

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF1

FACULTE DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle**

**En:** Physique

**Spécialité :** Atomes, molécules et matière condensée

*Par :* **Tarek KHATIR**

**THÈME**

***IONISATION DE MOLÉCULES PAR IMPACT D'ÉLECTRONS : EFFETS POST  
COLLISIONNELS ET DE DISTORSION***

*Soutenue publiquement le 29 /09 /2021 devant la commission d'examen :*

M. Abdelaziz MANSOURI	Prof. à l'UFA Sétif-1	Président
Mme. Imene KADA	M.C. à l'UFA Sétif-1	Examinatrice
M. Hocine AOUCHE	Prof. à l'UMM Tizi Ouzou	Examineur
M. Abdelhalim KAHOU	Prof. à l'UMB. Ibrahimi BBA	Examineur
M. Salim HOUAMER	Prof. à l'UFA Sétif-1	Directeur de thèse
M. Claude DAL CAPPELLO	Prof. à l'U. Lorraine France	Co-Directeur de thèse

# *Remerciement*

La formation doctorale dont j'ai bénéficié pour la préparation de ce travail de thèse s'est déroulée au Laboratoire de physique quantique et systèmes dynamiques (LPQSD) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1. Les travaux et les résultats que j'ai l'honneur de vous présenter dans cette thèse ont été effectués sous la direction de Mr. Salim Houamer, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 et la codirection de Mr. Claude Dal Cappello, Professeur à l'Université de Metz (France).

Il m'est particulièrement agréable de remercier Mr Salim Houamer qui m'a proposé un sujet permettant de rejoindre le domaine de la recherche scientifique qu'il a dirigé avec un grand intérêt. Je le remercie vivement pour toute la confiance et la considération qu'il m'a toujours accordées durant ces années, pour l'attention jamais relâchée qu'il a portée à mon travail tout en me laissant les marges de liberté nécessaire pour qu'un étudiant devienne un chercheur autonome, ainsi que pour ses conseils durant les nombreuses discussions scientifiques. Je lui adresse tous mes sincères respects pour ses qualités humaines, son professionnalisme et sa connaissance scientifique, sa gentillesse rassurante et sa disponibilité au quotidien. Merci pour le temps que vous avez pu consacrer à lire ce manuscrit. Vos remarques et commentaires ainsi que votre soutien ont grandement participé à l'évolution de ce travail.

Je remercie également Mr. Claude Dal Cappello le codirecteur de ce travail pour la confiance qu'il m'a donnée, et toute autre aide précieuse qu'il a pu m'accorder et donner de près ou de loin malgré ses nombreuses occupations, ce fut pour moi un plaisir de travailler avec vous.

Mes sincères remerciements sont adressés à l'ensemble des membres du jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ce travail. Tout d'abord, je remercie Mr Abdelaziz Mansouri, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour toute aide que ce soit en relation avec mon travail de thèse ou en dehors, de m'avoir encouragé à travers ses conseils exprimés en toute simplicité et générosité, et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'adresse aussi mes remerciements à Mr Hocine Aouchiche, Professeur à l'Université M Mammeri Tizi Ouzou, Mr Abdelhalim Kahoul, Professeurs à l'Université M B Ibrahimi Bordj Bou Arréridj, et à Mme Imene Kada, Maître de conférence à l'Université de Ferhat Abbas Sétif1, pour le temps qu'ils m'ont accordé pour étudier ce travail de thèse. Je suis honoré par votre présence dans ce jury.

Sincères remerciement vont aussi à :

A tous nos enseignants, qui nous ont transmis leur savoir et qui ont contribué à notre formation durant ces années.

A mes très chers parents, pour leur soutien moral et matériel, leur amour, et leurs conseils qui m'ont permis de réaliser les études que j'ai voulues et par conséquent cette thèse.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de notre laboratoire avec qui j'ai passé des moments très agréables, je vous adresse mes plus vifs remerciements et gratitude pour vos encouragements et votre support moral en vous souhaitant beaucoup de succès.

## SOMMAIRE

Liste des figures .....	V
Liste des tableaux .....	IX

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques .....	7

### CHAPITRE I : THÉORIE DE LA DIFFUSION

I.1 Position du problème .....	9
I.2 Description du phénomène de diffusion .....	9
I.3 La Section efficace différentielle de diffusion .....	12
I.4 Amplitude de diffusion « Équation de Lippmann-Schwinger » .....	13
I.5 Matrice de transition T .....	15
I.6 Portée d'un potentiel en mécanique quantique .....	16
I.7 Approximation de Born .....	17
I.7.1 Calcul du premier terme de Born $F_{B1}$ .....	18
I.7.2 Calcul du deuxième terme de Born $F_{B2}$ .....	19
I.7.3 Validité de la première approximation de Born .....	19
I.8 Résolution de l'équation de Schrödinger –Méthode des ondes partielles .....	20
I.8.1 Cas d'une particule libre .....	22
I.8.2 Cas d'un potentiel coulombien .....	22
I.8.3 Cas d'un potentiel de distorsion .....	23
I.8.3.1 Calcul numérique de la fonction d'onde radiale .....	25
I.8.3.2 Normalisation de la fonction d'onde .....	26
I.8.3.3 Détermination du déphasage .....	27
Références bibliographiques .....	<b>29</b>

### CHAPITRE II : ETUDE DU PROCESSUS DE LA SIMPLE IONISATION (E, 2E)

II.1 Introduction .....	30
II.2 Description du processus .....	30
II.2.1 Cinématique de la réaction (e-2e) .....	31
II.2.2 Types d'études des réactions (e-2e) .....	33
II.2.2.1 Étude de la structure de la cible .....	33
II.2.2.2 Étude de la dynamique du système .....	33
II.2.2.3 Étude de la région du cœur de la cible .....	33

II.2.3	Sections efficaces différentielles dans une réaction (e, 2e) .....	34
II.2.4	Modèles théoriques .....	35
II.2.4.1	Modèle BBK .....	35
II.2.4.2	Approximation de Born avec des ondes distordues DWBA .....	36
II.2.4.3	Approximation de Born à trois corps avec des ondes distordues 3DWBA.....	38
II.2.4.4	Modèle CCC « Convergent Close Coupling » .....	39
II.2.4.5	La méthode R-matrix .....	39
II.3	Description de la cible .....	40
II.3.1	Orbitales atomiques .....	40
II.3.2	Théorie des orbitales moléculaires « OM-CLOA ».....	42
II.3.2.1	Orbitales moléculaire de la molécule de méthane CH <sub>4</sub> .....	42
II.3.2.2	Les orbitales moléculaire de la molécule d'eau H <sub>2</sub> O .....	43
II.3.2.3	Les orbitales moléculaires de la molécule d'ammoniac NH <sub>3</sub> .....	44
II.3.3	Les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires .....	45
II.3.3.1	Fonctions d'ondes monocentriques de Moccia .....	46
II.3.3.2	Fonctions d'onde de type gaussien .....	46
II.3.3.2.1	Développement d'une fonction d'onde moléculaire à partir de la gaussienne	47
II.4	Système de laboratoire et système de la molécule .....	47
II.5	Approximation du cœur gelé.....	48
II.6	Approximation de Born-Oppenheimer.....	48
II.7	Calcul de l'amplitude de diffusion dans l'étude de simple ionisation.....	49
II.7.1	Modèle de l'onde plane (PWBA) .....	49
II.7.2	Modèle de l'onde coulombienne (1CW) .....	50
II.7.3	Modèle de l'onde distordue (1DW).....	50
II.7.4	Modèle BBK.....	51
	Références bibliographiques .....	54

### **CHAPITRE III : EFFET DE DISTORSION ET DU POTENTIEL DE COURTE PORTÉE**

III.1	Introduction .....	56
III.2	Description physique des cibles .....	57
III.2.1	Cibles atomiques .....	57
III.2.1.1	Atome du Néon (Ne) .....	57
III.2.1.2	L'atome d'argon (Ar) .....	58

III.2.2	Cibles moléculaires .....	59
III.2.3	Les molécules de types $XH_n$ .....	59
III.2.3.1	La molécule $CH_4$ : .....	59
III.2.3.2	La molécule $H_2O$ .....	61
III.3	Étude des effets de distorsion .....	62
III.3.1	L'onde distordue approximative .....	62
III.3.2	Calcul de la charge variable .....	62
III.3.3	Calcul de la charge variable de quelques atomes .....	63
III.3.3.1	Atome d'Hélium .....	63
III.3.3.2	Atome de Néon .....	64
III.3.3.3	Atome d'argon .....	65
III.3.4	Cas de molécules .....	65
III.3.4.1	La molécule $CH_4$ .....	66
III.3.4.2	La molécule $H_2O$ .....	67
III.3.5	Modèles de distorsion .....	68
III.3.5.1	Modèle 1DW .....	68
III.3.5.2	Modèle BBK1DW .....	70
III.3.5.3	Application à l'atome de Néon .....	70
III.3.5.4	Application à l'atome d'argon .....	71
III.3.5.5	Application à la molécule du Méthane $CH_4$ .....	72
III.3.5.6	Application à la molécule d'eau $H_2O$ .....	73
III.4	Étude de l'effet de potentiel à courte portée .....	74
III.4.1	Calcul du potentiel de courte portée : .....	75
III.4.2	Modèles appliqués avec potentiel de courte portée .....	75
III.4.2.1	Modèle 1CWsr .....	75
III.4.2.2	Modèle BBKsr .....	76
III.4.2.3	Application à l'atome de Néon .....	77
III.4.2.4	Application à l'atome d'Argon .....	78
III.4.2.5	Application sur la molécule du Méthane $CH_4$ .....	79
III.4.2.6	Application à la molécule d'eau $H_2O$ .....	80
III.5	Étude simultanée de l'effet de distorsion et du potentiel de courte portée .....	81
III.5.1	Modèles de distorsion et de potentiel à courte portée : .....	81
III.5.1.1	Modèle 1DWsr : .....	81
III.5.1.2	Modèle BBK1DWsr .....	81

III.5.1.3 Application à des cibles atomiques .....	82
III.5.1.3.1 Application à l'atome de Neon .....	82
III.5.1.3.2 Application à l'atome d'argon .....	86
III.5.1.4 Application à des cibles moléculaires .....	88
III.5.1.4.1 Molécule de Méthane CH <sub>4</sub> .....	88
III.5.1.4.2 Molécule d'eau H <sub>2</sub> O .....	91
III.6 Conclusion.....	93
Références bibliographiques .....	95

## CHAPITRE IV : L'ONDE DISTORDUE NUMERIQUE

IV.1 Position du problème.....	97
IV.2 Calcul de l'amplitude de diffusion en utilisant l'onde distordue numérique (modèle 1DW <sub>n</sub> ).....	98
IV.3 Résultats et discussion.....	99
IV.3.1 Application à des cibles atomique .....	99
IV.3.1.1 Atome de Néon.....	99
IV.3.1.2 Atome d'argon.....	101
IV.3.2 Application à des cibles moléculaires .....	104
IV.3.2.1 La molécule CH <sub>4</sub> .....	105
IV.3.2.2 La molécule H <sub>2</sub> O .....	106
IV.3.2.3 La molécule NH <sub>3</sub> .....	109
IV.4 Conclusion.....	110
Références bibliographiques .....	111

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	112
----------------------------------	-----

<b>Annexe A</b> : Calcul de la charge variable et du potentiel de courte portée.....	114
--	-----

<b>Annexe B</b> : Calcul des éléments $\langle \varphi_{DWn}   e^{i\vec{K}\vec{r}_1}   \varphi_{nlm} \rangle$ .....	119
---	-----

## Liste des figures

Figure I.1 : Phénomène de diffusion .....	9
Figure I.2 : Schéma simplifié de section efficace d'une collision.....	12
Figure II.1 : La réaction (e, 2e) dans le cas d'une géométrie asymétrique : a) Coplanaire, b) Non coplanaire. ....	31
Figure II.2 : Diagramme des orbitales moléculaires des orbitales de valence de $CH_4$ . [24]....	43
Figure II.3 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de $H_2O$ . [27].....	44
Figure II.4 : Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de $NH_3$ [24] .....	45
Figure III.1 : Variation de la charge effective $Z(r)$ en fonction de la distance $r$ dans le cas d'ionisation de l'orbitale atomique $1s$ de l'Hélium. ....	64
Figure III.2 : Variation de la charge effective $Z(r)$ en fonction de la distance $r$ dans le cas d'ionisation de l'orbitale atomique $2p$ de Néon.....	64
Figure III.3 : Variation de la charge effective $Z(r)$ en fonction de la distance $r$ dans le cas de l'ionisation des orbitales atomiques $2p$ et $3p$ de l'argon.....	65
Figure III.4 : Variation de $Z(r)$ en fonction de la distance $r$ dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires $2a_1$ et $1t_{2z}$ du méthane.....	66
Figure III.5 : Variation de $Z(r)$ en fonction de la distance $r$ dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires $1b_1$ et $2a_1$ d'eau. ....	67
Figure III.6 : SETD pour l'ionisation du Néon $2p$ dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie $E_a = 500 eV$ et détecté sous un angle $\theta_a = 20^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie $E_b = 74 eV$ . Le modèle 1DWn numérique (ligne noire continue) est comparé avec et le modèle 1DW approximatif (ligne discontinue). ....	69
Figure III.7 : SETD pour l'ionisation du $Ne2p$ dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie $E_a=500 eV$ et détecté sous un angle $\theta_a= 6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b=74 eV$ . Les résultats théoriques : i) modèle BBK (ligne noire continue), ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), iii) modèle 1DW (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [14]. ....	71
Figure III.8 : SETD pour l'ionisation de l'Argon $3p$ dans son état fondamental dans les conditions cinématiques $E_a = 200 eV$ , $E_b = 30 eV$ et $\theta_a = 10^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [15]. ....	72
Figure III.9 : SETD pour l'ionisation de l'Orbitale de valence $1t_2$ de la molécule $CH_4$ dans son état fondamental. L'électron diffusé d'une énergie $E_a = 500 eV$ est détecté sous un angle $\theta_a = 6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie $E_b = 12 eV$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne continue noire) et (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales [16] (carrés plains). ....	73
Figure III.10 : SETD pour l'ionisation d'Orbitale de valence $1b_1$ de la molécule $H_2O$ dans son état fondamental avec une énergie d'impact $E_i = 250 eV$ et une énergie d'éjection $E_b = 10 eV$ , un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne noire continue),	

(ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [17]. .....	74
Figure III.11 : SETD pour l'ionisation de l'orbitale $2p$ de Ne dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie $E_a=500 eV$ et détecté sous un angle $\theta_a=6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b=74 eV$ . Les résultats théoriques : i) modèle BBK (ligne noire continue), ii) modèle BBKsr (ligne rouge discrète), iii) modèle sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [14].....	77
Figure III.12 : SETD pour l'orbitale $3p$ de l'atome d'Ar dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie $E_a=500 eV$ et détecté avec un angle $\theta_a=6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b=37eV$ (courbe gauche) et $E_b=74eV$ (courbe droite). Les résultats théoriques : (i) modèle BBKsr (ligne discrète rouge) et (ii) modèle BBK (ligne continue noire) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [19]. Tous les résultats sont normalisés à l'échelle absolue de BBKsr au maximum de la région binaire.....	78
Figure III.13 : SETD pour l'ionisation des Orbitales de valence $1t_2$ et $2a_1$ de la molécule $CH_4$ dans son état fondamental. L'électron diffusé d'une énergie $E_a = 500 eV$ est détecté sous un angle $\theta_a = 6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie $E_b = 74 eV$ . Les résultats théoriques : (i) le modèle BBK (ligne continue noire) ; (ii) le modèle BBKsr (ligne discrète rouge) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) tirées de [16]. Les résultats sont normalisés à l'échelle absolue de BBKsr au maximum de la région binaire.....	79
Figure III.14 : SETD pour l'ionisation d'Orbitale de valence $1b_1$ de la molécule $H_2O$ dans son état fondamental avec une énergie d'impact $E_i = 250 eV$ , une énergie d'éjection $E_b = 10 eV$ et un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne noire continue), (ii) modèle BBKsr (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [17]. .....	80
Figure III.15 : SETD pour l'ionisation du Neon $2p$ dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie $E_a = 8000 eV$ et détecté avec un angle $\theta_a = 1,27^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b = 200eV$ . Les résultats sont représentés sur Courbes (a) : (i) le modèle BBK (ligne noire) et (ii) le modèle 1CW (cercles ouverts) et les courbes (b) : (i) le modèle 1DWsr (ligne discrète rouge), (ii) le modèle 1DW (ligne continue noir) et (iii) le modèle 1CWsr (ligne pointillé bleue). La théorie est comparée avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [20]. .....	83
Figure III.16 : Même que figure III.15, sauf que l'expérience est comparée avec : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé). .....	84
Figure III.17 : SETD pour l'ionisation du Neon dans son état fondamental pour l'orbitale $2p$ (courbe gauche) et l'orbitale $2s$ (courbe droite). L'électron incident est diffusé avec une énergie $E_a = 500 eV$ et détecté avec un angle $\theta_a=6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b = 74 eV$ . Les modèles théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) et (iv) modèle DW2-RM (cercles ouverts) [22] sont comparés avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [14]. .....	85

Figure III.18 : SETD pour l'ionisation de l'Argon  $3p$  à l'état fondamental. Le projectile est diffusé avec une énergie  $E_a=8000 eV$  sous un angle  $\theta_a = 7^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b = 100 eV$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [23]...... 86

Figure III.19 : SETD pour l'ionisation de l'Argon  $3p$  dans son état fondamental dans les conditions cinématiques  $E_a=200 eV$ ,  $E_b = 30 eV$  et pour deux angles de diffusion  $\theta_a = 10^\circ$  (courbe gauche) et  $\theta_a = 15^\circ$  (courbe droite). Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) et (iv) modèle 3DW (cercles ouverts) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [15]. ..... 87

Figure III.20 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite). L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 500 eV$  est détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 12 eV$ . les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [16]...... 89

Figure III.21 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite). Le projectile d'énergie  $E_a = 250 eV$  est diffusé avec un angle  $\theta_a = 25^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec d'énergie  $E_b = 50 eV$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) et (iv) modèle M3DW (cercles ouverts) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [24]. ..... 90

Figure III.22 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1b_1$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite), avec une énergie d'impact  $E_i = 250 eV$  et une énergie d'éjection  $E_b = 10 eV$ , un angle de diffusion étant  $\theta_a = 15^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [17]. ..... 92

Figure IV.1 : SETD pour l'ionisation du Néon  $2p$  dans son état fondamental. L'électron diffusé à une énergie  $E_a=500 eV$  et détecté avec un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=37eV$  (courbe gauche) et  $E_b=74eV$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète), sont comparés avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [2]...... 100

Figure IV.2 : SETD pour l'ionisation du Néon  $2p$  dans son état fondamental. Le projectile est diffusé avec une énergie  $E_a=8000 eV$  sous un angle  $\theta_a = 1.27^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b = 200 eV$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète), sont comparés avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [3]...... 101

Figure IV.3 : SETD pour l'ionisation de Ar ( $2p$ ) dans les conditions cinématiques :  $E_i=8400 eV$  et  $E_b = 150 eV$  pour deux angles de diffusion  $\theta_a=4^\circ$  (courbe gauche) et  $\theta_a = 7^\circ$  (courbe droite).

Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [4]..... 102

Figure IV.4 : SETD de l'orbitale  $3p$  de l'atome d'Ar dans son état fondamental. L'électron diffusé a une énergie  $E_a=500 eV$  et détecté avec un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=37eV$  (courbe gauche) et  $E_b=74eV$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [5] ..... 103

Figure IV.5 : SETD pour l'ionisation de l'Argon  $3p$  dans son état fondamental dans les conditions cinématiques  $E_a = 200 eV$  et  $E_b = 30 eV$  pour deux angles de diffusion  $\theta_a = 10^\circ$  (courbe gauche) et  $\theta_a = 15^\circ$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [6]. ..... 104

Figure IV.6 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$ . L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 500 eV$  est détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 74 eV$ (courbe gauche) et  $E_b = 12$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [7] ..... 105

Figure IV.7 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$ . Le projectile d'énergie  $E_a = 250 eV$  est diffusé avec un angle  $\theta_a = 25^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec d'énergie  $E_b = 50 eV$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [8]. ..... 106

Figure IV.8 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1b_1$  (courbe gauche) et l'orbitale  $3a_1$  (courbe droite), avec une énergie d'impact  $E_i = 250 eV$  et une énergie d'éjection  $E_b = 10 eV$ , un angle de diffusion étant  $\theta_a = 15^\circ$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [9]. ..... 107

Figure IV.9 : SETD pour l'ionisation de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1b_2$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite), avec une énergie d'impact  $E_i = 250 eV$  et une énergie d'éjection  $E_b = 10 eV$ , un angle de diffusion étant  $\theta_a = 15^\circ$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [9]. ..... 108

Figure IV.10 : SETD pour l'ionisation des orbitales moléculaires externes de la molécule  $NH_3$ . L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 500 eV$  est détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 74$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [10]. ..... 109

## Liste des tableaux

Tableau III.1 : Paramètres des fonctions d'onde de Clementi et énergies d'ionisation des orbitales atomique de l'atome de Néon.....	57
Tableau III.2 : Paramètres des fonctions d'onde de Clementi et énergies d'ionisation des orbitales atomique de l'atome d'Argon.....	58
Tableau III.3 : Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule CH <sub>4</sub> .....	60
Tableau III.4 : Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule H <sub>2</sub> O. ....	61

## INTRODUCTION GENERALE

Le phénomène des collisions atomiques ou moléculaires, joue un rôle important dans de nombreux domaines différents tels que la physique des plasmas, la physique des lasers, l'astrophysique, l'imagerie médicale et plusieurs autres domaines. Essentiellement, un tel phénomène comprend des collisions entre une particule élémentaire (particule chargée ou non : électron, proton, photon, etc.) et une cible quelconque (atomes, molécules ou ions). La compréhension de ces collisions est très importante pour comprendre le comportement et les changements dans les structures internes des atomes et des molécules. Le comportement de ces particules lors des processus de collision avec un système atomique diffère d'une particule à une autre. En d'autres termes, le projectile peut induire n'importe quel type de collision comme une ionisation, une excitation ou une collision élastique.

L'étude des collisions atomiques et moléculaires est un problème à  $N$  corps, c'est l'un des problèmes non résolus les plus importants, où nous devons traiter un problème avec plus de deux particules. Comme nous ne pouvons pas résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour plus de deux particules, nous devons utiliser des modèles théoriques basées sur des méthodes d'approximations dont la validité ne peut être vérifiée qu'en comparant avec les expériences. L'un des problèmes concernant l'étude de systèmes à  $N$  corps est le processus d'ionisation d'atomes ou de molécules par impact électronique.

Le phénomène de simple ionisation par impact d'électrons, où le projectile est un électron, tandis que la cible pourrait être un atome ou une molécule en est un exemple concret. Ainsi, le projectile (électron incident) entre en collision avec la cible (atome ou molécule) et l'ionise en éjectant un électron de l'atome ou de la molécule. Le projectile est par la suite diffusé avec un certain angle loin de l'électron éjecté. Nous avons par conséquent un électron dans le canal initial et deux électrons dans le canal final. Le processus est alors appelé processus  $(e, 2e)$  où les deux électrons sont détectés en coïncidence.

Les informations les plus détaillées sur les collisions entre un électron et une cible sont obtenues à partir des sections efficaces triplement différentielles **SETD** (Triple Differential Cross-Section **TDCS**). La SETD est proportionnelle à la probabilité que les deux électrons sortants aient certaines énergies et se déplacent dans certaines directions par rapport à l'axe  $z$ , dans lesquelles l'énergie et la quantité de mouvement des particules d'état finale sont déterminées.

L'étude de la simple ionisation d'atomes par impact électronique a fourni des informations précieuses sur les collisions fondamentales pendant des décennies (depuis les travaux remarquables réalisés par Ehrhardt et al dans les années soixante-dix [1-3]). En fait, la section efficace triplement différentielle est importante pour comprendre le mécanisme de la dynamique d'ionisation qui fournit un test sensible des modèles théoriques tout en jouant un rôle majeur en tant qu'outil puissant pour examiner de manière exhaustive différentes méthodes théoriques. Plus récemment, les molécules ont commencé à recevoir une attention significative, au moins en partie du fait qu'il existe des applications potentiellement importantes. Par exemple, les études sur l'ionisation par impact électronique des biomolécules fournissent des informations importantes sur le rôle des électrons dans la dégradation de l'ADN dans les systèmes biologiques. Il est maintenant bien établi que les électrons secondaires de faible énergie produisent par un rayonnement primaire de haute énergie sont responsables d'une grande partie des dommages causés à l'ADN dans les tissus vivants.

Les expériences ( $e-2e$ ) peuvent être très difficiles selon la cible considérée. Par exemple, il est très difficile de discriminer expérimentalement les contributions des orbitales qui sont très étroitement séparées en énergie. Par conséquent, la comparaison des données résultantes avec des calculs théoriques devient également critique. Ces études nécessitent un appareillage expérimental de haute résolution (capable d'identifier les contributions individuelles des orbitales), et d'autre part, des calculs plus compliqué pour décrire avec précision les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires. Malgré ces difficultés, de nombreux modèles théoriques ont été développés et utilisés pour déterminer les sections efficaces pour l'ionisation simple par impact d'électrons des cibles atomiques et moléculaires.

Quand le nombre d'atomes dans la molécule augmente, les centres diffuseurs multiples rendent les calculs très difficiles et parfois impossibles. Pour cette raison, de nombreuses autres études ont été réalisées sur des cibles atomiques ou des molécules simples, telles que la molécule d'eau ou de méthane. Cependant, de nouveaux outils qui simplifient ces calculs sont en cours de développement et de test. L'un des outils qui s'est avéré capable de simplifier les calculs sans compromettre la précision du modèle théorique, est celui dans lequel la fonction d'onde moléculaire multicentrique est réduite en une fonction d'onde monocentrique [4-6]. Un autre défi théorique consiste à décrire avec précision les interactions post-collision PCI (Post-Collision Interaction) de l'électron éjecté avec l'ion résiduel, avec les autres électrons liés et avec l'électron diffusé. Si ces interactions peuvent être négligées en cinématique à haute énergie, elles jouent un rôle important en cinématique à basse énergie et doivent être prises en

compte dans le modèle théorique pour une bonne estimation des sections efficaces. Dans certains cas, les électrons éjectés et diffusés se déplacent avec presque les mêmes vitesses et interagissent les uns avec les autres le long de leur trajet. La répulsion entre eux doit donc être incluse en tant qu'interaction post collisionnelle dans le modèle théorique. Ces interactions ont été introduites par Brauner et al [7] (à travers le modèle historique BBK ). Ce modèle a réussi de reproduire dans un premier temps les données expérimentales pour des atomes légers, mais échoue à reproduire le pic de recul pour des cibles atomiques complexes et pour des cibles moléculaires. Cet échec est dû au fait que le rôle de la cible ionisée est de plus en plus important à des énergies incidentes très faibles ( $<100$  eV), car l'électron éjecté reste proche de l'ion résiduel plus longtemps. Cela augmente la probabilité de collisions multiples et améliore l'interaction de l'électron éjecté avec la cible ionisée. La distorsion de l'électron éjecté est un exemple des effets à prendre en compte dans les modèles théoriques décrivant les interactions à basse énergie

La détermination de l'orientation de la molécule avant la collision est également une tâche difficile. Bien que des recherches soient menées pour rendre cela possible, cette avancée en est encore à ses débuts [8] et la plupart des données expérimentales ont été fournies pour un alignement et une orientation moléculaires inconnus. Les SETDs théoriques doivent donc être calculées pour une orientation moléculaire moyenne, ce qui nécessite une intégration triple sur des angles d'Euler qui définissent l'orientation moléculaire. Bien que cette méthode offre un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques, elle impose un calcul lourd pour les modèles théoriques complexes et les cibles moléculaires. Dans le but de simplifier les calculs numériques, une autre approche a été proposée, connue sous le nom d'orbitale moléculaire d'orientation moyenne OAMO (Orientation Averaged Molecular Orbital) [9]. Dans l'OAMO, la moyenne est effectuée sur les fonctions d'onde moléculaire avant de calculer la SETD, éliminant ainsi la nécessité de calculer plusieurs SETDs et réduisant considérablement le temps de calcul. Cependant, cette méthode a fonctionné pour certaines molécules et dans des cinématiques particulières [10] mais elle a échoué dans d'autres cas [11,12]. La nécessité d'une approche théorique permettant de surmonter les défis informatiques sans compromettre la qualité des résultats est devenue urgente pour interpréter les données expérimentales fournies et faire ainsi progresser notre compréhension des interactions des particules avec des cibles moléculaires complexes.

Avec le développement des ordinateurs, des approches non perturbatrices très puissantes ont également été développées, comme la méthode numérique pure CCC (Convergent Close

Coupling) qui est connue pour sa capacité à fournir la meilleure description du processus dans le cas des cibles atomiques [13, 14]. Cependant, ce modèle n'est pas largement appliqué pour les molécules en raison du temps de calcul énorme. Lorsque l'interaction post-collision, qui dépend des coordonnées relatives des deux électrons sortants, est incluse dans l'état final, un traitement numérique plus compliqué est nécessaire. Le modèle 3DW (Three Body Distorted Wave) [15, 16], appliqué initialement pour les atomes et étendu par la suite aux molécules sous la dénomination M3DW (Molecular Three Body Distorted Wave) [17,18], représente actuellement un modèle standard qui décrit assez bien la réaction (e, 2e). Dans ce modèle, tous les électrons de quantinium sont décrits par des ondes distordues avec une onde Coulombien tenant compte de l'interaction entre les deux électrons dans le canal de sortie [19]. Il est à noter que l'évaluation numérique de l'élément matriciel dans le modèle M3DW représente un défi de calcul réel car il faut quelques jours pour obtenir un résultat [19]. Cela a conduit les auteurs à utiliser d'abord l'approximation d'orbitale moléculaire d'orientation moyenne (OAMO), dans laquelle une seule orbitale moléculaire moyenne est utilisée. Une moyenne sur toutes les orientations est par la suite effectuée, donnant des résultats en net désaccord avec l'expérience pour la plupart des molécules. Le modèle a néanmoins été amélioré en utilisant la moyenne sur toutes les orientations moléculaires [20].

Très récemment [21], certaines lacunes de la méthode M3DW ont été observées dans le cas de l'ionisation du méthane. Ce modèle n'a pas pu, dans certaines cinématiques de reproduire les données d'Afyon et de Manchester réalisées à des énergies incidentes intermédiaires (250 eV). Par ailleurs, dans le cas de l'ionisation des gaz rares, le modèle 3DW décrit très bien les expériences réalisées sur le néon 2p [22], mais pas celles réalisées sur l'argon 3p [23]. Il en a été de même pour le modèle bien connu BSR (B-spline R-matrix) [24], qui s'est avéré en mesure de bien décrire les expériences sur l'argon 3p, mais pas celles sur le néon 2p. Ces résultats surprenants montrent clairement la nécessité de persévérer dans les recherches théoriques. La théorie des collisions (e, 2e) n'est en effet pas complètement comprise même avec des modèles assez sophistiqués tels que 3DW (et M3DW), BSR et CCC, qui représentent la meilleure description des réactions de nos jours.

Dans ce travail, nous abordons les difficultés mentionnées ci-dessus en proposant des modèles théoriques pour calculer la SETD de l'ionisation par impact d'électron des cibles atomiques (Néon et Argon) et moléculaires (Méthane « CH<sub>4</sub> » et l'eau « H<sub>2</sub>O ») à l'aide des méthodes puissantes et particulières qui nous permettent de simplifier les calculs complexes et lourds sans compromettre la validité des résultats.

Nous commençons par des modèles théoriques de premier ordre (1CW, 1DW, 1CWsr, 1DWsr) où les électrons incidents et diffusés sont décrits par des ondes planes, et l'électron éjecté est décrit par une onde Coulombienne ou distordue approximée. Puis nous présentons des modèles plus rigoureux comme le modèle BBK1DW (où les effets de distorsion approximatifs sont pris en compte via l'électron éjecté) [25] et le modèle BBKsr (où le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible est écrit comme un potentiel purement coulombien plus un potentiel  $V_{sr}$  à courte portée) [26]. Nous essayons ensuite d'améliorer le traitement en prenant simultanément en compte l'effet de potentiel à courte portée ainsi que les effets de distorsion via le modèle BBK1DWsr. Enfin, nous exposons une étude comparative entre l'onde distordue approximative que nous avons utilisée dans les modèles précédents et l'onde distordue numérique plus réaliste. Dans tous les cas, l'électron incident est décrit par une onde plane tandis que les états liés initiaux de la cible sont donnés comme des combinaisons linéaires de fonctions d'onde de type Slater, les orbitales moléculaires sont représentées par un ensemble de base monocentriques.

Ce travail se compose de quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous rappelons quelques généralités sur la théorie de la diffusion, les éléments fondamentaux de cette théorie y sont exposés, en commençant par l'équation qui décrit le phénomène de diffusion et sa solution approchée. Une partie de ce chapitre est consacrée à la définition et le calcul des sections efficaces relatives à ces collisions ainsi que les différentes approches utilisées dans cette étude telles que la méthode de la fonction de Green et le développement des séries de Born. Dans l'autre partie, nous passons à la résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode des ondes partielles dans différentes situations.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du processus de la simple ionisation des cibles atomiques et moléculaires par impact d'électrons comme un cas particulier des collisions inélastiques. Initialement, nous décrivons les réactions (e,2e) et les conditions cinématiques dans lesquelles sont réalisées ainsi que la section efficace triplement différentielle associée. Nous présentons par la suite les modèles utilisés en mécanique quantique pour la description du processus (e,2e). La deuxième partie de ce chapitre concerne la description des différentes approximations utilisées dans les calculs de la section efficace triplement différentielle. Nous terminons ce chapitre par le calcul de l'amplitude de diffusion pour l'étude de la simple ionisation.

Dans le troisième chapitre, Nous commençons en premier lieu par la description des orbitales constituants chaque cible (atomes ou molécules). Les effets de distorsion sont ensuite

étudiés à travers les modèles 1DW et BBK1DW ; nous rappelons que l'onde distordue décrivant l'électron éjecté est représentée par une onde Coulombienne avec une charge variable  $Z(r)$  vue par l'électron avant son éjection. L'effet du potentiel de courte portée est également étudié via les modèles 1CWsr et BBKsr. Enfin, les modèles 1DWsr et BBK1DWsr sont appliquées, en prenant simultanément en compte le potentiel de courte portée et les effets de distorsion.

Dans le dernier chapitre, nous vérifions la validité de notre onde distordue approximative 1DW en comparant avec une onde distordue numérique réelle 1DWn pour différentes cibles atomiques et moléculaires et dans différentes conditions cinématiques.

**Références Bibliographiques**

- [1] Ehrhardt H, Hesselbacher K H, Jung K, Schubert E et Willmann K 1974 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **7** 69
- [2] Ehrhardt H, Hesselbacher K H, Jung K, Schulz M et Willmann K 1972 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **5** 2107
- [3] Ehrhardt H, Hesselbacher K H, Jung K, Schulz M, Tekaas T et Willmann K 1971 *Physik A Hadrons et nuclei*, **244** 254
- [4] Hafied H, Eschenbrenner A, Champion C, Ruiz-Lopez M F, Dal Cappello C, Charpentier I et Hervieux P A 2007 *J. Chem. Phys.* **439** 55
- [5] Dal Cappello C, Hervieux P A, Charpentier I et Ruiz-Lopez F 2008 *Phys. Rev. A* **78** 042702
- [6] Dal Cappello C, Charpentier I, Houamer S, Hervieux P A, Ruiz-Lopez M F, Mansouri A et Roy A C 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 175205
- [7] Brauner M, Briggs J S et Klar H 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 226
- [8] Mayle M, González-Férez R et Schmelcher P 2007 *Phys. Rev. A* **75** 013421
- [9] Gao J, Peacher J L et Madison D H 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 204302
- [10] Gao J, Madison D H et Peacher J L 2005 *J. Chem. Phys.* **72** 020701
- [11] Nixon K L, Murray A J, Chaluvadi H, Amami S, Madison D H et Ning C 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 094302
- [12] Colyer C J, Bellm S M, Lohmann B, Hanne G F, Al-Hagan O, Madison D H et Ning C G 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 124302
- [13] Fursa D V et Bray I 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1279
- [14] Bray I 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 273201
- [15] Prideaux A et Madison D H 2003 *Phys. Rev. A* **67** 052710
- [16] Jones S et Madison D H 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 1426
- [17] Gao J, Madison D H et Peacher J L 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 214312
- [18] Gao J, Madison D H et Peacher J L 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 1275
- [19] Madison D H et Al-Hagan O 2010 *J. At. Mol. Opt. Phys.* **97** 367180
- [20] Chaluvadi H, Ning C G et Madison D H 2014 *Phys. Rev. A* **89** 062712
- [21] Ali E, Granados C, Sakaamini A, Harvey M, Ancarani L U, Murray A J, Dogan M, Ning C, Colgan J et Madison D H 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 194302
- [22] Ren X, Amami S, Zatsarinny O, Pfluger T, Weyland M, Baek W Y, Rabus H, Bartschat K, Madison D H et Dorn A 2015 *Phys. Rev. A* **91** 032707

- [23] Ren X, Amami S, Zatsarinny O, Pfluger T, Weyland M, Dorn A, Madison D H et Bartschat K 2016 *Phys. Rev. A* **93** 062704
- [24] Zatsarinny O et Bartschat K 2015 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** 112001
- [25] Chinoune M, Houamer S, Dal Cappello C et Galstyan A 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 205201
- [26] Houamer S, Chinoune M et Dal Cappello C 2017 *Eur. Phys. J. D* **71** 17

## Chapitre I : Théorie de la diffusion

### I.1 Position du problème

Le problème consiste à étudier l'interaction d'une particule avec un potentiel  $V(r)$ , ce dernier représentant l'interaction de la particule avec la cible qui pouvant être soit un atome ou une molécule. Dans toute cette étude, nous noterons  $k_i$  et  $k_d$  les vecteurs d'onde de la particule incidente et diffusée respectivement. Lors des expériences de collision, un faisceau incident d'électrons d'énergie connue est dirigé sur une cible et interagit avec celle-ci. Il en résulte que les électrons incidents vont être diffusés dans différentes directions selon la manière dont ils vont interagir avec la cible et donc selon certains mécanismes collisionnels.

La collision entre un projectile et une cible atomique ou moléculaire peut être élastique ou inélastique (selon les conditions cinématiques). Dans le cas élastique, l'état final est composé des mêmes particules que l'état initial c'est-à-dire l'état interne des particules reste inchangé :



Dans les processus inélastiques, l'électron transfère une partie de son énergie cinétique à la cible qui se traduit, soit par une excitation électronique, soit par une ionisation :



### I.2 Description du phénomène de diffusion

Dans une expérience de diffusion, on veut étudier les collisions entre un faisceau de particules chargées d'énergie connue et une cible qui peut être un gaz à faible pression d'atomes, d'ions ou de molécules, et on observe ensuite la distribution angulaire et énergétique des particules diffusées à l'aide des détecteurs mobiles de l'autre côté de la cible (figure I.1).

