

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

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{eme} cycle

En : Physique

Spécialité : Physique théorique

Par : Maroua Attia

THÈME

*Ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons en régime d'énergies
intermédiaires : Application d'un modèle BBK amélioré*

Soutenue publiquement le 25/ 09 /2024 devant la commission d'examen :

Mme. Karima BERKANE	Prof. à l'UFA Sétif-1	Présidente
Mme. Dahbia OUBAZIZ	Prof. à l'UMM Tizi Ouzou	Examinatrice
M. Boumediene LASRI	Prof. à l'U. Moulay Tahar Saida	Examineur
Mme. Imène KADA	MCA à l'UFA Sétif-1	Examinatrice
M.Hacene BEKKAR	Prof. à l'UFA Sétif-1	Examineur
M.Salim HOUAMER	Prof. à l'UFA Sétif-1	Directeur de thèse

Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers le corps professoral distingué de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 pour son engagement indéfectible et la richesse de ses enseignements qui ont profondément influencé mon parcours académique. Leur expertise éclairée et leur soutien inestimable ont constitué les fondements solides de l'élaboration de cette thèse. Je souhaite également exprimer ma gratitude sincère pour l'accompagnement exceptionnel que j'ai eu le privilège de recevoir tout au long de mon cursus doctoral au sein du Laboratoire de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques (LPQSD) de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

Je désire à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Salim Houamer, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, pour sa guidance empreinte de bienveillance et son soutien inconditionnel. Sa foi en mes compétences, sa profonde expertise académique, ainsi que ses conseils éclairés ont été d'une inestimable valeur. Je lui suis infiniment reconnaissant d'avoir ouvert les portes de l'épanouissement personnel et de m'avoir permis de cultiver mon autonomie en tant que chercheur.

Mes sincères remerciements s'envolent vers chaque membre distingué du jury de thèse, chacun portant en son cœur une part précieuse de cette aventure académique. À Madame Karima Berkane, dont la présence éclairée a illuminé nos débats et guidé nos pas avec une bienveillance infinie, je suis profondément reconnaissant. À Madame Dahbia Oubaziz, à Madame Imen Kada, à Monsieur Boumediene Lasri, et à Monsieur Hacene Bekkar, je dédie une gratitude empreinte d'admiration pour leur dévouement à l'excellence et pour leurs précieuses contributions à l'essor de mon travail. Leurs conseils éclairés ont façonné chaque parcelle de mon essai, transformant l'épreuve de la thèse en une expérience enrichissante et inoubliable.

Mes plus sincères remerciements vont à mes parents et mes chers frères. Leur soutien inébranlable, leurs conseils avisés ont été des piliers essentiels tout au long de mon étude.

Un immense merci à mon mari et à ma fille pour leur soutien tout au long de mon parcours doctoral. Leur amour a été ma source d'inspiration constante. Je vous suis infiniment reconnaissante.

Enfin, Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude envers l'ensemble du personnel du Laboratoire LPQSD de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail. Votre soutien infaillible et vos encouragements constants tout au long de ce parcours. Merci du fond du cœur pour votre précieuse collaboration et votre engagement indéfectible.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4
CHAPITRE I : THEORIE GENERALE DE LA DIFFUSION	5
<i>I.1 Description du phénomène de diffusion</i>	<i>5</i>
<i>I.2 Section efficace de diffusion.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3 L'Amplitude de diffusion.....</i>	<i>9</i>
<i>I.4 Matrice de transition.....</i>	<i>10</i>
<i>I.5 Portée d'un potentiel en mécanique quantique</i>	<i>11</i>
<i>I.6 Approximation de Born</i>	<i>12</i>
1.6.1 Validité des approximations Born1 et Born2.....	13
<i>I.7 Analyse par les ondes partielles.....</i>	<i>13</i>
1.7.1 Cas d'un potentiel nul.....	14
1.7.2 Cas d'un potentiel coulombien.....	15
1.7.3 Cas d'un potentiel de distorsion	16
<i>I.8 Conclusion</i>	<i>17</i>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	18
CHAPITRE II : THEORIE DE LA SIMPLE IONISATION (E,2E)	19
<i>II.1 Introduction.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2 La réaction (e, 2e)</i>	<i>19</i>
II.2.1 Description de la réaction (e, 2e).....	19
II.2.2 Géométries et cinématiques de la réaction (e, 2e)	21
II.2.3 Mécanismes de la réaction (e, 2e).....	22
II.2.4 Les approximations étudiées	28
<i>II.3 Les méthodes appliquées pour l'étude (e, 2e).....</i>	<i>29</i>
II.3.1 Modèle de l'onde plane (PWBA).....	30
II.3.2 Modèle de l'onde coulombienne (1CW).....	30
II.3.3 Modèle de l'onde distordue (1DW)	31
II.3.4 Modèle BBK	31
II.3.5 Modèle BBKDW	33
II.3.6 Modèle DWBA (Approximation de Born avec des Ondes Distordues)	33
II.3.7 Modèle CCC « Convergent Close Coupling »	35
II.3.8 La méthode R-matrix	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38
CHAPITRE III : ETUDE DU MODELE BBK AMELIORE
(BBK2CW_{Z(R)} ≡ BBK2DW_{APRX}).....	40

