + 1$; $a = 2$; $c = 2$ et ${}_2F_1(2, i\alpha + 1, 2, w) = (1-w)^{-i\alpha-1}$

d'où :

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi \Gamma(i\alpha) \Gamma(1-i\alpha)} \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ A^{-2} \left[\frac{\Gamma(i\alpha) \Gamma(1-i\alpha)}{\Gamma(1)} \left(1 + \frac{B}{A}\right)^{-i\alpha} - i\alpha \frac{B}{A} \left(1 + \frac{B}{A}\right)^{-i\alpha-1} \right] k_z + \right. \\ \left. A^{-2} k_e \cos \theta_e \frac{\Gamma(1+i\alpha) \Gamma(1-i\alpha)}{\Gamma(2)} \left(1 + \frac{B}{A}\right)^{-i\alpha-1} \right\} \quad (D.12)$$

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi} \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ A^{-2} \left(1 + \frac{B}{A}\right)^{-i\alpha-1} \left\{ \left[\left(1 + \frac{B}{A}\right) - i\alpha \frac{B}{A} \right] k_z + i\alpha k_e \cos \theta_e \right\} \right\} \quad (D.13)$$

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi} \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ A^{-2} \frac{(A+B)^{-i\alpha-1}}{A^{-i\alpha-1+1}} \left([(A+B(1-i\alpha))] k_z + i\alpha k_e \cos \theta_e A \right) \right\} \quad (D.14)$$

$$T_{2p_0} = -\frac{i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1-i\alpha) 2^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\pi} \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ A^{i\alpha-2} (A+B)^{-i\alpha-1} \left([(A+B(1-i\alpha))] k_z + i\alpha k_e \cos \theta_e A \right) \right\} \quad (D.15)$$

On note $f = A^{-i\alpha-2}$; $g = (A+B)^{-i\alpha-1}$ et $h = k_z [A+B(1-i\alpha)] + i\alpha k_e \cos \theta_e A$

$$\frac{d}{d\varepsilon}(fgh) = f^{(1)}gh + fg^{(1)}h + fgh^{(1)}$$

Alors :

$$f^{(1)} = 2\varepsilon (i\alpha - 2)A^{i\alpha-3} ; g^{(1)} = -2(\varepsilon - ik_e)(i\alpha + 1)(A + B)^{-i\alpha-2} \quad (\text{D.16})$$

$$h^{(1)} = k_z[2\varepsilon - 2ik_e(1 - i\alpha)] + 2 i\alpha \varepsilon k_e \cos \theta_e \quad (\text{D.17})$$

Donc :

$$T_{2p_0} = -\frac{2^{3/2} \varepsilon^{5/2} i e^{\frac{\pi \alpha}{2}} \Gamma(1 - i\alpha)}{\pi} (f^{(1)}gh + fg^{(1)}h + fgh^{(1)}) \quad (\text{D.18})$$

Annexe E : Calcul de l'amplitude de diffusion dans l'approximation à un et à deux électrons

a. Modèle à deux électrons :

L'amplitude de diffusion est donnée dans ce cas par l'expression :

$$f_{B2e} = \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V(r_0, r_1, r_2) | \phi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.1)$$

ϕ_f et ϕ_i représentent respectivement l'état du système projectile-cible dans ses état final et initial.

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

$$\phi_f = \varphi_f(\vec{k}_a) \psi_f(\text{ion}, \vec{k}_b)$$

où $\varphi_f(\vec{k}_a)$ et $\varphi_i(\vec{k}_0)$ sont les fonctions d'ondes de des électrons diffusé et incident respectivement représentées dans l'approximation de Born par une onde plane :

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

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

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

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

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

$$f_{B2e} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} - \frac{2}{r_0} | \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.3)$$

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, on intègre l'équation (E.3) par rapport r_0 , on obtient :

$$f_{B2e} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) | \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 + \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 - 2 \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.4)$$

On pose $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$ le moment de transfert.

$$f_{B2e} = \frac{-1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) | \int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 + \int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 - 2 \int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.5)$$

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 (E.5) devient :

$$f_{B2e} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) | \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) + \exp(i\vec{K}.\vec{r}_2) - 2 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.6)$$