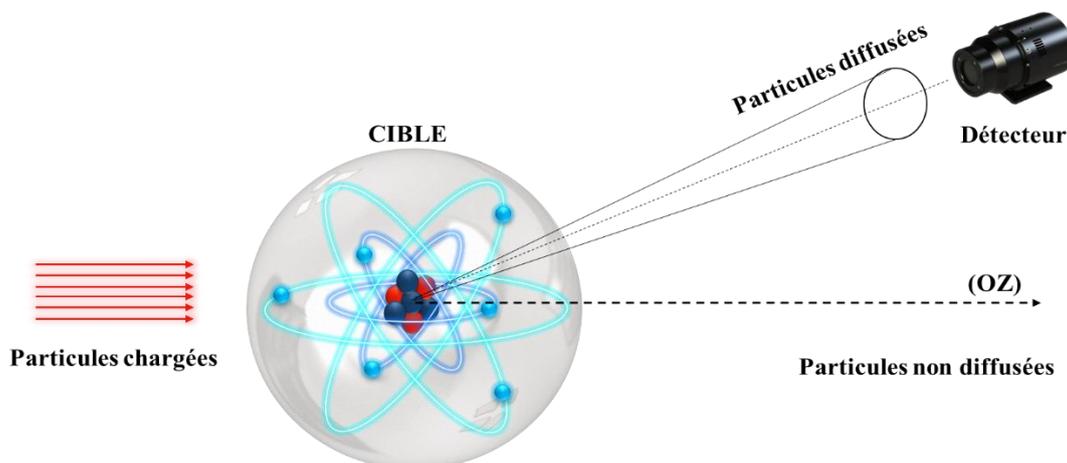


Figure I.1 : Phénomène de diffusion

Dans le cas le plus simple, où il y a une interaction entre une particule et un centre diffuseur (problème à deux corps), l'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (\text{I.1})$$

Où  $m_1$  et  $m_2$ ,  $\vec{P}_1$  et  $\vec{P}_2$ ,  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  sont respectivement les masses, les impulsions, et les positions de ces deux particules. Dans ce cas, il est démontré que le problème se réduit à la résolution du mouvement relatif des 2 particules en utilisant les propriétés du problème à deux corps (à l'aide des coordonnées du centre de masse et les coordonnées relatives).

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 & \vec{R} &= \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \\ M &= m_1 + m_2 & \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

La formule (I.1) devient alors :

$$H = \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_R^2}{2M} + \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_r^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \quad (\text{I.2})$$

Où  $\mu$  est appelée la masse réduite. Le premier terme représente le mouvement du centre de masse  $M$  qui évolue comme une particule libre, l'autre terme décrit le mouvement d'une particule fictive de masse  $\mu$  soumise au potentiel  $V(\vec{r})$ . Avant la collision, la particule (2) est au repos, l'Hamiltonien (I.2) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$H = H_r + H_R \quad (\text{I.3})$$

Où  $H_r$  et  $H_R$  représentent respectivement l'Hamiltonien relatif et celui du centre de masse. L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit donc comme suit :

$$(H_r + H_R)\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.4})$$

Une façon de résoudre l'équation précédente, est de chercher une solution de la fonction d'onde  $\phi(\vec{r}, \vec{R})$  sous la forme :

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = f(\vec{R})\varphi(\vec{r}) \quad (\text{I.5})$$

En insérant la forme (I.5) de  $\phi(\vec{r}, \vec{R})$  dans l'équation (I.4), nous obtenons les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{-\hbar^2 \nabla_R^2}{2M} f(\vec{R}) = E_R f(\vec{R}) \\ \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_r}{2\mu} + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}) \end{array} \right. \quad (\text{I.6})$$

où l'énergie totale du système est :  $E = E_r + E_R$ . Pour simplifier, nous posons :

$$K^2 = \frac{2\mu E_r}{\hbar^2} \quad \text{et} \quad \frac{2\mu V(\vec{r})}{\hbar^2} = U(\vec{r})$$

L'équation (I.6) qui dépende de  $r$  devient donc :

$$(\Delta_r + K^2 - U(\vec{r}))\varphi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.7})$$

L'équation (I.7) est résolue numériquement, sachant que  $V(\vec{r})$  tend vers zéro rapidement à l'infini ( $r \rightarrow \infty$ ). La présence du potentiel de la cible qui est supposé de courte portée engendre la diffusion d'une partie de l'onde incidente, alors qu'une autre partie va être simplement transmise, par conséquent la fonction d'onde totale associée à une particule d'énergie  $E$  doit être une superposition d'une onde incidente et d'une onde diffusée :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \psi_{inc}(\vec{r}) + \psi_{sc}(\vec{r}) \quad (\text{I.8})$$

Où  $\psi_{inc}(\vec{r})$  et  $\psi_{sc}(\vec{r})$  représentent les fonctions d'onde de l'électron incident (projectile) et l'électron diffusé respectivement. Dans les cas les plus simples la particule incidente est représentée par une onde plane, soit :

$$\psi_{inc}(\vec{r}) = C \cdot \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

Pour une diffusion isotrope, l'onde diffusée doit avoir une symétrie sphérique  $\psi_{sc}(\vec{r}) \sim \frac{e^{ik_d r}}{r}$ , on l'écrit généralement comme :

$$\psi_{sc}(\vec{r}) = C \cdot f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_d r}}{r} \quad (\text{I.10})$$

La fonction d'onde totale de la particule diffusée s'écrit alors :

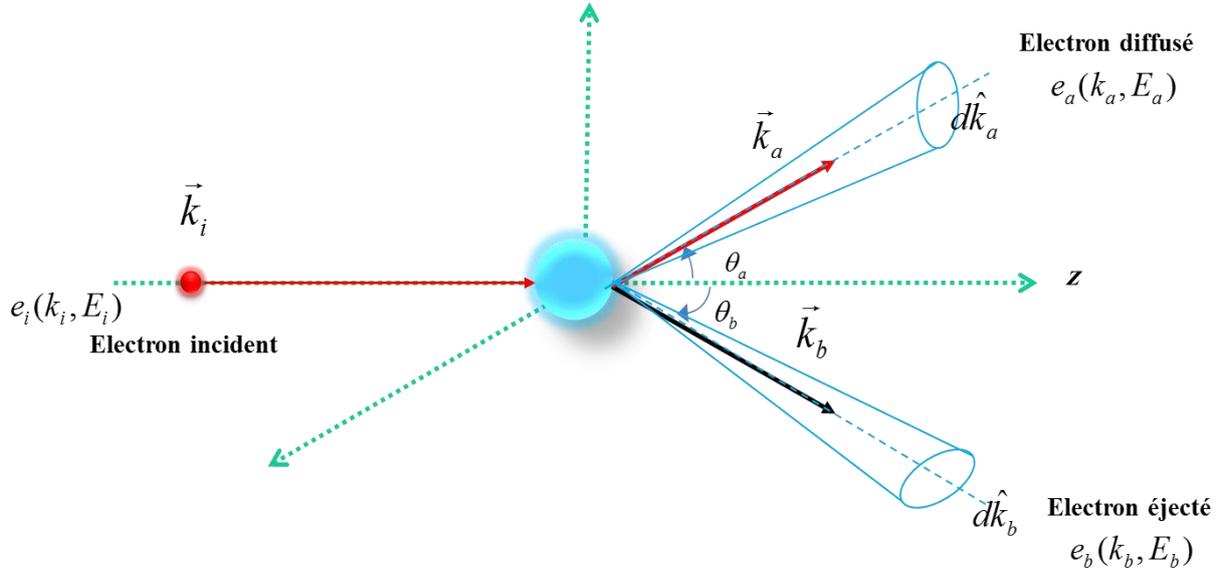
$$\varphi_k(\vec{r}) = C \left( \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_d r}}{r} \right) \quad (\text{I.11})$$

$C$  est une constante de normalisation qui est indépendante des coordonnées sphériques et la fonction  $f_k(\theta, \varphi)$  est appelée amplitude de diffusion et dépend du potentiel  $V(\vec{r})$  [1].

### I.3 La Section efficace différentielle de diffusion

La section efficace différentielle est définie comme étant la mesure du taux de particules subissant une diffusion déterminée dans un élément d'angle solide  $d\Omega$ , par une unité de temps et de densité de flux de particules incidentes  $J_{inc}$  [2] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{1}{J_{inc}} \frac{dN(\theta, \phi)}{d\Omega} \quad (I.12)$$



**Figure I.2 :** Schéma simplifié de section efficace d'une collision.

Le nombre  $dN(\theta, \phi)$  de particules diffusées dans un élément d'angle solide  $d\Omega$  dans la direction  $(\theta, \phi)$  et traversant un élément de surface  $dS = r^2 d\Omega$  par unité de temps, est donné comme suit :

$$dN = J_{sc} dS = J_{sc} r^2 d\Omega \quad (I.13)$$

En remplaçant l'équation (I.13) dans l'équation (I.12), nous obtenons :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_{sc}}{J_{inc}} r^2 \quad (I.14)$$

Un calcul simple à l'aide des densités de flux donne :

$$J_{inc} = \frac{i\hbar}{2\mu} \left( \Psi_{inc}(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{inc}^*(\vec{r}) - \Psi_{inc}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{inc}(\vec{r}) \right) = \frac{\hbar k_i}{\mu} \quad (I.15)$$

$$J_{sc} = \frac{i\hbar}{2\mu} \left( \Psi_{sc}(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{sc}^*(\vec{r}) - \Psi_{sc}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{sc}(\vec{r}) \right) = \frac{\hbar k_d}{\mu r^2} |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (I.16)$$

En utilisant l'équation (I.14), on trouve enfin [2] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{k_d}{k_i} |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (\text{I.17})$$

Où  $f_k$  est l'amplitude de transition de l'état initial à l'état final. Le calcul de cette quantité peut se faire de façon simple dans certains cas mais peut devenir très complexe dans d'autres cas selon le modèle physique utilisé.

Pour une collision élastique ( $k_i = k_d$ ) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (\text{I.18})$$

#### I.4 Amplitude de diffusion « Équation de Lippmann-Schwinger »

Le calcul de l'amplitude de diffusion donnée dans la formule (I.17), revient à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left( \frac{-\hbar^2 \Delta}{2\mu} + V(\vec{r}) \right) \varphi_k(\vec{r}) = E \varphi_k(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

Nous pouvons donc écrire cette équation sous la forme suivante :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 \varphi_k(\vec{r}) + V(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) - E \varphi_k(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.20})$$

Dans la théorie de la diffusion, il est plus commode de transformer cette équation, en équation intégrale :

$$\begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 \varphi(\vec{r}) - E \varphi_k(\vec{r}) = -V(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \\ \vec{\nabla}^2 \varphi(\vec{r}) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} \varphi_k(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

Posons :  $K^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$  et  $U(\vec{r}) = \frac{2\mu V(\vec{r})}{\hbar^2}$

L'équation (I.21) s'écrit alors sous la forme :

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2) \varphi_k(\vec{r}) = U(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \quad (\text{I.22})$$

Soit  $\varphi_0(\vec{r})$  la solution homogène de l'équation (I.22) lorsque  $\{U(\vec{r}) = 0\}$ , donc :

$$(\vec{\nabla}^2 + K^2) \varphi_0(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.23})$$

Soit  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  la solution particulière de l'équation (I.22) vérifiant la relation suivante :

$$(\vec{\nabla}^2 + K^2)G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{I.24})$$

Où  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  est la fonction de Green associée à l'opérateur de Helmholtz  $(\vec{\nabla}^2 + K^2)$

Alors, nous avons formellement :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}')U(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{I.25})$$

Cette équation est appelée l'équation de Lippmann-Schwinger. Nous pouvons donc remplacer l'équation de Schrödinger par cette équation pour discuter les différentes méthodes d'approximation utilisées afin de calculer les sections efficaces [3].

La solution de l'équation (I.24) est donnée par :

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{-1 \exp(\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.26})$$

Où  $G_+$  et  $G_-$  sont appelées respectivement les fonctions de Green sortantes et entrantes.

**Calcul approché de la distance  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  :** Soient un point  $M$  très loin de  $O$  (à une distance  $r$ ) et un point  $P$  situé dans la zone d'action (très proche de  $O$  avec une distance  $r'$ ). L'angle entre  $MO$  et  $MP$  étant très petit, la longueur  $MP$  :

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

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

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

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

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

Qui s'écrit au 1<sup>er</sup> ordre :  $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \frac{\vec{r}\vec{r}'}{r}$

Si on pose :  $\vec{u}_r = \frac{\vec{r}}{r}$

Alors :  $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{u}_r\vec{r}'$  pour  $r \gg r'$

La fonction de Green sortante devient par conséquent :

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') \approx \frac{-1 \exp(ik(r - \vec{u}_r\vec{r}'))}{4\pi r} \quad (\text{I.27})$$

Dans l'expression (I.25), on représente dans les cas les plus simples  $\varphi_0(\vec{r})$  par une onde plane  $\exp(ikr)$  et  $G(\vec{r} - \vec{r}')$  par la fonction de Green sortante  $G_+(\vec{r} - \vec{r}')$  :

En supposant que l'onde incidente se propage suivant l'axe  $Oz$ , alors :

$$\varphi_k(\vec{r}) \approx e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \frac{\exp\left(ik(r - \vec{u}_r \vec{r}')\right)}{r} U(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.28})$$

$$\varphi_k(\vec{r}) \approx e^{ikz} - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d\vec{r}' \exp(-ik\vec{u}_r \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.29})$$

En comparant les deux équations (I.11) et (I.29), nous pouvons déduire donc :

$$f_K(\theta, \varphi) = \frac{-1}{4\pi} \int d\vec{r}' \exp(-ik\vec{u}_r \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.30})$$

Sachant que :

$$U(\vec{r}') = \frac{2\mu V(\vec{r}')}{\hbar^2} \quad (\text{I.31})$$

Donc :

$$f_K(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\hbar^2\pi} \int d\vec{r}' \exp(-ik\vec{u}_r \vec{r}') V(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.32})$$

En posant :  $\vec{k}_d = k\vec{u}_r$ , où  $\vec{k}_d$  est le vecteur d'onde de la particule diffusée, on a alors :

$$f_K(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\hbar^2\pi} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_d \vec{r}') V(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.33})$$

Ce qui conduit dans la représentation de Dirac, à la forme générale :

$$f_K(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\pi\hbar^2} \left\langle e^{i\vec{k}_d \vec{r}'} \left| V(\vec{r}') \right| \varphi_k(\vec{r}') \right\rangle = \frac{-2\pi\mu}{\hbar^2} \langle \phi(\vec{r}') | V(\vec{r}') | \varphi_k(\vec{r}') \rangle \quad (\text{I.34})$$

## I.5 Matrice de transition T

Dans la représentation de Dirac, nous écrivons  $f_K$  sous la forme :

$$f_K = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \quad (\text{I.35})$$

Où  $\Psi_i$  et  $\Psi_f$  représentent respectivement les fonctions d'onde de l'état initial et final,  $V$  est le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible. L'équation (I.35) peut être écrite en termes de matrice de collision qui relie l'état du système avant la collision à l'état du système après la collision [4]. Les éléments de la matrice de transition ( $T$ ) représentent les transitions entre les états initial et final qui sont respectivement décrits par les fonctions d'onde initiale  $\Psi_i$  et finale  $\Psi_f$ . La matrice  $T$  est définie par :

$$T|\Psi_i\rangle = V|\Psi_f\rangle \quad (\text{I.36})$$

Cette approche est appliquée afin de trouver la section efficace (pour une collision élastique), alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = |T|^2 \quad (\text{I.37})$$

La description théorique détaillée du processus de collision est très compliquée, voire même parfois impossible [5]. Pour évaluer les éléments de la matrice-T, il faut appliquer des méthodes approximatives comme celle de Born [6].

## I.6 Portée d'un potentiel en mécanique quantique

La notion de portée du potentiel diffuseur joue un rôle important dans le phénomène de collision. En mécanique classique le potentiel  $V(r)$  a une portée infinie, c'est-à-dire une particule située à n'importe quelle distance de l'origine avec une énergie cinétique  $E_c \sim \frac{c_n}{r^n}$  sera accélérée de manière significative. En mécanique quantique, lorsque le centre diffuseur est centré en  $r=0$ , la portée  $a$  est définie comme la distance par rapport au centre au-delà de laquelle la particule n'est plus sensible au champ de force créé par le diffuseur. Pour les potentiels décroissants comme des lois de puissance à l'infini, le potentiel est donné comme suit :

$$V(r) \sim \frac{c_n}{r^n}; |r| \rightarrow \infty \quad (\text{I.38})$$

Considérons une particule quantique, située dans un paquet d'ondes centré en  $r$ , avec une extension  $\Delta r$ . L'hypothèse de localisation en  $r$  entraîne  $\Delta r \ll r$  ; pour que la densité de probabilité soit négligeable en  $r=0$ , l'inégalité de Heisenberg entraîne que la dispersion  $\Delta p$  de la distribution en impulsion doit vérifier :  $\Delta r \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ , par conséquent l'énergie cinétique  $E_c$  de la particule est telle que :

$$E_c \geq \frac{\Delta p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m\Delta r^2} \gg E_c^{\min} = \frac{\hbar^2}{8m \cdot r^2} \quad (\text{I.39})$$

Cela fournit une borne inférieure à l'énergie cinétique d'une particule localisée en  $r$ .

Il existe une distance caractéristique au-delà de laquelle l'énergie cinétique de la particule est beaucoup plus grande que son énergie potentielle pour des valeurs de l'exposant  $n$  dans

(I.38) soit plus grande que 2. Cette distance caractéristique est telle que la borne inférieure sur l'énergie cinétique  $E_c^{\min}$  est égale à  $|V(r)|$ :

$$r \sim a = (m|C_n|)^{1/(n-2)} \quad (\text{I.40})$$

Ainsi, en mécanique quantique, des potentiels décroissants à l'infini plus vite que  $r^{-2}$  ont une portée finie. Pour le potentiel coulombien on considère qu'il possède au contraire une portée infinie, comme en physique classique [7].

## I.7 Approximation de Born

Les difficultés de calcul de la section efficace des problèmes de diffusion sont souvent résolues dans le cadre de l'approximation de Born [6]. Cette méthode a été utilisée dans les premiers calculs de la section efficace dans les années soixante, elle joue un rôle important dans l'étude des collisions atomiques. À la fin du vingtième siècle, les développements des méthodes numériques ainsi que l'utilisation des ordinateurs ont permis l'amélioration des modèles proposés [8] permettant de pousser les calculs aux ordres supérieurs (second ordre de Born) pour reproduire les résultats expérimentaux.

Dans cette approximation, nous supposons 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 être considéré comme une perturbation, par conséquent les particules incidentes et diffusées seront représentées par des ondes planes. L'opérateur de diffusion est défini dans ce cas à l'aide de la fonction de Green et du potentiel d'interaction  $U$  comme suit [9] :

$$T = U + UG^+U + UG^+UG^+U + \dots \quad (\text{I.41})$$

Comme nous avons vu précédemment dans l'équation (I.33), l'expression de l'amplitude de diffusion est donnée par :

$$f_K(\theta, \varphi) = \frac{-1}{4\pi} \int \exp(-ik_a \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{I.42})$$

Maintenant, nous voulons écrire l'expression de  $f_K(\theta, \varphi)$  sans le terme  $\varphi_K(\vec{r}')$ . Pour cela, nous allons utiliser l'approximation de Born qui consiste à obtenir l'expression de l'amplitude de diffusion ( $f_K(\theta, \varphi)$ ) par itérations successives sur  $\vec{r}'$  [8]. En effet :

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + \int G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{I.43})$$

Cette expression peut également se mettre sous la forme :

$$\varphi_k(\vec{r}') = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \int G_+(\vec{r}', \vec{r}'') U(\vec{r}'') \varphi_k(\vec{r}'') d\vec{r}'' \quad (\text{I.44})$$

Ceci permet d'écrire, en remplaçant (I.44) dans (I.43) :

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \left[ e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \int G_+(\vec{r}', \vec{r}'') U(\vec{r}'') \varphi_k(\vec{r}'') d\vec{r}'' \right] d\vec{r}' \quad (\text{I.45})$$

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') d\vec{r}' + \dots \quad (\text{I.46})$$

Nous utilisons maintenant l'expression de  $\varphi_k(\vec{r})$  dans celle de  $f_K(\theta, \varphi)$  qui devient donc elle-même un développement de plusieurs termes. Généralement seuls les deux premiers termes appelés respectivement le terme Born 1 ( $F_{B1}$ ) et le terme Born2 ( $F_{B2}$ ) sont utilisées dans la théorie. En fait, le terme prépondérant de la série est le terme Born1, le terme Born2 représente une correction dans la série, son calcul est assez complexe et nécessite un temps de calcul important. Les termes d'ordres supérieurs ne sont pas pris en considération car les calculs deviennent pratiquement impossibles, en plus la contribution de ces termes est négligeable.

### I.7.1 Calcul du premier terme de Born $F_{B1}$

La première approximation de Born consiste à ne retenir que le premier terme du développement précédent, c'est à dire à négliger la contribution des termes contenant les puissances supérieures à 1.

Posons :  $\varphi_k(\vec{r}) = e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})}$

$$F_{B1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{(-i\vec{k}_d \cdot \vec{r})} U(\vec{r}) e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})} d\vec{r} \quad (\text{I.47})$$

$$F_{B1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \langle e^{(-i\vec{k}_d \cdot \vec{r})} | U(\vec{r}) | e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})} \rangle = -\frac{1}{4\pi} \langle \varphi_f(\vec{k}_d, \vec{r}) | U(\vec{r}) | \varphi_{inc}(\vec{k}_i, \vec{r}) \rangle \quad (\text{I.48})$$

Ce premier terme rend compte d'une simple interaction entre la particule incidente et la cible, il décrit le passage de la particule incidente  $\varphi_{inc}(\vec{k}_i, \vec{r})$  (décrite par une onde plane) de son état initial sous l'effet de  $U(\vec{r}) = \frac{2\mu V(\vec{r})}{\hbar^2}$  vers un état final  $\varphi_f(\vec{k}_d, \vec{r})$ . Comme nous l'avons vu précédemment, la section efficace différentielle est donnée en fonction de  $F_{B1}(\theta, \varphi)$  ; au premier ordre de la série de Born (FBA), elle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} |F_{B1}(\theta, \phi)|^2 \quad (\text{I.49})$$

### I.7.2 Calcul du deuxième terme de Born $F_{B2}$

Pour le calcul de ce terme, nous posons :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \int e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{I.50})$$

En utilisant l'expression de la fonction de Green, nous obtenons cette fois :

$$F_{B2}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_d \vec{r}} U(\vec{r}) \left[ \int e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d\vec{r}' \right] d\vec{r} \quad (\text{I.51})$$

$$= -\frac{1}{32\pi^2} \sum_n \int \frac{1}{k_i^2 - K^2 + i\eta} \langle \varphi_f(\vec{k}_d, \vec{r}') | U(\vec{r}') | \varphi_{int}(\vec{K}, \vec{r}') \rangle \langle \varphi_{int}(\vec{K}, \vec{r}') | U(\vec{r}') | \varphi_i(\vec{k}_i, \vec{r}') \rangle d\vec{K} \quad (\text{I.52})$$

où :  $n$  est le nombre des états intermédiaires de diffusion  $\varphi_{int}(\vec{K}, \vec{r}')$ , et  $\eta$  un paramètre petit.

Le terme Born2 de la série représente une double interaction du projectile avec la cible, c'est-à-dire l'état initial  $\varphi_i$  passe vers un état intermédiaire  $\varphi_{int}$  sous l'effet du  $U(\vec{r}')$  ; et sous l'action du potentiel  $U(\vec{r})$ , l'état intermédiaire  $\varphi_{int}$  passe vers l'état final  $\varphi_f$ .

En résumé, l'approximation de Born traite la particule incidente et diffusée (l'électron dans notre cas) comme une onde plane, les interactions entre les particules ne sont pas toutes incluses dans la description du processus.

### I.7.3 Validité de la première approximation de Born

La première approximation de Born est valide dans le cas des hautes énergies, dans ce cas le second terme est très petit par rapport au premier terme [2] :

$$\left| \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik_d|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \exp(i\vec{k}_i \vec{r}') d\vec{r}' \right| \ll |\phi_{inc}(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.53})$$

Lorsque  $\phi_{inc}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}_i \vec{r})$

$$\left| \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik_d|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \exp(i\vec{k}_i \vec{r}') d\vec{r}' \right| \ll 1 \quad (\text{I.54})$$

Pour une diffusion élastique ( $k_i = k_d$ ) en supposant que le potentiel de diffusion est plus important pour  $r$  proche de  $r = 0$ , on a :

$$\frac{\mu}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty r' e^{ik_d r'} V(r') dr' \int_0^\pi e^{ik_d r' \cos \theta'} \sin \theta' d\theta' \right| \ll 1 \quad (\text{I.55})$$

Où :

$$\frac{\mu}{\hbar^2 k_d} \left| \int_0^\infty V(r') (e^{i2k_d r'} - 1) dr' \right| \ll 1 \quad (\text{I.56})$$

$$\left| \int_0^\infty V(r') (e^{i2k_d r'} - 1) dr' \right| \ll \frac{\hbar^2 k_d}{\mu} \sim E_c \quad (\text{I.57})$$

Donc, l'approximation de Born est valable pour les grandes énergies des particules incidentes. C'est-à-dire lorsque l'énergie d'interaction moyenne entre la particule incidente et le potentiel de diffusion est beaucoup plus faible que l'énergie cinétique de la particule incidente, l'onde diffusée peut alors être considérée donc comme une onde plane. Cette approximation (FBA) fonctionne toujours bien pour les atomes et les molécules à haute énergie. Comme un exemple, une étude pour H<sub>2</sub>O a été réalisée par Champion et al en 2001 [10], il a été constaté que l'approximation FBA donnait un bon accord entre les calculs théoriques et les données expérimentales.

L'une des tâches majeures de notre étude, consiste en la description des électrons du continuum. Dans ce qui suit, nous allons présenter la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant une approche basée sur la méthode des ondes partielles pour déterminer la fonction d'onde d'une particule dans un champ de potentiel.

## I.8 Résolution de l'équation de Schrödinger –Méthode des ondes partielles

Dans un système de coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger indépendante du temps peut s'écrire dans le système d'unité atomique sous la forme suivante [11,12] :

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{L^2}{r^2} - U(r) + 2E \right] \psi(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (\text{I.58})$$

Avec  $U(r) = 2V(r)$ .

L'état stationnaire  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  est construit comme combinaisons linéaires d'ondes partielles :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_l C_l R_l(k, r) P_l(\cos \alpha) \quad (\text{I.59})$$

$P_l(\cos \alpha)$  est le polynôme de Legendre qui dépend explicitement de l'angle  $\alpha$  entre  $\vec{k}$  et  $\vec{r}$  [11,13].

Sachant que :

$$\frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(\cos\alpha) = \sum_{l,m} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{I.60})$$

Où  $Y_{l,m}^*(\hat{k}), Y_{l,m}(\hat{r})$  sont des harmoniques sphériques

Dans le système des coordonnées sphériques, l'écriture de (I.59) permet de séparer les parties radiale et angulaire. L'équation (I.58) devient une équation différentielle concernant seulement la partie radiale  $R_l(k, r)$  :

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + 2E \right] R_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.61})$$

Le terme  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  de l'équation (I.61) représente un potentiel répulsif à courte distance (à cause du terme  $(l/r^2)$ , et d'autant plus grand que la valeur du moment cinétique est grande. En posant  $F_l(k, r) = r R_l(k, r)$ , où la fonction  $F_l(k, r)$  est appelée fonction réduite, l'équation (I.61) s'écrit donc sous la forme simplifiée :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + 2E \right] F_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.62})$$

Les solutions ayant un sens physique, sont celles qui sont régulières à l'origine et qui possèdent le comportement suivant [11,13] :

$$F_l(k, r)_{r \rightarrow 0} \approx \alpha(r^{l+1}) \quad \forall l \quad (\text{I.63})$$

Satisfaisant la condition à l'origine :

$$F_{l,k}(0) = 0 \quad (\text{I.64})$$

Il faut donc résoudre l'équation de Schrödinger réduite pour des potentiels dont les solutions s'annulent à l'origine. Dans le traitement théorique des processus de collisions par la méthode des ondes partielles, on rencontre un problème dans l'intégration de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel central coulombien et le cas où le potentiel coulombien est modifié par un potentiel à courte portée. La solution  $\psi$  de l'équation (I.58), peut s'écrire en terme de la fonction réduite  $F_l(k, r)$  sous la forme :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\Delta_l} \frac{F_l(k,r)}{k.r} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{I.65})$$

$\Delta_l$  : représente le déphasage dû au potentiel radial  $U(r)$ .

### I.8.1 Cas d'une particule libre

Dans ce modèle où le potentiel d'interaction est nul ( $U=0$ ), l'équation précédente se réduit à celle d'une particule libre que nous décrivons par une onde plane  $\psi_p$  :

$$\psi_p(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.66})$$

Les solutions radiales de l'équation (I.62) sont les fonctions de Bessel sphériques  $j_l(k.r)$  :

$$\psi_p(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{I.67})$$

Le modèle des ondes planes, a été utilisé par Wetzell (1933) [14] et Veldre et al (1966) [15] dans le cas de l'atome d'hydrogène. Cette description n'est valable que pour des collisions à très haute énergie. Pour avoir une telle situation, il faut que les deux électrons émergent avec un très grand transfert d'impulsion [16].

### I.8.2 Cas d'un potentiel coulombien

Lors d'une collision entre un noyau de charge  $Z$  et un électron situé à une distance  $r$ , L'équation de Schrödinger sera donnée par :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + 2E \right] \psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (\text{I.68})$$

La solution  $\psi_c(k, r)$  de l'équation de Schrödinger (I.68) est une onde coulombienne sphérique qui s'écrit :

$$\psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} \frac{F_l(k,r)}{k.r} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{I.69})$$

Où  $Y_{l,m}^*(\hat{k}), Y_{l,m}(\hat{r})$  sont des harmoniques sphériques complexes et  $\delta_l$  est le déphasage Coulombien donné par :  $\delta_l = \arg \Gamma(l+1+i\eta)$ , et  $\Gamma$  désigne la fonction gamma,  $\eta = Z/k$  est le paramètre de Sommerfeld pour un potentiel purement coulombien, et  $F_l(k,r)$  est la

fonction hypergéométrique radiale [17]. Nous pouvons voir que la fonction radiale  $F_l(k, r)$  satisfait l'équation différentielle suivante :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + 2E \right] F_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.70})$$

Cette fonction présente un comportement asymptotique donné par :

$$F_l(k, r) \approx \sin(k.r - l \frac{\pi}{2} - \eta \ln(2kr) + \delta_l^c) \quad (\text{I.71})$$

La solution de (1.70) s'écrit à l'aide de la fonction hypergéométrique confluyente  ${}_1F_1(l+1+i\eta, 2l+2, 2ikr)$  comme suit :

$$F_l(k, r) = C_1 (kr)^{l+1} e^{-ikr} {}_1F_1(l+1+i\eta, 2l+2, 2ikr) \quad (\text{I.72})$$

Avec :  $C_1 = \frac{2^l e^{\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(l+1+i\eta)|}{(2l+1)!}$

La solution (1.69) est appelée onde coulombienne sphérique, elle représente la solution d'un atome hydrogénoïde dans le continuum.

La fonction d'onde coulombienne  $\psi_c$  décrivant l'électron soumis à un potentiel coulombien peut s'écrire également dans le système de coordonnées paraboliques (Mott et Massey [18]) :

$$\Psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-\pi}{2}\eta} \Gamma(1+i\eta) e^{i(\vec{k}\vec{r})} {}_1F_1(-i\eta, 1, -i(\vec{k}\vec{r} - kr)) \quad (\text{I.73})$$

La solution (I.73) est appelée onde coulombienne parabolique, cette onde coulombienne tend vers l'onde plane pour  $Z \rightarrow 0$ .

Il faut noter que les deux solutions (I.69) et (I.73) sont identiques, l'utilisation de l'une ou de l'autre se fait en fonction des besoins théoriques lors de calculs des éléments de matrice intervenant dans l'amplitude de diffusion.

### I.8.3 Cas d'un potentiel de distorsion

L'Hamiltonien des fonctions d'onde du continuum d'état initial peut être exprimé comme :

$$H_i = T + U_T(r) = -\nabla^2 + U_T(r) \quad (\text{I.74})$$

Où  $U_T(r) = U_C(r) + U_{SR}(r)$  est le potentiel de distorsion de symétrie sphérique pour l'interaction complète (interaction coulombienne et de courte portée). Les fonctions d'ondes des continuuums pour l'hamiltonien de l'équation (I.74) peuvent être étendues en termes d'ondes partielles comme suit [19]:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} \frac{\chi_l(k, r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{I.75})$$

Ou

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{kr(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} (2l+1) \chi_l(k, r) P_l(\cos\alpha) \quad (\text{I.76})$$

Avec  $\alpha$  est l'angle entre  $k$  et  $r$ , et  $\delta_l$  est le déphasage. Si l'équation (I.75) est utilisée dans l'équation de Schrödinger, nous aurons donc :

$$H \psi(k, r) = k^2 \psi(k, r) \quad (\text{I.77})$$

Nous pouvons voir que la fonction radiale  $\chi_l(k, r)$  satisfait l'équation différentielle suivante :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U_T(r) + k^2 \right] \chi_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.78})$$

Avec  $\chi_l(k, r) \approx r^{l+1}$  au voisinage de l'origine,  $U_T(r)$  représente le potentiel coulombien modifié par l'addition du potentiel à courte portée ( $V_{SR}$ ) dû à l'effet de la distribution électronique dans l'ion sur l'électron sortant [20]. Aux grandes distances, le potentiel coulombien domine le potentiel de distorsion ( $V_{SR}(r)$ ) et la barrière centrifuge ( $l(l+1)/r^2$ ) tandis que l'interaction totale intervient aux petits  $r$ . Aux grandes distances la fonction  $\chi_l(k, r)$  s'écrit comme combinaison linéaire des fonctions coulombiennes régulière et irrégulière [11]:

$$\chi_l(k, r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow H_l^-(k, r) + e^{2i\Delta_l} H_l^+(k, r) \quad (\text{I.79})$$

Avec :  $\Delta_l = \sigma_l + \delta_l$

$$H_l^\pm(k, r) = e^{\pm i\sigma_l} \{ F_l + iG_l \} \quad (\text{I.80})$$

Où  $F_l(k, r)$  et  $G_l(k, r)$  sont des fonctions de Bessel sphériques régulières et irrégulières, pour les charges neutres asymptotiques,  $F_0(k, r) = \sin(kr)$ ,  $G_0(k, r) = \cos(kr)$ . La quantité  $\delta_l$ , additionnée au déphasage coulombien pur  $\sigma_l$  est due au potentiel de distorsion en présence du potentiel

coulombien. Notons que le déphasage  $\delta_l$  n'est pas le même que celui obtenu en présence uniquement du potentiel de portée limitée  $V_{SR}(r)$ .

### I.8.3.1 Calcul numérique de la fonction d'onde radiale

L'équation de Schrödinger radiale (I.78) est résolue numériquement en utilisant les méthodes numériques usuelles comme celle de Numerov [21]. Nous utiliserons en ce qui nous concerne la méthode de Fox-Goodwin [22] pour la résolution de l'équation différentielle radiale. Même si nous voulons seulement la solution pour quelque valeur de  $r$  (par exemple 50 valeurs), environ 3000 valeurs de  $r$  sont nécessaires pour obtenir une réponse précise. La méthode de Fox-Goodwin est conçue pour l'équation différentielle du second ordre de la forme :

$$\frac{d^2 S(x)}{dx^2} = f(x)S(x) \quad (\text{I.81})$$

Par comparaison avec l'équation de Schrödinger (I.78), Nous avons

$$\frac{d^2 \chi_l(k, r)}{dr^2} = \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} + U_T(r) - k^2 \right] \chi_l(k, r) \quad (\text{I.82})$$

On prend  $S(x) = \chi_l(k, r)$  et  $f(x) = \frac{l(l+1)}{r^2} + U_T(r) - k^2$

Dans cette méthode, l'équation de deuxième ordre (I.81) est convertie en une différence d'équations de 3 points.

$$\left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x+h) \right] S(x+h) = 2 \left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x) \right] S(x) - \left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x-h) \right] S(x-h) + h^2 f(x) S(x) \quad (\text{I.83})$$

En définissant une nouvelle variable  $T(x) = \left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x) \right] S(x)$

Les 3 points utilisés pour la différence des équations sont donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} T(5) = \left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x+h) \right] S(x+h) \\ T(4) = \left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x) \right] S(x) \\ T(3) = \left[ 1 - \frac{h^2}{12} f(x-h) \right] S(x-h) \end{array} \right. \quad (\text{I.84})$$

De sorte que l'équation (I.83) devienne :

$$T(5) = 2T(4) - T(3) + h^2 f(4)S(4) \quad (\text{I.85})$$

Où, une équation différentielle du second ordre nécessite 2 conditions aux limites pour une solution. La première condition aux limites provient du développement de l'équation (I.75). En ne prenant que la partie radiale, nous avons :

$$\psi(k, r) = \frac{\chi_l(k, r)}{k \cdot r} \quad (\text{I.86})$$

Qui deviendra infini à  $r = 0$  sauf si  $\chi_l(k, r) = 0$  donc le premier point est 0. Le deuxième point pourrait être choisi aléatoirement. La méthode de Fox-Godwin commence donc avec 2 points et utilise ensuite l'équation (I.85) pour obtenir le 3<sup>ème</sup> point. Ensuite, il utilise les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> points plus l'équation (I.85) pour obtenir le 4<sup>ème</sup> point et ainsi de suite jusqu'à la fin de la boucle [23]

### I.8.3.2 Normalisation de la fonction d'onde

L'équation de Schrödinger radiale pour  $\chi_l(k, r)$  est calculée sur une boucle de 3000 points (ou plus). Lorsqu'on arrive à la fin de la boucle, l'onde que nous obtenons est parmi une infinité de solutions possibles de l'équation différentielle (I.78). Il faut normaliser cette onde pour satisfaire la condition aux limites de la théorie de diffusion appropriée. Pour la condition aux limites de l'onde sortante (+), il faut avoir une onde plane plus une onde sphérique sortante. En termes d'expansion d'onde partielle, cette condition aux limites se traduit par :

$$\chi_l^{norm}(k, r) \rightarrow F_l(k, r) + T_l[G_l(k, r) + iF_l(k, r)] \quad (\text{I.87})$$

Avec :  $F_0(k, r) = \sin(kr)$  et  $G_0(k, r) = \cos(kr)$

En termes de condition aux limites,  $F_l(k, r)$  correspond à l'onde plane, et  $[G_l(k, r) + iF_l(k, r)]$  correspond à l'onde sphérique sortante. C'est facile à voir pour  $l=0$  :

$$\chi_0^{norm}(k, r) \rightarrow \sin(kr) + T_0[\cos(kr) + \sin(kr)] = \sin(kr) + T_0 e^{ikr} \quad (\text{I.88})$$

Une onde distordue est en fait une fonction d'onde pour une particule qui est diffusée élastiquement à partir du potentiel de symétrie sphérique  $U_T(r)$ .

Pour trouver  $T_l$ , la fonction d'onde numérique et sa dérivée première sont appariées à l'équation (I.87), c'est-à-dire :

$$F_l(k, r) + T_l[G_l(k, r) + iF_l(k, r)] = N\beta_L \quad (\text{I.89})$$

$\chi_l(k, r)$  est la solution numérique souhaitée,  $\beta_l = \chi_0(k, r)$  est la solution numérique non normalisée et  $N$  est le facteur de normalisation requis. La première dérivée est

$$\frac{d}{d(kr)} (F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)]) = \frac{d(N\beta_l)}{d(kr)} \quad (\text{I.90})$$

Donc :

$$F_l'(k, r) + T_l [G_l'(k, r) + iF_l'(k, r)] = N\beta_l' \quad (\text{I.91})$$

Si nous divisons (I.89) par (I.91) :

$$\frac{F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)]}{F_l'(k, r) + T_l [G_l'(k, r) + iF_l'(k, r)]} = \frac{\beta_l}{\beta_l'} \quad (\text{I.92})$$

$$T_l = \frac{F_l'(k, r)\beta_l - F_l(k, r)\beta_l'}{[G_l(k, r)\beta_l' - G_l'(k, r)\beta_l] - i[F_l'(k, r)\beta_l - F_l(k, r)\beta_l']} \quad (\text{I.93})$$

Une fois que  $T_l$  est connu, nous pouvons utiliser l'équation (I.89) pour trouver  $\chi_l(k, r)$  puis  $N$  :

$$N = \frac{F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)]}{\beta_l} \quad (\text{I.94})$$

Les fonctions de Bessel sphériques régulières et irrégulières et leurs dérivées sont évaluées à 3 points de la fin de la boucle à l'aide d'expressions analytiques en utilisant un sous-programme publiquement disponible appelé COULFG.

### I.8.3.3 Détermination du déphasage

La détermination du déphasage se fait numériquement en intégrant l'équation de Schrödinger (pour un potentiel de distorsion  $V_{SR}(r)$ ) [20].