III.1 Analyse caractéristique des cibles étudiés	41
III.1.1 cibles atomiques	41
III.1.2 cibles moléculaires.....	43
III.2 Étude des effets de distorsion	49
III.2.1 Représentation de l'état final	50
III.3 Résultats et Discussion	58
III.3.1 Application pour les charges variables.....	59
III.3.2 Application à cibles atomique.....	63
III.3.3 Application à cibles moléculaire	70
III.4 Conclusion	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	76
CONCLUSION GENERALE	78
ANNEXE A :	80
CALCUL DES DEUX PREMIERS TERMES DE LA SERIE DE BORN : F_{B1} ET F_{B2}	80
1- Calcul du premier terme de la série de Born F_{B1}	80
2- Calcul du deuxième terme de la série Born F_{B2}	80
ANNEXE B	82
CALCUL NUMERIQUE ET NORMALISATION DE LA FONCTION D'ONDE RADIALE DANS UN POTENTIEL DE DISTORSION	82
ANNEXE C :	86
CALCUL DE LA CHARGE VARIABLE ET DU POTENTIEL DE COURTE PORTEE	86

INTRODUCTION GENERALE

Le processus de collision représente l'un des moyens les plus efficaces pour sonder la matière et établir son analyse structurale. Ce phénomène comprend les collisions entre une particule élémentaire ; chargée ou non ; (électron, proton, photon, etc.) et une cible quelconque (atomes, molécules ou ions). Les résultats obtenus qu'ils soient théoriques ou expérimentaux apportent une large contribution à la compréhension des mécanismes réactionnels et des interactions fondamentales. La confrontation des résultats théoriques obtenus dans ce domaine particulier aux résultats expérimentaux permet de déduire des informations qui trouvent leurs applications en astrophysique, en physique des plasmas ou encore dans l'étude des processus radio-induits sur les cellules vivante.

Dans le cas de l'ionisation par impact d'électrons, plusieurs modèles quantiques ont été élaborés (depuis le travail remarquable réalisé par Eharhadt et al dans les années 1970 [1-3]) pour le calcul de la section efficace triplement différentielle (SETD). Cette section efficace représente la grandeur la plus intéressante dans le processus de la simple ionisation qu'on note couramment $(e, 2e)$. En effet la collision entre le projectile (électron incident) et la cible (atome /molécule) conduit à l'ionisation de la cible, en éjectant un électron de l'atome ou de la molécule, le projectile est quant à lui diffusé avec un certain angle loin de l'électron éjecté. Les études théoriques et expérimentales de cette réaction ont contribué grandement à la compréhension de la dynamique des processus d'ionisation ainsi que de la structure des couches internes ou externes des atomes ou des molécules cibles. Plusieurs paramètres sont importants dans la détermination de la section efficace triplement différentielle (SETD) tels l'énergie d'incidence et le moment de transfert, car selon leurs valeurs on peut distinguer les trois régimes du processus $(e,2e)$: i) le régime binaire pour une énergie d'incidence et un moment transfert simultanément élevés, ce régime représente une condition assez simple à modéliser pour l'étude de la simple ionisation. ii) le régime dipolaire caractérisé par une énergie d'incidence élevée et un faible moment de transfert. iii) la région intermédiaire déterminée pour des valeurs intermédiaires d'énergie d'impact et de moment de transfert. Dans l'étude de la simple ionisation d'une cible il est important de prendre en compte les différentes interactions :

polarisation, distorsions des ondes entrantes ou sortantes, corrélations électroniques dans l'état initial ou post collisionnel du systèmes cible-projectile.