L'expression (E.6) reste invariante lorsqu'on permute les coordonnées du premier avec celles du second électron, on peut écrire donc :

$$f_{B2e} = \frac{-2}{K^2} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) | 2 \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) - 2 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.7)$$

$$f_{B2e} = \frac{-4}{K^2} \langle \Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) | \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) - 1 | \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (E.8)$$

La cible dans ses états initial et final est dans son état fondamental, donc les fonctions orbitales $\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b)$ et $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont donc 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 Clementi [Clementi et Roetti 1974]:

$$\psi_i(1,2) = \Phi(1)\Phi(2) \quad (E.9)$$

Avec

$$\Phi(1) = a_1 1s_1 + a_2 1s_2 + a_3 1s_3 + a_4 1s_4 + a_5 1s_5 \quad (E.10)$$

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

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

La relation (E.8) devient :

$$f_{B2e} = \frac{-4}{\sqrt{2}K^2} \left\{ \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_1)\Phi_C(\vec{r}_2) | \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) - 1 | \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) \rangle + \langle \Phi_{ion}(\vec{r}_2)\Phi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K}.\vec{r}_1) - 1 | \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) \rangle \right\} \quad (E.11)$$

où

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

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

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

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_b d\Omega_a dE_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B2e}|^2 \quad (\text{E.12})$$

b. Modèle à un électron actif :

En utilisant le modèle à un électron actif, on peut réduire le problème des deux électrons à un problème de un électron.

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 l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$f_{B1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_a \cdot \vec{r}_0) \Psi_C(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \Phi(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (\text{E.13})$$

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, on utilise la même procédure précédente, on obtient :

$$f_{B1} = -\frac{2}{K^2} \left\{ \langle \Phi_C(\vec{r}_1) | \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle - \langle \Phi_C(\vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle \right\} \quad (\text{E.14})$$

Dans ce cas, la section efficace triplement différentielle est donnée par :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_b d\Omega_a dE_b} = 2 \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{B1}|^2$$

Références :

- Allen L C 1962 J. Chem. Phys. **37** 200.
- Amaldi Jr U, Egidi A, Marconero R and Pizella G 1969 Rev. Sci. Instrum. **40** 1001.
- Bawagan A O, Brion C E, Davidson E R and Feller D 1987 Chem. Phys. **113** 19.
- Bawagan A O, Müller-Fiedler R, Brion C E, Davidson E R and Boyle C 1988 Chem. Phys. **120** 335.
- Beaty E C, Hesselbacher K H, Hong S P and Moore J H 1977 J. Phys. B **10** 611.
- Bernhardt Ph and Paretzke H G 2003 Int. J. Mass Spectrom. **223** 599.
- Born M 1926 Z. Phys. **37** 863.
- Boudaïffa B, Cloutier P, Hunting D, Huels M A, and Sanche L 2000 Science. **287** 1658.
- Brauner M, Briggs J S and Klar H 1989 J. Phys. B **22** 2265.
- Bray I, Beck J and Plottke C 1999 J. Phys. B **32** 4309.
- Brion C E 1986 Int. J. Quantum Chem. **2** 1397.
- Camilloni R, Giardini-Guidoni A, Tiribelli R and Stefani G 1972 Phys. Rev. Letts **29** 618.
- Camilloni R, Giardini-Guidoni A, McCarthy I E and Stefani G 1978 Phys. Rev. A **17** 1634.
- Champion C, Hanssen J and Hervieux P A 2001 Phys. Rev. A **63** 052720 .
- Champion C, Hanssen J and Hervieux P A 2002 Phys. Rev. A **65** 022710.
- Champion C, Hanssen J and Hervieux P A 2004 J. Chem. Phys. **121** 9423.
- Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A 2006 Phys. Rev. A **73** 012717.
- Cherid M, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Zuraes R W, Lucchese R R, Dal Cappello M C and Dal Cappello C 1989 J. Phys. B **22** 3483.
- Clark S A C, Reddish T J, Brion C E, Davidson E R and Frey R F 1990 Chem. Phys. **143** 1.
- Clementi E and Roetti C 1974 At. Data Nucl. Data. Tables **14** 177.
- Cobut V, Frongillo Y, Patau J P, Goulet T, Frazer M J and Jay-Gerin J P 1998 Radiat. Phys. Chem. **51**, 229.
- Colyer C J, Bellm S M, Blanco F, Garcia G and Lohmann B 2011 J. Phys: Conf. Ser. **288** 012014.