Le comportement asymptotique de  $\chi(r)$  permet d'écrire :

$$\chi_l(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \cos(\delta_l)F_l(k, r) + \sin(\delta_l)G_l(k, r) \quad (\text{I.95})$$

Comme  $\chi_l(r)$  se comporte à l'origine comme  $r^{l+1}$ , par exemple  $\chi_l(0) = 0$

$$\chi_l(r-h)_{(r-h) \rightarrow \infty} \rightarrow \cos(\delta_l)F_l(k, r-h) + \sin(\delta_l)G_l(k, r-h) \quad (\text{I.96})$$

Le rapport des deux équations (I.95) et (I.96) permet d'obtenir le déphasage :

$$\operatorname{tg}(\delta_l) = \frac{F_l(k, b-h)\chi(b) - F_l(k, b)\chi(b-h)}{G_l(k, b-h)\chi(b) - G_l(k, b)\chi(b-h)} \quad (\text{I.97})$$

Où  $h=b/I_B$ ,  $I_B$  est le nombre de points de l'intervalle et  $b$  est la distance limite au-delà de laquelle l'effet du potentiel à courte portée devient négligeable.

Nous avons présenté dans ce chapitre, les différentes approches appliquées dans les problèmes de la diffusion de façon générale, nous avons ainsi calculé l'amplitude de diffusion en utilisant la fonction de Green et déterminé l'expression de la section efficace de diffusion. Après avoir défini le développement de Born jusqu'au second ordre, nous avons étudié le problème d'une particule dans un potentiel radial quelconque, en utilisant la méthode des ondes partielles pour résoudre l'équation de Schrödinger correspondante. Dans le chapitre suivant, nous essayons de traiter le processus (e, 2e) des cibles atomiques et moléculaires à l'aide de différents modèles dans différentes conditions cinématiques.

**Références bibliographiques**

- [1] Cohen-Tannoudji C, Diu B et Laloe F 1973 *Mécanique Quantique* (2<sup>ème</sup> édition)
- [2] Zettili N 2009 *Quantum Mechanics: concepts et applications*
- [3] Weinberg S 1995 *The Quantum Theory of Fields*
- [4] Joachain C J 1983 *Quantum collision theory*
- [5] Naja I 2008 *Thèse de doctorat en sciences, Université Paris-Sud 11*
- [6] Born M 1926 *Z. Phys.* **37** 863
- [7] Nehawa S 2016 *Thèse de doctorat, Université Setif-1*
- [8] Atkins P W, Friedman R S 1996 *Molecular Quantum Mechanics* (3<sup>ème</sup> édition)
- [9] Rudberg E 1930 *Proc. Roy. Soc. London A* **129** 628
- [10] Champion C, Hanssen J et Hervieux P A 2001 *Phys. Rev. A* **63** 052720
- [11] Landau L et Lifchitz, E 1994 *Theoretical physics. Fluid mechanics; Physique theorique. Mécanique des fluides*
- [12] Messiah A 1964 *Mécanique Quantique* (2<sup>ème</sup> édition)
- [13] Cohen-Tannoudji C, Diu B et Laloe F 1977 *Quantum mechanics*
- [14] Wetzal W 1933 *Phys.Rev.* **44** 25
- [15] Veldre V Y, Damburg R Y et Peterkop R K 1966 *Atomic Collisions*
- [16] EL Boudali F 2001 *Thèse de doctorat, Université de Metz*
- [17] Abramovich M et Stegun I A 1972 *Handbook of Mathematic functions*
- [18] Mott N F et Massey H S W 1965 *The Theory of Atomic Collisions*
- [19] Cheikh R 1998 *Thèse de doctorat, Université de Metz*
- [20] Ghazouani S E 1999 *Thèse de doctorat, Université de Metz*
- [21] Alder B, Fernbach S et Rothenberg M 1966 *Methods in Computational Physics, Vol. 6, Nuclear Physics*
- [22] Schmid E W, Spitz G et Lösch W 1990 *Solution of the Radial Schrödinger Equation by the Fox-Goodwin Method. In Theoretical Physics on the Personal Computer*
- [23] Fack G et Vanden Berghe 1987 *J. Physics A : Math. Gen.* **20** 4153

## Chapitre II : Etude du processus de la simple ionisation (e, 2e)

### II.1 Introduction

En physique fondamentale, l'un des problèmes importants encore non résolus est le problème à N corps où nous devons traiter plus de deux particules. Comme nous ne pouvons pas résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement pour plus de deux particules, nous devons utiliser des approximations basées sur des modèles théoriques dont la validité ne peut être vérifiée qu'en comparant avec les expériences. Le processus d'ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons est l'un des processus atomiques les plus subtiles à analyser.

### II.2 Description du processus

Du point de vue de la compréhension de la dynamique fondamentale des collisions, le processus d'ionisation des cibles atomiques où moléculaires par impact d'électrons est extrêmement difficile, car il présente des difficultés liées à la résolution de problèmes à N corps, associés à des caractéristiques très délicates en raison de la portée infinie de l'interaction Coulombienne. D'un point de vue pratique, il s'agit d'un processus d'un grand intérêt pour d'autres domaines tels que la physique des plasmas et l'astrophysique. Dans ce travail, nous allons nous concentrer sur le processus (e,2e) considéré parmi les plus fondamentaux, car les électrons sont détectés en coïncidence :

$$e_i(\vec{k}_i, E_i) + A_i \rightarrow A_f^+ + e_a(\vec{k}_a, E_a) + e_b(\vec{k}_b, E_b) \quad (\text{II.1})$$

Où  $A_i$  est un atome neutre dans l'état initial et  $A_f^+$  est l'ion résiduel dans l'état final.

On utilisera le long de ce travail les unités atomiques :  $\hbar = e = m_e = a_0 = 1$

Où :  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ;  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J/s}$   $h$ : la constante de Planck.

$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  : La charge d'un électron.

$m_e = 2.7 \times 10^{-27} \text{ g}$ : La masse d'un électron.

$a_0 = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ : Le rayon de Bohr.

Considérons la réaction (e, 2e) représentée par l'équation (II.1), dans laquelle un électron incident d'impulsion  $k_i$  et d'énergie  $E_i = k_i^2/2$  interagit avec un atome cible  $A$  dans l'état propre  $|i\rangle$  correspondant à une énergie propre  $E_A$ . Dans l'état final, deux électrons émergent avec des moments  $k_a$  et  $k_b$  et des énergies  $E_a = k_a^2/2$  et  $E_b = k_b^2/2$ , l'ion résiduel  $A^+$

restant dans l'état propre  $|f\rangle$  possède une énergie propre  $E_{A^+}$ , les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrivent respectivement :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{q} \quad (\text{II.2})$$

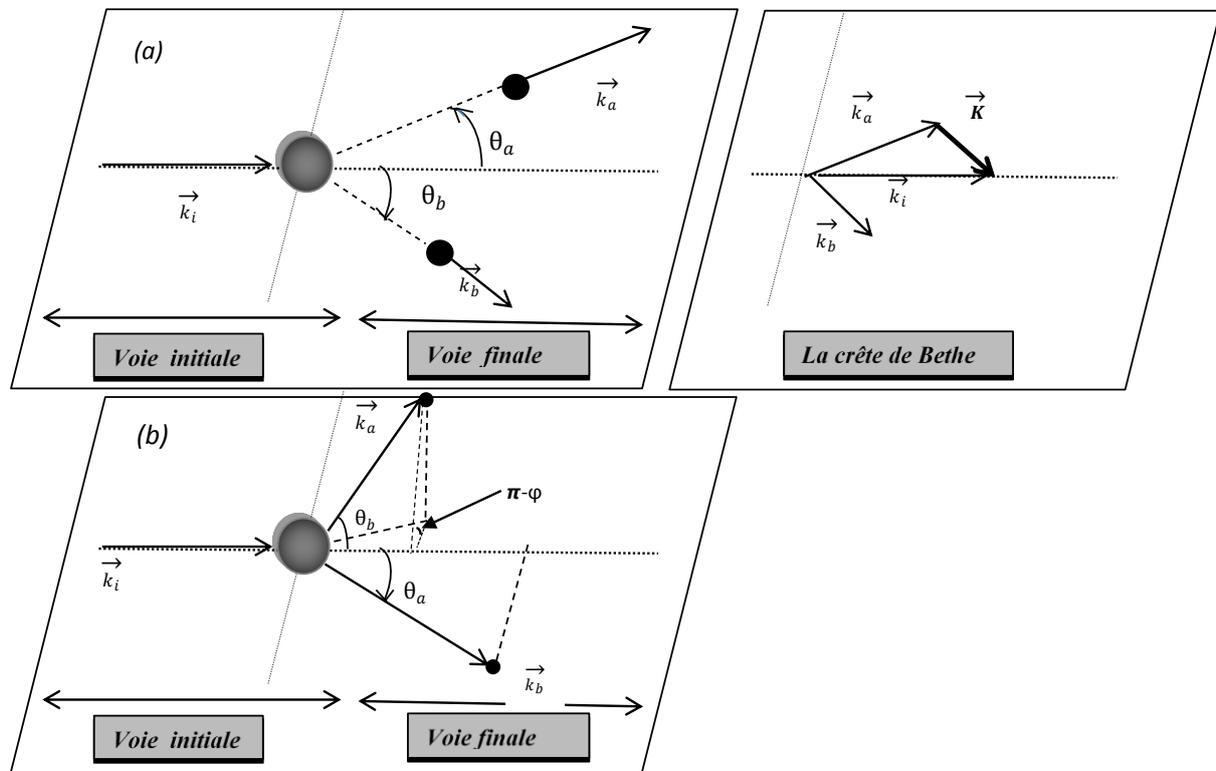
$$E_i + E_A = E_a + E_b + E_{A^+} + E_{recul} \quad (\text{II.3})$$

Où  $q$  est le moment de recul. Nous noterons le moment de transfert par  $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_a$  ou plus précisément, le moment perdu par l'électron (a) le plus rapide (aussi appelé « diffusé »). L'électron le plus lent (b) est appelé électron « éjecté ».

L'énergie d'ionisation pour extraire un électron est :  $E_{ion} = |E_{A^+} - E_A|$

### II.2.1 Cinématique de la réaction (e-2e)

Il est utile, lors de l'étude des expériences de collisions (e, 2e), de distinguer plusieurs arrangements cinématiques, ceux-ci ayant des implications importantes pour l'analyse théorique de la collision. Une première distinction peut être faite entre les **géométries coplanaires**, où les impulsions  $k_i$ ,  $k_a$  et  $k_b$  sont dans le **même plan**, et les **géométries non coplanaires** où l'impulsion  $k_a$  est en **dehors du plan** ( $k_i$ ,  $k_b$ ).



**Figure II.1** : La réaction (e, 2e) dans le cas d'une géométrie asymétrique : a) Coplanaire, b) Non coplanaire.

Une autre distinction utile peut être faite entre les géométries asymétriques et symétriques. Dans les **géométries asymétriques**, un électron incident **rapide** d'énergie  $E_i$  interagit avec la cible. Il est alors diffusé et noté (a) et est détecté en coïncidence qu'un électron éjecté **lent** noté (b).

Des expériences de ce type ont été effectuées par Ehrhardt et al [1], ils ont mené une vaste série d'expériences (e, 2e) en géométrie asymétrique sur l'hydrogène, l'hélium et d'autres gaz rares atomiques. Ils ont choisi une géométrie coplanaire et un angle de diffusion  $\theta_a$  de l'électron rapide très petit, tandis que l'angle  $\theta_b$  de l'électron éjecté est variable. Il est à noter que dans cette géométrie asymétrique, le moment de transfert  $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_a$  est faible.

**Les géométries symétriques** sont définies par les conditions  $\theta_a = \theta_b$  et  $E_a = E_b$ . Les premières expériences de collisions (e, 2e) de géométrie symétriques ont été menées par Amaldi et al [2] puis suivies par d'autres groupes [3].

La géométrie coplanaire, entièrement symétrique, est réalisée dans les conditions telles que  $E_a = E_b$ ,  $\varphi_a = 0$  et  $\varphi_b = \pi$  et l'angle  $\theta = \theta_a = \theta_b$  est variable. La quantité du moment de transfert est donnée par :

$$K = [k_i^2 + k_a^2 - 2 \cdot k_i \cdot k_a \cdot \cos\theta]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$

Et la quantité du moment de recul de l'ion est :

$$q = |2k_a \cos\theta - k_i| \quad (\text{II.5})$$

Si l'électron incident est rapide, tel que  $|E_a - E_{A+}|$  soit petit par rapport à  $E_i$ , donc

$k_a = k_b \approx k_i / \sqrt{2}$  ce qui conduit à :

$$K = k_i \left[ \frac{3}{2} - \sqrt{2} \cdot \cos\theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

La quantité du moment du recul de l'ion est donnée par l'équation :

$$q = k_i |\sqrt{2} \cos\theta - 1| \quad (\text{II.7})$$

Comme deuxième illustration de géométries symétriques (e, 2e), considérons un arrangement cinématique **non coplanaire** dans lequel  $E_a = E_b$ , et les deux électrons sont détectés à un angle polaire fixe  $\theta = \theta_a = \theta_b$  par rapport à la direction incidente. Le moment du transfert est toujours donné par l'équation (II.4), alors que la quantité du moment de recul de l'ion est maintenant donnée par :

$$q = \left[ (2k_a \cos\theta - k_i)^2 + 4k_a^2 \sin^2\theta \cdot \sin^2\frac{\phi}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

Où  $\phi = \pi - \varphi_a - \varphi_b$  est l'angle azimutal "hors du plan" que l'on fait varier. Comme dans le cas de la géométrie coplanaire totalement symétrique, le moment du transfert d'impulsion est important dans cette géométrie.

## II.2.2 Types d'études des réactions (e-2e)

Le type d'étude des réactions (e-2e) dépend généralement de la géométrie de la collision ainsi que des valeurs d'énergies des électrons éjecté et diffusé, chaque type permet de fournir des informations différentes sur la réaction, trois géométries sont utilisées pour l'étude des processus (e,2e) :

### II.2.2.1 Étude de la structure de la cible

Les expériences sont réalisées pour ce type d'étude dans les géométries symétriques coplanaire et non coplanaire, dans lesquelles les électrons émergent avec des énergies égales et avec un grand moment de transfert (ceci signifie que la quantité de mouvement et l'énergie sont principalement transférées à l'électron éjecté) [4]. L'électron incident à haute énergie est donc utilisé comme un explorateur de la structure des cibles. Dans ce cas, les théories du premier ordre (Born1) sont suffisantes pour décrire le mécanisme réactionnel car la section efficace est proportionnelle au carré de la fonction d'onde de la cible dans l'espace des impulsions.

### II.2.2.2 Étude de la dynamique du système

Cette étude est un moyen utile pour comprendre le mécanisme de la réaction (e,2e) en donnant les informations sur les processus qui peuvent avoir lieu au cours de la collision. La géométrie la plus appropriée pour ce type d'étude est la géométrie asymétrique coplanaire où le moment de transfert est petit et les électrons éjecté et diffusé sont détectés avec des énergies très différentes. L'énergie du projectile peut changer d'une expérience à une autre, et le modèle théorique est d'autant plus compliqué lorsque l'énergie d'impact est faible. Plusieurs expériences ont été réalisées à différentes énergies d'incidence et pour différentes cibles atomiques et moléculaires [5].

### II.2.2.3 Étude de la région du cœur de la cible

À cause de la faible amplitude de la section efficace pour les états internes, les mesures expérimentales sont généralement réalisées pour les orbitales intermédiaires et externes de la cible. La description binaire de la collision est insuffisante, les théories de premier ordre ne

peuvent donc pas reproduire les données expérimentales, ce qui indique une participation très importante de l'ion résiduel dans le processus d'ionisation. Plusieurs modèles théoriques ont été essayés pour reproduire les résultats de la région du cœur [6].

### II.2.3 Sections efficaces différentielles dans une réaction (e, 2e)

La Section efficace différentielle est une mesure de la probabilité que dans une réaction (e, 2e), un électron incident de moment  $k_i$  et d'énergie  $E_i$  produit une collision avec la cible, deux électrons ayant des énergies  $E_a$  et  $E_b$  et des vecteurs d'onde  $k_a$  et  $k_b$  sont émis respectivement dans les angles solides  $d\Omega_a$  et  $d\Omega_b$  centrés sur les directions  $(\theta_a, \varphi_a)$  et  $(\theta_b, \varphi_b)$ . Dans le cas de l'ionisation simple d'une cible atomique avec  $N$  électrons, la section efficace triplement différentielle SETD (ou TDCS) est définie par l'expression :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a dE_b d\Omega_b} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{k_a k_b}{k_i} |T|^2 \quad (\text{II.9})$$

Où  $T$  représente la matrice de transition entre les états initial et final.

En intégrant la SETD sur  $d\Omega_a$ ,  $d\Omega_b$  ou  $dE_b$ , il est possible de définir les différentes sections efficaces différentielles doubles (DDCS) et simples (SDCS) telles que :

$$\sigma^{(2)}(\Omega_a, E_b) = \int \sigma^{(3)}(\Omega_a, \Omega_b, E_b) d\Omega_b = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_a dE_b} \quad (\text{II.10})$$

:

$$\sigma^{(1)}(E_b) = \int \sigma^{(2)}(\Omega_a, E_b) d\Omega_a = \frac{d^1\sigma}{dE_b} \quad (\text{II.11})$$

Enfin, la section efficace totale peut également être déterminée en intégrant la SDCS sur l'énergie de l'électron éjecté :

$$\sigma = \int_0^{E_0 - IE} \frac{d\sigma}{dE_b} dE_b \quad (\text{II.12})$$

Les caractéristiques qui peuvent être observées à partir des mesures ou calculs coplanaires du SETD sont deux pics principaux, l'un est appelé «pic binaire» et l'autre est appelé «pic de recul». En fait, Ces pics représentent la distribution angulaire des électrons sortants. Le pic binaire est observé sur le côté opposé de l'axe  $z$ , et cela est dû à la répulsion entre les deux électrons du continuum dans le plan de diffusion ( $0^\circ$ - $180^\circ$ ), tandis que le pic de recul peut être vu ou observé dans la direction arrière du pic binaire dans l'autre moitié du plan de diffusion ( $180^\circ$  - $360^\circ$ ), qui se produit lorsque l'électron éjecté est rétrodiffusé par le noyau. De plus, le pic binaire se produit généralement à un angle un peu plus grand que l'angle de transfert

d'impulsion ( $K$ ), et le pic de recul généralement plus petit que ( $-K$ ) dans la plupart des cas, en particulier lorsque l'électron diffusé ( $e_a$ ) est plus rapide que l'électron éjecté ( $e_b$ ). En outre, les pics binaire et de recul peuvent également se diviser en deux pics dans certains cas à une énergie électronique incidente élevée et à un petit angle d'électrons diffusés, c'est-à-dire qu'au lieu de voir deux pics dans le plan de diffusion, on peut voir quatre pics pour la distribution angulaire. Des études ont montrés que pour des orbitales de type p, les pics binaires présentaient deux lobes dans certaines cinématiques [7].

## II.2.4 Modèles théoriques

La section efficace triplement différentielle pour l'ionisation par impact d'électrons d'atomes et des molécules pour un processus (e, 2e) représente le test le plus sensible pour les modèles théoriques, car elle inclut toutes les énergies et directions des deux électrons sortants. Dans cette partie nous allons présenter les modèles théoriques les plus sophistiqués utilisés pour l'étude des réactions (e-2e).

### II.2.4.1 Modèle BBK

Le modèle BBK (Brauner, Briggs et Klar) prend en compte l'interaction Coulombienne mutuelle entre l'électron diffusé, éjecté et l'ion résiduel [8]. L'état final est défini comme le produit de trois ondes coulombiennes, deux ondes Coulombiennes décrivant l'interaction des électrons sortants avec l'ion résiduel, et la troisième décrivant l'interaction post-collisionnelle entre les deux électrons, la fonction d'onde de l'état final  $\Psi_f$  s'écrit alors :

$$\psi_f = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (\text{II.13})$$

Où la fonction d'onde Coulombienne  $\varphi_c(\vec{k}, \vec{r})$  s'écrit comme suit :

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\pi Z}{2k}} \Gamma(1 + i\frac{Z}{k}) e^{i(k\vec{r})} {}_1F_1(-i\frac{Z}{k}, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (\text{II.14})$$

La charge effective est généralement choisie comme étant  $Z=1$  dans un processus (e,2e), tandis que le terme décrivant le PCI est :

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) = e^{\frac{\pi}{4k_{01}}} \Gamma(1 - \frac{i}{2k_{01}}) {}_1F_1(-i\alpha_{01}, 1, -i(k_{01}r_{01} + \vec{k}_{01}\vec{r}_{01})) \quad (\text{II.15})$$

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

L'avantage de BBK est dû au fait que l'interaction post-collisionnelle est contenue à tous les ordres de la théorie de perturbations.

### II.2.4.2 Approximation de Born avec des ondes distordues DWBA

Fondamentalement, l'approximation de Born avec des ondes distordues (DWBA) dépend d'une idée essentielle qui décompose le potentiel d'interaction en deux parties, un traitement exact et un traitement perturbé, c'est-à-dire que la première partie est résolue exactement tandis que la seconde est résolue en utilisant la théorie de perturbation. Pour cette raison, nous pouvons commencer par la représentation de la matrice  $T$  concernant le processus (e, 2e) :

$$T = \langle \Phi_f | H - H_0 | \Phi_i \rangle \quad (\text{II.16})$$

Où

$$H | \Phi_f \rangle = E | \Phi_f \rangle \quad (\text{II.17})$$

$$H_0 | \Phi_i \rangle = E_0 | \Phi_i \rangle \quad (\text{II.18})$$

Où  $H$  et  $H_0$  représentent respectivement l'Hamiltonien total du système et l'Hamiltonien approximatif lié à l'état initial, tandis que les fonctions propres finale et initiale pour les deux Hamiltoniens sont notées respectivement par  $\Phi_f$  et  $\Phi_i$ . Pour introduire l'une des approximations les plus efficaces dans les calculs d'ionisation par impact d'électrons, à savoir la DWBA du premier ordre, nous définissons d'abord  $H_0$  et  $H$  et tous les éléments de la matrice  $T$ . Par conséquent, nous commençons par définir l'Hamiltonien de l'état initial dans le DWBA standard comme suit :

$$H_0 = H_{cible} + T_{E.C} + U_{init} \quad (\text{II.19})$$

Où  $H_{cible}$  représente l'Hamiltonien de la cible et  $T_{EC}$  est l'énergie cinétique du projectile, tandis que  $U_{init}$  indique le potentiel à l'état initial de symétrie sphérique qui décrit l'interaction entre le projectile et la cible. Ainsi, la fonction propre de l'Hamiltonien de la cible ( $H_{cible}$ ) doit satisfaire l'équation suivante :

$$H_{cible} | \Psi_{cible} \rangle = E_{cible} | \Psi_{cible} \rangle \quad (\text{II.20})$$

Où  $|\Psi_{cible}\rangle$  et  $E_{cible}$  sont la fonction propre et l'énergie propre de l'hamiltonien  $H_{cible}$ . Maintenant, l'Hamiltonian ( $H_{cible}$ ) peut être écrit comme suit :

$$H_{cible} = \left(-\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.21})$$

Dans l'équation (II.21), l'opérateur d'énergie cinétique pour la cible est désigné par le premier terme, tandis que le deuxième terme représente l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et le noyau, le troisième est l'énergie potentielle de la répulsion inter électronique. Nous pouvons écrire l'expression étendue de  $U_{init}$  comme suit :

$$U_{init}(r) = U_{elec}(r) + U_{nuc}(r) = U_a + U_{ion} \quad (\text{II.22})$$

Où  $U_a$  est le potentiel d'interaction à symétrie sphérique entre le projectile et l'électron actif, et  $U_{ion}$  est l'interaction entre l'électron du projectile et le reste de la cible, y compris le noyau.

Les fonctions d'onde de l'équation (II. 18) peuvent être écrites comme suit :

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_{cible}(\vec{r}_2)\chi_i(\vec{r}_1)\rangle \quad (\text{II.23})$$

Et

$$\langle\Phi_f| = \langle\Psi_{ion}\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2)| \quad (\text{II.24})$$

L'équation (II. 23) montre que  $|\Phi_i\rangle$  (l'état initial) est composé du produit de la fonction d'onde du projectile  $\chi_i(\vec{r}_1)$  (un électron incident dans notre cas) et la fonction d'onde de la cible  $\Psi_{cible}(\vec{r}_2)$  (atome ou molécule). La fonction d'onde d'état final  $\langle\Phi_f|$  est constituée du produit de  $\chi_1(\vec{r}_1)$  et  $\chi_2(\vec{r}_2)$ , qui sont respectivement les fonctions d'ondes distordues de l'électron diffusé et éjecté obtenues à partir du potentiel distordue  $U_{ion}$  de l'état final. L'onde distordue de l'état initial représentée par  $\chi_i(\vec{r}_1)$  peut être obtenue à partir du potentiel distordu de l'état initial  $U_{init}$ , donc :

$$(T_{E.C} + U_{init})\chi_i = \mathcal{E}_i\chi_i \quad (\text{II.25})$$

Où  $\mathcal{E}_i$  est l'énergie du projectile (électron). De même, l'Hamiltonien exact complet du système peut être défini comme suit :

$$H = H_{cible} + T_{E.C} + V_{int} \quad (\text{II.26})$$

$$\text{Où} \quad V_{int} = \frac{1}{r_{12}} + U_{ion} \quad (\text{II.27})$$

Avec  $V_{int}$  représente l'interaction totale entre la cible et le projectile dans l'état initial. Le terme  $\frac{1}{r_{12}}$  représente l'interaction entre le projectile et l'électron actif de la cible.

Maintenant, à partir des équations(II.19) et (II.26), nous obtenons :

$$H - H_0 = V_{int} - U_{init} \quad (\text{II.28})$$

Cela nous conduit à la forme finale de DWBA, qui peut être obtenue en remplaçant les équations (II.23), (II.24) et (II.28) dans l'équation (II.16), nous obtenons donc :

$$T_{dir}^{DWBA} = \langle \Psi_{ion} \chi_1(\vec{r}_1) \chi_2(\vec{r}_2) | V_{int} - U_{init} | \Psi_{cible}(\vec{r}_2) \chi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.29})$$

Dans l'équation (II.29),  $T_{dir}^{DWBA}$  est appelée la matrice directe de l'approximation de Born avec des ondes distordues (DWBA) pour les atomes, cette approximation est également valable pour les molécules mais la différence réside dans la fonction d'onde de la cible qui nécessite un traitement mathématique assez complexe. Par conséquent, la matrice  $T$  de l'équation (II.29) dans le cas des molécules peut être écrite comme suit :

$$T_{dir}^{DWBA} = \langle \Psi_{ion} \chi_1(\vec{r}_1) \chi_2(\vec{r}_2) | V_{int} - U_{int} | \Psi_{Mol}(\vec{r}_2) \chi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.30})$$

L'approche DWBA s'est avérée l'une des méthodes les plus efficaces pour calculer la section efficace triplement différentielle dans les processus d'ionisation par impact électronique (e, 2e) [9-12] dans certaines conditions cinématiques.

### II.2.4.3 Approximation de Born à trois corps avec des ondes distordues 3DWBA

Cette approximation est une extension de la méthode DWBA, l'avantage de cette approximation est l'inclusion des effets à courte portée entre l'atome ou l'ion et les deux électrons sortants. Le 3DWBA a fourni un bon accord avec des données expérimentales, pour des atomes plus lourds que  $H$  et  $He$ , pour des énergies de projectile supérieures à 100 eV [13]. Cette approximation est exactement ce que BBK a incorporé dans sa fonction d'onde à l'état final en ajoutant un facteur qui décrit l'interaction entre le projectile et les électrons éjectés (PCI). Ce facteur est donné par :

$$C(\alpha_{ab}, \vec{k}_{ab}, \vec{r}_{12}) = e^{\frac{(-\pi)}{4k_{ab}}} \Gamma\left(1 - \frac{i}{2k_{ab}}\right) {}_1F_1\left(-i\alpha_{ab}, 1, -i(k_{ab}r_{12} + \vec{k}_{ab}\vec{r}_{12})\right) \quad (\text{II.31})$$

Où  $\vec{k}_{ab} = (\vec{k}_a - \vec{k}_b)/2$ ,  $\alpha_{ab} = 1/2 k$ ,  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

Les trois électrons (incident, diffusé et éjecté) sont décrits par des ondes distordues. L'amplitude de diffusion est donnée par :

$$T_{3DWBA} = \langle \Psi_{ion} \chi_1(\vec{r}_1) \chi_2(\vec{r}_2) C(\vec{r}_{12}) | V_{int} - U_{int} | \Psi_{cible}(\vec{r}_2) \chi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.32})$$

La fonction d'onde de l'état final dans l'équation (II.32) est une fonction d'onde à trois corps, nous appelons donc la présente approche de l'approximation de Born d'onde distordue à trois corps (3DWBA).

#### II.2.4.4 Modèle CCC « Convergent Close Coupling »

La méthode CCC est la méthode la plus fiable qui a réussi à décrire la diffusion d'électrons sur des cibles d'hélium et d'hydrogène à toutes les énergies de projectile. Pour les cibles à un seul électron (H, He<sup>+</sup>, ...), où les fonctions d'onde cible sont connues exactement, le problème de diffusion électronique peut être résolu numériquement avec une précision requise et sans approximation. Cette approche proposée par Massey et Mohr pour l'ionisation de l'hélium est complètement numérique [14], elle est basée sur le développement de la fonction d'onde totale du système en termes de somme de produits des fonctions complexes décrivant le mouvement du projectile et des états propres de l'Hamiltonien du système. Les coefficients du développement de ces fonctions sont déterminés en résolvant un ensemble d'équations intégrales couplées. La section efficace triplement différentielle est donnée selon cette méthode par [15] :

$$\sigma^{(3)} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \sum_s |f_s|^2 \quad (\text{II.33})$$

où  $f_s$  est l'amplitude de diffusion qui est donnée par :

$$f_s = \sum_{l,m} \langle X_s | \phi_n^{Nslm} \rangle \langle k \phi_n^{Nslm} | T^n | \phi_i^N \Phi_i \rangle \quad (\text{II.34})$$

Avec  $|\Phi_i\rangle$  est une onde plane asymptotique correspondant au projectile tandis que  $|X_s\rangle$  représente la fonction d'onde de la cible et  $\phi_n^N$  représente la base des fonctions du développement [16].

#### II.2.4.5 La méthode R-matrix

La méthode R-matrix est utilisée en mécanique quantique pour étudier la diffusion des particules chargées par des cibles atomiques ou moléculaires. Elle a été initialement formulée pour étudier les résonances dans la diffusion nucléaire par Wigner et Eisenbud. [17]. Cette méthode a ensuite été développée pour étudier la diffusion d'électrons, de positrons et de photons par les atomes et les molécules [18]. Dans le cas de l'ionisation des cibles par impact électronique, la méthode R-matrix a été utilisée pour calculer les sections efficaces différentielles simples et totales. Nous prenons l'exemple de l'atome d'hélium, le système est décrit comme suit :

$$e(k_i, l_i) + \begin{pmatrix} He(1s^2) & 1S \\ He(1s2s) & 3S \\ He(1s2s) & 3S \end{pmatrix} \rightarrow e(k_a, l_a) + He^+(nl) + e(k_b, l_b) \quad (\text{II.35})$$

Où  $k_i$  et  $l_i$  désignent les vecteurs d'ondes et les moments cinétiques du projectile. Lorsque les électrons sont décrits par des ondes partielles expansées, on utilise les approximations suivantes :

- L'électron ionisant « rapide » avec les moments initial et final  $k_i$  et  $k_a$  est décrit par des ondes distordues.
- $e(k_b, l_b)$  est un électron « lent » et les états électroniques initial et final  $\Psi_i$  et  $\Psi_f$  sont représentés par un développement de matrice R avec des conditions aux limites appropriées.
- L'interaction coulombienne  $\sum_j \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}$  entre l'électron ionisant rapide et les électrons de la cible est prise en compte.
- L'interaction post-collisionnelle ainsi que les effets d'échange entre les deux électrons du continuum de l'état final sont négligés.

Ainsi, l'amplitude de diffusion pour le processus d'ionisation est donnée par [19] :

$$f(k_i, k_a, k_b) = -\frac{1}{(2\pi)^{5/2}} \left\langle \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_{N+1}) \left| \int \varphi_0^*(k_i, r_0) \sum_j \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \varphi_a(k_a, r_0) dr \right| \Psi_f(r_1, r_2, \dots, r_{N+1}) \right\rangle \quad (\text{II.36})$$

Avec  $\varphi_0$  et  $\varphi_a$  sont des fonctions d'ondes distordues décrivant les électrons incident et diffusé respectivement.

### II.3 Description de la cible

Le calcul de la SETD nécessite une description adéquate des états liés de la cible. Le but est donc de choisir une bonne fonction d'onde représentant la cible qui 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.

#### II.3.1 Orbitales atomiques

Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger ne sont possibles que pour l'atome d'hydrogène, elles s'écrivent sous la forme d'un produit de deux fonctions : la fonction radiale  $R_{n,l}^{\xi}(r)$  et la fonction angulaire  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  :

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}^{\xi}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.37})$$

Dont les énergies de ces orbitales sont :  $E_n = -\frac{E_1}{n^2}$

Où  $R_{n,l}^{\xi}(r)$  sont les fonctions radiales données sous la forme des fonctions de type Slater par :

$$R_{n,l}^{\xi}(r) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r}.$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques normalisées.

$E_1 = -13,6eV$  est l'énergie d'ionisation de la première orbitale de l'hydrogène ( $n=1$ ).

Dans le cas des atomes hydrogénéoïdes constitués d'un noyau de charge  $+Ze$  et d'un électron, elles possèdent des fonctions d'ondes identiques à celles de l'atome d'hydrogène, mais la charge du noyau apparaît explicitement dans l'expression.

Pour les atomes multiélectroniques, des solutions approchées sont trouvées en utilisant les orbitales atomiques de l'hydrogène, comme le modèle d'interaction de configuration [20]. Ce modèle est basé sur une méthode variationnelle qui prend la fonction d'onde comme un développement en fonction des orbitales atomiques de type Slater ou Gaussiennes et qui tient compte des corrélations électroniques. On peut également citer la méthode self consistante de Hartree-Fock qui est très utilisée en physique atomique où chaque électron se meut dans le champ moyen engendré par les autres  $N-1$  électrons.

Les orbitales atomiques sont donc une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) :

$$\phi_{OA}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \varphi_k(\vec{r}) \quad (\text{II.38})$$

Où  $k$  est un nombre caractéristique de l'orbitale atomique,  $N_i$  est le nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement. Les coefficients  $a_{ik}$  représentent la contribution de chaque orbitale atomique. Ces coefficients sont déterminés par la méthode variationnelle, les orbitales atomiques  $\varphi_k(\vec{r})$  sont développées sur une base d'harmoniques sphériques  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  [21].

### II.3.2 Théorie des orbitales moléculaires « OM-CLOA »

La théorie des orbitales moléculaires « OM -CLOA» est une méthode utilisée pour décrire les états électroniques au niveau des molécules. Dans cette théorie, les orbitales atomiques se combinent linéairement pour former un ensemble d'orbitales liantes et antiliantes. Elle est appliquée depuis 1930, et c'est la plus couramment utilisée pour le calcul des grandeurs moléculaires.

Les orbitales atomiques sont décrites par des fonctions d'ondes de type Slater, Gaussienne ou une base orthogonale de Laguerre. Le développement sur une base d'orbitales atomiques donne M orbitales moléculaires :

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_{ij} \chi_j \quad (\text{II.39})$$

$\psi_i$  est l'orbitale moléculaire i, résultant de la combinaison linéaire des orbitales atomiques  $\chi_j$  de chaque atome de la molécule.

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

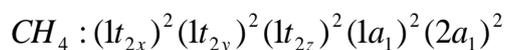
Dans cette théorie, pour pouvoir former ces orbitales moléculaires, deux conditions sur les orbitales atomiques de départ doivent être réunies :

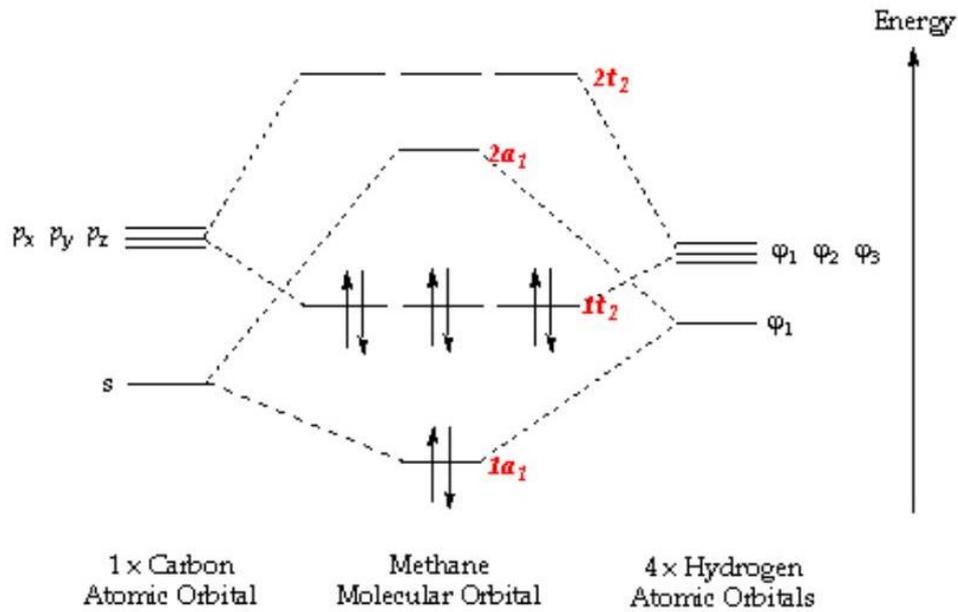
- les énergies doivent être proches.
- les symétries doivent être compatibles (recouvrement non nul) [22].

Les caractéristiques et les signes de symétrie qui sont dérivés par la théorie des orbitales moléculaires « OM-CLOA », peuvent être utiles dans l'interprétation des données et sont importants dans les calculs.

#### II.3.2.1 Orbitales moléculaire de la molécule de méthane $CH_4$

Le méthane ( $CH_4$ ) est le plus petit hydrocarbure, il est donc une molécule polyatomique relativement simple. Il a une structure tétraédrique hautement symétrique avec quatre liaisons C – H équivalentes. Il existe cinq orbitales moléculaires dans son état fondamental. La symétrie moléculaire conduit à une triple dégénérescence de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée  $1t_2$  HOMO « acronyme de highest occupied molecular orbital », les orbitales inférieures étant les orbitales  $2a_1$  et  $1a_1$  [23]. La configuration électronique de  $CH_4$  est :





**Figure II.2 :** Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires de  $CH_4$ . [24]

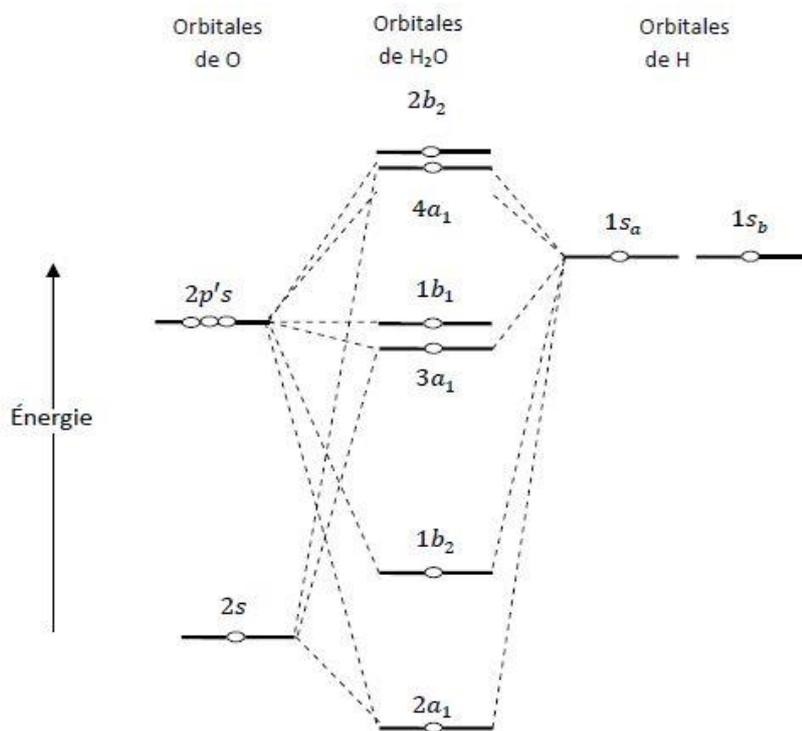
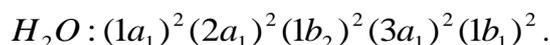
Cette structure électronique simple a fait du méthane un prototype idéal pour modéliser des systèmes organiques. Cette molécule simple possède également des utilisations technologiques importantes telles que dans le développement d'appareils à plasma et dans la fabrication des nanotubes de carbone. Dans le domaine de physique atomique, le méthane est une cible idéale pour aider à comprendre les écarts observés entre les données expérimentales et théoriques pour les molécules. La deuxième orbitale moléculaire occupée la plus élevée (*NHOMO*)  $2a_1$  a une densité électronique très similaire à celle de l'orbitale atomique  $2s$  du carbone. Plus important encore, l'orbitale moléculaire  $2a_1$  a des caractéristiques d'électrons à l'état « s » et a donc une symétrie principalement sphérique [25].