Les applications du processus de la simple ionisation de cibles atomiques et moléculaire par impact d'électrons (e , $2e$) ont créé plusieurs modèles pour calculer la SETD:

Le modèle DWBA [4-7] (Distorted Wave Born Approximation) est l'une des approches théoriques ayant eu, dans certaines conditions cinématiques, le plus de succès à d'énergie d'impact intermédiaire ($100eV < E < 1keV$). Ce modèle prend en considération les effets de distorsion des électrons sous l'effet du potentiel de courte portée exercé par l'ion résiduel. Il existe également des modèles non-perturbatifs plus sophistiqués comme les modèles CCC et la matrice R basés sur des descriptions complètement numériques très efficaces qui donnent des résultats en très bon accord avec l'expérience.

Un autre modèle défi théorique consiste à décrire avec précision l'interaction mutuelle entre les deux électrons (électron diffusé et l'électron éjecté) qu'ils sont détectés avec des énergies voisines. Ces effets post collisionnels ont été introduits pour la première par Brauner et al dans l'état final (Connu comme BBK) [8]. Ce modèle donne très bon accord avec l'expérience pour des atomes légers mais s'avère incapable à reproduire l'expérience pour des cibles complexes.

Au cours des dernières années, des travaux ont été entrepris pour examiner les processus ($e,2e$) impliquant des cibles moléculaires assez simples (H_2O , CH_4 et NH_3) ou encore plus complexes [9-11] Grâce aux progrès dans le domaine informatique, des méthodes non perturbatrices puissantes ont été élaborées comme CCC [12-13], qui fonctionne bien pour les cibles atomiques, mais qui est moins utilisée pour les molécules en raison de la complexité des calculs, notamment lors de l'inclusion de l'interaction post-collision (PCI).

Dans le présent travail, nous introduisons une approche théorique améliorée pour décrire la réaction ($e,2e$) pour les atomes et les molécules, il s'agit en fait d'une extension de nos études antérieures qui ont permis d'obtenir un assez bon accord entre l'expérience et la théorie.

La présente description théorique est une approche entièrement mécanique quantique, et est en fait une sorte de modèle BBK dans lequel les électrons éjectés et diffusés sont tous deux représentés par des ondes de Coulomb avec une charge variable $Z(r)$ au lieu d'une charge effective ($Z = 1$ pour l'ionisation simple).

Une caractéristique essentielle de notre approche est la prise en compte précise du processus de collision ion-électron (PCI) à tous les ordres. Notre objectif sous-jacent est de développer un

modèle simplifié qui permet des calculs analytiques à chaque étape du traitement théorique, où nous validons le modèle en le comparant à des expériences récentes lorsqu'elles sont disponibles, afin de procéder à une comparaison exhaustive avec la théorie. L'avantage du modèle réside dans le fait que les cibles moléculaires considérées ici sont décrites par des fonctions d'onde monocentriques, ce qui nous permet d'éviter les complexités multicentriques. Ces molécules sont de type XH_n et il est tout à fait justifié d'utiliser des orbitales moléculaires à centre unique centrées sur l'atome X en raison de la légèreté des atomes d'hydrogène [14]. En outre, il convient de noter que nous employons l'approximation du noyau gelé, ce qui simplifie le problème des N électrons en se ramenant à un seul électron actif, ce qui rend les calculs fiables beaucoup plus faciles.

Nous présentons les résultats du SETD pour l'ionisation des atomes et des molécules dans un contexte de cinématique coplanaire asymétrique, à différentes énergies d'impact et pour une variété d'énergies d'éjection et d'angles de diffusion. Il est important de souligner que notre étude se concentre spécifiquement sur les orbitales externes, où l'approximation du noyau gelé est généralement considérée comme appropriée.