-
- Crowe A and McConkey J W 1977 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **24** 181.
 - Dal Cappello C, Tavard C, Lahmam-Bennani A, Dal Cappello M C 1984 *J. Phys. B* **17** 4557.
 - Dal Cappello C 1986 Thèse de Doctorat d'état, Metz.
 - Dal Cappello C, Hervieux P A, Charpentier I and Ruiz-Lopez F 2008 *Phys. Rev. A* **78** 042702.
 - Dal Cappello C, Rezkallah Z, Houamer S, Charpentier I, Hervieux P A, Ruiz-Lopez F, Dey R and Roy A C 2011 *Phys. Rev.* **A84** 032711
 - Davydov A S 1976 *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, New York.
 - Deutsch H, Becker K, Matt S and Märk T D 2003 *Int. J. Mass Spectrom.* **223** 599.
 - Lj Djuric N, Cadez I M and Kurepa M V 1988 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **83** R7.
 - Ehrhardt H, Schulz M, Tekaath T and Willmann K 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 89.
 - Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Schlemmer P 1969 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1807.
 - Ehrhardt H, Hesselbacher K H, Jung K, Schultz M and Willmann K 1972 *J. Phys. B* **5** 2107.
 - Ehrhardt H 1983 *Comments At. Mol. Phys.* **13** 115.
 - EL Boudali F 2001 Thèse de doctorat, université de Metz.
 - Fournier-Lagarde P, Mazeau J and Huetz A 1984 *J. Phys. B* **17** L591.
 - Garibotti G and Miraglia 1980 *J. E. Phys. Rev. A* **21**.
 - Giardini-Guidoni A, Fantoni R, Camilloni R and Stefani G 1981 *Comment. At. Mol. Phys.* **10** 107.
 - Guo C 2000 Multielectron effects on single-electron strong field ionization. *Phys. Rev. Lett* **85** 2276–2279.
 - Hayes E F 1967 *J. Chem. Phys.* **10** 4004.
 - Houamer S, Mansouri A, Dal Cappello 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.
 - Hollebone B P, Zheng Y, Brion C E, Davidson E R and Feller D 1993 *Chem. Phys.* **171** 303.

-
- Inokuti M 1971 Rev. Mod. Phys. **43** 297.
 - Joachain C J 1983 Quantum collision theory, North-Holland Physics Publishing: Amsterdam.
 - Keldysh L V 1965 Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. Sov. Phys. *JETP*. **20** 1307.
 - Kaiser C, Spieker D, Gao J, Hussey M, Murray A J and Madison D H 2007 J. Phys. B **40** 2563.
 - Khare S P and Meath W J 1987 J. Phys. B **20** 2101.
 - Khare S P, Sharma M K and Tomar S 1999 J. Phys. B **32** 3147.
 - Kim Y K and Rudd M E 1994 Phys. Rev. A **50** 3954.
 - Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Dal Cappello C and Duguet A 1984 J. Phys. B **17** 3159.
 - Langmir J J and Jones T 1928 Phys. Rev. **31** 357.
 - Lohmann B. et al. 2011 XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (XXVII ICPEAC), Belfast (UK) , July 27- August 02
 - Mansouri A, Houamer S and Moulay M 2003 Acta Phys. Pol A **104** 25.
 - Massey H S W and Mohr C B O 1933 Proc. Roy. Soc. A **140** 613.
 - McCarthy I E and Weigold E 1976 Phys. Rep. **27 C** 275.
 - McCarthy I E and Weigold E 1988 Rept. Prog. Phys. **51** 299.
 - McQuarie D A and Simon J D 1998 Chimie Physique, Approche moléculaire.
 - Milne-Brownlie D S, Cavanagh S J, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A and Hanssen J 2004 Phys. Rev. A **69** 032701.
 - Moccia R 1964 J. Chem. Phys. **40** 2164.
 - Moccia R 1964 J. Chem. Phys. **40** 2176.
 - Moccia R 1964 J. Chem. Phys. **40** 2186.
 - Naja I 2008 Thèse de doctorat en sciences, Université PARIS-SUD 11.
 - Nishimura H and Tawara H 1994 J. Phys. B **27** 2063.
 - Nixon K L, Murray A J, Al-Hagan O, Madison D H and Ning C 2010 J. Phys. B **43** 035201.
 - Opal C B, Beaty E C and Peterson W K 1972 At. Data **4** 209.
 - Orient O J and Srivastava S K 1987 J. Phys. B **20** 3923.
 - Piraux B Thèse de Doctorat, Université catholique de Louvain.