### II.3.2.2 Les orbitales moléculaire de la molécule d'eau $H_2O$

La molécule  $H_2O$  a cinq orbitales moléculaires :  $1a_1, 2a_1, 1b_2, 3a_1$  et  $1b_1$  (*HOMO*). D'après la théorie des orbitales moléculaires « OM-CLOA » la meilleure fonction d'onde décrivant la molécule d'eau est obtenue en créant une composition d'orbitaux hybrides par des combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $1s$  (de l'Hydrogène) et les trois orbitales  $2p$  (de l'oxygène). Ces orbitales sont nommées orbitales hybrides  $2sp^3$ . La symétrie de l'orbitale atomique d'oxygène  $2p_y$ , représentant le pair d'électrons sur les atomes d'oxygène, l'empêche de s'hybrider avec l'orbitale atomique H, laissant l'orbitale moléculaire  $1b_1$  *HOMO* comme essentiellement atomique. Des études ont été menées par des groupes de Manchester et du Missouri sur l'état  $1b_1$  (*HOMO*) de  $H_2O$  en cinématique coplanaire [26]. L'orbitale  $3a_1$  est

impliquée dans la liaison O-H et a une distribution de densité de charge qui est déformée de celle d'une orbitale symétrique de type atomique.

En utilisant les propriétés de symétrie de la molécule, sa configuration fondamentale est représentée comme :



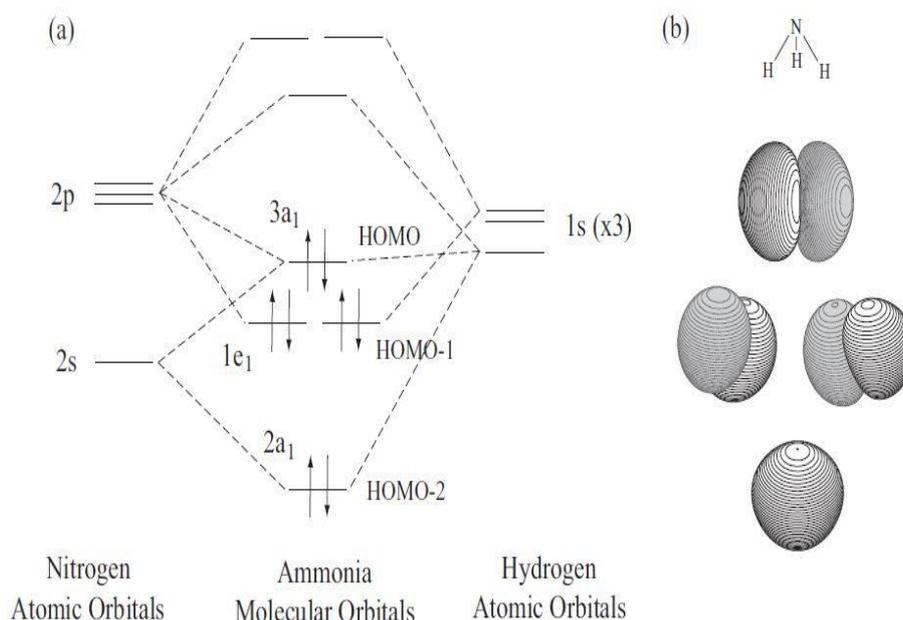
**Figure II.3 :** Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires de  $H_2O$ . [27]

### II.3.2.3 Les orbitales moléculaires de la molécule d'ammoniac $NH_3$

La structure de l'ammoniac appartient au groupe  $C_{3v}$ , ayant une géométrie pyramidale trigonale. Le centre de masse ( $CM$ ) de cette molécule ne correspond pas à la position de l'atome d'azote.

La théorie des orbitales moléculaires donne lieu à trois niveaux d'énergie de valence (voir figure II.4). Le niveau d'énergie le plus élevé (ou l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée,  $HOMO$ ) est simplement dégénéré et a une symétrie  $3a_1$  [28]. Dans ces configurations orbitales, le «a» indique une orbitale simplement dégénérée, tandis que le «e» désigne une orbitale doublement dégénérée. L'indice «l» indique que l'orbitale est symétrique avec une réflexion selon un plan miroir  $\sigma_v$  (c'est-à-dire vertical à travers le  $N$  et  $H$  et disséquant l'angle

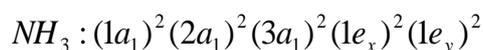
de liaison  $H - N - H$ ), tandis que le nombre en tête «3» indique qu'il s'agit de la 3<sup>ème</sup> orbite de ce type dans la molécule.



**Figure II.4 :** Diagramme énergétique d'orbitales moléculaires de valence de  $NH_3$  [24]

L'orbitale  $3a_1$  est une orbitale sans liaison, elle est attribuée à la seule paire d'électrons sur l'atome d'azote. Les mesures de spectroscopie de moment électronique EMS [29] montrent qu'elle possède des caractéristiques dominantes de type  $p$ .

Le deuxième niveau d'énergie, ou la deuxième orbitale moléculaire plus élevée ( $NHOMO$  ou  $HOMO-1$ ) est un niveau d'énergie doublement dégénéré avec une symétrie  $1e_1$ . Encore une fois, cette orbitale se révèle avoir un caractère de type  $p$  significatif d'après les mesures EMS [29]. Le troisième niveau d'énergie,  $HOMO-2$ , est une orbitale simplement dégénérée, et possède un caractère de type  $s$  contrairement aux orbitales externes. La configuration électronique de  $NH_3$  est :



### II.3.3 Les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires

Pour développer les fonctions d'ondes des orbitales moléculaires, nous présentons deux approches. Dans les deux approches, la fonction d'onde d'une orbitale moléculaire particulière est écrite comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans la première approche ces orbitales atomiques sont exprimées en termes de fonctions d'onde de type Slater, dans un traitement proposé par Moccia [30] pour de nombreuses cibles telles que  $CH_4$ ,  $H_2O$  et  $NH_3$  dont

nous présentons les résultats dans la prochaine session. Les fonctions de type Slater peuvent être évaluées analytiquement pour des cibles atomiques et de petites molécules. Les orbitales de type Slater ne conviennent pas pour des molécules plus grosses, les fonctions de type Gaussien sont les mieux adaptées pour la description des grosses molécules [31].

### II.3.3.1 Fonctions d'ondes monocentriques de Moccia

Dans l'approche proposée par Moccia [30], chaque fonction d'onde moléculaire est développée en termes de fonctions de type Slater centrées sur une origine commune, à l'atome le plus lourd, selon ce qui suit :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \Phi_{n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{II.40})$$

Où  $N_i$  est le nombre de fonctions de type Slater utilisées pour développer la  $i^{\text{ème}}$  fonction d'onde moléculaire,  $a_{ik}$  et  $\xi_{ik}$  sont des coefficients caractéristiques de la cible considérée, et  $\Phi_{n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r})$  sont des fonctions de type Slater qui peuvent s'écrire :

$$\Phi_{n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}) = R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{II.41})$$

$R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r)$  : est la composante radiale donnée par :  $R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) = \frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik} + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} r^{n_{ik}-1} e^{-\xi_{ik}r}$

$S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r})$  sont les harmoniques sphériques réelles qui peuvent être écrites en termes d'harmoniques sphériques complexes  $Y_{l,m}$  comme suit [32] :

$$\begin{cases} S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) = \left( \frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right)^{\frac{-1}{2}} \left\{ Y_{l_{ik}, -|m_{ik}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{ik}} \left( \frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}, |m_{ik}|}(\hat{r}) \right\}; m_{ik} \neq 0 \\ S_{l_{ik}, 0}(\hat{r}) = Y_{l_{ik}, 0}(\hat{r}); m_{ik} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

### II.3.3.2 Fonctions d'onde de type gaussien

Dans cette approche, la fonction d'onde moléculaire est développée à l'aide de fonctions de type Gaussien. Pour dériver ces fonctions d'onde, il faut utiliser le programme Gaussian 09 « **un logiciel de chimie quantique** qui permet de générer les fonctions d'onde moléculaire de n'importe quelle molécule directement à partir d'un fichier de sortie qu'il fournit ».

### II.3.3.2.1 Développement d'une fonction d'onde moléculaire à partir de la gaussienne

Les orbitales moléculaires développées à partir de la gaussienne, sont des combinaisons linéaires des fonctions d'ondes des orbitales atomiques de type gaussien. Chaque fonction d'onde orbitale est donnée donc comme une combinaison linéaire d'orbitales de type gaussien **multicentrique** (cGTO) [31]. La fonction d'onde de l' $i^{\text{ème}}$  orbitale moléculaire est :

$$\phi_i(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=1}^{n_c} a_{ik} \Phi_k(r, \theta, \varphi) \quad (\text{II.43})$$

Où  $a_{ik}$  est le coefficient d'orbitale moléculaire pour chaque cGTO et  $n_c$  est le nombre d'orbitales contractées  $\Phi_k$  de type gaussien utilisé dans le développement de la fonction d'onde moléculaire de la  $i^{\text{ème}}$  orbite qui est donnée par :

$$\Phi_k(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} \exp(-\alpha r^2) \quad (\text{II.44})$$

## II.4 Système de laboratoire et système de la molécule

L'étude des interactions collisionnelles (l'étude de la *SETD* dans notre cas) se fait dans le système du laboratoire (*OXYZ*). Tandis que l'état moléculaire intervenant dans l'amplitude de diffusion est représenté par une fonction d'onde définie dans un repère (*Oxyz*) lié à la molécule. Pour calculer la *SETD* d'ionisation simple d'une molécule dans le système du laboratoire (*OXYZ*), il faut l'intégrer sur les angles d'Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) pour tenir compte de l'orientation aléatoire de la molécule. Pour passer du repère (*Oxyz*) à celui du laboratoire (*OXYZ*), il faut donc effectuer des rotations avec des angles  $\alpha, \beta, \gamma$  suivant les **axes *Oz, Oy, OZ* successivement** par la rotation composée :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\gamma) R_{y'}(\beta) R_z(\alpha)$$

$$R_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \quad R_{y'}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix}$$

$$R_z(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ce passage a été utilisé pour tenir compte de l'orientation aléatoire des molécules lors des expériences de collision qui sont dans un état gazeux. Pour cette raison on effectue une moyenne angulaire par rapport aux angles d'Euler, et la *SETD* s'écrit alors :

$$\text{Pour une orientation connue : } \sigma^{(4)} = \frac{d^4\sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{dEd\Omega_a d\Omega_b d\Omega_e} \quad (\text{II.45})$$

$$\text{Pour une orientation aléatoire : } \sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (\text{II.46})$$

## II.5 Approximation du cœur gelé

Cette approximation repose sur l'hypothèse que seuls les électrons les plus externes (c'est-à-dire les électrons de valence) contribuent de façon significative aux propriétés physico-chimiques d'un système donné, alors que les électrons de cœur ne sont pas fortement sensibles à l'environnement. Citons comme exemple, la formation de la liaison covalente par les électrons de valence. On peut donc classer ces électrons en deux catégories : les électrons du cœur  $n_c$ , et les électrons de valence  $n_v$  avec  $N = n_c + n_v$ .

Cette méthode est introduite pour simplifier les calculs et pour réduire le temps de son traitement numérique, en tenant compte uniquement des électrons de valence. Au début, on peut garder tous les électrons mais les orbitales de cœur sont maintenues constantes pendant la détermination de la fonction d'onde. Pour calculer la corrélation électronique seuls les électrons de valence sont pris en compte. On étudie leur dynamique dans le champ du noyau pris avec une charge effective. Les autres électrons restent inactifs avec les constituants du noyau.

## II.6 Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, Born et Oppenheimer ont proposé une hypothèse simplificatrice qui consiste à considérer que les noyaux sont fixes et de traiter en première approximation le mouvement électronique seul, avec des noyaux gelés dans l'espace.

La fonction d'onde électronique  $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$  dépend explicitement alors des coordonnées  $\vec{r}$  et paramétriquement de  $\vec{R}$ . Le système peut prendre différentes énergies potentielles, car les électrons peuvent occuper plusieurs états à une distance internucléaire donnée et la fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.47})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on résout tout d'abord l'équation électronique en considérant que le terme cinétique des noyaux atomiques est nul (noyaux fixes) 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 [22].

## II.7 Calcul de l'amplitude de diffusion dans l'étude de simple ionisation

L'amplitude de diffusion pour un processus (e-2e) s'écrit comme suit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.48})$$

Où  $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0}$  est le potentiel coulombien entre l'électron incident et la cible.

L'état initial  $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  est décrit par le produit des fonctions d'onde de l'électron incident et la fonction d'onde de la cible (en utilisant l'approximation du cœur gelé).

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_{inc}(\vec{r}_0) \phi_{nlm}(\vec{r}_1) \quad (\text{II.49})$$

Tandis que l'état final  $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  est décrit par le produit des fonctions d'onde des électrons diffusé et éjecté.

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_a(\vec{r}_0) \phi_b(\vec{r}_1) \quad (\text{II.50})$$

Alors la relation (II.48) devient :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a(\vec{r}_0) \phi_b(\vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_{inc}(\vec{r}_0) \phi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.51})$$

Dans le cadre de l'approximation de Born, on représente l'électron incident par une onde plane telle que :

$$\phi_{inc}(\vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0} \quad (\text{II.52})$$

### II.7.1 Modèle de l'onde plane (PWBA)

Dans ce modèle, les électrons diffusé et éjecté sont décrits par des ondes planes

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_a(\vec{r}_0) \phi_b(\vec{r}_1) \quad (\text{II.53})$$

Avec  $\phi_a(\vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_a \vec{r}_0}$  et  $\phi_b(\vec{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_b \vec{r}_1}$

En intégrant l'amplitude de diffusion donné par la relation (II.51) par rapport à  $\vec{r}_0$  on trouve :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_b(\vec{r}_1) | \int e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_a)\vec{r}_0} \left( \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right) d\vec{r}_0 | \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.54})$$

En utilisant la relation de Bethe [33] :

$$\int \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}_0}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{q} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\vec{r}_1} \quad (\text{II.55})$$

L'équation (II.54) devient :

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \phi_b(\vec{r}_1) | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.56})$$

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

Ce modèle est valide lorsque l'électron incident est faiblement diffusé par la cible, c'est-à-dire pour les collisions avec des énergies d'éjection très grandes (supérieures à 1 keV).

### II.7.2 Modèle de l'onde coulombienne (1CW)

Dans ce modèle on tient compte de l'interaction entre l'électron éjecté et l'ion résiduel (de charge  $Z$ ). L'équation de Schrödinger pour ce système s'écrit :

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \varphi_c(\vec{r}_1) = E_b \varphi_c(\vec{r}_1) \quad (\text{II.57})$$

La solution de cette équation qui représente la fonction d'onde de l'électron éjecté s'écrit :

$$\varphi_c(\vec{r}_1) = \frac{e^{\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1 + i\alpha) e^{i\vec{k}_b\vec{r}_1} {}_1F_1(-i\alpha, 1, -i(k_b r_1 + \vec{k}_b \vec{r}_1)) \quad (\text{II.58})$$

${}_1F_1(a, b, z)$  et  $\Gamma(z)$  sont respectivement la fonctions gamma complexe et la fonction hypergéométrique confluente, avec  $\alpha = \frac{Z}{k_b}$ .

$${}_1F_1(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!}; (a)_0 = 1 \text{ et } (a)_n = a(a+1)\dots(a+n-1) \quad (\text{II.59})$$

On note que pour  $Z=0$  on obtient l'expression d'une onde plane.

Les électrons incident et diffusé sont décrits dans ce modèle par des ondes planes, l'amplitude de diffusion devient :

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_c(\vec{r}_1) | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.60})$$

On note que les équations (II-56) et (II-60) sont calculées analytiquement [34].

### II.7.3 Modèle de l'onde distordue (1DW)

Dans ce modèle on décrit l'électron éjecté par une onde distordue, l'amplitude de diffusion s'écrit donc :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a(\vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_{inc}(\vec{r}_0) \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.61})$$

Les électrons incident et diffusé sont décrits dans ce modèle par des ondes planes, pour le potentiel  $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  on prend le potentiel purement coulombien :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \quad (\text{II.62})$$

L'amplitude de diffusion devient, après l'intégration par rapport à  $\vec{r}_0$

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DW}(\vec{r}_1) | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II.63})$$

Habituellement l'onde distordue est décrite par la formule suivante :

$$\varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{-i\sigma_l} \frac{\chi_l(k_b, r_1)}{k_b r_1} Y_{l,m}^*(\hat{k}_b) Y_{l,m}(\hat{r}_1) \quad (\text{II.64})$$

$\chi_l(k_b, r_1)$  est la fonction radiale distordue et se calcule numériquement comme cela a été décrit au premier chapitre.

Une méthode alternative a été proposée par Chinoune et al [35] qui permet de tenir compte des effets de distorsions de l'électron éjecté sans utiliser la forme (II.64). Cette méthode est en fait basée sur le modèle de l'onde coulombienne avec une charge variable  $Z(r)$ , ce modèle est détaillé dans le chapitre 3.

#### II.7.4 Modèle BBK

Dans le modèle BBK les électrons diffusés et éjecté sont décrits par des ondes coulombiennes avec une interaction post-collisionnelle, alors que l'interaction  $V$  entre le projectile et la cible est purement coulombienne. En utilisant l'approximation d'un électron actif,  $V$  est exprimé comme :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \quad (\text{II.65})$$

Où  $r_{01} = \left| \vec{r}_0 - \vec{r}_1 \right|$  est la distance entre le projectile et l'électron lié.

Pour évaluer l'amplitude de diffusion  $f_{if} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle$ , nous écrivons :

$$f_{if} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_a, r_0) \varphi_c^*(\vec{k}_b, r_1) C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, r_{01}) \cdot V \cdot \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \quad (\text{II.66})$$

L'équation (II.66) représente une intégrale numérique à six dimensions, ce qui nécessite un temps de calcul important. Pour éviter cet inconvénient, nous appliquons la méthode de Kornberg et Miraglia [36] où les transformées de Fourier sont utilisées pour effectuer les calculs de façon beaucoup plus simplifiée. Pour cela, nous utilisons la définition de la transformée de Fourier de toute fonction  $f(r_{01})$ , qui s'écrit :

$$\bar{f}(\vec{p}) = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}_{01}) f(\vec{r}_{01}) d\vec{r}_{01} \quad (\text{II.67})$$

Et 
$$f(\vec{r}_{01}) = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{01}) \bar{f}(\vec{p}) d\vec{p} \quad (\text{II.68})$$

La fonction  $f(\vec{r}_{01})$  peut s'exprimer comme suit :

$$f(\vec{r}_{01}) = \frac{1}{2\pi^3} \int \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{01}) d\vec{p} \left( \int \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}_{01}) f(\vec{r}_{01}) d\vec{r}_{01} \right) \quad (\text{II.69})$$

Par exemple, si nous choisissons  $V = \frac{1}{r_{01}}$  et nous prenons en compte l'expression (II.69) de la fonction  $f(\vec{r}_{01})$ , l'amplitude de diffusion donné par l'équation (II.66) est finalement réduite à :

$$f_{if} = \frac{1}{2\pi^3} \int I_1(\vec{p}) I_2(\vec{p}) I_3(\vec{p}) d\vec{p} \quad (\text{II.70})$$

Où  $I_1(\vec{p})$ ,  $I_2(\vec{p})$  et  $I_3(\vec{p})$  sont donnés par :

$$I_1(\vec{p}) = \int \varphi_c^*(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}_1) \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{II.71})$$

$$I_2(\vec{p}) = \lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \int \varphi_c^*(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \exp\left[i(\vec{p} + \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_0\right] e^{-\lambda r_0} d\vec{r}_0 \quad (\text{II.72})$$

$$I_3(\vec{p}) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \int C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \exp\left[i(\vec{k}_{01} - \vec{p}) \cdot \vec{r}_{01}\right] \frac{e^{-\gamma r_{01}}}{r_{01}} d\vec{r}_{01} \quad (\text{II.73})$$

Où  $\lambda$  et  $\gamma$  sont deux paramètres proches de 0 (nous avons trouvé que pour  $\lambda = \gamma = 0,005$  nous obtenons un bon accord en comparant avec quelques résultats analytiques connus).

Notre modèle permet d'exprimer les quantités  $I_1(\vec{p})$ ,  $I_2(\vec{p})$  et  $I_3(\vec{p})$  pratiquement sous forme analytique de sorte que l'amplitude de diffusion donné par l'équation (II.70) est réduite à une triple intégration numérique, permettant une économie considérable de temps de calcul.

Pour tester la précision de la méthode, on fait une comparaison entre les résultats obtenus par la méthode de Kornberg et Miraglia [36] avec ceux obtenus par la méthode de Brauner et al [8] dans le cas de différentes cibles (atome d'hydrogène, néon, argon et méthane). La comparaison a montré un très bon accord entre les deux méthodes. Il est intéressant de noter que d'autres auteurs [37] utilisent une méthode différente en introduisant un autre paramètre pour évaluer l'équation (II.70) dans le cas de l'ionisation de l'hélium par les protons. Ce paramètre a été choisi égal à 0,001.

Afin d'évaluer les sections efficaces triplement différentiels des réactions (e, 2e) dans le cas d'atomes et de molécules, une série de calculs a été effectuée à travers des modèles théoriques développer basés sur les modèles décrits ci-dessus et en utilisant les approches motionnées dans ce chapitre, les résultats obtenus sont comparés avec l'expérience et discutés dans le troisième chapitre.

**Références bibliographiques**

- [1] Ehrhardt H, Schlulz M, Tekaas T et Willmann K 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 89
- [2] Amaldi Jr U, Egidi A, Marconero R et Pizzella G 1969 *Rev. Sci. Instr.* **40** 1001
- [3] Ward S J et Macek J H 1994 *Phys. Rev. A*, **49** 1049
- [4] Inokuti M 1971 *Rev. Mod. Phys.*, **43** 297
- [5] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Dal Capello C, Rouault M et Duguet A 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16** 2219
- [6] Grum-Grzhimailo A N 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18** 1695
- [7] Avaldi L, McCarthy IE et Stefani G 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 3305
- [8] Brauner M, Briggs J S et Klar H 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 2265
- [9] Madison D H et Al-Hagan O 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 7180
- [10] Madison D H, Bartschat K et Peacher J L 1991, *Phys. Rev. A*, **44** 1304
- [11] Pflüger T, Zatsarinny O, Bartschat K, Senfleben A, Ren X, Ullrich J et Dorn A Apr 2013 *Phys. Rev. Lett.*, **110** 153202
- [12] Prideaux A et Madison D H 2003 *Phys. Rev. A*, **67** 052710
- [13] Srivastava M K et Sharma S 1988 *Phys. Rev. A* **37** 628
- [14] Massey H S W et Mohr C B O 1933 *Proc. Roy. Soc. A* **140** 613
- [15] McCarthy I E et Weigold E 1976 *Phys. Rev. A* **27 C** 275
- [16] Naja I 2008 *Thèse de doctorat, Université Paris-Sud* 11
- [17] Wigner E P, Eisenbud L 1947 *Phys. Rev. A* **72** 29
- [18] Rudberg E 1930 *Proc. Roy. Soc. London A* **129** 628
- [19] Schneider B I 1975 *Phys. Rev. A* **11** 1957
- [20] Rudge M R H et Schwartz S B 1966 *Proc. Phys. Soc.* 88 563
- [21] Nehawa S 2016 *Thèse de doctorat, Université de setif-1*
- [22] Rezkallah Z 2011 *Thèse de doctorat, Université de setif-1*
- [23] Toth I and Nagy L 2010 *J. Phys. B.* **43**, 135204
- [24] Frisch MJ 2004. *Gaussian 03, Revision A.02.* Wallingford, CT: Gaussian
- [25] Wang F 2004 *J. Mol. Struct.Theochem* **678** 105

- [26] Kaiser C, Spieker D, Gao J F, Hussey M, Murray A et Madison D H 2007 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** 2563
- [27] Kada I 2009 *Thèse de doctorat, Université de setif-1*
- [28] Atkins P et de Paula J 2010 *Atkins Physical Chemistry, 9<sup>ème</sup> édition*
- [29] Bawagan A O, Muller-Fiedler R, Brion C R, Davidson E R et Boyle C 1988 *J. Chem. Phys.* **120** 335
- [30] Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2176
- [31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson G A, Nakatsuji H, et al 2016 *Gaussian 09, Revision A. 02. Wallingford, CT: Gaussian*
- [32] Trygve H, Jorgensen P et Olsen J 2000 *In Molecular Electronic-Structure Theory*
- [33] Bethe H A 1930 *Ann. Phys. Lpz.* **5** 325
- [34] Chinoune M 2017 *Thèse de doctorat, Université USTHB Alger*
- [35] Chinoune M, Houamer S, Dal Cappello C et Galstyan A 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 205201
- [36] Kornberg M A et Miraglia J E 1993 *Phys. Rev. A* **48** 3714
- [37] Chuluunbaatar O, Zaytsev S A, Kouzakov K A, Galstyan A, Shablov V L et Popov Y V 2017 *Phys. Rev. A* **96** 042716

## Chapitre III : Effet de distorsion et du potentiel de courte portée

### III.1 Introduction

La section efficace triplement différentielle (SETD) obtenue dans les expériences ( $e, 2e$ ) où les deux électrons sortants sont détectés en coïncidence représente la description la plus complète du processus d'ionisation.

Cette quantité est évaluée à travers l'amplitude de diffusion définie comme les éléments de transition entre les états initial et final de la collision, elle est connue pour être un outil utile pour explorer la dynamique de réaction [1,2] ainsi que la structure de la cible [3,4]. Le calcul de la SETD présente en particulier un défi pour des cibles moléculaires à cause de leurs caractères multicentriques. Des expériences ont été réalisées pour déterminer ces (SETDs), diverses études théoriques visant à tester la capacité de différents modèles à reproduire ces données expérimentales ont été faites.

La théorie des collisions ( $e, 2e$ ) n'est en effet pas complètement comprise même avec les modèles cités dans la section précédente tels que 3DW (et M3DW), R-matrix et CCC, qui représentent la meilleure description de ces réactions de nos jours. Dans ce travail, nous essayons de rechercher par étapes, une explication possible des désaccords observés dans certaines situations. Dans des études récentes, les SETD du processus ( $e, 2e$ ) dans le cas des cibles atomiques et moléculaires ont été évaluées à l'aide des modèles tenant compte des PCI [5,6]. Le modèle BBK, où l'état final était décrit par trois ondes Coulombiennes, a été tout d'abord utilisé. Dans une deuxième étude (les modèles 1DW et BBK1DW), l'électron éjecté était représenté par une onde distordue approximée [5]. Un autre modèle (BBKsr) a ensuite été appliqué, ces modèles représentent en fait une extension du modèle BBK avec l'introduction du potentiel à courte portée [6]. Il faut rappeler que le modèle représentant la distorsion est un modèle approximé, la distorsion est en fait représentée par une onde Coulombienne avec une charge variable.

Dans ce chapitre, le traitement précédent est amélioré en prenant simultanément en compte le potentiel de courte portée ainsi que les effets de distorsion (BBK1DWsr). Différents modèles (appelés BBK1DW, BBKsr et BBK1DWsr) sont donc utilisés pour étudier le processus d'ionisation des atomes et des molécules dans le but de faire une comparaison exhaustive avec des expériences et de vérifier davantage la validité de ces modèles, dont certains ont été utilisés précédemment.

## III.2 Description physique des cibles

Avant d'entamer l'étude de l'ionisation des cibles par impact d'électrons, il est utile de décrire les orbitales constituent chaque cible (atomes ou molécules).

### III.2.1 Cibles atomiques

#### III.2.1.1 Atome du Néon (Ne)

Considérons l'élément chimique *Ne* ( $Z=10$ ) qui est un gaz inerte dans la dernière colonne du tableau périodique avec une configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6$

Pour décrire l'électron actif, on utilise les fonctions d'onde de Clementi dont les orbitales atomiques sont des fonctions d'onde de type Slater [7] :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) Y_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{III-1})$$

Où :  $R_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) = N_{ik} r^{n_{ik}-1} e^{-\varepsilon_{ik} r}$  et  $N_{ik} = (2\varepsilon_{ik})^{n_{ik}+1/2} / \sqrt{(2n_{ik})!}$  est un facteur de normalisation, les paramètres ( $n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \varepsilon_{ik}, a_{ik}$ ) de l'atome du Néon sont donnés dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1** : Paramètres des fonctions d'onde de Clementi et énergies d'ionisation des orbitales atomique de l'atome de Néon.

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	$\varepsilon$	$\alpha$		
				1s	2s	2p
1	0	0	9.5735	0.93093	-0.23171	
1	0	0	15.4496	0.04610	-0.00442	
2	0	0	1.9550	-0.00085	0.18201	
2	0	0	2.8462	0.00321	0.66106	
2	0	0	4.7746	-0.00180	0.32372	
2	0	0	7.7131	0.03537	-0.14244	
2	1	m	1.4700			0.22430
2	1	m	2.3717			0.51826
2	1	m	4.4545			0.33902
2	1	m	9.4550			0.01765
<b>Énergie d'ionisation (a.u)</b>				32.77248	1.93043	0.85044

### III.2.1.2 L'atome d'argon (Ar)

Pour étudier plus en détail la validité de nos modèles, nous considérons l'ionisation de l'atome d'argon ( $Z=18$ ) dont la configuration électronique s'écrit :  $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3p^6$ .

L'électron actif de l'atome d'Argon est également représenté par les fonctions d'onde de Clementi [7] :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{n_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(r) Y_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{III-2})$$

Les paramètres  $(n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \varepsilon_{ik}, a_{ik})$  des fonctions d'onde de Clementi et les énergies d'ionisation des orbitales atomique de l'atome d'Argon sont donnés dans le Tableau suivant :

**Tableau III.2** : Paramètres des fonctions d'onde de Clementi et énergies d'ionisation des orbitales atomique de l'atome d'Argon.

$n$	$l$	$m$	$\varepsilon$	$a$				
				1s	2s	3s	2p	3p
1	0	0	18.0000	0.97453	-0.27660	0.08642		
3	0	0	21.2848	0.01878	-0.00224	0.00232		
3	0	0	15.5021	0.02233	0.04716	-0.02369		
3	0	0	11.2367	-0.00310	0.36409	-0.10542		
3	0	0	7.5066	0.00215	0.63126	-0.28841		
3	0	0	4.7029	-0.00094	0.04500	-0.05813		
3	0	0	3.2138	0.00038	-0.00186	0.68983		
3	0	0	1.9931	-0.00001	0.00088	0.47773		
2	1	m	9.0000				0.64951	-0.18072
4	1	m	15.0000				0.01298	-0.01234
4	1	m	11.9644				0.02669	0.02183
4	1	m	8.7924				0.28421	-0.12559
4	1	m	6.3011				0.12881	0.10518
4	1	m	3.4327				0.00219	0.58041
4	1	m	1.9409				0.00008	0.46149
4	1	m	1.0309				-0.00002	0.02249
<b>Énergie d'ionisation (a.u)</b>				118.61039	12.32219	1.27735	0.957150	0.59102

### III.2.2 Cibles moléculaires

La configuration électronique de l'état fondamental dans le cas des molécules est déterminée par la théorie des orbitales moléculaires « **OM-CLOA** ». Cette théorie est basée sur la construction d'orbitales moléculaires comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques des atomes qui composent la molécule.

Les caractéristiques et les signes de symétrie qui sont dérivés par la théorie **OM-CLOA** peuvent être utiles dans l'interprétation des données et sont importants dans les calculs. Les différentes caractéristiques des orbitales ont une grande influence lors du calcul de la moyenne des fonctions d'ondes cibles dans toutes les directions possibles avant la collision.

### III.2.3 Les molécules de types $XH_n$

Les molécules de types  $XH_n$  sont formées d'un atome lourd  $X$  et  $n$  atomes d'hydrogène. Pour l'étude de la simple ionisation par impact électronique des molécules, nous avons choisi les deux molécules  $CH_4$  et  $H_2O$  dont les fonctions d'onde sont représentées par les fonctions d'onde monocentrique de Moccia [8]. Les orbitales moléculaires, centrées sur l'atome  $X$ , sont écrites sous la forme :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \left[ \frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik} + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} r^{n_{ik}-1} e^{-\xi_{ik}r} \right] S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{III-3})$$

Où  $S_{l_{ik}m_{ik}}(\Omega)$  sont les harmoniques sphériques réelles, données par :

$$\begin{cases} S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}) = \left( \frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right)^{\frac{-1}{2}} \left\{ Y_{l_{ik}-|m_{ik}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{ik}} \left( \frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}|m_{ik}|}(\hat{r}) \right\}; m_{ik} \neq 0 \\ S_{l_{ik}0}(\hat{r}) = Y_{l_{ik}0}(\hat{r}); m_{ik} = 0 \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

#### III.2.3.1 La molécule $CH_4$ :

Le méthane ou molécule  $CH_4$  ( $Z=10$ ) est une molécule symétrique de géométrie tétraédrique, elle est composée d'un atome de carbone ( $Z=6$ ) et quatre atomes d'Hydrogène ( $Z=1$ ), avec une configuration électronique :

$$1a_1^2 2a_1^2 1t_2^6 .$$

Les paramètres ( $n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \xi_{ik}, a_{ik}$ ) des fonctions d'ondes de Moccia et les énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule  $CH_4$  sont donnés dans le Tableau III.3.

L'orbitale  $1t_2^6$  est une orbitale dégénérée et s'écrit en réalité :

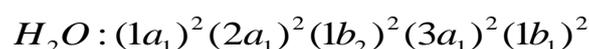
$$It_2^6 = It_{2x}^2 It_{2y}^2 It_{2z}^2$$

**Tableau III.3** : Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule  $CH_4$ .

$n$	$l$	$m$	$\varepsilon$	$\alpha$				
				$1A_1$	$2A_1$	$1t_x$	$1t_y$	$1t_z$
1	0	0	9.500	0.00877	0.05838			
1	0	0	5.500	-0.21248	0.93837			
2	0	0	1.500	0.98204	0.07150			
4	0	0	2.000	0.05076	-0.03310			
4	0	0	3.000	-0.01799	-0.03118			
7	3	-2	2.900	0.14254	0.00039			
2	1	1	1.373			1.25996		
3	1	1	2.950			-0.05760		
4	1	1	2.950			-0.26740		
7	3	1	2.900			0.05331		
7	3	3	2.900			-0.06875		
4	2	-1	2.400			-0.06694		
4	2	-1	1.900			0.32784		
2	1	-1	1.373				1.25996	
3	1	-1	2.950				-0.05760	
4	1	-1	2.950				-0.26740	
7	3	-1	2.900				0.05331	
7	3	-3	2.900				-0.06875	
4	2	1	2.400				-0.06694	
4	2	1	1.900				0.32784	
2	1	0	1.373					1.25998
3	1	0	2.950					-0.05762
4	1	0	2.950					-0.26738
7	3	0	2.900					-0.08695
4	2	-2	2.400					-0.06691
4	2	-2	1.900					0.32775
<b>Énergie d'ionisation (a.u)</b>				11.1949	0.9204		0.5042	

### III.2.3.2 La molécule $H_2O$

La molécule  $H_2O$  est composée d'un atome d'Oxygène ( $Z=8$ ) et deux atomes d'Hydrogène ( $Z=1$ ), elle possède une géométrie semblable à un tétraèdre, dont l'atome d'oxygène occupe presque le centre. L'abondance de l'eau dans la matière vivante (60 à 95%) rend cet élément essentiel à la recherche et l'étude d'ionisation des molécules. Cette molécule possède une configuration électronique fondamentale représentée comme suit :



Comme on a vu pour la molécule du méthane ( $CH_4$ ), les fonctions d'onde de la molécule  $H_2O$  sont aussi représentées par les fonctions d'onde monocentrique de Moccia [8]. Les paramètres ( $n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \epsilon_{ik}, a_{ik}$ ) et les énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de cette molécule sont donnés dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule  $H_2O$ .

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

3	2	-1	2.400	-0.01985
4	3	-1	1.950	0.04526
4	3	-3	1.950	-0.06381
2	1	1	1.510	0.72081
2	1	1	2.440	0.11532
2	1	1	3.920	0.24859
3	2	1	1.600	0.05473
3	2	1	2.400	0.00403
4	3	1	1.950	0.00935
4	3	3	1.950	-0.02691

### III.3 Étude des effets de distorsion

Les effets de distorsion sont pris en compte via l'électron éjecté. Ce dernier est représenté par une onde distordue approximative au lieu d'une onde Coulombienne. On note que l'effet de distorsion est dû à la distribution électronique dans l'ion résiduelle sur l'électron sortant.

#### III.3.1 L'onde distordue approximative

Dans cette approche, l'onde distordue approximative représentant l'électron éjecté est constituée d'une onde coulombienne (où l'électron est soumis à l'attraction coulombienne de l'ion résiduel et représente mathématiquement la solution d'un atome hydrogénoïde) avec une charge variable  $Z(r_I)$  qui est vue par l'électron avant son éjection.

$$\varphi_{DW}(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1} e^{\frac{Z\pi}{2k_e}} \Gamma\left(1 + \frac{Z(r_1)}{k_e}\right) {}_1F_1\left(\frac{-iZ(r_1)}{k_e}, 1, -i(k_e r_1 + \vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)\right) \quad (\text{III-5})$$

La charge variable  $Z(r_I)$  vue par l'électron éjecté dans ce modèle est  $Z$  pour  $r_I = 0$  et  $Z(r_I) = I$  lorsque  $r_I \rightarrow \infty$ , avec  $Z$  est la charge au centre de l'ion résiduel [5].

#### III.3.2 Calcul de la charge variable

La charge variable  $Z(r)$  est calculée en utilisant le potentiel statique moyenné  $V_{stat}$  de la cible vue par l'électron éjecté (appelé également potentiel de Hartree), le potentiel statique est donné pour les atomes par :

$$V_j(\vec{r}_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{i=1}^N N_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_1|} d\vec{r}_i = -\frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-6})$$

Où :  $N_0$  est le nombre d'orbitales atomiques de la cible,  $N_i$  représente le nombre d'électrons dans la  $i^{\text{ème}}$  orbitale,  $Z$  est la charge du noyau et  $\varphi_i(\vec{r})$  est la fonction d'onde représentant l'électron lié et qui est représentée par une combinaison linéaire de fonctions de Slater comme :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\varepsilon_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{III-7})$$

Il faut indiquer qu'au lieu d'utiliser le vrai potentiel anisotrope, on utilise un potentiel radial moyenné  $U_j(r_1)$  en effectuant une moyenne angulaire sur  $V_j(\vec{r}_1)$  comme suit :

$$U_j(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V_j(\vec{r}_1) d\Omega_1 = -\frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-8})$$

On note que les charges variables sont calculées sous une forme analytique pour les cibles atomiques et moléculaires, permettant une économie de temps de calcul précieuse (Annexe A).