Références Bibliographiques

- [1] Ehrhardt H, Hesselbacher K H, Jung K, Schubert E, and Willmann K 1974 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **7** 69–78
- [2] Madison DH, Calhoun RV, Shelton WN 1977 *Phys. Rev. A* **16** 552
- [3] Madison DH 1984 *Phys. Rev. A* **53** 42–45
- [4] Madison D H and Al-Hagan O 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 7180
- [5] Madison D H, Bartschat K and Peacher J L 1991, *Phys. Rev. A*, **44** 1304
- [6] Pflüger T, Zatsarinny O, Bartschat K, Senftleben A, Ren X, Ullrich J and Dorn A Apr 2013 *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 153202
- [7] Prideaux A and Madison D H 2003 *Phys. Rev. A*, **67** 052710
- [8] Brauner M, Briggs JS, Klar H 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 226.
- [9] Hafied H, Eschenbrenner A, Champion C, Ruiz-Lopez MF, Dal Cappello C, Charpentier I, Hervieux PA 2007 *J. Chem. Phys.* **439** 55-9.
- [10] Dal Cappello C, Hervieux PA, Charpentier I, Ruiz-Lopez F 2008 *Phys. Rev. A* **78** 042702.
- [11] Dal Cappello C, Charpentier I, Houamer S, Hervieux PA, Ruiz-Lopez MF, Mansouri A, Roy AC 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 175205
- [12] Fursa D V and Bray I 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1279
- [13] Bray I 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 273201
- [14] Chaluvadi H, Ning C G and Madison D H 2014 *Phys. Rev. A* **89** 062712

CHAPITRE I :

THEORIE GENERALE DE LA DIFFUSION

La compréhension du monde quantique a été le fruit d'exploration de divers phénomènes physiques, notamment l'étude des processus de collisions. En effet, l'analyse des processus de collisions en physique atomique revêt une importance capitale pour parvenir à une description exhaustive de notre univers physique.

I.1 Description du phénomène de diffusion

Dans le cadre d'une expérience de diffusion, l'objectif est d'analyser les interactions entre un faisceau de particules dirigé vers une cible [1]. Il est crucial que l'intensité du faisceau incident soit soigneusement équilibrée, ni excessivement élevée, car cela réduirait les interactions entre les particules entrantes, ni excessivement faible, car cela limiterait l'observation de phénomènes significatifs pendant l'expérience (Figure I.1). La cible est constituée de nombreux centres diffuseurs, qui sont positionnés à des ~~intervalles~~ distances considérables par rapport à la longueur d'onde de De Broglie [2] des particules incidentes, nous pouvons ainsi négliger les effets de cohérence entre les ondes diffusées par chaque diffuseur. De plus, si la cible est suffisamment mince, nous pouvons ignorer les multiples diffusions engendrées par plusieurs diffuseurs.

Nous pouvons traiter chaque diffuseur comme s'il agissait individuellement, simplifiant ainsi l'étude pour la considérer comme une collision typique entre une particule du faisceau incident et un diffuseur de la cible. Après la collision, la majorité des particules résultant de ce processus sont détectées à l'aide de détecteurs situés à une distance macroscopique de la cible.