-
- Pochat A, Tweed R J, Peresse J, Joachain C J, Piraux B and Byron F W Jr 1983 J. Phys. B **16** L775.
 - Rezkallah Z, Houamer S, Dal Cappello C, Charpentier I and Roy A. C 2011 Nucl. Instrum. Methods B **269** 2750.
 - Rioual S 1997 Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale.
 - Röder J, Ehrhardt H, Bray I and Fursa D V 1997 J. Phys. **B** 1307.
 - Rudberg E 1930 Proc. Roy. Soc. London A **129** 628
 - Shafranyosh I, Sukhoviya MI and Shafranyosh M I 2006 J. Phys. B. **39** 4155.
 - Shutten J, de Heer F J, Moustafa H R, Boerboom A J H and Kistemaker J 1966 J. Chem. Phys. **44** 3924.
 - Straub H C, Lindsay B G, Smith K A and Stebbings R F 1998 J. Chem. Phys. **108** 109.
 - Tavard C and Najjari B 1996 Int. J. Quantum Chem. **60** 657.
 - Trygve H, Jorgensen P and Olsen J 2000 *In* Molecular Electronic-Structure Theory, John Wiley Sons, Inc.
 - Weigold E and McCarthy I E 1978 Advanced in atomic and Molecular Physics,14, 127.
 - Weigold E 1981 Nucl. Phys. A **353** 327C.

: (e, 2e) !

"# \$ %& ' XH_n (H₂O, NH₃, HF et CH₄) (*) + , -
 (.##)/0 (1 1 2 3 Born 2 - Born 5 3* !6 ! 7 4
 1 2 3 4 + ;\$ < (, ;: = > 8 9 : Born1 5# .- ?3@
 3 \$* 4AB . C D; E+- FG H - I(6 'J: FG / %09 KL #||
 2 1 2 Born ?H !6 0#C|| 0* C0 /0 AB . (-N FG 0* ?3PL
 4(3 Q R@ # S I\$

Résumé : Dans ce travail, nous avons étudié par expérience (e, 2e) le problème de l'ionisation de petite molécule de type XH_n (H₂O, NH₃, HF et CH₄) et des molécules d'intérêt biologique (la thymine) dans le cadre de la première et la seconde approximation de Born . Une base monocentrique a été utilisée et le problème moléculaire a ainsi été réduit à un problème atomique. Dans le cadre de la première approximation de Born, l'accord global des résultats de sections efficaces différentielles et totales avec l'ensemble des expériences est raisonnable pour chaque molécule. Dans la seconde approximation de Born, les premiers résultats (e,2e) de l'ionisation de la thymine seront d'un bon apport pour des expériences actuellement en cours de réalisation par un groupe Australien.

Abstract : In this work, we studied by (e, 2e) experiment the dynamics of the ionization of small molecule of the XH_n type (H₂O, NH₃, HF and CH₄) and of the molecules of biological interest (the thymine) in the framework of the first and the second Born approximation. A single center basis has been used reducing the molecular problem to an atomic one. In the framework of the first Born approximation, the overall agreement of the results of differential and total cross sections with the groups of the experiments is reasonable for each molecule. In the second Born approximation, the first results of the ionization of the thymine will currently be of a good contribution for experiments under development by an Australien group.