### III.3.3 Calcul de la charge variable de quelques atomes

#### III.3.3.1 Atome d'Hélium

L'atome d'Hélium dans son état fondamental représente le cas le plus simple pour calculer le potentiel statique  $U(r_1)$  qui s'écrit :

$$U(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left[ -\frac{2}{r_1} + \int \frac{|\varphi_{1s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right] d\Omega_1 = -\frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-9})$$

Pour réaliser ce calcul analytique de cette expression on utilise le développement multipolaire :

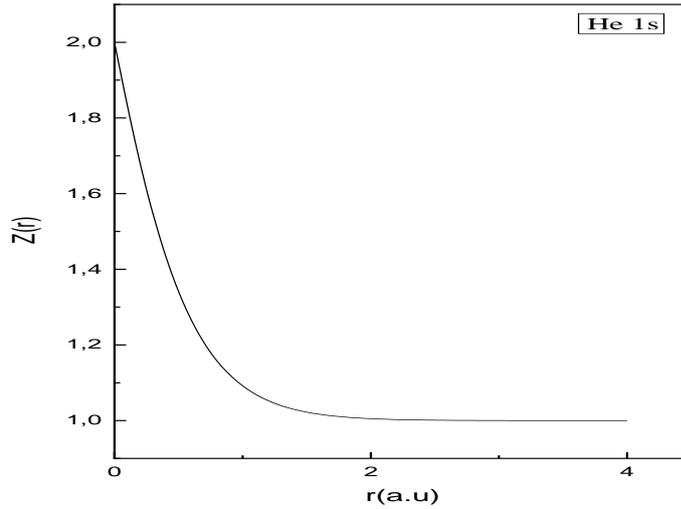
$$\frac{1}{|r - r_1|} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,m}^*(\Omega) Y_{l,m}(\Omega_1) \quad (\text{III-10})$$

En utilisant une fonction d'onde de Hyllerrras pour décrire l'état lié initial :

$$\varphi_{1s}(\vec{r}_1) = \varphi_{Hy}(\vec{r}_1) = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r_1} \quad (\text{III-11})$$

avec  $\alpha = \frac{27}{16}$

On obtient :  $Z(r_1) = 1 + (1 + \alpha r_1) e^{-2\alpha r_1}$  (III-12)

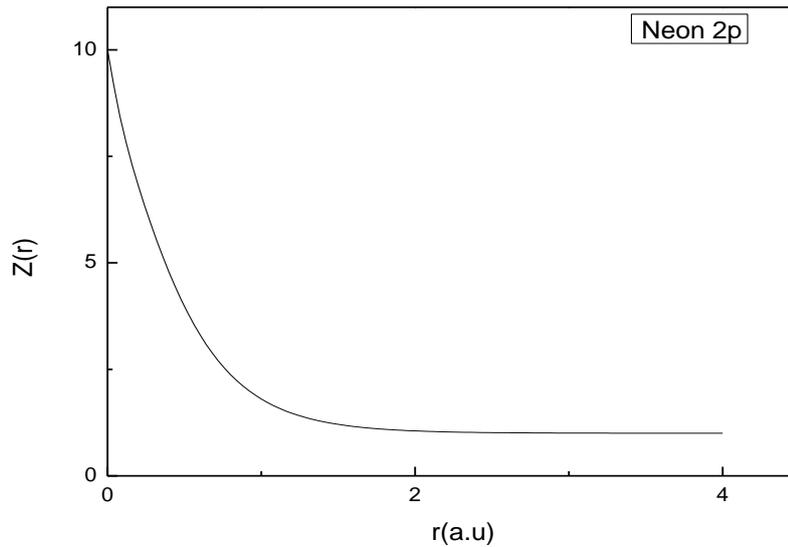


**Figure III.1 :** Variation de la charge effective  $Z(r)$  en fonction de la distance  $r$  dans le cas d'ionisation de l'orbitale atomique  $1s$  de l'Hélium.

### III.3.3.2 Atome de Néon

Dans le cas de l'ionisation de l'orbitale atomique  $2p$  du Néon, le potentiel statique donné par l'équation (III-8) devient :

$$U_{2p}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left[ -\frac{10}{r_1} + 2 \int \frac{|\varphi_{1s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 5 \int \frac{|\varphi_{2p}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right] d\Omega_1 = -\frac{Z_{2p}(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-13})$$



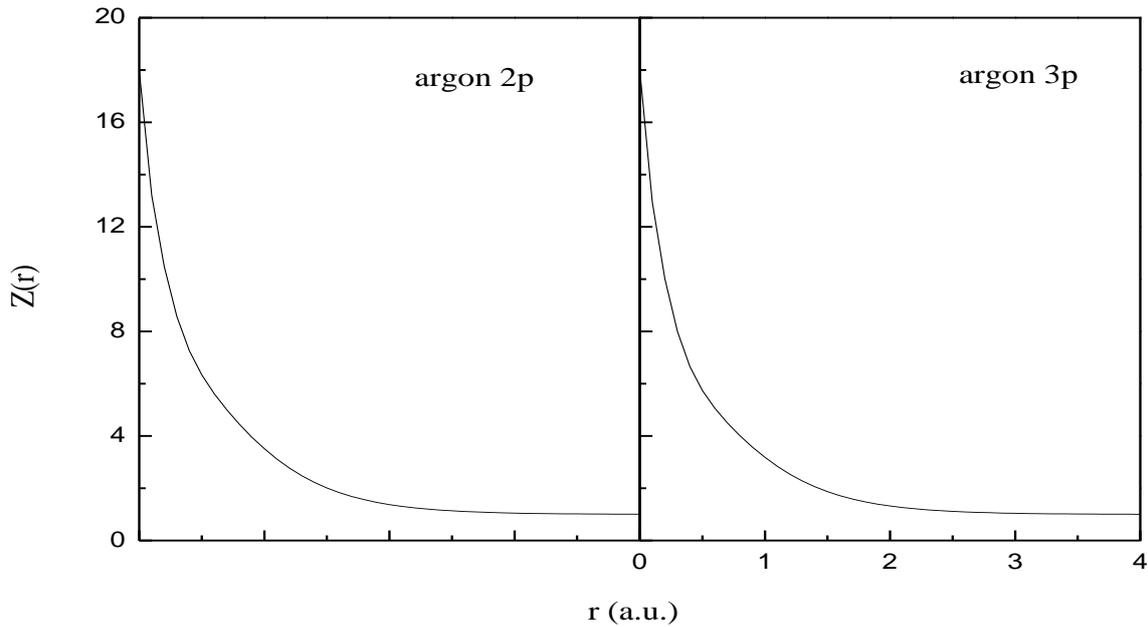
**Figure III.2 :** Variation de la charge effective  $Z(r)$  en fonction de la distance  $r$  dans le cas d'ionisation de l'orbitale atomique  $2p$  de Néon.

### III.3.3.3 Atome d'argon

Dans le cas de l'ionisation de l'orbitale atomique 3p d'Argon, le potentiel statique donné par l'équation (III-8) devient :

$$U_{3p}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left[ -\frac{18}{r_1} + 2 \int \frac{|\varphi_{1s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{3s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 6 \int \frac{|\varphi_{2p}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 5 \int \frac{|\varphi_{3p}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right] d\Omega_1 = -\frac{Z_{3p}(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-14})$$

Dans le cas de la couche 2p, on utilise un facteur 5 dans le terme de 2p au lieu du terme 3p, on trouve :



**Figure III.3 :** Variation de la charge effective  $Z(r)$  en fonction de la distance  $r$  dans le cas de l'ionisation des orbitales atomiques 2p et 3p de l'argon.

Les figures III.1, III.2 et III.3 représentent la variation de la charge variable  $Z(r)$  dans le cas de l'ionisation de l'atome d'hélium ( $1s$ ), néon ( $2p$ ), et de l'argon ( $2p$ ) et ( $3p$ ). Comme prévu, on peut observer que la charge diminue de  $Z = 2$  à la valeur asymptotique  $Z = 1$  pour  $He$  (figure III.1), de  $Z = 10$  à  $Z = 1$  pour  $Ne2p$  (figure III.2) et de  $Z = 18$  à  $Z = 1$  pour  $Ar$  (figure III.3).

### III.3.4 Cas de molécules

Pour les molécules, la charge variable est calculée de la même manière que les atomes. Le potentiel statique moyenné pour les molécules est donné par :

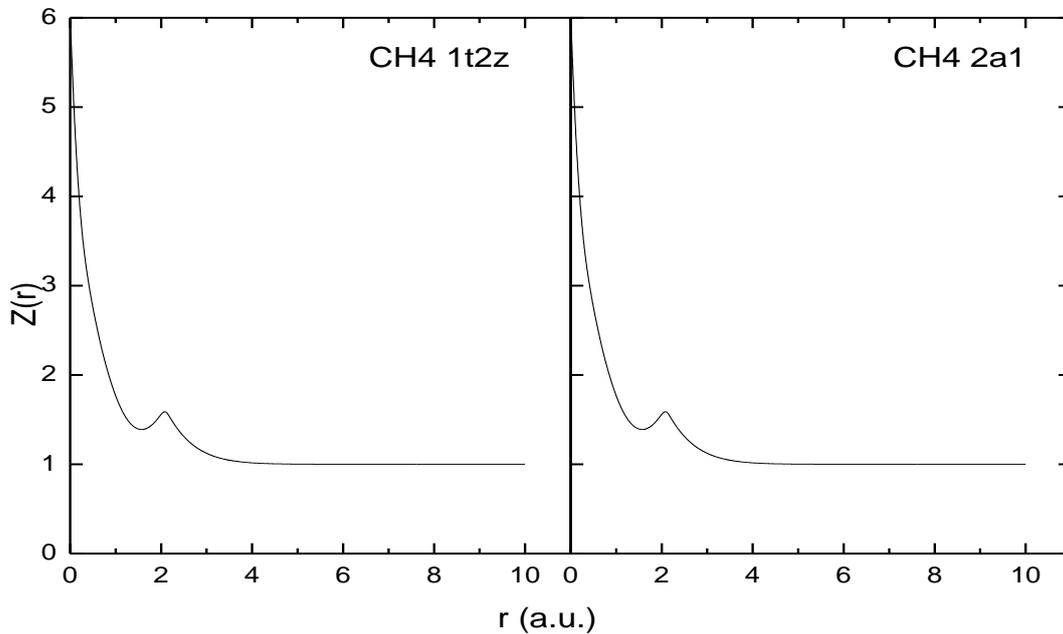
$$V_j(\vec{r}_1, \vec{R}_j) = \frac{1}{4\pi} \left[ -\sum_{N=1}^M \frac{Z_N}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_N|} + \sum_{i=1}^{N_0} N_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \right] d\Omega_1 \quad (\text{III-15})$$

Où  $M$  est le nombre de noyaux,  $Z_N$  leurs charges et  $R_N$  leurs positions par rapport au centre de masse moléculaire. La fonction d'onde  $\varphi_i(\vec{r})$  décrit les orbitales moléculaires monocentriques.

### III.3.4.1 La molécule $CH_4$

Dans le cas de l'ionisation d'orbitale moléculaire  $1t_{2z}$  du méthane ( $CH_4$ ), le potentiel statique moyenné donné par l'équation (III-15) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{1t_{2z}}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left( -\frac{4}{R_1} - \frac{6}{r_1} + 5 \int \frac{|\varphi_{1t_{2z}}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1t_{2z}}(r_1)}{r_1} \quad r_1 < R_1 \\ U_{1t_{2z}}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left( -\frac{4}{r_1} - \frac{6}{r_1} + 5 \int \frac{|\varphi_{1t_{2z}}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1t_{2z}}(r_1)}{r_1} \quad r_1 > R_1 \end{array} \right. \quad (\text{III-16})$$



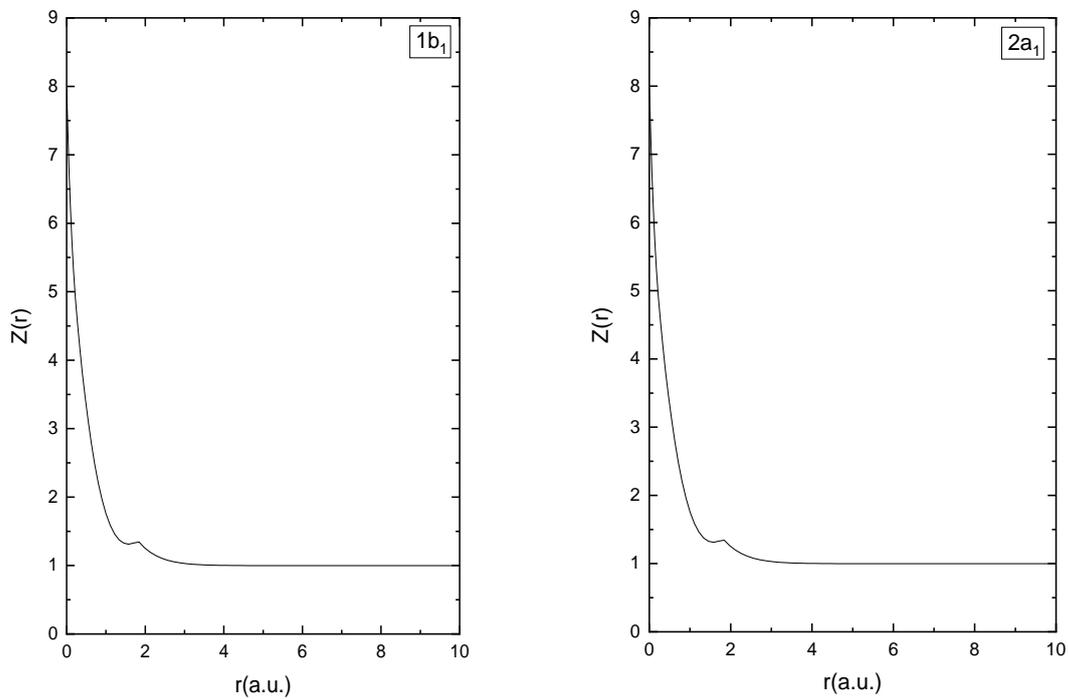
**Figure III.4 :** Variation de la charge effective  $Z(r)$  en fonction de la distance  $r$  dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires  $2a_1$  et  $1t_{2z}$  du méthane.

La figure III.4 représente la variation  $Z(r)$  pour les orbitales moléculaires  $1t_{2z}$  et  $2a_1$  de la molécule  $CH_4$ . Comme nous utilisons des fonctions d'onde centrées sur l'atome le plus lourd, l'électron émis voit la charge de l'atome central (ici  $Z = 6$  pour l'atome de carbone) qui diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur asymptotique  $Z = 1$ . De plus, un point anguleux pour  $r = R = 1,98 \text{ u.a}$  est observée (avec  $R$  représente la longueur de liaison) montrant une propriété claire d'un potentiel moléculaire [5].

### III.3.4.2 La molécule $H_2O$

Dans le cas de l'ionisation d'orbitale moléculaire  $1b_1$  d'eau ( $H_2O$ ), le potentiel statique moyenné donné par l'équation (III-15) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{1b_1}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left( -\frac{2}{R_1} - \frac{8}{r_1} + 1 \int \frac{|\varphi_{1b_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1b_2}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{3a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1b_1}(r_1)}{r_1} \quad r_1 < R_1 \quad \text{(III-17)} \\ U_{1b_1}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left( -\frac{2}{r_1} - \frac{8}{r_1} + 1 \int \frac{|\varphi_{1b_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1b_2}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{3a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1b_1}(r_1)}{r_1} \quad r_1 > R_1 \end{array} \right.$$



**Figure III.5 :** Variation de  $Z(r)$  en fonction de la distance  $r$  dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires  $1b_1$  et  $2a_1$  d'eau.

Sur la figure III.5,  $Z(r)$  est tracée pour les orbitales moléculaires  $1b_1$  et  $2a_1$  de la molécule  $H_2O$ . Dans ce cas, l'électron émis voit la charge de l'atome central (ici  $Z = 8$  pour l'atome d'oxygène) qui diminue jusqu'à  $Z = 1$ . De plus, un point anguleux pour  $r=R=1,81$  u.a est observée (avec  $R$  représente la longueur de liaison) exhibant comme dans le cas de la molécule  $CH_4$  une propriété claire d'un potentiel moléculaire [5].

### III.3.5 Modèles de distorsion

#### III.3.5.1 Modèle 1DW

Le modèle 1DW est un modèle Born1 où l'interaction entre l'électron éjecté et la cible résiduelle est décrite par une onde distordue approximative (donnée par l'équation III-5). Il s'agit d'une approximation du modèle habituel d'approximation de Born à onde distordue (DWBA) [9], où les électrons incidents et diffusés sont décrits par des ondes planes. Dans le cadre de l'approximation à un électron actif, l'amplitude de diffusion  $f$  s'écrit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \exp(i\vec{k}_i, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{III-18})$$

Pour le potentiel  $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  on prend le potentiel purement coulombien :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \quad (\text{III-19})$$

L'amplitude de diffusion devient, après l'intégration par rapport à  $\vec{r}_0$

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DW} | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_i \rangle \quad (\text{III-20})$$

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

Nous indiquons que si nous prenons une charge constante vue par l'électron,  $Z = 1$ , le modèle 1DW est réduit au modèle 1CW [10], où l'électron éjecté est représenté par une onde Coulombienne.

L'équation (III-19) représente une intégrale à trois dimensions. Pour diminuer le temps de calcul nécessaire on utilise la propriété de l'onde distordue :  $\varphi_{DW}(\vec{r}) \rightarrow \varphi_c(\vec{r})$  Pour  $r > a$  où  $a$  est la portée du potentiel qui est de l'ordre de  $a=4 a.u$  pour des atomes assez légers.

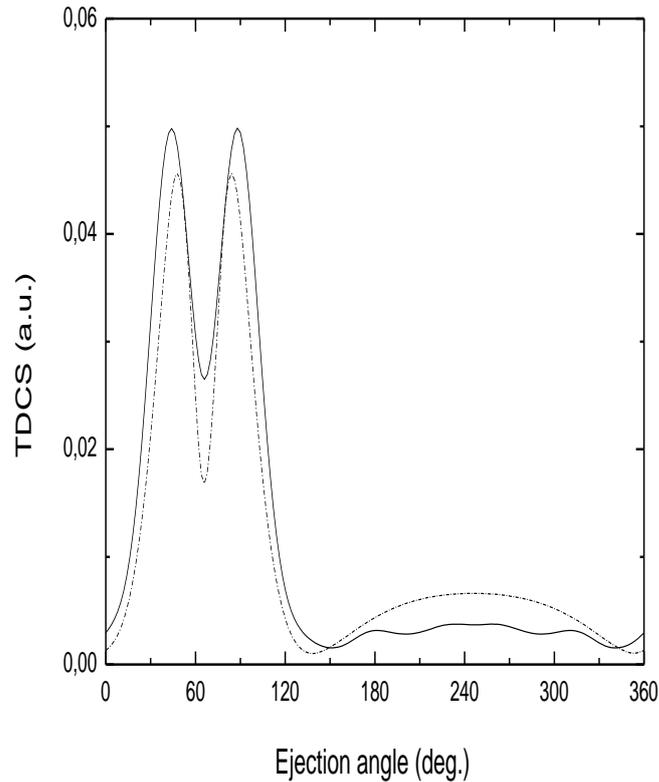
L'amplitude de diffusion devient :

$$\begin{aligned} f &= \frac{-1}{K^2} \left( \int \int_0^a \varphi_{DW}^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) r_1^2 dr_1 d\Omega + \int \int_a^\infty \varphi_c^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) r_1^2 dr_1 d\Omega \right) \\ &= \frac{-1}{K^2} \left( \int \int_0^a \varphi_i(\vec{r}_1) (\varphi_{DW}^*(\vec{r}_1) - \varphi_c^*(\vec{r}_1)) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) r_1^2 dr_1 d\Omega \right. \\ &\quad \left. + \int \int_0^\infty \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_c^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) r_1^2 dr_1 d\Omega \right) \quad (\text{III-21}) \end{aligned}$$

On note que le second terme de l'équation (III-21) est calculé analytiquement comme on a mentionné dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, il reste donc seulement à calculer le premier terme.

Dans un premier temps on va discuter la validité de l'onde distordue approximative, en la comparant à des vraies ondes distordues purement numériques comme celles utilisées dans

[11]. Pour cela, nous appliquons un modèle de premier ordre pour étudier l'ionisation du Néon 2p à environ 600 eV d'énergie de projectile en utilisant d'une part notre fonction d'onde distordue approximative (le modèle est appelé 1DW) et d'autre part une onde distordue purement numérique réelle obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger (le modèle est appelé 1DWn).



**Figure III.6 :** SETD pour l'ionisation du Néon 2p dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 500$  eV et détecté sous un angle  $\theta_a = 20^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 74$  eV. Le modèle 1DWn (ligne noire continue) est comparé avec et le modèle 1DW (ligne discontinue).

Les résultats sont représentés sur la figure III.6 pour une énergie d'éjection  $E_b = 74$  eV. On constate globalement que les SETDs des modèles 1DW et 1DWn présentent un comportement assez proche dans les deux régions. Les deux modèles présentent une description quasi similaire du processus d'ionisation dans la région binaire et un pic de recul faible. Evidemment, les amplitudes des deux modèles sont quelque peu différentes, mais cela montre que le modèle 1DW pourrait constituer une approximation du modèle d'onde distordue exacte 1DWn, surtout si cette approximation conduit à une économie de temps de calcul précieuse lorsqu'elle est appliquée dans des modèles plus complexes.

### III.3.5.2 Modèle BBK1DW

Dans ce modèle, les effets de distorsion sont pris en compte via l'électron éjecté. Ce dernier est représenté par une onde distordue au lieu d'une onde coulombienne de sorte que l'état final s'écrit :-

$$\psi_f = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (\text{III-22})$$

Il faut noter que même pour le modèle BBK on rencontre de nombreux problèmes, en raison des difficultés numériques liées à l'évaluation de l'élément de la matrice. La situation devient plus compliquée avec BBK1DW lorsque des effets de distorsion de l'électron éjecté sont pris en compte. Ces difficultés se manifestent en particulier pour les molécules où une moyenne sur les angles d'Euler doit être effectuée en raison de l'orientation aléatoire de la molécule dans le repère du laboratoire. La SETD s'écrit alors :

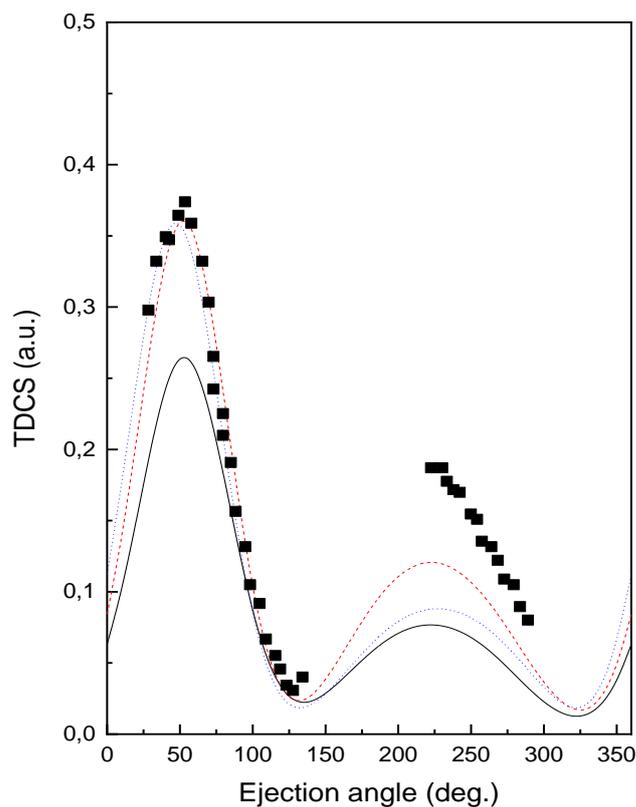
$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int \sigma^{(4)} d\Omega_{Euler} \quad \text{Où } \sigma^{(4)} \text{ est donné par : } \sigma^{(4)} = \frac{d^4\sigma}{d\Omega_{Euler} d\Omega_a d\Omega_b dE_b} \quad (\text{III-23})$$

Dans le formalisme que nous utilisons, le problème numérique est surmonté en effectuant analytiquement la moyenne angulaire sur les angles d'Euler [2, 12,13].

### III.3.5.3 Application à l'atome de Néon

Nous considérons à présent l'ionisation de l'atome du Néon où la SETD est calculée et comparée à des expériences réalisées à des énergies incidentes d'environ 600 eV.

Sur la figure III.7, nous représentons simultanément les SETDs correspondant à nos modèles (1DW, BBK et BBK1DW). On constate que le modèle 1DW reproduit très bien les données dans la région binaire et sous-estime les expériences dans la région de recul. Lorsque nous considérons les deux modèles non de premier ordre (BBK et BBK1DW) où l'interaction PCI est incluse, les résultats théoriques sont considérablement améliorés. Les deux modèles présentent à peu près la même forme et présentent un meilleur accord avec les expériences. L'inclusion de l'interaction PCI semble améliorer considérablement les résultats. Nous notons également que les modèles 1DW et BBKDW reproduisent mieux la région du pic de recul, ce qui indique de façon claire l'importance des effets de distorsion dans cette situation particulière.

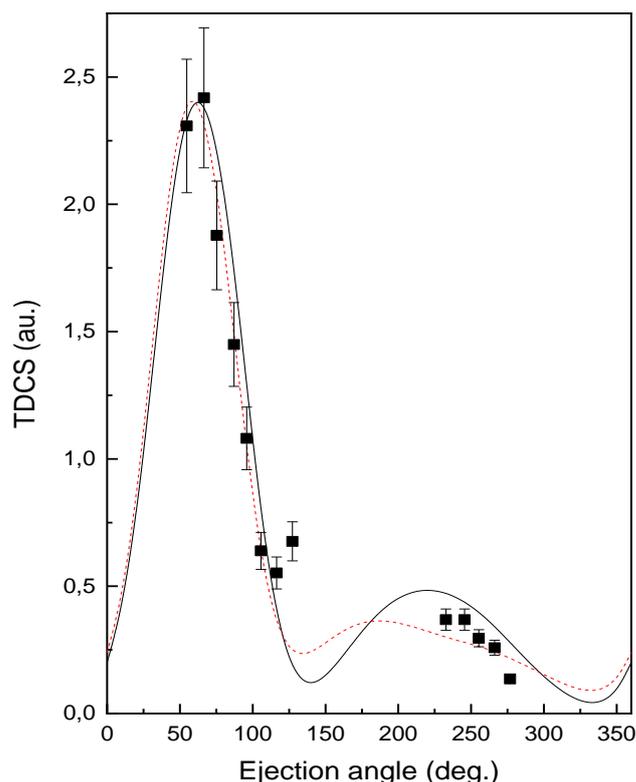


**Figure III.7 :** SETD pour l'ionisation du  $Ne2p$  dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a=500$  eV et détecté sous un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=74$  eV. Les résultats théoriques : i) modèle BBK (ligne noire continue), ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), iii) modèle 1DW (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [14].

#### III.3.5.4 Application à l'atome d'argon

Sur la figure III.8, nous présentons la SETD pour le processus  $(e, 2e)$  de l'argon 3p pour un électron diffusé avec une énergie  $E_a = 200$  eV à un angle  $\theta_a = 10^\circ$  tandis que l'électron éjecté est détecté avec une énergie  $E_b = 30$  eV [15]. Les résultats obtenus à l'aide des modèles théoriques sont comparés à l'expérience où tout est normalisé au modèle BBK.

On voit que les résultats théoriques présentent un assez bon accord avec l'expérience. Le lobe binaire est bien reproduit par les deux modèles. Cependant, le modèle BBK1DW reproduit mieux les données dans la région de recul, ce qui indique de façon claire l'importance des effets de distorsion dans cette situation.

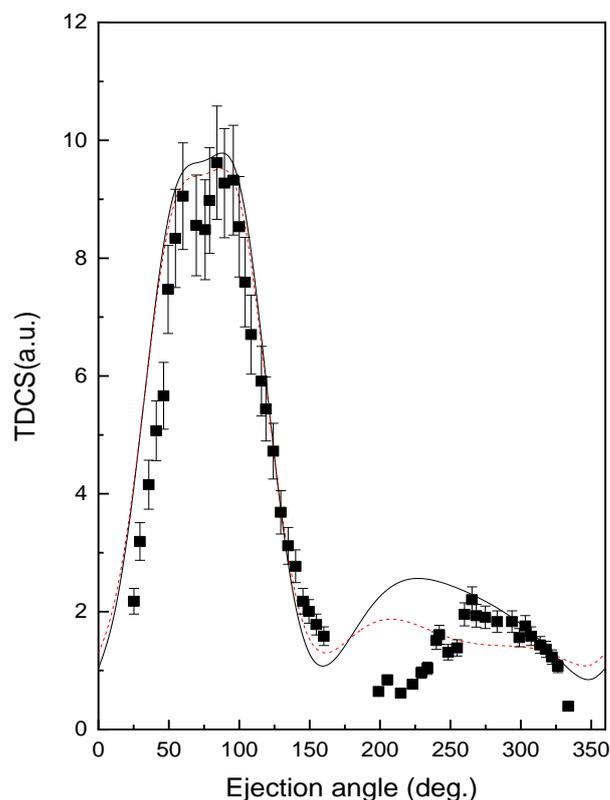


**Figure III.8 :** SETD pour l'ionisation de l'Argon  $3p$  dans son état fondamental dans les conditions cinématiques  $E_a = 200 \text{ eV}$ ,  $E_b = 30 \text{ eV}$  et  $\theta_a = 10^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), sont comparés avec les données expérimentales (carrés plats) [15].

### III.3.5.5 Application à la molécule du Méthane $\text{CH}_4$

On considère les expériences du groupe d'Orsay sur la molécule du Méthane  $\text{CH}_4$  [16], réalisées sur l'orbitale de valence la plus externe  $1t_2$ . Les mesures sont effectuées à une énergie de l'électron diffusé de  $500 \text{ eV}$ , une énergie de l'électron éjecté de  $12 \text{ eV}$  et pour un angle de diffusion  $\theta_a = 6^\circ$ . Les SETDs sont représentées dans la figure (III.9), les résultats étant normalisés au modèle BBK.

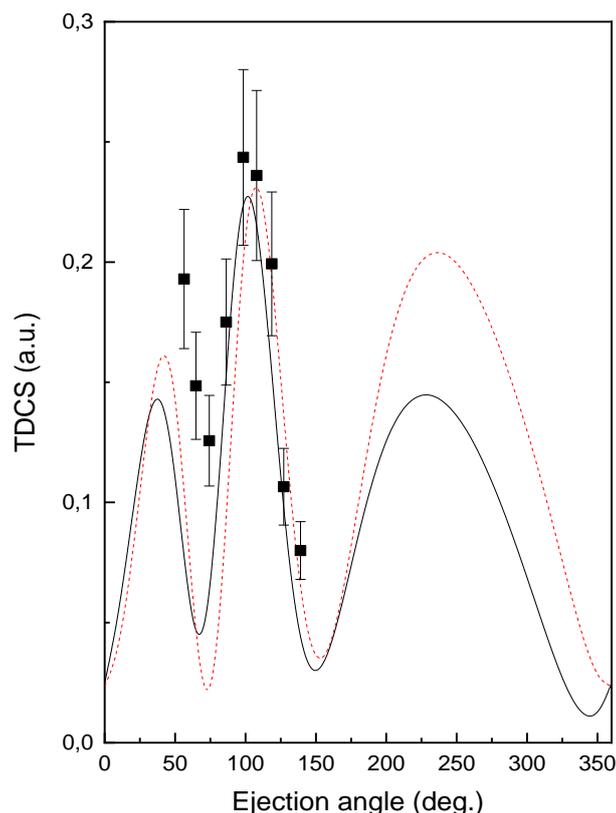
On remarque que les deux modèles théoriques BBK et BBK1DW présentent le même comportement et sont en bon accord avec l'expérience dans la région binaire, cependant le pic de recul n'est pas bien reproduit par le modèle BBK1DW. On peut conclure qu'il y a une certaine différence entre BBK et BBK1DW due à l'inclusion des effets de distorsion, le modèle BBK1DW est insuffisant pour décrire le pic de recul, contrairement au modèle BBK qui reproduit mieux les résultats expérimentaux.



**Figure III.9 :** *SETD* pour l'ionisation de l'Orbitale de valence  $1t_2$  de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental. L'électron diffusé d'une énergie  $E_a = 500$  eV est détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 12$  eV. Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne continue noire) et (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales [16] (carrés plains)

### III.3.5.6 Application à la molécule d'eau $H_2O$

On passe maintenant à la réaction ( $e, 2e$ ) de la molécule  $H_2O$  effectuée à une énergie d'électron incident de 250 eV, une énergie d'électron éjecté de 10 eV et avec un angle diffusion  $\theta_a = 15^\circ$  ; il faut noter que les données étant relatives, les théories et les expériences sont normalisées aux résultats BBK dans la région binaire permettant une meilleure comparaison.



**Figure III.10 :** SETD pour l'ionisation d'Orbitale de valence  $1b_1$  de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental avec une énergie d'impact  $E_i = 250$  eV, une énergie d'éjection  $E_b = 10$  eV et un angle de diffusion  $\theta_a = 15^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [17].

Les modèles BBK et BBK1DW, présentés sur la figure III.10 pour l'ionisation de l'orbitale  $1b_1$ , sont comparés aux données relatives de Milne – Brownlie et al [17]. On observe que les expériences présentent une structure à double pic dans la région binaire qui est un caractère  $2p$  de cette orbitale et un pic de recul important, ce qui indique la participation importante de l'ion résiduel dans la réaction. Le premier pic binaire n'est pas correctement reproduit dans la région de petits angles d'éjection, où les SETDs calculés correspondant à la première structure de la région binaire sous-estiment quelque peu les données. Ailleurs, on voit que les deux modèles reproduisent assez bien le deuxième pic binaire, et présentent un grand pic dans la région de recul.

### III.4 Étude de l'effet de potentiel à courte portée

Dans cette partie, on va étudier l'effet du potentiel de courte portée qui est dû à la distribution électronique dans la cible sur l'électron incident. Pour cela le potentiel d'interaction

entre l'électron incident et la cible est écrit comme un potentiel purement coulombien plus un potentiel  $V_{sr}$  à courte portée.

### III.4.1 Calcul du potentiel de courte portée :

Pour évaluer le potentiel de courte portée dans le cas d'un seul électron actif, l'interaction entre le projectile et la cible est approximativement donnée par :

$$V = \frac{1}{r_{01}} + U_i \quad (\text{III-24})$$

Le terme  $\frac{1}{r_{01}}$  représente l'interaction entre le projectile et l'électron actif de la cible, et  $U_i$  est le potentiel d'interaction de symétrie sphérique entre le projectile et le reste des électrons de la cible, il est obtenu en faisant la moyenne du potentiel anisotrope  $U_a$  de sorte que :

$$U_i(r_0) = \frac{1}{4\pi} \int U_a(\vec{r}_0) d\Omega_0 \quad \text{Où} \quad U_a(\vec{r}_0) = -\frac{Z}{r_0} + \sum_{i=1}^N N_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_0|} d\vec{r}_i \quad (\text{III-25})$$

Après avoir effectué tous les calculs dans les équations (III-24) et (III-25), le potentiel statique de symétrie sphérique  $U_i$  prend finalement la forme (Annexe A) :

$$U_i = -\frac{1}{r_0} + V_{SR} \quad (\text{III-26})$$

En comparant les équations (III-24) et (III-26), le potentiel d'interaction entre le projectile et la cible est écrit :

$$V_i = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} + V_{SR} \quad (\text{III-27})$$

$V_i$  peut être interprété comme une interaction coulombienne pure plus un potentiel  $V_{SR}$  à courte portée qui tend asymptotiquement à zéro. Il faut noter que le potentiel de courte portée est évalué analytiquement pour les atomes ainsi que pour les molécules [6].

### III.4.2 Modèles appliqués avec potentiel de courte portée

#### III.4.2.1 Modèle 1CWsr

Comme on a vu précédemment dans le modèle 1CW l'amplitude de diffusion pour un processus ( $e-2e$ ) s'écrit comme suit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a \phi_b | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_{inc} \phi_i \rangle \quad (\text{III-28})$$

Où les électrons incident et diffusé sont représentés par des ondes planes telles que :

$$\phi_{inc}(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0} \quad \text{et} \quad \phi_a(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}_0} \quad (\text{III-29})$$

Tandis que la fonction d'onde de l'électron éjecté est une onde coulombienne qui s'écrit :

$$\varphi_c(\vec{r}_1) = \frac{e^{\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1+i\alpha) e^{i\vec{k}_b\vec{r}_1} {}_1F_1(-i\alpha, 1, -i(k_b r_1 + \vec{k}_b \vec{r}_1)) \quad (\text{III-30})$$

${}_1F_1(a, b, z)$  et  $\Gamma(z)$  sont respectivement la fonction hypergéométrique confluyente et la fonction gamma complexe, avec  $\alpha = \frac{Z}{k_b}$ .

$${}_1F_1(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!}; (a)_0 = 1 \text{ et } (a)_n = a(a+1)\dots(a+n-1) \quad (\text{III-31})$$

Dans ce modèle, l'amplitude de diffusion devient [6] :

$$f = -\frac{2}{k^2} \left\langle \varphi_c(\vec{r}_1) \left| e^{i\vec{k}\vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle + \langle \varphi_c(\vec{r}_1) | \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \int e^{i\vec{k}\vec{r}_0} V_{SR}(r_0) d\vec{r}_0 \quad (\text{III-32})$$

Nous rappelons que la SETD des molécules est obtenue en effectuant une moyenne sur les angles d'Euler du fait de l'orientation aléatoire des cibles moléculaires.

#### III.4.2.2 Modèle BBKsr

Le modèle BBKsr est une extension du modèle BBK où l'état final est décrit par trois ondes coulombiennes représentant l'interaction des électrons diffusé et éjecté avec l'ion résiduel ainsi que l'interaction PCI entre ces deux électrons :

$$\psi_f = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (\text{III-33})$$

Où la fonction d'onde Coulombienne s'écrit :

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{\pi Z}{2k}} \Gamma(1+i\frac{Z}{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} {}_1F_1(-i\frac{Z}{k}, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (\text{III-34})$$

$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01})$  représente le PCI et s'écrit :

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) = e^{\frac{\pi}{4k_{01}}} \Gamma(1-\frac{i}{2k_{01}}) {}_1F_1(-i\alpha_{01}, 1, -i(k_{01}r_{01} + \vec{k}_{01}\vec{r}_{01})) \quad (\text{III-35})$$

Avec :  $\vec{k}_{01} = \frac{1}{2}(\vec{k}_a - \vec{k}_b)$  et  $\alpha_{01} = -\frac{1}{2k_{01}}$

L'amplitude de diffusion s'écrit pour ce modèle comme [6] :

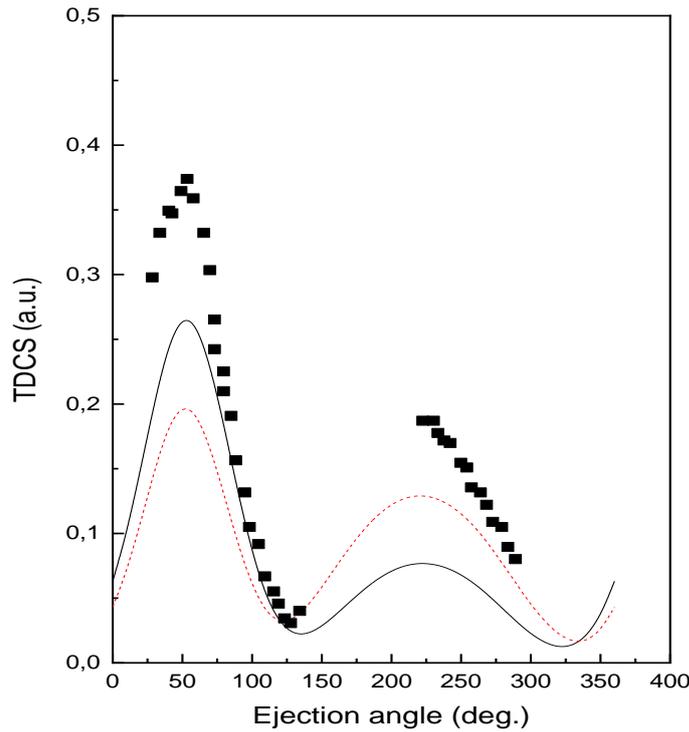
$$f_{if} = \left\langle \psi_f \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} + V_{SR} \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{III-36})$$

$$f_{if} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c^*(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \times \left( \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} + V_{SR} \right) \times \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \quad (\text{III-37})$$

Comme on a vu précédemment dans le modèle BBK, l'équation (III.37) représente une intégrale numérique à six dimensions, ce qui nécessite un temps de calcul important. Pour éviter cet inconvénient, nous appliquons la méthode de Kornberg et Miraglia [18] où les transformées de Fourier sont utilisées pour effectuer les calculs de façon beaucoup plus simplifiée.