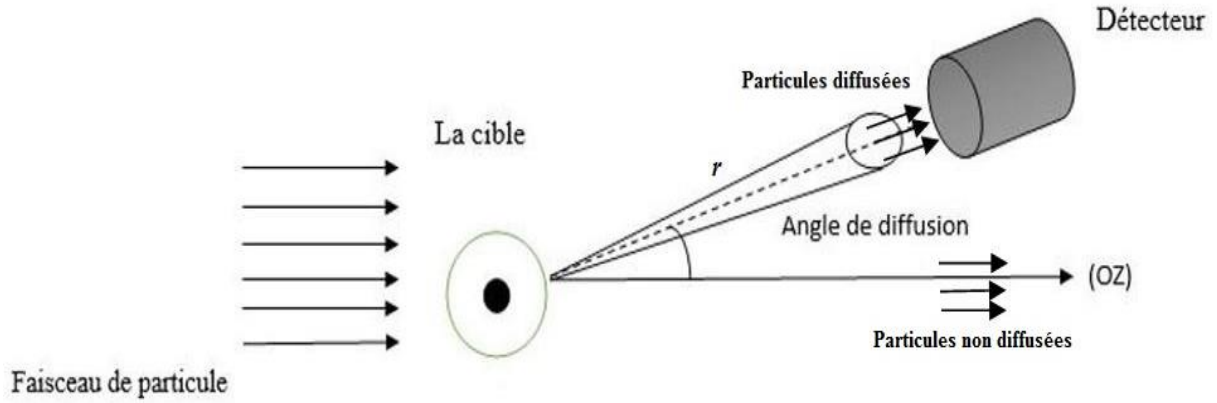


Figure I.1 : Phénomène de diffusion

Dans les expériences de diffusion, il s'agit d'étudier un système formé de particules incidentes et d'une cible de particules éjectées ou diffusées dans la voie de sortie nécessitant la résolution d'un problème à N corps en général de façon approchée :

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.1})$$

Le problème revient à chercher la résolution de l'équation de Schrödinger où l'Hamiltonien du système est donné par :

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

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.

et $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ est le potentiel d'interaction entre les deux particules.

L'équation (I.1) devient alors

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.3})$$

Dans ce problème à deux corps, il est clairement établi que la résolution du problème est simplifiée en se concentrant sur le mouvement relatif des deux particules. En utilisant les propriétés du problème à deux corps, à l'aide des coordonnées du centre de masse et des coordonnées relatives des particules impliquées :

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ (la masse réduite)} \quad M = m_1 + m_2 \text{ (la masse centrale)}$$

L'équation (I.3) devient alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{I.4})$$

Où $V(\vec{r}) = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ est le potentiel d'interaction.

Dans l'équation (I.4), le premier terme représente le mouvement du centre de masse M qui se comporte comme une particule en mouvement libre, l'autre terme décrit le mouvement d'une particule fictive de masse μ soumise au potentiel $V(\vec{r})$. Avant la collision, la deuxième particule est au repos, l'Hamiltonien du système représente la superposition d'Hamiltonien relatif (H_r) et celui du centre de masse (H_R).

L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit donc comme suit :

$$(H_r + H_R)\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.5})$$

où $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde, telle que

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = f(\vec{R})\varphi(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

En insérant la forme (I.6) dans l'équation (I.5), nous obtenons alors :

$$\begin{cases} \frac{-\hbar^2 \nabla_R^2}{2M} f(\vec{R}) = E_R f(\vec{R}) \\ \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_r}{2\mu} + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}) \end{cases} \quad (\text{I.7})$$

Avec $E = E_r + E_R$, $K^2 = \frac{2\mu E_r}{\hbar^2}$ et $\frac{2\mu V(\vec{r})}{\hbar^2} = U(\vec{r})$.

L'équation (I.7) devient donc

$$(\Delta_r + K^2 - U(\vec{r}))\varphi_k(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I.8})$$

On admet que le potentiel est de courte portée ($V(\vec{r}) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$). L'interaction a donc lieu seulement dans une région limitée appelée la région de diffusion ou la portée du potentiel.

Hors de la région de diffusion, la fonction d'onde totale $\varphi_k(\vec{r})$ doit être une superposition d'une onde incidente $\psi_{inc}(\vec{r})$ et d'une onde diffusée $\psi_{sc}(\vec{r})$.

Dans les cas les plus simples la particule incidente est représentée par une onde plane :

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

L'onde diffusée doit avoir une symétrie sphérique $\Psi_{sc}(\vec{r}) \sim \frac{e^{i\vec{k}_d \vec{r}}}{r}$, elle s'écrit comme :

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

Où C est une constante de normalisation et $f_k(\theta, \varphi)$ est appelée amplitude de diffusion [3].