### III.4.2.3 Application à l'atome de Néon

La SETD coplanaire asymétrique pour l'ionisation par impact d'électrons de l'orbitale  $2p$  du Néon dans les conditions cinématiques  $E_a=500 \text{ eV}$ ,  $E_b = 74 \text{ eV}$  et  $\theta_a= 6^\circ$  est présentée dans la figure III.11. Cette situation présente un intérêt particulier puisque les données expérimentales sont absolues.



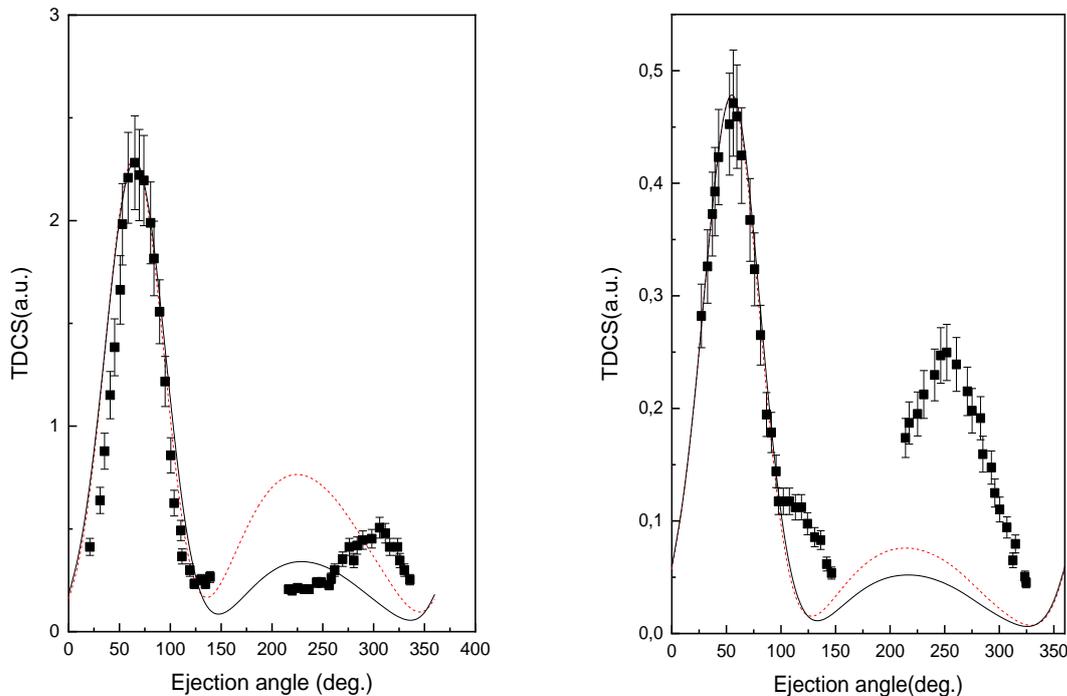
**Figure III.11 :** SETD de l'ionisation de l'orbitale  $Ne2p$  dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a=500 \text{ eV}$  et détecté sous un angle  $\theta_a= 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=74 \text{ eV}$ . Les résultats théoriques : i) modèle BBK (ligne noire continue), ii) modèle BBKsr (ligne rouge discrète), iii) modèle sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [14].

Ces expériences présentent deux pics, où le pic binaire est plus grand que le pic de recul. Ces pics sont bien décrits en forme et en position par les deux modèles mais pas en amplitude. Le modèle BBK décrit mieux la région binaire et sous-estime nettement le pic de recul.

L'inclusion de l'effet de potentiel à courte portée via le modèle BBKsr améliore considérablement les résultats dans la région de recul, ce qui indique son importance majeure dans cette région.

#### III.4.2.4 Application à l'atome d'Argon

Sur la figure III.12, la SETD du processus ( $e, 2e$ ) de l' $Ar3p$  est présentée pour un électron diffusé avec une énergie  $E_a = 500 eV$  à un angle  $\theta_a = 6^\circ$  tandis que l'électron éjecté est détecté avec des énergies  $E_b = 37$  et  $74 eV$  [19]. Les résultats obtenus à l'aide de nos modèles théoriques sont comparés à l'expérience où tout est normalisé au modèle BBKsr.



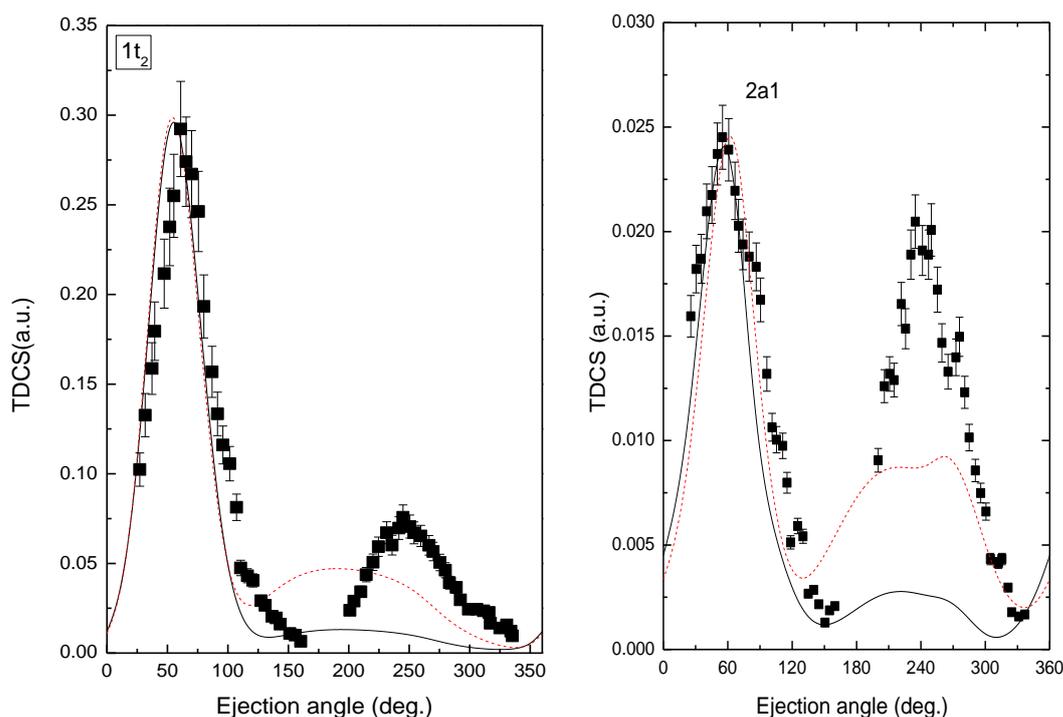
**Figure III.12 :** SETD pour l'ionisation de l'  $Ar3p$  dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a=500 eV$  et détecté avec un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=37ev$  (courbe gauche) et  $E_b=74ev$  (courbe droite). Les résultats théoriques : (i) modèle BBKsr (ligne discrète rouge) et (ii) modèle BBK (ligne continue noire) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plats) [19]. Tous les résultats sont normalisés à l'échelle absolue de BBKsr au maximum de la région binaire.

On remarque que les deux modèles reproduisent assez bien la région binaire où la forme du SETD est correctement reproduite et les pics sont bien situés. La description théorique de la

région de recul est en revanche moins bonne. BBK ne parvient pas du tout à reproduire le pic de recul qui est nettement sous-estimé. Lorsque nous introduisons le potentiel de courte portée via le modèle BBKsr, les résultats sont plus ou moins améliorés. Le pic de recul est visiblement mieux reproduit, néanmoins la position de ce pic n'est pas correctement décrite. Notons toutefois que les modèles BBK et BBKsr n'incluent pas des effets de distorsion dans le mécanisme. On estime qu'un modèle plus élaboré comme BBK1DW avec une contribution du potentiel à courte portée pourrait mieux décrire cette situation expérimentale. On peut quand même conclure, à partir des résultats obtenus, que le potentiel de courte portée joue un rôle important dans la région du recul.

### III.4.2.5 Application sur la molécule du Méthane $\text{CH}_4$

On considère dans cette partie les expériences du groupe d'Orsay pour l'ionisation des orbitales  $1t_2$  et  $2a_1$  du Méthane [16] où les expériences sont effectuées à une énergie d'électron diffusée  $E_a = 500 \text{ eV}$ , un angle de diffusion  $\theta_a = 6^\circ$  et une énergie d'électron éjecté  $E_b = 74 \text{ eV}$ .

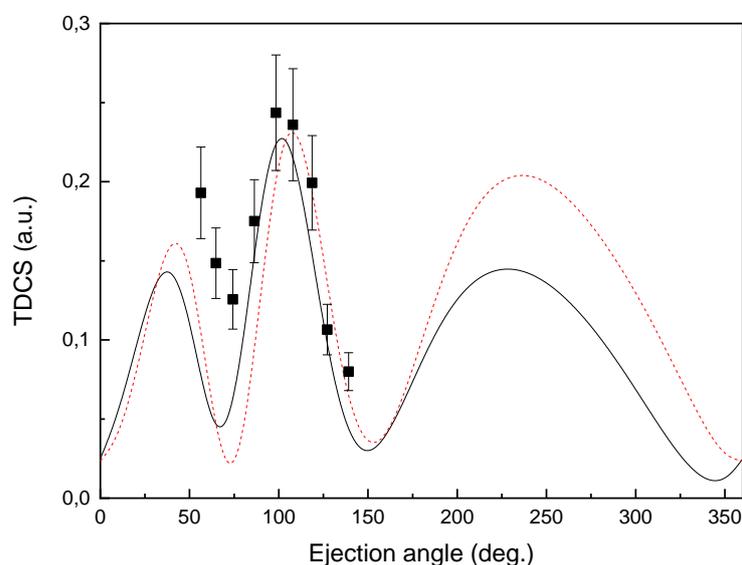


**Figure III.13 :** SETD pour l'ionisation des Orbitales de valence  $1t_2$  et  $2a_1$  de la molécule  $\text{CH}_4$  dans son état fondamental. L'électron diffusé d'une énergie  $E_a = 500 \text{ eV}$  est détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 74 \text{ eV}$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne continue noire) ; (ii) modèle BBKsr (ligne discrète rouge) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) tirées de [16]. Les résultats sont normalisés à l'échelle absolue de BBKsr au maximum de la région binaire.

Il est clair que les données expérimentales présentent un pic de recul important en particulier pour l'orbitale de valence interne  $2a_1$ . Ceci est justifié par la valeur assez importante du moment de recul dans ce cas ( $q \approx 2$  a.u) qui indique que l'ion résiduel participe de façon active au processus. La comparaison entre l'expérience et la théorie est plutôt satisfaisante dans la région binaire où les deux modèles théoriques donnent des résultats similaires et décrivent le processus de la même manière. En revanche, l'accord est moins bon dans la région de recul. Le modèle BBK n'est pas capable de décrire le processus bien que l'interaction PCI soit prise en compte, le modèle BBKsr présente cependant une meilleure concordance dans cette région. En effet, un pic de recul plus important est observé à l'aide du modèle BBKsr pour les deux orbitales, ce qui signifie que le potentiel de courte portée contribue de manière significative dans cette région. Malheureusement, les expériences dans la région de recul restent encore mal reproduites, ce qui indique la nécessité de traitements plus poussés.

#### III.4.2.6 Application à la molécule d'eau $H_2O$

On considère maintenant la réaction ( $e, 2e$ ) de la molécule  $H_2O$  effectuée à une énergie d'électron incident de  $250$  eV, une énergie d'électron éjecté de  $10$  eV et avec un angle diffusion  $\theta_a = 15^\circ$ , il faut noter que les données étant relatives, les théories et les expériences sont normalisées aux résultats BBK dans la région binaire.



**Figure III.14 :** SETD pour l'ionisation d'Orbitale de valence  $1b_1$  de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental avec une énergie d'impact  $E_i = 250$  eV, une énergie d'éjection  $E_b = 10$  eV et un angle de diffusion  $\theta_a = 15^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK (ligne noire continue), (ii) modèle BBKsr (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [17].

Les modèles BBK et BBKsr, présentés sur la figure III.14 pour les orbitales  $1b_1$ , sont comparés aux données expérimentales [17]. Les deux modèles reproduisent bien le deuxième pic binaire, et présentent un grand pic dans la région de recul, où l'on observe que l'amplitude de BBKsr est plus importante que celles de BBK. Il semble que, pour cette orbite externe, le potentiel à courte portée joue un rôle important dans la réaction dans la région de recul.

### III.5 Étude simultanée de l'effet de distorsion et du potentiel de courte portée

Dans ce cas, les effets de distorsion et de potentiel de courte portée sont pris en compte simultanément. L'électron éjecté est représenté donc par une onde distordue approximative et le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible est défini comme un potentiel purement coulombien plus un potentiel  $V_{SR}$  à courte portée.

#### III.5.1 Modèles de distorsion et de potentiel à courte portée :

##### III.5.1.1 Modèle 1DWsr :

Le modèle 1DWsr est une extension du modèle 1DW où l'électron éjecté est décrit par une onde distordue approximative, tandis que le potentiel d'interaction contient le potentiel à courte portée. Les électrons incidents et diffusés sont décrits par des ondes planes. Dans le cadre de l'approximation à un électron actif, l'amplitude de diffusion  $T_{if}$  s'écrit :

$$T_{if} = -\frac{1}{2\pi} \langle \exp(i\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} + V_{SR} | \exp(i\vec{k}_i, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{III.38})$$

L'amplitude de diffusion devient, après l'intégration par rapport à  $\vec{r}_0$  sur le premier terme :

$$f = -\frac{2}{K^2} \left\langle \varphi_{DW}(\vec{r}_1) \left| e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle + \langle \varphi_{DW}(\vec{r}_1) | \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \int e^{i\vec{K}\vec{r}_0} V_{SR}(r) d\vec{r}_0 \quad (\text{III.39})$$

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

##### III.5.1.2 Modèle BBK1DWsr

Ce nouveau modèle est une extension du modèle BBK1DW où l'état final est donné par l'équation (III.20) sauf que le potentiel d'interaction comprend le potentiel à courte portée et qui est donné par :

$$V = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} + V_{SR} \quad (\text{III.40})$$

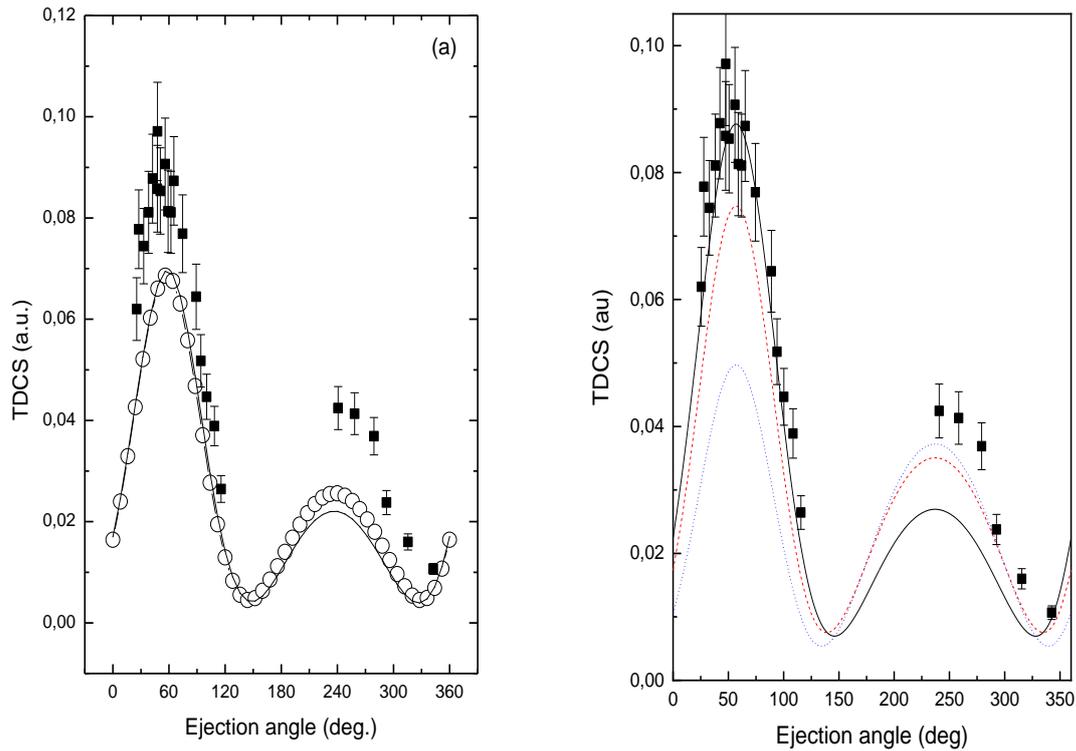
L'inclusion des effets de distorsions et du potentiel à courte portée augmente considérablement le temps de calcul, les calculs sont néanmoins effectués grâce à des traitements analytiques de la charge variable et du potentiel à courte portée. Nous rappelons que

l'interaction post-collisionnel (PCI) engendre des difficultés de calcul numérique en raison de la présence de la distance électron – électron  $r_{0l}$ . Comme on a fait précédemment, pour remédier au problème, nous avons appliqué ici la méthode de Kornberg et Miraglia [18] où les transformées de Fourier sont utilisées pour réduire l'intégrale à six dimensions en une intégrale à trois dimensions pour les atomes ainsi que pour les molécules.

### **III.5.1.3 Application à des cibles atomiques**

#### **III.5.1.3.1 Application à l'atome de Neon**

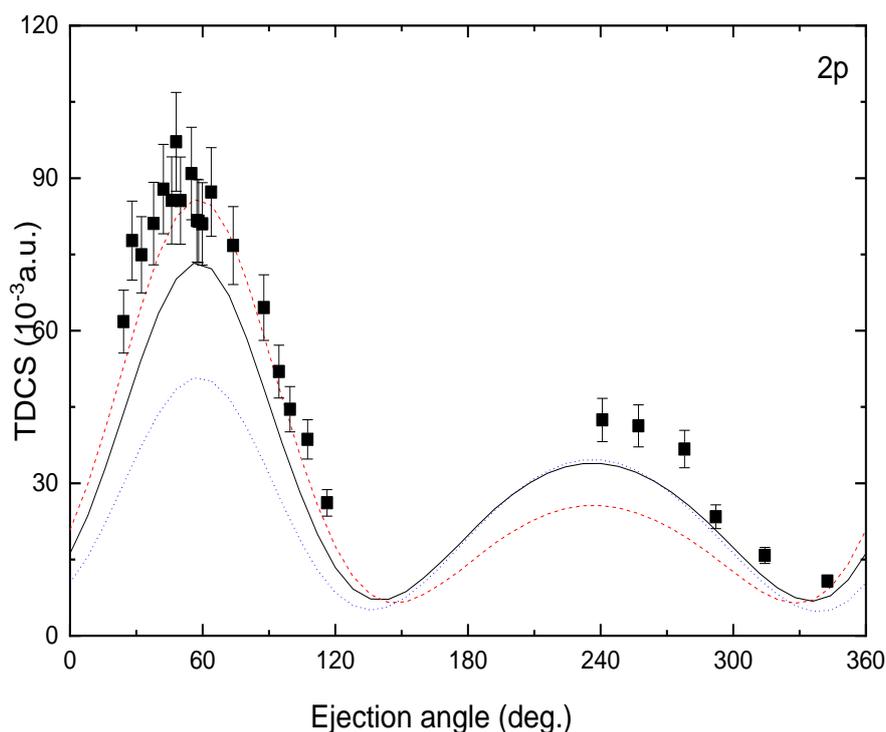
Dans un premier temps, on va tester l'importance des effets de distorsion et du potentiel de courte portée, en considérant des modèles de premier ordre à haute énergie (Energie incidente d'environ  $8\text{ keV}$ ) où les modèles de Born1 sont valables. Nous considérons pour cela l'orbitale  $2p$  du Néon dans les conditions cinématiques  $E_a = 8\text{ keV}$ ,  $E_b = 200\text{ eV}$  et  $\theta_a = 1,27^\circ$  en utilisant des modèles assez simples (BBK, 1CW et 1DW) appliqués auparavant à des cibles atomiques et moléculaires [5,9]. Nous considérons également le 1CWsr et le 1DWsr où le potentiel de courte portée est inclus dans les modèles 1CW et 1DW suite à l'interaction coulombienne entre le projectile et la cible. Rappelons que 1CW et 1DW représentent les modèles de Born1 avec la description de l'électron éjecté par une onde Coulombienne et une onde distordue respectivement. Dans cette géométrie très asymétrique, le PCI peut être négligé de sorte que BBK et 1CW puissent décrire de la même manière le processus d'ionisation.



**Figure III.15** : SETD pour l'ionisation du Neon  $2p$  dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 8000 \text{ eV}$  et détecté sous un angle  $\theta_a = 1,27^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b = 200 \text{ eV}$ . Les résultats sont représentés sur les courbes (a) : (i) modèle BBK (ligne noire) et (ii) modèle 1CW (cercles ouverts) et les courbes (b) : (i) modèle 1DWsr (ligne discrète rouge), (ii) modèle 1DW (ligne continue noir) et (iii) modèle 1CWsr (ligne pointillé bleu). La théorie est comparée avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [20].

On voit sur la figure III.15 (panel a) que les modèles BBK et 1CW fournissent exactement la même description du processus comme cela a été prévu mais sous-estiment clairement les données absolues de Daoud et al [20], ce qui conduit à la conclusion que plus de physique est nécessaire pour expliquer le processus même dans les cas de cinématiques à haute énergie. D'un autre côté, on peut voir (panneau b) que le modèle 1DW reproduit très bien les données dans la région binaire tandis que dans la région de recul, le potentiel de courte portée, à travers les modèles 1CWsr et 1DWsr, contribue considérablement à la réaction d'ionisation. Nous pouvons ainsi conclure que les effets de distorsion et de potentiel à courte portée sont particulièrement importants même pour ce régime à haute énergie d'impact.

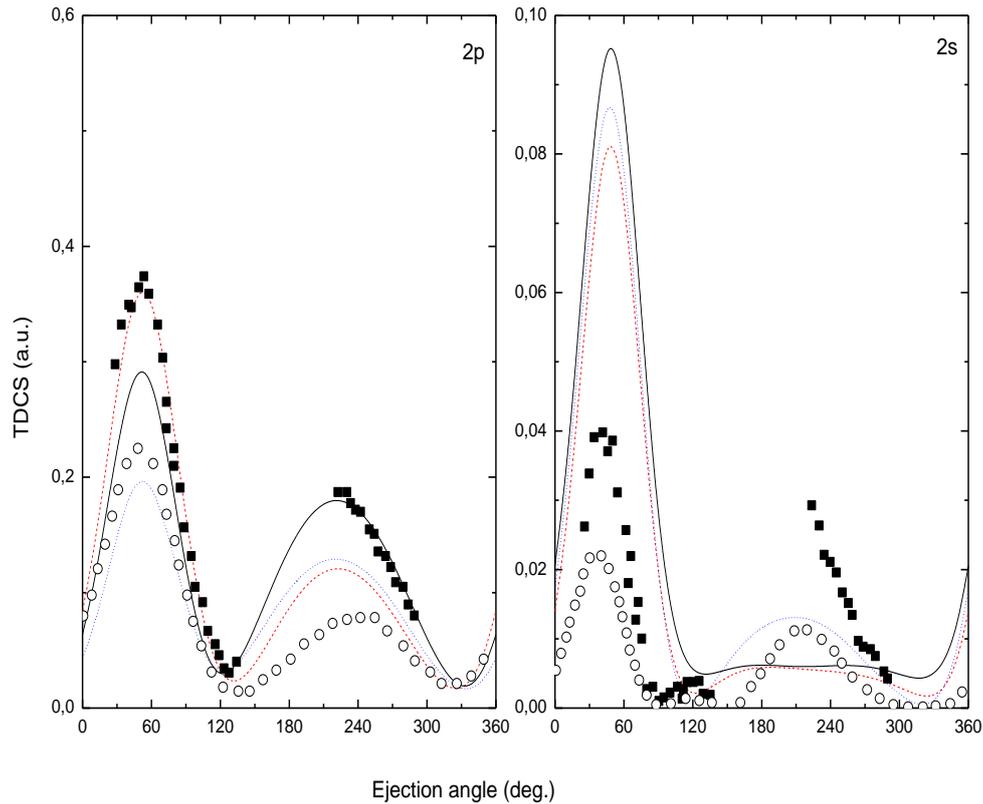
Considérons maintenant la même situation mais en utilisant cependant les modèles plus complets BBK1DW, BBK1DWsr et BBKsr décrits ci-dessus.



**Figure III.16 :** Même que figure III.15, sauf que l'expérience est comparée avec : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé).

On voit clairement sur la figure III.16 que le modèle BBK1DW fournit le meilleur accord avec les données dans la région binaire, tandis que dans la région de recul, le meilleur accord est fourni par BBK1DWsr et BBKsr exactement comme dans le cas des modèles de premier ordre (figure III.15). On observe que les modèles les plus sophistiqués (BBK1DW, BBK1DWsr et BBKsr) décrivent pratiquement de la même façon le processus d'ionisation que les modèles de premier ordre (1DW, 1DWsr et 1CWsr). Cela était prévisible car l'interaction PCI n'a pratiquement aucun effet sur le mécanisme réactionnel dans le cas de ces conditions cinématiques. Notons également que les effets de distorsion de l'électron éjecté ainsi que le potentiel de courte portée contribuent considérablement à la réaction (e, 2e) même à une énergie d'impact élevée.

La figure III.17 montre une comparaison entre nos résultats théoriques avec les données expérimentales de Hargreaves et al [14] pour deux orbitales de Neon  $2p$  et  $2s$ , réalisés à environ  $600 eV$  d'énergie de projectile. Cette situation présente un test plutôt intéressant car ces données présentées précédemment à une échelle relative [21] sont ici absolues.



**Figure III.17** : SETD pour l'ionisation de l'atome du Néon dans son état fondamental pour l'orbitale  $2p$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2s$  (courbe droite). L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a=500$  eV et détecté avec un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=74$  eV. Les modèles théoriques : (i) modèle BBK1DWSr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) et (iv) modèle DW2-RM (cercles ouverts) [22] sont comparés avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [14].

On voit que nos résultats théoriques présentent un assez bon accord avec l'expérience pour le Néon  $2p$ . Le lobe binaire est correctement reproduit en forme et en amplitude par le modèle BBK1DW, tandis que les deux autres modèles sous-estiment l'expérience. Cependant, seul le modèle BBK1DWSr reproduit les données dans la région de recul, le modèle BBKsr n'étant pas en mesure de reproduire les données dans les deux régions. L'échec du BBKsr peut s'expliquer par le fait, car les effets de distorsion sont complètement négligés.

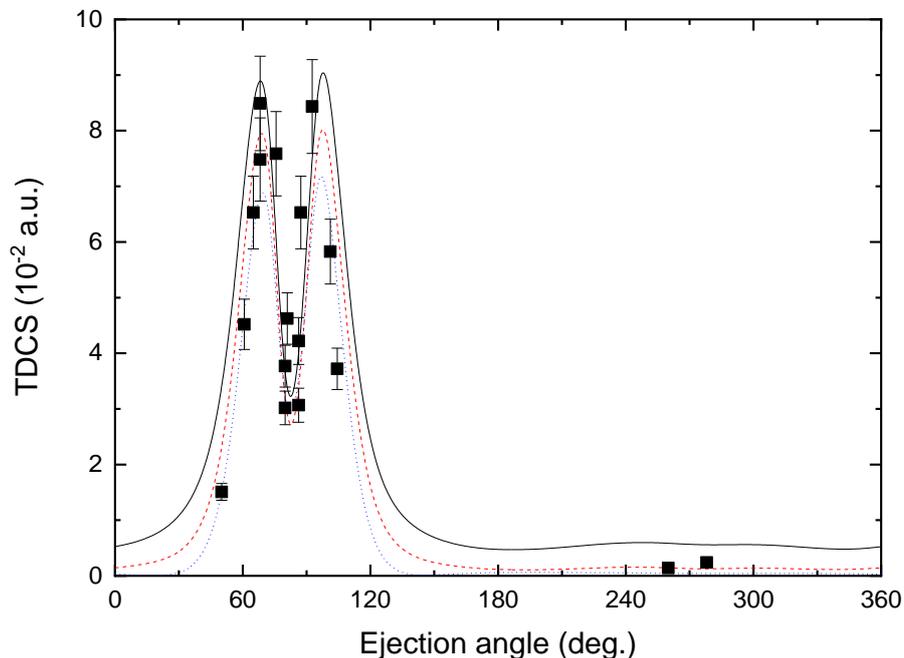
Pour le néon  $2s$ , la situation est différente, les résultats ne sont reproduits que qualitativement, les données sont surestimées dans la région binaire et sous-estimées dans la région de recul. Malheureusement, notre approche n'est pas en mesure d'interpréter la réaction pour cette orbitale interne, un traitement amélioré s'impose dans ce cas.

Pour une meilleure interprétation, nos résultats ont été comparés à ceux du modèle théorique connu à deux ondes distordues du second ordre R-matrix (DW2-RM) dans lequel les effets PCI sont négligés [14,22]. Pour l'orbitale interne 2s, les résultats DW2-RM sous-estiment les données mais reproduisent mieux la forme du SETD que nos modèles qui surestiment considérablement les expériences dans la région binaire. Néanmoins DW2-RM ne reproduit pas les expériences absolues dans les deux régions. Pour l'orbitale 2p, la situation est assez différente, la meilleure description de la réaction est fournie par nos modèles BBK1DW et BBK1DWsr tandis que DW2-RM sous-estime clairement les données dans les deux régions, cela justifie probablement le rôle des effets des PCIs qui sont systématiquement inclus dans nos modèles.

### III.5.1.3.2 Application à l'atome d'argon

On considère maintenant l'atome d'argon où la SETD est présentée sur les figures III.18 et III.19 à 8 keV et 200 eV d'énergie de diffusion respectivement.

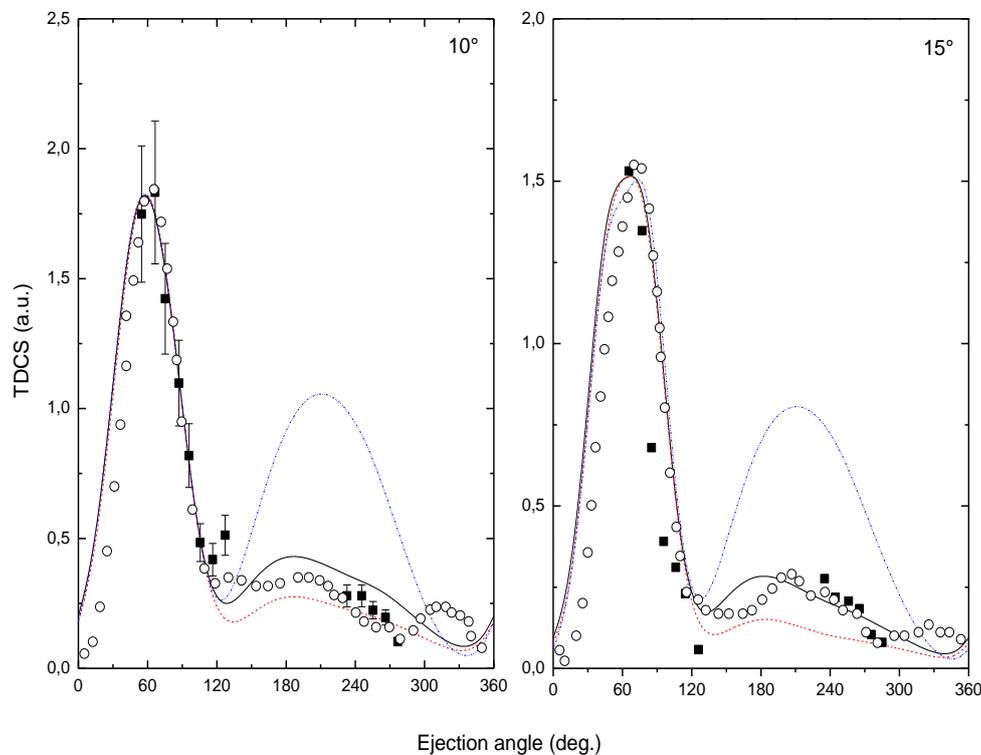
Sur la figure III.18, nous présentons notre SETD pour le processus ( $e, 2e$ ) de l'Ar3p à haute énergie d'impact et qui est comparé aux données absolues de Lahmam-Bennani et al. [23].



**Figure III.18** : SETD pour l'ionisation de l'Argon 3p à l'état fondamental. Le projectile est diffusé avec une énergie  $E_a=8000$  eV sous un angle  $\theta_a = 7^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=100$  eV. Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les mesures expérimentales absolues (carrés plains) [23].

En regardant en détail la figure III.18, on voit clairement que les données présentent deux lobes binaires et un pic de recul très faible. Les expériences sont très bien reproduites par le modèle BBK1DWsr comme cela a été observé pour le Néon  $2p$  à haute énergie d'impact mettant en évidence une fois de plus l'importance des effets des distorsions et du potentiel à courte portée. Le modèle BBK1DW reproduit plus ou moins les données, mais d'une manière moins bonne que celle relative à BBK1DWsr, le modèle BBKsr sous-estime cependant les données dans toutes les parties du SETD de façon considérable.

Lorsque nous comparons nos résultats pour la même cible aux mesures d'Amami et al. [15], la situation est plus intéressante, comme on peut le voir sur la figure III.19.



**Figure III.19** : SETD pour l'ionisation de l'Argon  $3p$  dans son état fondamental dans les conditions cinématiques  $E_a=200\text{ eV}$ ,  $E_b=30\text{ eV}$  et pour deux angles de diffusion  $\theta_a=10^\circ$  (courbe gauche) et  $\theta_a=15^\circ$  (courbe droite). Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) et (iv) modèle 3DW (cercles ouverts) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [15].

Nos calculs montrent un accord raisonnable avec la distribution angulaire de la SETD. Il convient de noter que contrairement aux situations étudiées ci-dessus, les données sont maintenant relatives, toutes les théories et expériences ont donc été normalisées au modèle

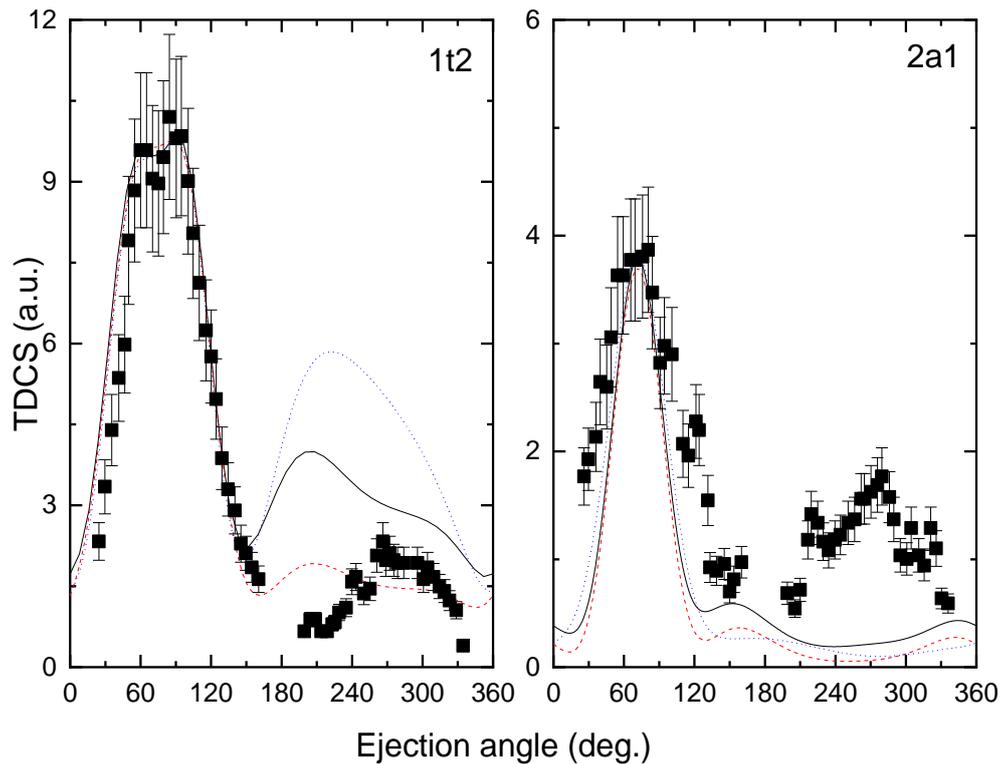
BBK1DWsr dans la région binaire. On voit que BBK1DW et BBK1DWsr reproduisent bien le pic de recul, l'accord global entre la théorie et l'expérience semble clairement meilleur avec le modèle BBK1DWsr. Lorsque nous comparons nos résultats avec le modèle de référence 3DW [11, 15], il apparaît que nos modèles donnent pratiquement la même prédiction de la dynamique d'ionisation pour ces cinématiques. D'un autre côté, le BBKsr surestime considérablement les données dans la région de recul, ce qui était en fait attendu car les effets de distorsion sont complètement absents dans ce modèle. Pour conclure cette première partie de discussion consacrée aux cibles atomiques, nous pouvons affirmer que le BBK1DWsr est généralement en mesure de bien reproduire globalement les données des orbitales externes comme le néon  $2p$  et l'argon  $3p$ .

#### III.5.1.4 Application à des cibles moléculaires

Nous passons à présent à l'étude de la réaction ( $e, 2e$ ) pour des cibles moléculaires où les molécules  $CH_4$  et  $H_2O$  sont étudiées en considérant différentes cinématiques. Nous rappelons que, des fonctions d'onde monocentriques sont utilisées pour représenter les orbitales moléculaires [8] afin d'éviter les calculs multicentriques. De même, il faut noter que les données étant relatives, toutes les théories et les expériences sont normalisées aux résultats BBK1DWsr dans la région binaire permettant une meilleure comparaison.

##### III.5.1.4.1 Molécule de Méthane $CH_4$

Sur la figure III.20, les SETDs des orbitales  $1t_2$  et  $2a_1$  de  $CH_4$  sont représentées et comparées aux mesures relatives [16] à environ  $600 eV$ . Le projectile est diffusé à un angle  $\theta_a=6^\circ$  avec une énergie  $E_a=500 eV$ , alors que l'électron éjecté est détecté avec une énergie de  $12 eV$ , correspondant à un transfert de moment  $K$  d'environ  $0,7 au$ .

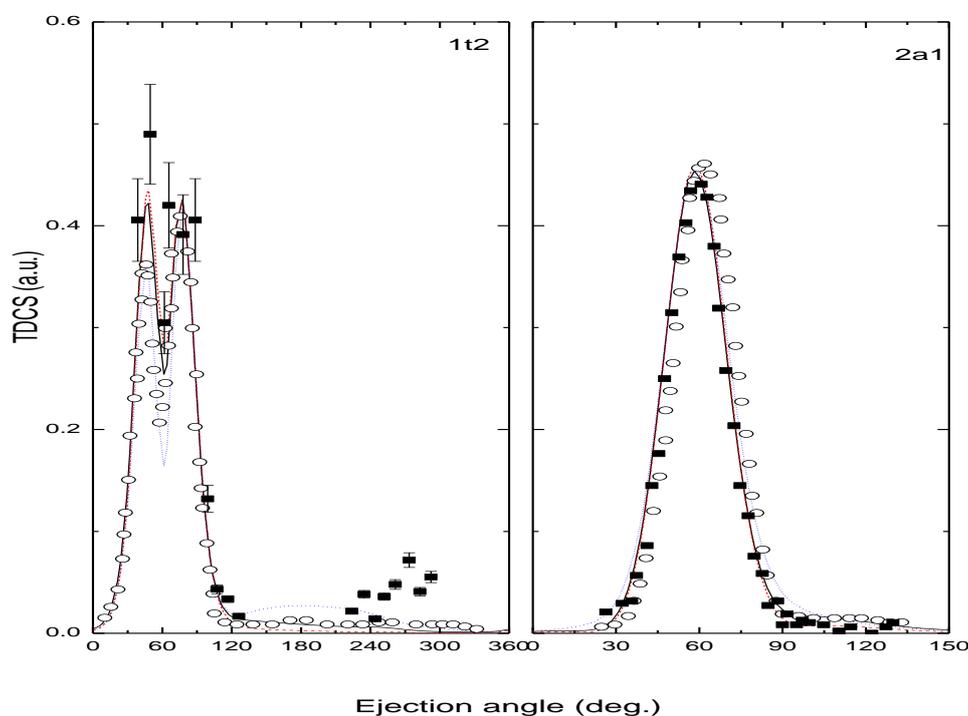


**Figure III.20** : SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite). L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a=500$  eV et détecté sous un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b=12$  eV. Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillée) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [16].

Nous remarquons que les expériences présentent un pic de recul, avec un rapport d'intensité recul / binaire d'environ 20%, indiquant une participation importante de l'ion résiduel dans la dynamique de collision. Il est intéressant de noter que, dans le cas de l'orbitale moléculaire externe  $1t_2$ , les données sont globalement bien reproduites par BBK1DW et BBK1DWsr, qui prédisent pratiquement une structure de recul significative. Le modèle BBKsr surestime considérablement les données dans la région de recul et ne décrit donc pas bien la section efficace d'ionisation pour ces cinématiques dans cette région. Cela indique le rôle des effets de distorsion qui ne sont pas pris en compte par ce modèle, comme ce fut le cas pour les cibles atomiques. Lorsque nous considérons l'orbitale interne  $2a_1$ , l'accord est moins bon. Les trois modèles ne sont pas capables de reproduire la SETD dans la région de recul, notant toutefois que l'amplitude du BBK1DWsr est plus proche des expériences que celles des modèles

BBK1DW et BBKsr. Un traitement plus complet est par conséquent nécessaire pour cette orbitale.

En plus de la situation précédente, nous étudions une fois encore l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans d'autres cinématiques. Le projectile avec une énergie  $E_i = 250 eV$  est diffusé sous un angle de  $\theta_a = 25^\circ$  et l'électron éjecté est détecté avec une énergie  $E_b = 50 eV$  correspondant à un plus grand transfert de moment  $K \approx 1,8 u.a.$  Les résultats sont comparés avec l'expérience et d'autres théories [24]. Nous rappelons que ces expériences, réalisées dans deux laboratoires différents, à savoir Afyon (Turquie) et Manchester (Royaume-Uni), se sont montrées globalement en bon accord.



**Figure III.21** : SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite). Le projectile d'énergie  $E_i=250eV$  est diffusé avec un angle  $\theta_a=25^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b=50eV$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète), (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) et (iv) modèle M3DW (cercles ouverts) sont comparés avec les données expérimentales (carré noir plain) [24].

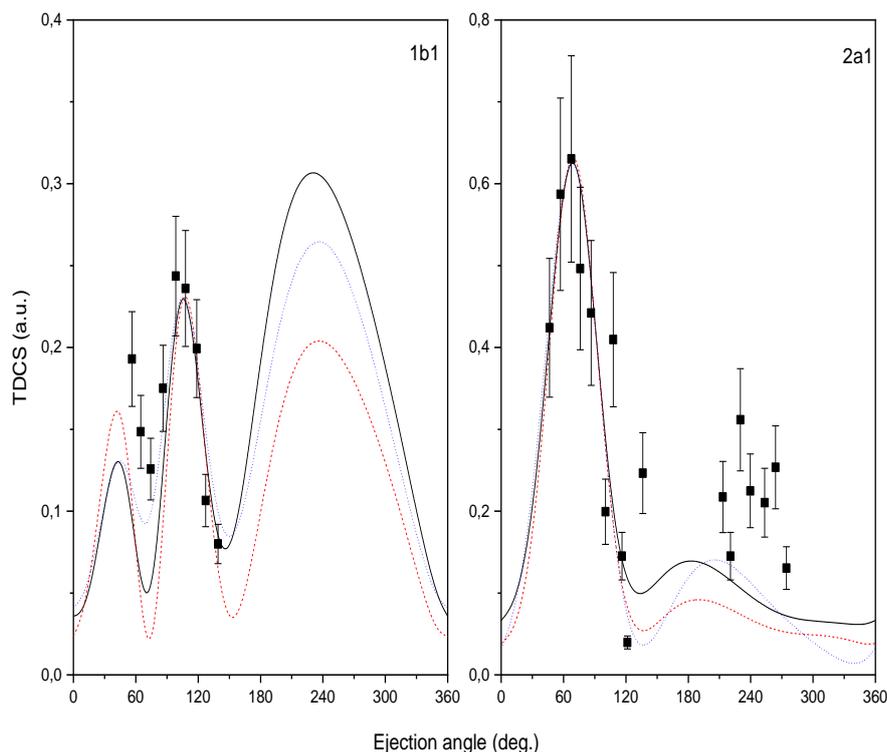
Comme le montre la figure III.21, une structure à double pic est observée pour l'orbitale de valence  $1t_2$  dans la région binaire en raison de la prédominance du caractère  $p$  de l'orbitale.

Le double pic est globalement reproduit par toutes les théories, sauf que les modèles BBKsr et M3DW sous-estiment un peu le premier pic. En revanche, BBK1DW et BBK1DWsr reproduisent assez bien les deux pics dans cette région binaire. Dans la région de recul, les modèles théoriques M3DW, BBK1DW et BBK1DWsr ne reproduisent globalement aucun pic de recul, tandis que BBKsr se révèle meilleur dans cette région, où un faible pic de recul est observé. Dans le cas de l'orbitale interne  $2a_1$ , un seul pic est affiché en raison du caractère de type  $s$  de cet état. En plus, comme il n'y a aucune données dans la région de recul, la SETD est représenté jusqu'à  $\theta_b=150^\circ$ . On observe que tous les modèles reproduisent pratiquement la même position du pic, cela était prévisible car ces modèles contiennent tous les PCI à tous les ordres d'approximation.

Généralement, toutes les théories se situent essentiellement dans le domaine de l'incertitude expérimentale, notant cependant que nos modèles (BBK1DWsr, BBK1DW et BBKsr) sont en meilleur accord avec les expériences par rapport à M3DW. Il convient de noter, avant de conclure cette discussion sur le  $CH_4$ , que les résultats présentés dans la figure III.21 correspondent à des données proches du régime de la crête de Bethe ( $K \sim 1.8$  et  $kb \sim 1.9$  au) où le moment est transféré presque entièrement à la cible et absorbé par l'électron éjecté. Dans ces conditions, l'interaction des électrons sortants avec l'ion cible n'est pas très forte, de sorte que la représentation de l'état final par les ondes Coulombiennes dans BBKsr est suffisante pour modéliser cette interaction. Cela explique à priori le bon accord des résultats de BBKsr avec les expériences, où la contribution du potentiel à courte portée s'est avérée non négligeable. En revanche, les données de la figure III.20 sont loin du régime de Bethe-Ridge, dans ce cas, une très grande quantité de mouvement est absorbée par l'ion de recul, et l'interaction avec l'ion est donc très forte, en particulier dans la région de recul. Cela représente un véritable défi pour les modèles théoriques.

#### III.5.1.4.2 Molécule d'eau $H_2O$

Nous discutons maintenant la réaction ( $e, 2e$ ) de la molécule  $H_2O$  effectuée à une énergie d'électron incident de  $250$  eV, une énergie d'électron éjecté de  $10$  eV et un angle diffusion  $\theta_a=15^\circ$ . Ces cinématiques ont déjà été étudiées dans diverses théories [6,25, 26] et largement discutées. Les données ont généralement été assez correctement reproduites pour les trois orbitales externes  $1b_1$ ,  $1b_2$  et  $3a_1$ ; nous nous concentrons donc notre attention uniquement sur les orbitales moléculaires  $1b_1$  et  $2a_1$  pour des raisons de comparaison.



**Figure III.22** : SETD pour l'ionisation de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1b_1$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite), avec une énergie d'impact  $E_i=250eV$ , une énergie d'éjection  $E_b=10 eV$ , et un angle de diffusion  $\theta_a=15^\circ$ . Les résultats théoriques : (i) modèle BBK1DWsr (ligne noire continue), (ii) modèle BBK1DW (ligne rouge discrète) et (iii) modèle BBKsr (ligne bleue pointillé) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [17].

Il convient de noter que le modèle BBK [12] s'est avéré pas du tout en mesure de reproduire les données dans la région de recul pour l'orbitale  $2a_1$ , ce qui a conduit à la conclusion qu'un traitement plus sophistiqué était nécessaire.

Nos résultats, présentés sur la figure III.22 pour les orbitales  $1b_1$  et  $2a_1$ , sont comparés aux données relatives de Milne – Brownlie et al [17]. Pour l'orbitale externe  $1b_1$ , on observe que les expériences présentent une structure à double pic dans la région binaire et un pic de recul important, ce qui indique la participation importante de l'ion résiduel dans la réaction. Le double pic binaire, qui est un caractère  $2p$  de cette orbitale, est globalement reproduit par nos théories. Cela indique la qualité de la fonction d'onde utilisée pour décrire les orbitales moléculaires, dont la précision a en fait été testée en comparant les SETDs avec des expériences

de spectroscopie de moment électronique (EMS) réalisées à une énergie intermédiaire dans une géométrie symétrique non coplanaire [12].

On note cependant que le premier pic binaire n'est pas correctement reproduit dans la région du petit angle d'éjection, où les SETDs calculés correspondant à la première structure de la région binaire sous-estiment quelque peu les données. Nos modèles présentent des grands pics dans la région de recul, où l'on observe que les amplitudes des  $BBK1DW_{sr}$  et  $BBK_{sr}$  sont plus importantes que celles de  $BBK1DW$ . Il semble que, pour cette orbitale externe, le potentiel à courte portée joue un rôle important dans la réaction dans la région de recul, les données expérimentales ne sont malheureusement pas disponibles pour cette orbitale dans la région de recul.

Pour l'orbitale interne  $2a_1$ , on observe d'une part que les expériences présentent un pic binaire unique en raison de la prédominance du caractère  $2s$  de cette orbitale. D'un autre côté, un pic de recul est également affiché, mais avec une amplitude moins importante par rapport à l'orbitale  $1b_1$ . Cela indique que l'ion résiduel contribue de façon moins importante à la réaction dans le cas de l'orbitale  $2a_1$ . La forme du SETD est assez bien reproduite dans la région binaire alors que la situation est moins bonne dans la région de recul, le pic de recul est faiblement reproduit contrairement au cas de l'orbitale externe  $1b_1$ . Néanmoins, les résultats  $BBK1DW_{sr}$  et  $BBK_{sr}$  décrivent mieux les données, ce qui indique que le potentiel à courte portée contribue plus substantiellement que les effets de distorsion dans la région de recul. Comme indiqué pour les autres cibles étudiées ci-dessus, cette orbitale interne nécessite un traitement plus complexe. Une façon de faire serait d'utiliser des charges effectives des moments dépendantes comme celles proposées précédemment par différents auteurs [27–30]. Une autre possibilité serait de tenir compte tous les électrons de la cible (sous la forme d'un déterminant de Slater), ce qui nécessiterait un temps de calcul beaucoup plus important.

### III.6 Conclusion

Nous avons effectué une série de calculs pour évaluer les sections efficaces triplement différentiels des réactions ( $e$ ,  $2e$ ) d'atomes et de molécules en utilisant des modèles théoriques améliorés, prenant systématiquement en compte l'interaction post-collisionnelle PCI. Plusieurs modèles ont été utilisés pour calculer la SETD dans différentes cinématiques, où les effets de distorsion approximatifs ont été pris en compte. L'objectif du présent travail était de tester une méthode comprenant des effets de distorsion à travers un modèle assez simple, l'idée principale

était d'utiliser une charge variable  $Z(r)$  représentant ces effets de distorsion approximatifs, permettant un traitement mathématique analytique intéressant et par conséquent une importante économie de temps de calcul. Le but était de donner un aperçu de la méthode et de montrer l'état général de l'accord entre l'expérience et la théorie.

Il a été observé que les modèles BBK1DW et BBK1DWsr fournissent globalement des résultats plutôt satisfaisants, en particulier pour les orbitales externes. Notre nouveau modèle (BBK1DWsr) donne des résultats globalement plus proches des données dans la région de recul. D'un autre côté, le modèle BBKsr, où le potentiel de courte portée est inclus mais sans effets de distorsion, engendre un pic important dans la région de recul. Cela confirme la règle selon laquelle, hormis les cibles simples comme l'hélium et l'hydrogène, les effets de distorsion doivent être pris en compte. Il faudrait quand même signaler que BBKsr décrit assez bien la région de recul des orbitales externes sous une cinématique proche du régime de Bethe-Ridge, où l'ion résiduel participe faiblement à la réaction.

Le désaccord global observé pour les orbitales internes (néon  $2s$  par exemple) peut être attribué à l'approximation du cœur gelé utilisée ici, car les électrons de valence externe sont traités comme faisant partie du noyau gelé et deviennent ainsi inactifs. L'avantage de nos modèles se manifeste dans le cas des molécules, où un résultat est obtenu en quelques heures avec le modèle BBK1DWsr le plus compliqué, au lieu de quelques jours avec le modèle M3DW standard [11].

### **Références bibliographiques**

- [1] Colgan J et Pindzola M S 2006 *Phys. Rev. A* **74** 012713
- [2] Dal Cappello C, Rezkallah Z, Houamer S, Charpentier I, Hervieux P A, Ruiz Lopez M F, Dey R et Roy A C 2011 *Phys. Rev. A* **84** 032711
- [3] Bawagan A O, M'uller-Fiedler R, Brion C E, Davidson E R et Boyle C 1988 *Chem. Phys.* **120** 335
- [4] Hollebone B P, Zheng Y, Brion C E, Davidson E R et Feller D 1993 *Chem. Phys.* **171** 303
- [5] Chinoune M, Houamer S, Dal Cappello C et Galstyan A 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 205201
- [6] Houamer S, Chinoune M et Dal Cappello C 2017 *Eur. Phys. J. D* **71** 17
- [7] Clementi E et Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Data. Tables* **14** 177
- [8] Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2164
- [9] Cooper J W et Van Boeyen R W 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** L77
- [10] El Mir R, Staicu Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C, Houamer S et El Omar F 2015 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48** 175202
- [11] Madison D H et Al-Hagan O 2010 *J. At. Mol. Opt. Phys.* **36** 7180
- [12] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S et Mansouri A 2006 *Phys. Rev. A* **73** 012717
- [13] Dal Cappello C, Rezkallah Z, Houamer S, Charpentier I, Roy A C, Hervieux P A et Ruiz-Lopez M F 2013 *Eur. J. Phys. D* **67** 117
- [14] Hargreaves L R, Stevenson M A et Lohmann B 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 205202
- [15] Amami S, Ulu M, Ozer Z N, Yavuz M, Kazgoz S, Dogan M, Zatsarinny O, Bartschat K et Madison D 2014 *Phys. Rev. A* **90** 012704
- [16] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I et Houamer S 2009 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 165201
- [17] Milne-Brownlie D S, Cavanagh S, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A et Hanssen J 2004 *Phys. Rev. A* **69** 032701
- [18] Kornberg M A et Miraglia J E 1993 *Phys. Rev. A* **48** 3714
- [19] Kheifets A, Naja A, Staicu Casagrande E M, et Lahmam Bennani A 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 145201
- [20] Daoud A, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Dal Cappello C et Tavard C 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18** 141
- [21] Naja A, Casagrande E S, Lahmam-Bennani A, Stevenson M, Lohmann B, Dal Cappello C, Bartschat K, Kheifets A, Bray I et Fursa DV 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 085205
- [22] Bartschat K et Burke P G 1987 *J. Phys. B* **20** 3191

- [23] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Duguet A et Rouault M 1983 *J. Phys B* **16** 121
- [24] Ali E, Granados C, Sakaamini A, Harvey M, Ancarani L U, Murray A J, Dogan M, Ning C, Colgan J et Madison D H 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 194302
- [25] Toth I, Campeanu R I et Nagy L 2012 *Eur. Phys. J. D* **66** 21
- [26] Sahlaoui M, Bouamoud M, Lasri B et Dogan M 2013 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** 1152063
- [27] Schulz M 1973 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6** 2580
- [28] Jetzke S et Faisal F H M 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 1543
- [29] Berakdar J 1996 *Phys. Rev. A* **53** 2314
- [30] Zhang S 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 3545

## CHAPITRE IV : L'ONDE DISTORDUE NUMERIQUE

### IV.1 Position du problème

Dans cette partie on pose le problème de l'onde distordue purement numérique qui est largement utilisée dans les problèmes de collisions. Contrairement au cas du potentiel purement coulombien où les solutions de l'équation de Schrödinger sont connues de façon exactes, cette dernière ne possède pas en général des solutions analytiques dans le cas d'un potentiel coulombien modifié par un potentiel de portée limitée qui est dû à l'effet de la distribution électronique dans l'ion sur l'électron sortant. Toutes les méthodes de résolution numérique de l'équation de Schrödinger fourniront des solutions approchées.

Considérons la situation où un potentiel de courte portée  $U_{SR}(r)$  est ajouté au champ coulombien  $U_C(r)$

$$U_T(r) = U_C(r) + U_{SR}(r) \quad (IV.1)$$

$U_T(r)$  est appelé dans ce cas le potentiel de distorsion. Les fonctions d'ondes des continuums pour l'hamiltonien sont développées en termes d'ondes partielles comme suit :

$$\varphi_{DWn}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} kr} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} (2l+1) \chi_l(k, r) P_l(\cos\alpha) \quad (IV.2)$$

Où  $\alpha$  est l'angle entre  $k$  et  $r$ , et  $\delta_l$  est le déphasage.

Si on remplace (IV.2) dans l'équation de Schrödinger, nous aurons donc :

$$H\varphi_{DWn}(\vec{k}, \vec{r}) = E\varphi_{DWn}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (IV.3)$$

Nous pouvons voir que la fonction radiale  $\chi_l(k, r)$  satisfait l'équation différentielle suivante :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U_T(r) + k^2 \right] \chi_l(k, r) = 0 \quad (IV.4)$$

Avec  $\chi_l(k, 0) = 0$  et  $\chi_l(k, r) \approx r^{l+1}$  au voisinage de l'origine

Le calcul de la fonction d'onde radiale  $\chi_l(k, r)$  se fait numériquement à l'aide des méthodes standards connues dans la littérature. En ce qui nous concerne, nous utilisons la méthode de Fox-Goodwin [1] nécessitant l'utilisation d'une boucle de 3000 points (ou plus). Lorsqu'on arrive à la fin de la boucle, l'onde que nous obtenons est parmi une infinité de

solutions possibles de l'équation différentielle (IV.4) Il faut alors normaliser cette fonction d'onde pour satisfaire les conditions aux limites de la théorie de diffusion. La méthode de normalisation de la fonction d'onde radiale ainsi que la détermination du déphasage sont décrites en détail dans le 1<sup>er</sup> chapitre.

## IV.2 Calcul de l'amplitude de diffusion en utilisant l'onde distordue numérique (modèle 1DWn)

Comme on a vu dans le 2<sup>ème</sup> chapitre l'amplitude de diffusion pour un processus ( $e-2e$ ) s'écrit comme suit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) \rangle \quad (IV.5)$$

Où  $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0}$  est le potentiel coulombien entre l'électron incident et la cible.

L'état initial  $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  est décrit par le produit des fonctions d'onde de l'électron incident et la fonction d'onde de la cible (en utilisant l'approximation d'un électron actif).

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_{inc}(\vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (IV.6)$$

L'état final  $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  est décrit par le produit d'une onde  $\phi_a(\vec{r}_0)$  de l'électron diffusé et une onde distordue  $\phi_{DWn}(\vec{r}_1)$  de l'électron éjecté.

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_a(\vec{r}_0) \phi_{DWn}(\vec{r}_1) \quad (IV.7)$$

Où l'onde distordue numérique  $\phi_{DWn}$  est décrite par la formule suivante :

$$\phi_{DWn}(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{-i\sigma_l} \frac{\chi_l(k_e, r_1)}{k_e r_1} Y_{l,m}^*(\hat{k}_e) Y_{l,m}(\hat{r}_1) \quad (IV.8)$$

Alors la relation (IV.5) devient :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a(\vec{r}_0) \phi_{DWn}(\vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_{inc}(\vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (IV.9)$$

Le potentiel  $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$  est purement coulombien :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \quad (IV.10)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born, on représente le projectile et l'électron diffusé par des ondes plane telle que :  $\phi_{inc}(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}$  et  $\phi_a(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}_0}$

L'amplitude de diffusion devient, après l'intégration par rapport à  $\vec{r}_0$  :

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DWn} | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_i \rangle \quad (IV.11)$$

Le calcul de l'élément de matrice  $\langle \varphi_{DWn} | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} | \varphi_i \rangle$  est donné dans l'Annexe B.

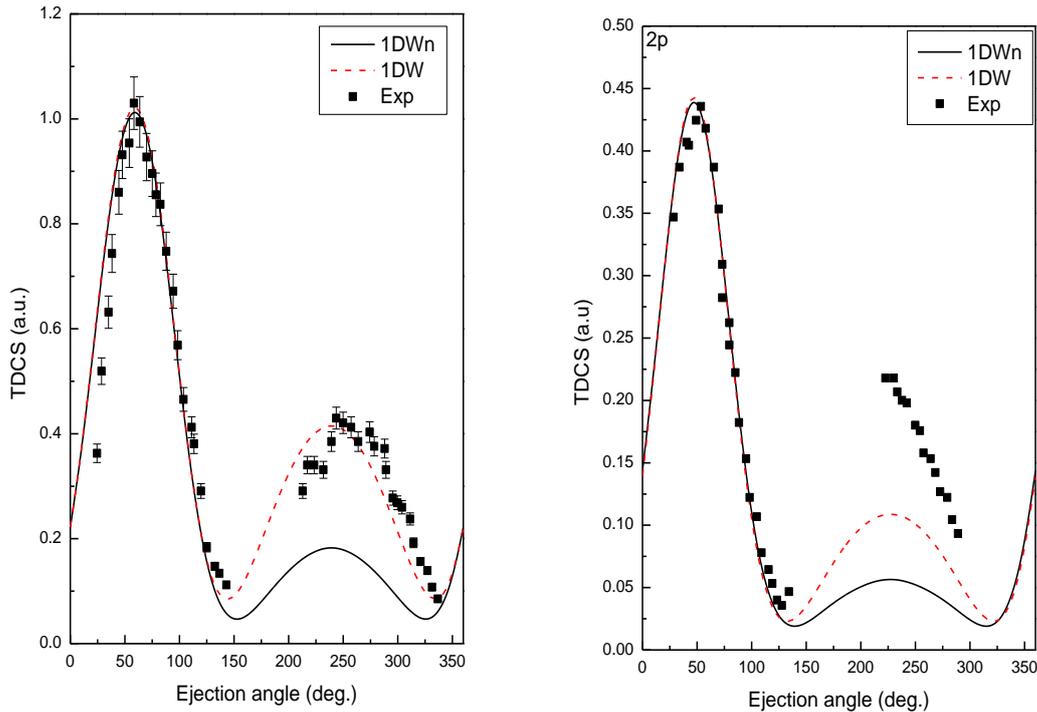
### IV.3 Résultats et discussion

Nous comparons à présent nos résultats théoriques basés sur les modèles 1DW et 1DWn avec l'expérience en considérant des cibles atomiques et moléculaires dans diverses conditions cinématiques. Les SETDs sont tracés en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_b$  dans le cas d'une géométrie asymétrique coplanaire. Lorsque les données expérimentales sont relatives, tous les résultats théoriques et expérimentaux sont normalisés au modèle 1DW pour des raisons de comparaison.

#### IV.3.1 Application à des cibles atomique

##### IV.3.1.1 Atome de Néon

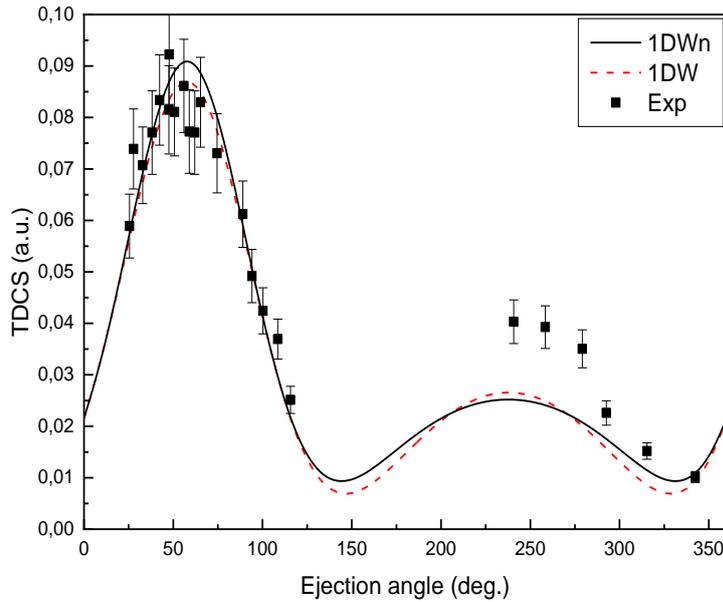
Nous considérons dans un premier temps l'ionisation de la couche de valence externe  $2p$  du néon dans deux situations expérimentales différentes. La première est réalisée à une énergie de diffusion de  $500 \text{ eV}$  et d'éjection de  $37 \text{ eV}$  et  $74 \text{ eV}$  respectivement où les données expérimentales sont relatives (figure IV.1). La deuxième situation correspond à une énergie d'impact d'environ  $8000 \text{ eV}$  et d'éjection de  $200 \text{ eV}$  où les expériences sont absolues (figure IV.2).



**Figure IV.1 :** SETD pour l'ionisation du Néon  $2p$  dans son état fondamental. Le projectile est diffusée avec une énergie  $E_a=500$  eV et un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b=37$  eV (courbe gauche) et  $E_b=74$  eV (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète), sont comparés aux mesures expérimentales absolues (carrés plats) [2].

Cette expérience présente un lobe binaire et un autre de recul avec un rapport d'intensité recul / binaire d'environ 42% pour  $E_b=37$  eV et d'environ 50% pour  $E_b=74$  eV, ce qui signifie que l'ion résiduel participe activement au processus de collision. Il est clair que les modèles 1DWn et 1DW fournissent la même description du problème dans la région binaire. Dans la région de recul le modèle approché 1DW est en bon accord avec l'expérience pour une énergie de l'électron éjecté  $E_b=37$  eV, tandis que l'accord est moins bon pour  $E_b=74$  eV. Par contre, le modèle 1DWn ne décrit pas correctement la région de recul dans les deux cas.

On considère maintenant la deuxième situation expérimentale représentée sur la figure (IV.2) réalisée à très haute énergie (8 keV). La comparaison est plus intéressante dans ce cas puisque les expériences sont absolues [3].



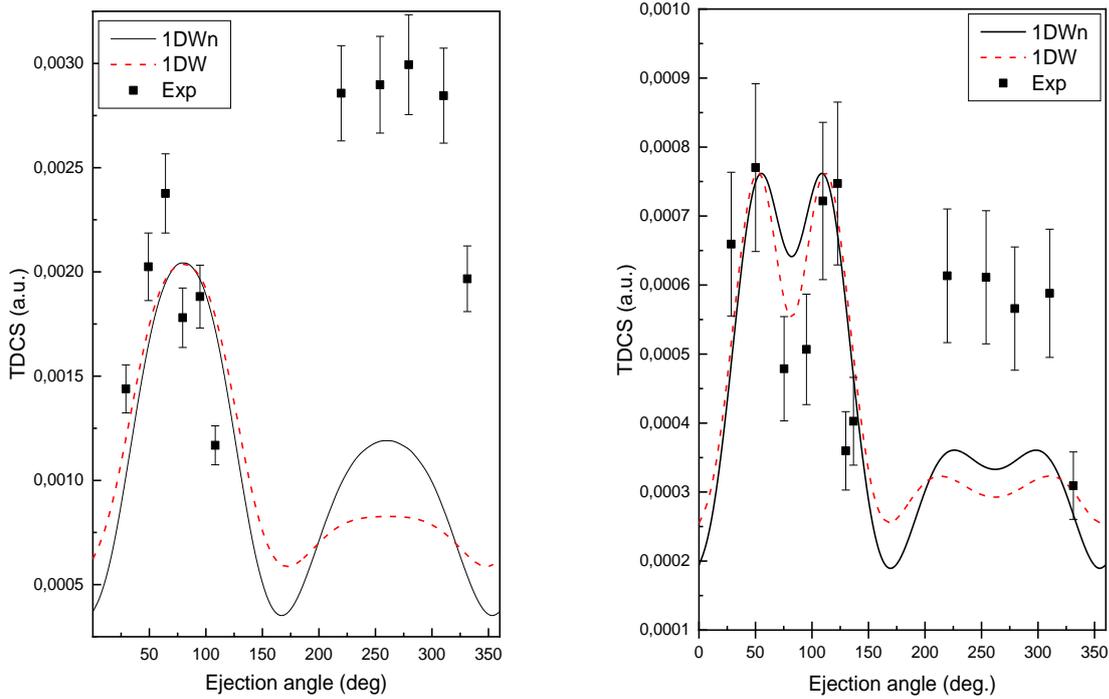
**Figure IV.2 :** SETD pour l'ionisation du *Néon 2p* dans son état fondamental. Le projectile est diffusé avec une énergie  $E_a=8000\text{ eV}$  sous un angle  $\theta_a = 1.27^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b = 200\text{ eV}$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète), sont comparés aux mesures expérimentales absolues (carrés plains) [3].

On voit que les courbes exhibent d'un pic binaire et un autre de recul bien visible. Dans la région binaire l'expérience est bien décrite par les deux modèles, mais dans la région de recul, les deux modèles sous-estiment les données expérimentales et décrivent pratiquement de façon similaire le processus dans ces conditions particulières.

#### IV.3.1.2 Atome d'argon

On considère à présent l'atome d'argon qui est une cible ayant toujours posé un défi pour les modèles théoriques. Les résultats correspondant à l'ionisation des orbitales 2p et 3p de cette cible sont comparés aux mesures réalisées dans différentes conditions cinématiques.

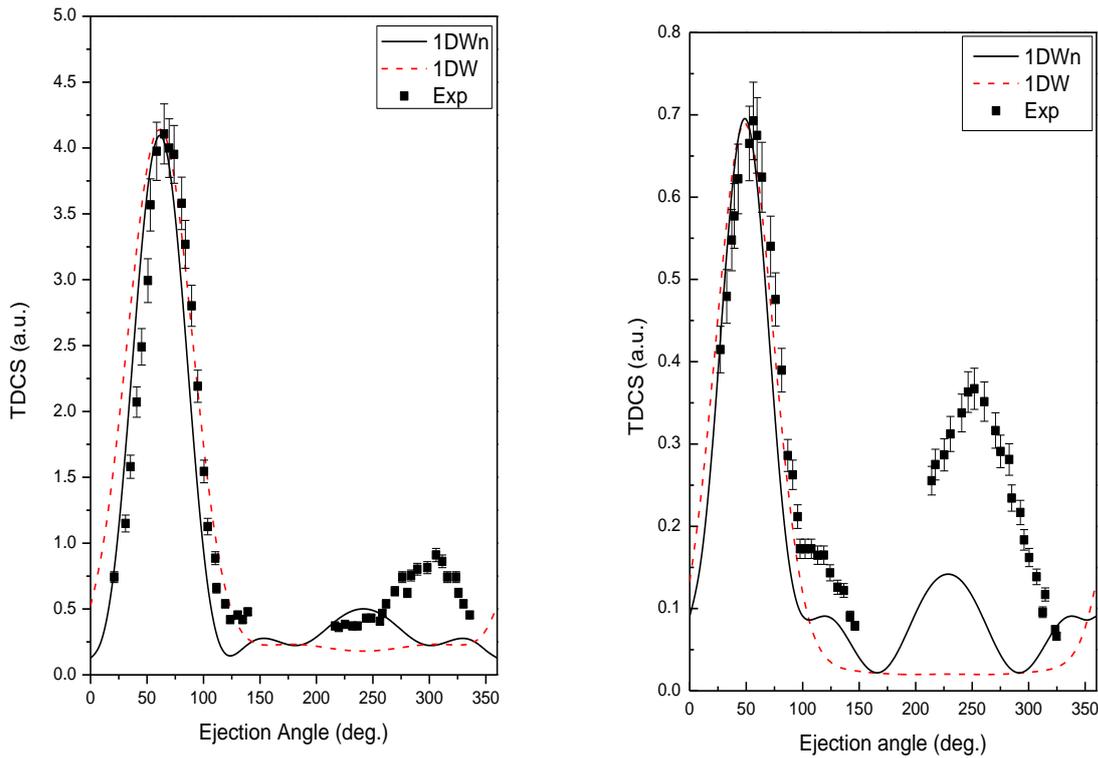
La figure (IV.3), représente la SETD de l'ionisation de l'orbitale 2p de l'Argon pour une énergie incidente de  $8400\text{ eV}$ , une énergie d'éjection de  $150\text{ eV}$ , et des angles de diffusion  $\theta_a = 4^\circ$  et  $\theta_a = 7^\circ$ .



**Figure IV.3** : SETD pour l'ionisation de  $Ar(2p)$  dans les conditions cinématiques :  $E_i=8400eV$ ,  $E_b=150 eV$  et pour deux angles de diffusion  $\theta_a=4^\circ$  (courbe gauche) et  $\theta_a=7^\circ$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés aux données expérimentales (carrés plats) [4].

On voit globalement que les deux modèles ne décrivent pas correctement l'expérience. La forme est plus ou moins bien décrite dans les régions binaire et de recul, mais l'amplitude est clairement sous-estimée. On notera quand même que le modèle 1DWn présente un pic de recul plus important décrivant mieux les données dans les deux cas.

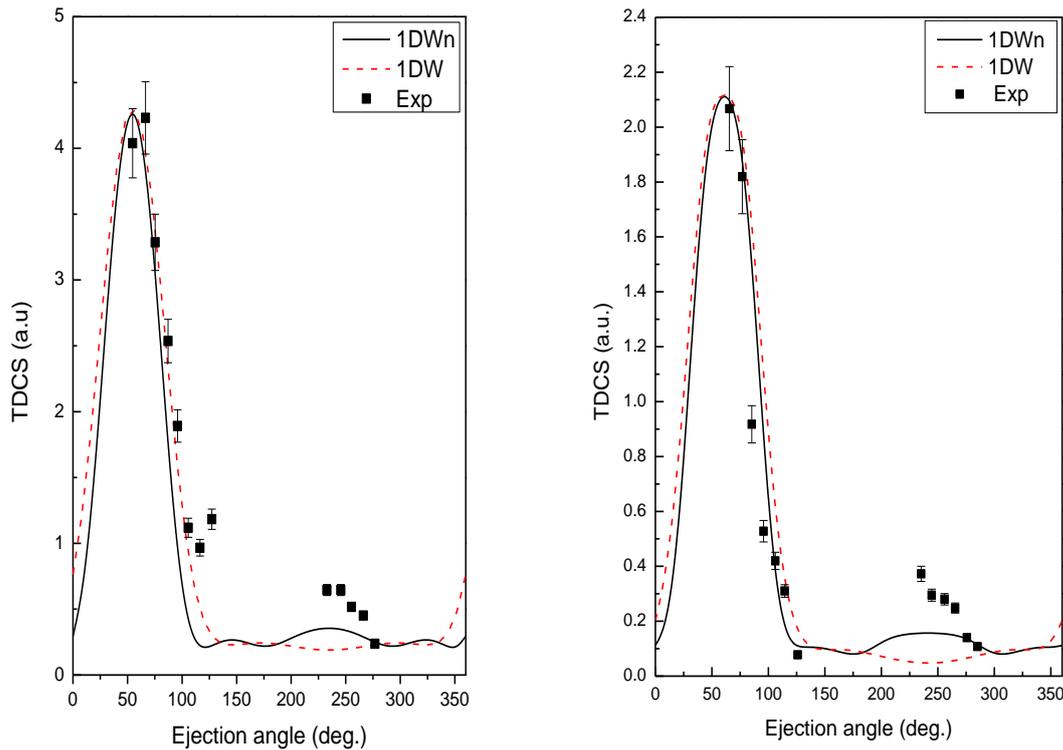
On s'intéresse à présent à la couche externe  $3p$  d'argon où les résultats théoriques sont représentés sur les figures (IV.4) et (IV.5). Sur la figure (IV.4) la SETD est tracée en fonction de l'angle d'éjection dans les conditions cinématiques du groupe d'Orsay :  $E_a = 500 eV$ ,  $\theta_a = 6^\circ$ ,  $E_b = 37 eV$  et  $E_b = 74 eV$  correspondant à des moments de transferts de  $0.72 u.a$  et  $0.84 u.a$  respectivement.



**Figure IV.4 :** SETD de l'orbitale  $3p$  de l'atome  $d'Ar$  dans son état fondamental. L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a=500 eV$  et détecté avec un angle  $\theta_a=6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=37eV$  (courbe gauche) et  $E_b=74eV$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés aux données expérimentales (carrés plats) [5].

On remarque que les deux modèles reproduisent assez bien la région binaire du SETD en forme et en position. Cependant il est clair que le modèle 1DW s'avère incapable de décrire le pic de recul alors que le modèle 1DWn reproduit mieux cette région où la SETD exhibe un pic de recul bien visible.

En plus de la situation précédente, nous étudions une fois encore l'ionisation de l'atome d'Argon dans une autre condition cinématique [6]. Le projectile est diffusé avec une énergie  $E_a=200 eV$ , l'électron éjecté est détecté avec une énergie  $E_b=30eV$  et pour deux angles de diffusion  $\theta_a=10^\circ$  et  $\theta_a=15^\circ$ .



**Figure IV.5** : SETD pour l'ionisation de l'Argon  $3p$  dans son état fondamental dans les conditions cinématiques  $E_a = 200 \text{ eV}$ ,  $E_b = 30 \text{ eV}$  et pour deux angles de diffusion  $\theta_a = 10^\circ$  (courbe gauche) et  $\theta_a = 15^\circ$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [6].

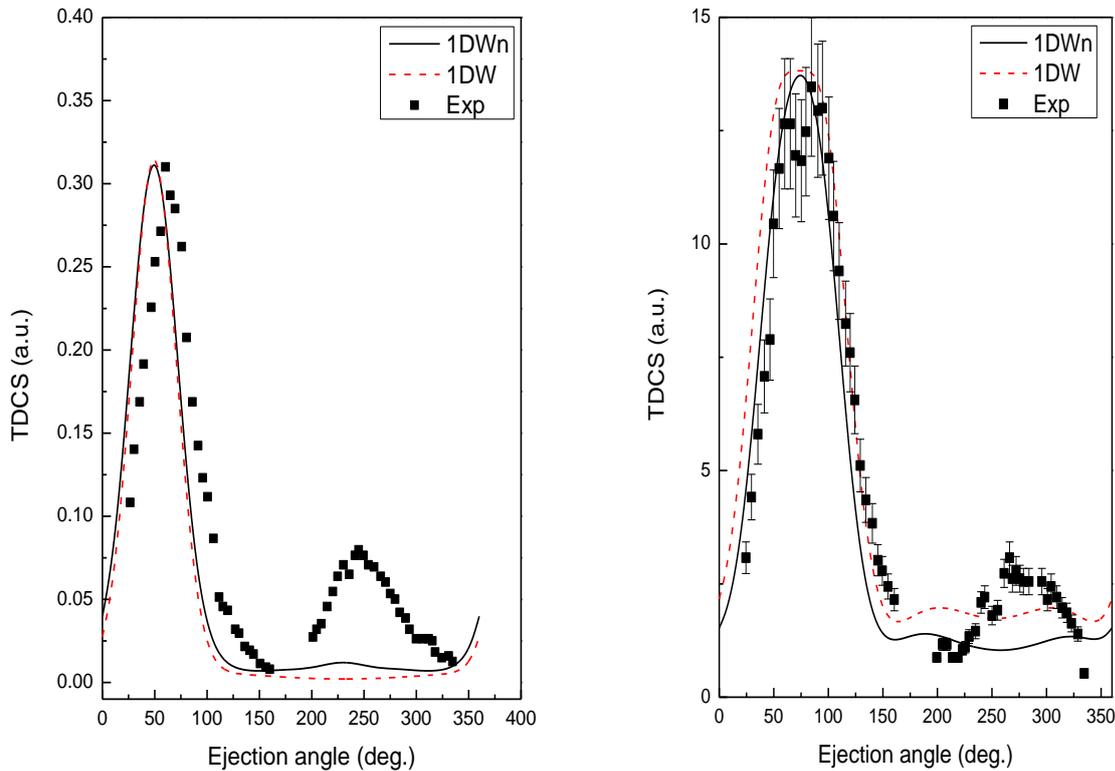
Il est clair que les deux modèles 1DW et 1DWn décrivent bien la région binaire où les pics sont bien localisés et l'allure de la SETD est correctement reproduite. La description théorique de la région de recul est moins bonne. Le modèle 1DW a complètement échoué à reproduire cette région, ce qui confirme les résultats précédents

### IV.3.2 Application à des cibles moléculaires

Dans cette partie, des cibles moléculaires sont étudiées dans différentes cinématiques permettant de donner des informations importantes sur la dynamique d'ionisation. Il faut noter que ces molécules ont le même nombre d'électrons (10 électrons) avec différents nombres d'atomes et ses orbitales moléculaires sont décrites par différents groupes de symétrie. Ces molécules sont de type  $XH_n$  permettant un développement monocentrique des orbitales moléculaires.