La fonction d'onde totale s'écrit donc :

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

I.2 Section efficace de diffusion

La section efficace notée $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est le nombre de particules diffusées dN à travers un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction moyenne repérée par deux angles (θ, φ) par unité de temps et flux incident J_{inc} [4] :

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

L'analyse dimensionnelle montre que $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ a les dimensions d'une surface. En intégrant sur Ω , nous obtenons la section efficace totale σ_{tot} :

$$\sigma_{tot} = \int \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} d\varphi \sin \theta d\theta \quad (I. 13)$$

Le nombre $dN(\theta, \varphi)$ est donné comme suit :

$$dN = J_{sc} dS = J_{sc} r^2 d\Omega \quad (I. 14)$$

J_{sc} En remplaçant l'équation (I.14) dans l'équation (I.12), nous obtenons :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_{sc}}{J_{inc}} r^2 \quad (I. 15)$$

La densité de courant peut être aisément calculées en utilisant ces relations :

$$J_{inc} = \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi_{inc}(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{inc}^*(\vec{r}) - \Psi_{inc}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{inc}(\vec{r})) = \frac{\hbar k_i}{\mu} \quad (I. 16)$$

$$J_{sc} = \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi_{sc}(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{sc}^*(\vec{r}) - \Psi_{sc}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi_{sc}(\vec{r})) = \frac{\hbar k_d}{\mu r^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \quad (I. 17)$$

Finalement, on trouve [2] :

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

Dans le cas d'une diffusion élastique, $k_d = k_i$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (\text{I. 19})$$

I.3 L'Amplitude de diffusion

Le calcul de l'amplitude de diffusion revient à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.8) qui peut s'écrire comme une superposition d'ondes planes (solution homogène) et d'ondes diffusées (solution particulière).

Soit $\varphi_0(\vec{r})$ la solution homogène de l'équation (I.8) lorsque $\{U(\vec{r}) = 0\}$, donc :

$$(\vec{\nabla}^2 + K^2)\varphi_0(\vec{r}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \varphi_0(\vec{r}) = A. e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad (\text{I. 20})$$

Soit $G(\vec{r} - \vec{r}')$ la fonction de Green d'une particule libre, la fonction de Green satisfait la relation suivante :

$$(\vec{\nabla}^2 + K^2)G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{I. 21})$$

Alors, nous avons formellement l'équation de Lippmann-Schwinger qui s'écrit comme suit [5] :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \varphi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}')U(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{I. 22})$$

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

$$\begin{cases} G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{2\pi^3} \int e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} \tilde{G}(\vec{q}) d^3q \\ \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{2\pi^3} \int e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d^3q \end{cases} \quad (\text{I. 23})$$

En substituant (I.23) dans (I.21), nous aurons :

$$[-q^2 + k^2]\tilde{G}(\vec{q}) = 1 \Rightarrow \tilde{G}(\vec{q}) = \frac{1}{[-q^2 + k^2]} \quad (\text{I. 24})$$

Et en intégrant sur les variables angulaires (d^3q), on obtient

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I. 25})$$

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

Puisque les particules diffusées sont des ondes sortantes, nous utiliserons donc $G_+(\vec{r} - \vec{r}')$, la fonction totale (I.22) est dite : équation intégrale de diffusion et s'écrit donc comme suit :

$$\varphi_k(\vec{r}) = A(e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \frac{e^{ik_d|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}'))$$

Pour les grandes distances $r \gg r'$, nous pouvons écrire :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}'} = r \sqrt{1 + \frac{r'^2}{r^2} - \frac{2\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^2}} \approx r \left(1 - \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^2}\right) = r - \vec{r}' \vec{u}_r$$

$$\text{Et donc : } k_d|\vec{r} - \vec{r}'| = k_d \cdot r - \vec{k}_d \vec{r}' \quad \text{et} \quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \approx \frac{1}{r} \quad \text{avec} \quad k_d \vec{u}_r = \vec{k}_d$$

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

$$\varphi_k(\vec{r}) \approx e^{ik_i z} - \frac{e^{ik_d r}}{r} \cdot \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_d \vec{r}') U(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.26})$$

En identifiant cette équation avec l'équation (I.11), on trouve

$$f_k(\theta, \varphi) = \frac{-\mu}{2\hbar^2 \pi} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{k}_d \vec{r}') V(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.27})$$

Sachant que : $U(\vec{r}') = \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot V(\vec{r}')$