### IV.3.2.1 La molécule $CH_4$

Sur la figure (IV.6), les SETD de la couche externe  $1t_2$  de la molécule de méthane  $CH_4$  ont été étudiées et comparées aux mesures relatives [7] réalisées à environ  $600 eV$  d'énergie de projectile. L'électron incident est diffusé à un angle  $\theta_a = 6^\circ$  avec une énergie de  $500 eV$  alors que l'électron éjecté est détecté avec des énergies de  $74 eV$  et  $12 eV$ .

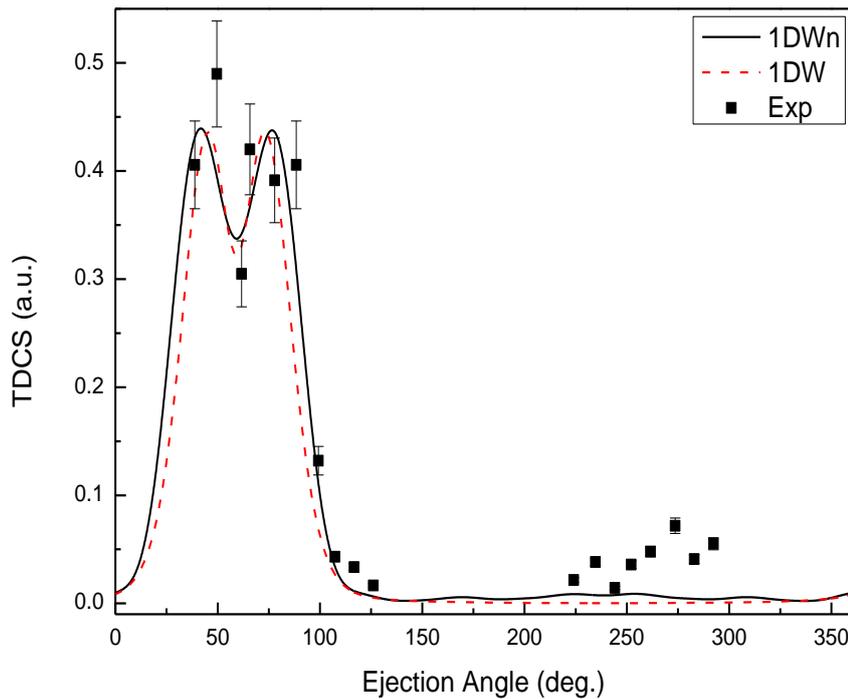


**Figure IV.6 :** SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$ . L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 500 eV$  est détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b = 74 eV$  (courbe gauche) et  $E_b = 12 eV$  (courbe droite). Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés aux données expérimentales (carrés plains) [7]

On peut observer que les données expérimentales présentent un lobe de recul important. Ceci est justifié par les valeurs importantes de moment de recul. Dans la région binaire, les deux modèles théoriques donnent des résultats presque similaires et décrivent le processus de la même façon. On observe que nos modèles ne reproduisent pas correctement la position du pic binaire, ce qui indique la présence des effets d'ordre supérieur à un comme les effets post-collisionnels qui sont absents dans les deux modèles. D'autre part, les modèles 1DWn et 1DW

ne sont pas en mesure de décrire l'expérience dans la région de recul où l'on constate que les deux modèles sous estiment nettement l'expérience.

Nous comparons maintenant nos résultats pour la même cible aux mesures des groupes d'Afyon (Turquie) et Manchester (Royaume-Uni) réalisées indépendamment. Le projectile avec une énergie  $E_i=250$  eV est diffusé sous un angle  $\theta_a=25^\circ$  et l'électron éjecté est détecté avec une énergie  $E_b=50$  eV correspondant à un plus grand transfert de moment  $K \approx 1,8$  u.a.



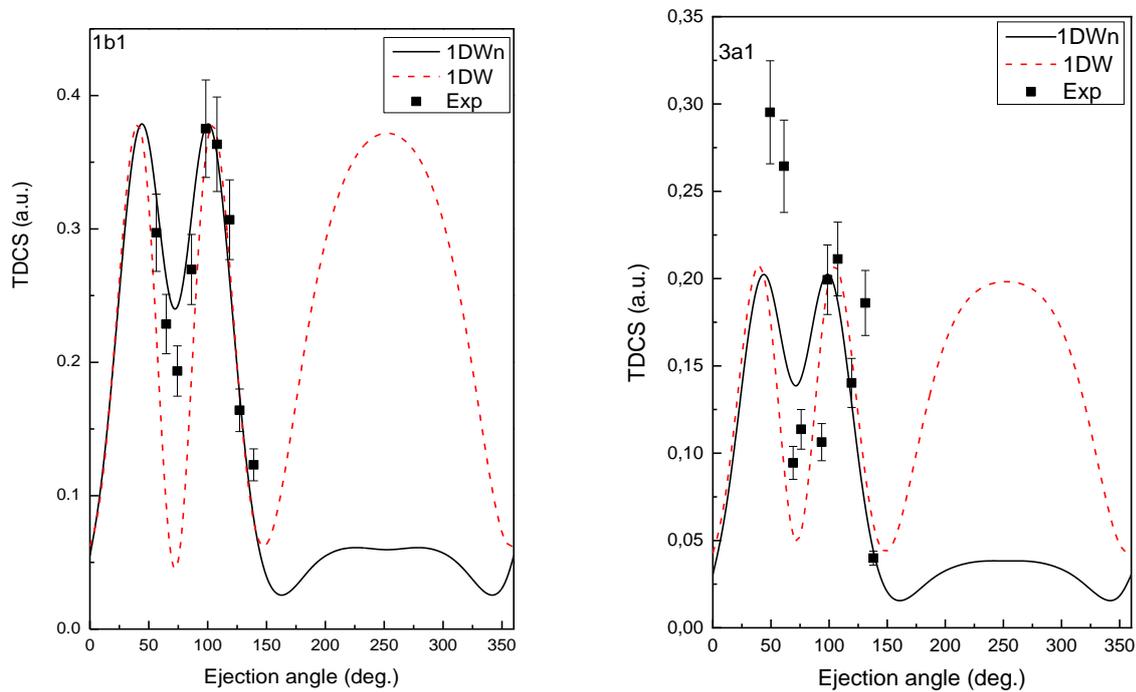
**Figure IV.7 :** SETD pour l'ionisation de la molécule  $CH_4$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1t_2$ . Le projectile d'énergie  $E_i=250$  eV est diffusé avec un angle  $\theta_a=25^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie  $E_b=50$  eV. Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés aux données expérimentales (carrés plains) [8].

La présence d'une structure à double pic dans figure IV.7 est claire dans la région binaire à cause de la prédominance du caractère  $p$  de l'orbitale, cette structure est globalement reproduite par les deux modèles. En revanche, le pic de recul n'est pas reproduit par les deux modèles.

### IV.3.2.2 La molécule $H_2O$

Nous discutons maintenant la réaction  $(e, 2e)$  de la molécule  $H_2O$  effectuée à une énergie d'électron incident de 250 eV, une énergie d'électron éjecté de 10 eV et un angle de diffusion

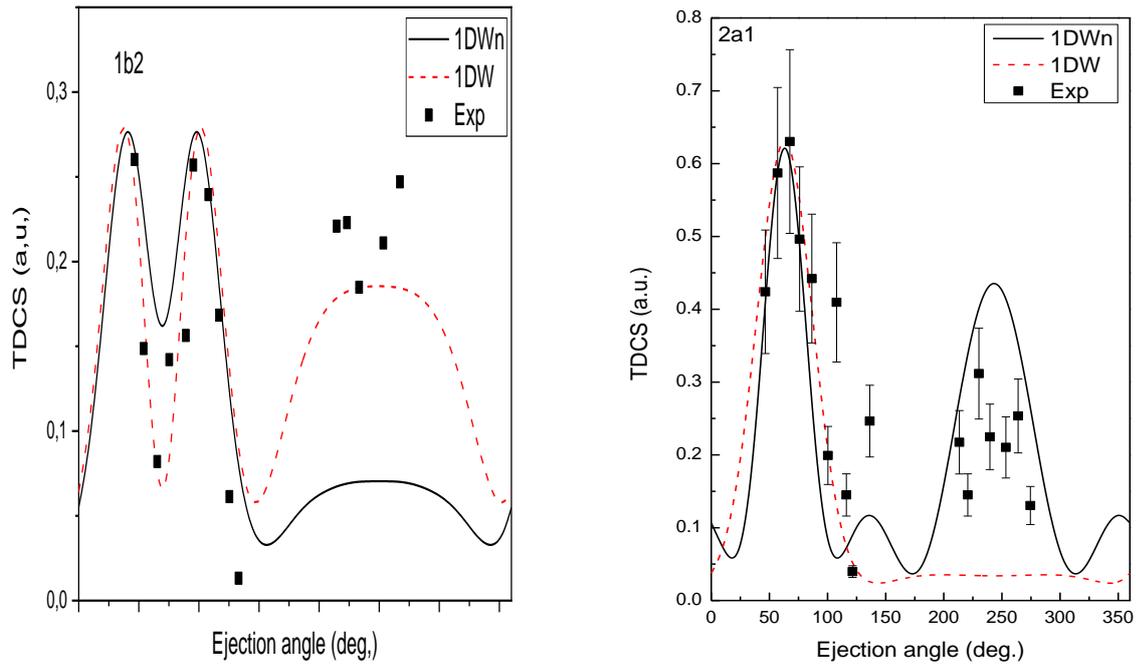
$\theta_a=15^\circ$ , Ces conditions sont caractérisées par un moment de transfert compris entre  $1.11 u.a$  et  $1.13 u.a$



**Figure IV.8 :** SETD pour l'ionisation de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1b_1$  (courbe gauche) et l'orbitale  $3a_1$  (courbe droite), avec une énergie d'impact  $E_i=250eV$ , une énergie d'éjection  $E_b = 10 eV$ , et un angle de diffusion  $\theta_a = 15^\circ$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés aux données expérimentales (carrés plats) [9].

Nos résultats, présentés sur la figure IV.8 pour les orbitales  $1b_1$  et  $3a_1$ , sont comparés aux données relatives de Milne – Brownlie et al [10]. On observe que les courbes présentent une structure à double pic dans la région binaire qui est un caractère  $2p$  de ces orbitales, cette région est globalement reproduite par nos deux modèles. Dans la région de recul, le modèle 1DW présente un pic de recul important que celle du modèle 1DWn, malheureusement les données expérimentales ne sont pas disponibles pour ces orbitales dans cette région.

On passe maintenant à l'étude de la réaction  $(e, 2e)$  de la même cible et dans les mêmes conditions mais cette fois pour les orbitales  $1b_2$  et  $2a_1$ .



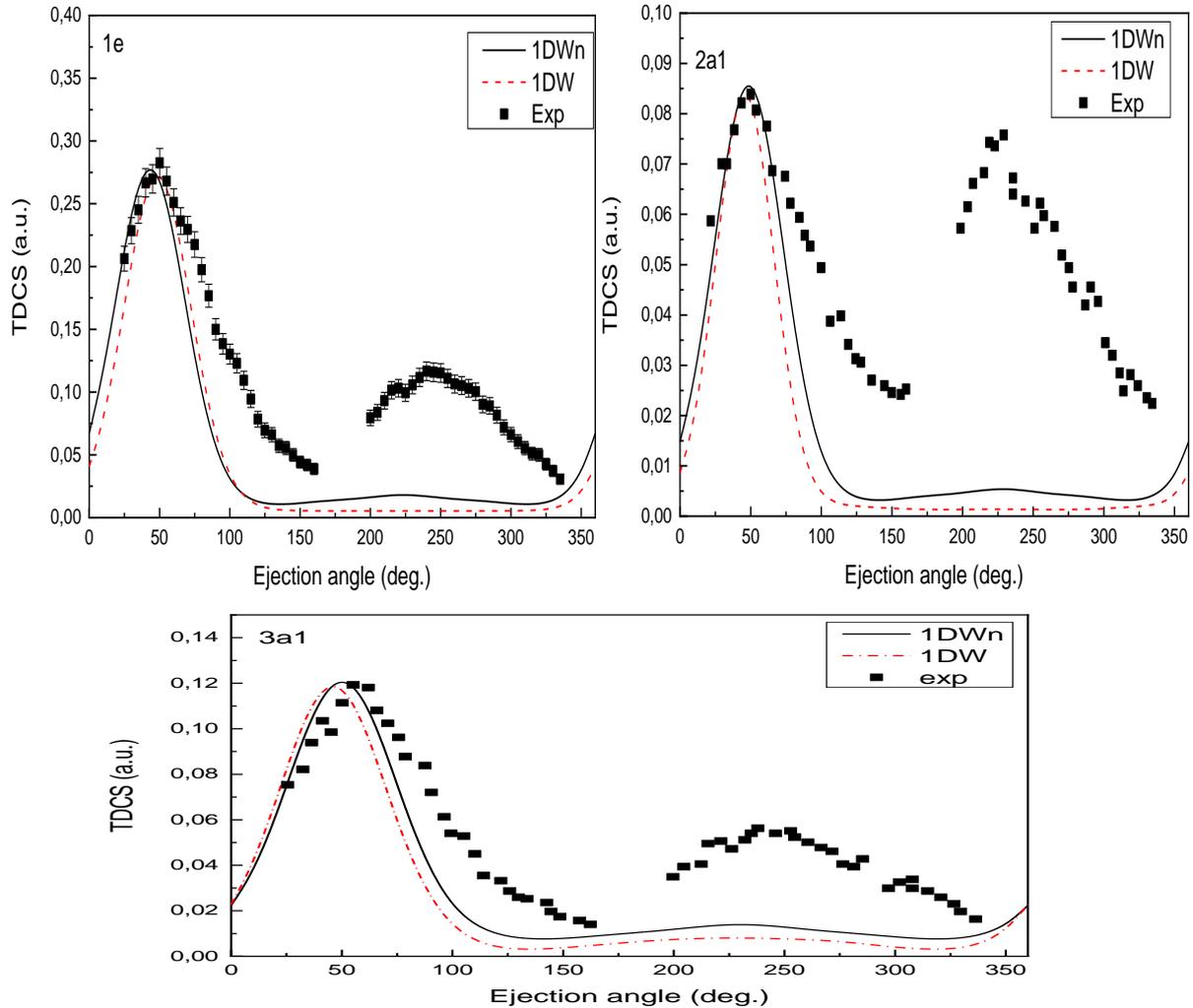
**Figure IV.9 :** SETD pour l'ionisation de la molécule  $H_2O$  dans son état fondamental pour l'orbitale  $1b_2$  (courbe gauche) et l'orbitale  $2a_1$  (courbe droite), avec une énergie d'impact  $E_i=250eV$ , une énergie d'éjection  $E_b=10eV$ , et un angle de diffusion  $\theta_a = 15^\circ$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWN (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés aux données expérimentales (carrés plats) [9].

On peut voir que les données concernant l'orbitale  $1b_2$  présentent la même structure des orbitales  $1b_1$  et  $3a_1$  dans la région binaire. Le modèle 1DW est en bon accord avec l'expérience dans les deux régions, où les données sont bien reproduites. En revanche, le modèle 1DWN arrive à reproduire les données justes dans la région binaire et sous-estime clairement les données dans la région de recul.

Pour l'orbitale interne  $2a_1$ , on observe d'un côté que les expériences présentent un pic binaire unique en raison de la prédominance du caractère  $2s$  de cette orbitale. D'un autre côté, un pic de recul est également affiché, mais avec une amplitude moins importante par rapport à l'orbitale  $1b_1$ . La forme du SETD est assez bien reproduite par les deux modèles dans la région binaire. Alors que le modèle 1DW ne parvient pas du tout à décrire le lobe de recul contrairement au cas de l'orbitale externe  $1b_1$ . Néanmoins, le modèle 1DWN décrit nettement mieux l'expérience, ce qui indique l'échec (ou la non régularité) de l'onde distordue approximative utilisée dans le modèle 1DW pour cette orbitale interne.

### IV.3.2.3 La molécule $NH_3$

On considère à présent l'ionisation de la molécule  $NH_3$  où les expériences sont celles réalisées par le groupe d'Orsay [10]. Les énergies de diffusion et d'éjection sont respectivement  $E_a = 500 \text{ eV}$ ,  $E_b = 74 \text{ eV}$ , et l'angle de diffusion étant  $\theta_a = 6^\circ$ .



**Figure IV.10 :** SETD pour l'ionisation des orbitales moléculaires externes de la molécule  $NH_3$ . L'électron incident est diffusé avec une énergie  $E_a = 500 \text{ eV}$  et détecté sous un angle  $\theta_a = 6^\circ$  en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie  $E_b = 74$ . Les modèles théoriques : (i) modèle 1DWn (ligne noire continue), (ii) modèle 1DW (ligne rouge discrète) sont comparés avec les données expérimentales (carrés plains) [10].

La figure IV.10 représente une étude comparative entre les modèles 1DWn et 1DW avec l'expérience. On note que les résultats théoriques et les données expérimentales sont normalisés au modèle 1DW. On observe que le modèle 1DWn décrit mieux l'expérience dans la région binaire. Globalement, les deux modèles ne sont pas du tout en mesure de décrire la région de recul, le modèle 1DWn présente néanmoins un recul plus important que celui du modèle 1DW.

Il faut noter que les positions des pics expérimentales ne sont pas bien reproduites où elles sont décalées vers les grands angles par rapport à la direction du moment de transfert, ce qui indique les contributions importantes des effets post-collisionnels.

#### **IV.4 Conclusion**

Il convient de noter, avant de conclure cette discussion que les modèles utilisés sont de premier ordre et les PCIs sont complètement absents, ce qui justifie l'insuffisance des deux modèles en particulier dans des basses énergies. Les résultats obtenus par le modèles 1DW ne sont pas réguliers (avec ou sans PCI), on observe tantôt un accord et tantôt un désaccord avec l'expérience. Les modèles basés sur l'onde distordue approximée ne sont donc pas aptes à décrire les processus d'ionisation de façon systématique. Le modèle 1DWn affiche généralement un pic de recul, même faible avec les modèles Born1, il reste le mieux adapté à être utilisé dans les processus de diffusion en général.

**Références bibliographiques**

- [1] Schmid E W, Spitz G et Lösch W 1990 *Solution of the Radial Schrödinger Equation by the Fox-Goodwin Method. In Theoretical Physics on the Personal Computer*
- [2] Naja A, Casagrande E M S, Lahmam-Bennani A, et al 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 085205
- [3] Daoud A, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Dal Cappello C et Tavard C 1985 *J. Phys B* **18** 141
- [4] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Duguet A et Daoud A 1984 *Phys. Rev. A* **30** 1511
- [5] Kheifets A, Naja A, Staicu Casagrande E M et Lahmam Bennani A 2008 *J. Phys. B* **41** 145201.
- [6] Amami S, Ulu M, Ozer Z N, Yavuz M, Kazgoz S, Dogan M, Zatsarinny O, Bartschat K et Madison D H 2014 *Phys. Rev. A* **90** 012704
- [7] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumus N, Dal Cappello C, Charpentier I et Houamer S 2009 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 165201
- [8] Ali E, Granados C, Sakaamini A, Harvey M, Ancarani L U, Murray A J, Dogan M, Ning C, Colgan J et Madison D H 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 194302
- [9] Milne-Brownlie D S, Cavanagh S, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A et Hanssen J 2004 *Phys. Rev. A* **69** 032701
- [10] El Mir R, Staicu Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C, Houamer S et El Omar F 2015 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48** 175202

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La section efficace triplement différentielle (SETD) représente la description la plus détaillée du processus d'ionisation. Cette quantité qui représente un défi certain pour les modèles théoriques, est évaluée à travers l'amplitude de diffusion définie comme les éléments de transition entre les états initial et final de la collision, elle est connue pour être un outil utile pour sonder la dynamique de la réaction ainsi que la structure de la cible.

Notre travail avait pour objectif, la simple ionisation par impact d'électron des cibles atomiques et moléculaires prises initialement dans leur état fondamental. Ce sujet joue un rôle important dans de nombreux domaines scientifiques, particulièrement dans la modélisation de l'interaction particule chargée- matière vivante.

Dans la première partie de notre étude, nous avons présenté, un rappel sur les notions théoriques de base pour l'étude de processus de collision, des notions sur la section efficace et les différentes approximations utilisées dans le calcul de cette dernière.

Dans une deuxième étape, nous avons défini le processus de la simple ionisation ( $e, 2e$ ), les conditions cinématiques de ce derniers et les différents types d'études des réactions ( $e-2e$ ). Les cibles moléculaires ont été décrites par des fonctions d'ondes monocentriques réduisant ainsi le problème à une situation quasi atomique permettant un traitement mathématique plus simple.

Afin d'évaluer les sections efficaces triplement différentiels des réactions ( $e, 2e$ ) d'atomes et de molécules, nous avons effectué une série de calculs en utilisant divers modèles théoriques améliorés. Nous avons d'abord étudié les effets de distorsion à travers les modèles 1DW et BBK1DW en décrivant l'électron éjecté par une onde distordue approximative qui est une onde coulombienne avec une charge variable  $Z(r_l)$ . Cette approximation conduit à une économie de temps de calcul précieuse lorsqu'elle est appliquée dans des modèles complexes. On a remarqué que le modèle BBK1DW où les effets de distorsion et les effets post-collisionnel sont inclus fournit le meilleur accord avec l'expérience pour les cibles atomiques indiquant de façon claire l'importance des effets de distorsion. Pour des cibles moléculaires, ce modèle présente qualitativement la même allure que le modèle BBK et reproduit plus ou moins correctement les données dans la région binaire, mais reste insuffisant pour décrire le pic de recul.

Nous avons par la suite étudié les effets de potentiel à courte portée via les modèles 1CWsr et BBKsr où le potentiel d'interaction entre l'électron incident et la cible est écrit comme un potentiel purement coulombien plus un potentiel  $V_{sr}$  à courte portée. Pour aussi bien des cibles atomiques que moléculaires, on a remarqué que le modèle BBKsr montre une meilleure concordance dans la région de recul en particulier pour les couches externes.

Dans une ultime étape, nous avons tenu compte simultanément des effets de distorsion et du potentiel de courte portée à travers les modèles 1DWsr et BBK1DWsr. Il a été observé que les modèles BBK1DW et BBK1DWsr fournissent globalement des résultats plutôt satisfaisants, en particulier pour les orbitales externes. Notre nouveau modèle (BBK1DWsr) donne des résultats plus proches des données dans la région de recul dans certaines conditions. D'un autre côté, le modèle BBKsr, présente régulièrement un pic important dans la région de recul. On peut donc dire que, à part les cibles simples comme l'hélium et l'hydrogène, les effets de distorsion doivent être pris en compte. Il faudrait signaler que BBKsr décrit assez bien la région de recul des orbitales externes en particulier pour des cinématiques proches du régime de Bethe-Ridge, où l'ion résiduel participe faiblement à la réaction. Il faut noter également que ces modèles présentent des avantages pratiques puisque l'évaluation des éléments de la matrice est effectuée de manière analytique dans la plupart des étapes de calcul.

Quant au modèle DW approximé décrivant la distorsion à travers l'utilisation d'une onde Coulombienne avec charge variable, il a été constaté que les résultats obtenus ne décrivent pas le processus d'ionisation de façon régulière. Cette approximation permet certes une économie de temps importante mais s'avère malheureusement incapable d'interpréter systématiquement l'expérience dans la région de recul. Il est désormais nécessaire d'utiliser une vraie onde distordue numérique mais au prix d'un temps de calcul beaucoup plus important.

## Annexe A : Calcul de la charge variable et du potentiel de courte portée

Le potentiel de courte portée est calculé à l'aide du potentiel statique moyenné qui s'écrit comme :

$$U_i(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}_1) d\Omega_1 = \frac{Z(r_1)}{r_1} = -\frac{1}{r_1} + V_{SR} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{avec : } V(\vec{r}_1) = \frac{Z_0}{r_1} - \sum_i N_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i$$

où  $Z_0$  représente la charge au centre de la cible,  $N_i$  est le nombre d'électrons dans l'orbitale  $i$  et  $\varphi_i(\vec{r}_i)$  est la fonction d'onde de l'orbitale  $i$ .

Dans notre modèle on utilise les fonctions d'onde de Clementi pour décrire les orbitales atomiques. Ces fonctions d'ondes sont écrites sous la forme d'une combinaison linéaires des fonctions de type Slater telles que :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_k a_{ik} \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Avec

$$\varphi_{nlm}^{\epsilon}(\vec{r}) = N_n r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_{lm}(\Omega) \quad (\text{A.3})$$

Ce qui donne :

$$\int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \int \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}*}(\vec{r}_i) \varphi_{n_{ik'} l_{ik'} m_{ik'}}^{\epsilon_{ik'}}(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \quad (\text{A.4})$$

Le problème revient donc à calculer les éléments de type :

$$T_{12}(\vec{r}_1) = \left\langle \varphi_{n_1 l_1 m_1} \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} \right| \varphi_{n_2 l_2 m_2} \right\rangle \quad (\text{A.5})$$

En utilisant le développement multipolaire :

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\Omega_i) Y_{lm}(\Omega_1) \quad (\text{A.6})$$

Où :

$$\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} = \begin{cases} \frac{r_1^l}{r_i^{l+1}} & \text{si } r_1 < r_i \\ \frac{r_i^l}{r_1^{l+1}} & \text{si } r_1 > r_i \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

L'équation (A.5) devient :

$$\begin{aligned}
 T_{12}(\vec{r}_1) &= \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}_i) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \\
 &= N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l, m} Y_{lm}^*(\Omega_1) \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \frac{r_i^l}{r_i^{l+1}} r_i^{n_1+n_2-2} e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)r_i} r_i^2 dr_i \\
 &\quad \int Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_i) Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_i) Y_{lm}(\Omega_i) d\Omega_i
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

On calcule d'abord l'intégrale sur les variables angulaires :

$$\begin{aligned}
 J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} &= \int Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_i) Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_i) Y_{lm}(\Omega_i) d\Omega_i \\
 &= (-1)^{m_1} \int Y_{l_1 -m_1}(\Omega_i) Y_{l_2 m_2}(\Omega_i) Y_{lm}(\Omega_i) d\Omega_i \\
 &= (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ -m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

où  $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$  représente le symbole 3j de Wigner, ce terme est non-nul lorsque :

$$|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2 ; \quad m_1 + m_2 + m_3 = 0 \quad \text{et} \quad j_3 - j_2 - j_1 = 2k \quad \text{est paire} \tag{A.10}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \delta(m_1 + m_2 + m_3) \sqrt{\frac{(j_1 + j_2 - j_3)! (j_2 + j_3 - j_1)! (j_3 + j_1 - j_2)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!}} \sqrt{(j_1 + m_1)! (j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)!} \\
 &\quad \sqrt{(j_3 + m_3)! (j_3 - m_3)!} \sum_k \frac{1}{k! (j_1 + j_2 - j_3 - k)! (j_3 - j_2 + m_1 + k)! (j_3 - j_1 - m_2 + k)! (j_1 - m_1 - k)! (j_2 + m_2 - k)!}
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\text{et : } \max(0, j_2 - j_3 - m_1, j_2 - j_3 + m_2) \leq k \leq \min(j_1 + j_2 - j_3, j_1 - m_1, j_2 + m_2) \tag{A.12}$$

Pour l'intégrale radiale, en posant  $n = n_1 + n_2$  et  $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$  on trouve :

$$\begin{aligned}
 I_l(r_1) &= \int_0^\infty \frac{r_i^l}{r_i^{l+1}} r_i^n e^{-\epsilon r_i} dr_i = \int_0^{r_1} \frac{r_i^l}{r_i^{l+1}} r_i^n e^{-\epsilon r_i} dr_i + \int_{r_1}^\infty \frac{r_i^l}{r_i^{l+1}} r_i^n e^{-\epsilon r_i} dr_i \\
 &= \frac{1}{r_1^{l+1}} \int_0^{r_1} r_i^{n+l} e^{-\epsilon r_i} dr_i + r_1^l \int_{r_1}^\infty r_i^{n-l-1} e^{-\epsilon r_i} dr_i
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

En utilisant les relations :

$$\int_a^\infty x^n e^{-\mu x} dx = e^{-a\mu} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{a^k}{\mu^{n-k+1}} \tag{A.14}$$

$$\int_0^a x^n e^{-\mu x} dx = \frac{n!}{\mu^{n+1}} - e^{-a\mu} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{a^k}{\mu^{n-k+1}} \tag{A.15}$$

$$\int_a^\infty \frac{e^{-\mu x}}{x^{n+1}} dx = (-1)^{n+1} \frac{\mu^n}{n!} Ei(-a\mu) + \frac{e^{-a\mu}}{\mu^n} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k \frac{(n-k-1)!}{k!} a^k \mu^k \tag{A.16}$$

l'équation (A.13) devient :

$$I_l(r_1) = \frac{1}{r_1^{l+1}} \left( \frac{n!}{\epsilon^{n+1}} - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n+l} \frac{(n+l)!}{k!} \frac{r_1^k}{\epsilon^{n+l-k+1}} \right) + r_1^l \begin{cases} e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{k!} \frac{r_1^k}{\epsilon^{n-l-k}} & \text{si } l \leq n-1 \\ (-1)^{l-n+1} \frac{\epsilon^{l-n}}{(l-n)!} Ei(-\epsilon r_1) + \frac{e^{-\epsilon r_1}}{\epsilon^{l-n}} \sum_{k=0}^{l-n-1} (-1)^k \frac{(l-n-k-1)!}{(l-n)!} r_1^k \epsilon^k & \text{si } l > n-1 \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Donc, on peut écrire l'équation (A.8) sous la forme :

$$T_{12}(\vec{r}_1) = N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\Omega_1) \frac{4\pi}{2l+1} I_l(r_1) J_{l_1 l_2}^{m_1 m_2 m} \quad (\text{A.18})$$

En effectuant une moyenne angulaire pour avoir un potentiel à symétrie sphérique :

$$\mathcal{T}_{12}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int T_{12}(\vec{r}_1) d\Omega_1 = N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} \int Y_{lm}^*(\Omega_1) d\Omega_1 \frac{1}{2l+1} I_l(r_1) J_{l_1 l_2}^{m_1 m_2 m} \quad (\text{A.19})$$

En utilisant la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques :

$$\int Y_{lm}^*(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \Rightarrow \int Y_{lm}^*(\Omega) d\Omega = \sqrt{4\pi} \delta_{l0} \delta_{m0} \quad (\text{A.20})$$

l'équation (A.20) devient :

$$\mathcal{T}_{12}(r_1) = \sqrt{4\pi} N_{n_1} N_{n_2} I_0(r_1) J_{l_1 l_2}^{m_1 m_2 0} \quad (\text{A.21})$$

pour  $l=m=0$ , l'élément  $J_{l_1 l_2}^{m_1 m_2 0}$  devient :

$$J_{l_1 l_2}^{m_1 m_2 0} = \int Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_i) Y_{l_2 m_2}(\Omega_i) Y_{00}(\Omega_i) d\Omega_i = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \quad (\text{A.22})$$

et  $I_0(r_1)$  devient :

$$\begin{aligned} I_0(r_1) &= \frac{1}{r_1} \left( \frac{n!}{\epsilon^{n+1}} - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{r_1^k}{\epsilon^{n-k+1}} \right) + e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{k!} \frac{r_1^k}{\epsilon^{n-k}} \\ &= \frac{n!}{r_1 \epsilon^{n+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} (\epsilon r_1)^k + e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{k! n} (\epsilon r_1)^{k+1} \right) \\ &= \frac{n!}{r_1 \epsilon^{n+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon r_1} \left[ \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} (\epsilon r_1)^k - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{k! n} (\epsilon r_1)^{k+1} \right] \right) \\ &= \frac{n!}{r_1 \epsilon^{n+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=1}^n \frac{(n-k)}{n} \frac{1}{k!} (\epsilon r_1)^k \right) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

On remarque que le dernier terme de la somme est nul ( $n-k=0$ ) :

$$I_0 = \frac{n!}{r_1 \epsilon^{n+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{k} \frac{1}{k!} (\epsilon r_1)^k \right) \quad (\text{A.24})$$

En remplaçant les équations (A.22) et (A.23) dans l'équation(A.21), on obtient :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{12}(r_1) &= N_{n_1} N_{n_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \frac{n!}{r_1 \epsilon^{n+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{k} \frac{1}{k!} (\epsilon r_1)^k \right) \\ &= \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \sqrt{\frac{(2\epsilon_1)^{2n_1+1}}{(2n_1)!}} \sqrt{\frac{(2\epsilon_2)^{2n_2+1}}{(2n_2)!}} \frac{n!}{r_1 \epsilon^{n+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon r_1} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{n} \frac{1}{k!} (\epsilon r_1)^k \right) \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

La moyenne par rapport aux variables angulaires de l'équation (A.4) donne :

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int \left( \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \right) d\Omega_1 &= \frac{1}{4\pi} \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \int \left( \int \varphi_{n_k l_k m_k}^{\epsilon k*}(\vec{r}_i) \varphi_{n_{k'} l_{k'} m_{k'}}^{\epsilon k'}(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \right) d\Omega_1 \\ &= \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \mathfrak{F}_{kk'}(r_1) \\ &= \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_k} N_{n_{k'}} \delta_{l_k l_{k'}} \delta_{m_k m_{k'}} \frac{n_{kk'}!}{r_1 \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} \left( 1 - e^{-\epsilon_{kk'} r_1} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_1)^s \right) \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Les fonctions d'onde de Clementi sont orthonormées, donc :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle &= \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \int \varphi_{n_k l_k m_k}^{\epsilon k*}(\vec{r}_i) \varphi_{n_{k'} l_{k'} m_{k'}}^{\epsilon k'}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \\ &= \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_k} N_{n_{k'}} \delta_{l_k l_{k'}} \delta_{m_k m_{k'}} \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} = 1 \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

En utilisant cette propriété dans l'équation précédente (A.26) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int \left( \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \right) d\Omega_1 &= \frac{1}{r_1} - \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_k} N_{n_{k'}} \delta_{l_k l_{k'}} \delta_{m_k m_{k'}} \\ &\quad \frac{n_{kk'}!}{r_1 \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_1} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{n_{kk'}} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_1)^s \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Ce qui nous permet à calculer le potentiel à courte portée :

$$\begin{aligned} U_i(r_1) &= \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}_1) d\Omega_1 = \frac{1}{4\pi} \int \left( \frac{Z_0}{r_1} - \sum_j N_j \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right) d\Omega_1 \\ &= \frac{Z_0}{r_1} + \sum_j N_j \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} &\left( \frac{1}{r_1} - \sum_{k,k'} a_{jk} a_{jk'} N_{n_{jk}} N_{n_{j k'}} \delta_{l_{jk} l_{j k'}} \delta_{m_{jk} m_{j k'}} \frac{n_{kk'}!}{r_1 \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_1} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_1)^s \right) \\ &= \frac{1}{r_1} + \sum_j N_j \sum_{k,k'} a_{jk} a_{jk'} N_{n_{jk}} N_{n_{j k'}} \delta_{l_{jk} l_{j k'}} \delta_{m_{jk} m_{j k'}} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{n_{kk'}!}{r_1 \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_1} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_1)^s \quad (\text{A.31})$$

On peut écrit ce potentiel sous la forme :

$$U(r_1) = -\frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (\text{A.32})$$

$$Z(r_1) = 1 + \sum_j N_j \sum_{k,k'} a_{jk} a_{jk'} N_{n_{jk}} N_{n_{jk'}} \delta_{l_{jk} l_{jk'}} \delta_{m_{jk} m_{jk'}} \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_1} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{jk, jk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_1)^s \quad (\text{A.33})$$

Le potentiel  $U_i$  peut écrit aussi en remplaçant  $r_1$  par  $r_0$  sous la forme :

$$U_i(r_0) = -\frac{1}{r_0} + V_{SR} \quad (\text{A.34})$$

Avec :

$$V_{SR} = \sum_j N_j \sum_{k,k'} a_{jk} a_{jk'} N_{n_{jk}} N_{n_{jk'}} \delta_{l_{jk} l_{jk'}} \delta_{m_{jk} m_{jk'}} \frac{n_{kk'}!}{r_0 \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{jk, jk'} r_1} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_0)^s \quad (\text{A.35})$$

## Annexe B : Calcul des éléments $\langle \varphi_{DWn} | e^{i\vec{k}\vec{r}_1} | \varphi_{nlm} \rangle$

Le problème consiste à calculer l'élément de matrice suivant :

$$\langle \varphi_{DWn} | e^{i\vec{k}\vec{r}_1} | \varphi_{nlm} \rangle = \int \varphi_{DWn}(\vec{r}_1) \varphi_{nlm}^*(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}\vec{r}_1} d\vec{r}_1 \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Avec : } \varphi_{DWn}(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{-i\sigma_l} \frac{\chi_l(k_e, r_1)}{k_e r_1} Y_{l,m}^*(\Omega_{k_e}) Y_{l,m}(\Omega_1) \quad (\text{B.2})$$

$$\text{Et : } \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}_1) = N_{n_1} r_1^{n_1-1} e^{-\epsilon r_1} Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) \quad (\text{B.3})$$

On utilise la propriété :

$$e^{i\vec{k}\vec{r}_1} = 4\pi \sum_{l',m'} i^{l'} j_{l'}(Kr_1) Y_{l',m'}^*(\Omega_K) Y_{l',m'}(\Omega_1) \quad (\text{B.4})$$

L'équation (B.1) devient :

$$\begin{aligned} & \int \varphi_{DWn}(\vec{r}_1) \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}\vec{r}_1} d\vec{r}_1 \\ &= 4\pi \sqrt{2/\pi} N_{n_1} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} (-i^l) i^{l'} e^{i\sigma_l} Y_{lm}^*(\Omega_{k_e}) Y_{l'm'}^*(\Omega_K) \int_0^\infty r_1^{n_1-1} \frac{U_l(k_e r_1)}{k_e r_1} e^{-\epsilon_1 r_1} j_l(Kr_1) r_1^2 dr_1 \\ & \quad \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_1) Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) d\Omega_1 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} &= 4\sqrt{2\pi} N_{n_1} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} (-i^l) i^{l'} e^{i\sigma_l} Y_{lm}^*(\Omega_{k_e}) Y_{l'm'}^*(\Omega_K) \int_0^\infty r_1^{n_1} \frac{U_l(k_e r_1)}{k_e} e^{-\epsilon_1 r_1} j_l(Kr_1) dr_1 \\ & \quad \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_1) Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) d\Omega_1 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

La partie angulaire donne :

$$\begin{aligned} & \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_1) Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) d\Omega_1 = (-1)^m \int Y_{l,-m}(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_1) Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) d\Omega_1 \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)(2l_1+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l & l' & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l_1 \\ -m & m' & m_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Il ne reste qu'à calculer l'intégrale sur  $r$  utilisant la méthode de trapèze (ou Simpson).