Dans le système d'unités atomiques ($m_e = \hbar = 1$), $f_k(\theta, \varphi)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} f_k(\theta, \varphi) &= \frac{-1}{(2\pi)} \left\langle e^{i\vec{k}_d \vec{r}'} \left| V(\vec{r}') \right| \varphi_k(\vec{r}') \right\rangle = -(2\pi)^2 \cdot \langle \phi(\vec{r}') | V(\vec{r}') | \varphi_k(\vec{r}') \rangle \\ f_k(\theta, \varphi) &= -(2\pi)^2 \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

La section efficace différentielle est donc obtenue en remplaçant (I.28) dans (I.18) :

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = (2\pi)^4 \frac{k_d}{k_i} |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \quad (\text{I.29})$$

I.4 Matrice de transition

La transition entre les états initial et final représentés respectivement par les fonctions d'onde du système avant et après la collision Ψ_i et Ψ_f [6] est décrite par l'élément de matrice de transition T tel que :

$$T|\Psi_i\rangle = V|\Psi_f\rangle \quad (\text{I.30})$$

Nous pouvons réécrire l'équation (I.28) sous la forme :

$$f_k = -(2\pi)^2 \langle \Psi_f | T | \Psi_i \rangle \quad (\text{I.31})$$

L'équation (I.24) s'écrit alors généralement en termes de matrice de collision comme suit :

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = (2\pi)^4 \frac{k_d}{k_i} |T_{fi}|^2 \quad (\text{I.32})$$

I.5 Portée d'un potentiel en mécanique quantique

La portée du potentiel diffusant revêt une importance fondamentale : lorsque le diffuseur est situé au centre en $r = 0$, la portée a est définie comme la distance à partir du centre au-delà de laquelle la particule cesse d'être significativement influencée par le champ de force émanant du diffuseur. Cette portée est simple à définir dans le cas de sphères dures ou du potentiel de Yu kawa. Cependant, la situation devient plus complexe pour les potentiels décroissants lentement telles que les lois de puissance à l'infini, définis comme suit :

$$V(r) \sim \frac{C_n}{r^n}; |r| \rightarrow \infty \quad (\text{I.33})$$

En mécanique classique, le potentiel $V(r)$ s'étend à l'infini ; ainsi, une particule préalablement positionnée à n'importe quelle distance de l'origine et dotée d'une énergie cinétique $E_c \sim \frac{C_n}{r^n}$ subira une accélération significative. Considérons une particule quantique, préparée dans un paquet d'ondes centré en r , avec une extension Δr . 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 Δp de la distribution en impulsion doit être telle que $\Delta r \cdot \Delta p \gg \frac{\hbar}{2}$ par conséquent l'énergie cinétique E_c de la particule est telle que :

$$E_c \geq \frac{\Delta p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m\Delta r^2} \gg E_c^{\min} = \frac{\hbar^2}{8m \cdot r^2} \quad (\text{I.34})$$

Cela établit une borne inférieure à l'énergie cinétique d'une particule localisée en r . Une distance caractéristique, définie par la relation $r \sim a = (m|C_n|)^{1/(n-2)}$, indique que l'énergie cinétique de la particule devient significativement plus grande que son énergie potentielle lorsque l'exposant n dans l'équation (I.33) dépasse 2. En mécanique quantique, les potentiels décroissants plus rapidement que r^{-2} ont une portée finie, tandis que le potentiel coulombien, considéré avoir une portée infinie, suit le modèle de la physique classique [7].

I.6 Approximation de Born

Les premiers outils théoriques permettant le calcul de ces sections efficaces ont été établis par Bethe [8] et Massey et Mohr [9] qui ont réussi à mettre en œuvre l'essentiel des aspects du processus dans le cadre de l'approximation de Born [10]. Dans cette approche, on fait l'hypothèse que le potentiel diffuseur, qui décrit l'interaction coulombienne entre le projectile et la cible, est négligeable par rapport à l'énergie totale de la cible et de l'électron incident. On le considère ainsi comme une perturbation, permettant de représenter les particules incidentes et diffusées par des ondes planes. L'opérateur de diffusion est défini dans ce contexte en utilisant la fonction de Green et le potentiel d'interaction U , comme suit [11] :

$$T = U + UG^+U + UG^+UG^+U + \dots \quad (\text{I. 35})$$

Maintenant, nous voulons écrire l'expression de l'amplitude de diffusion (I. 27) sans le terme $\varphi_k(\vec{r}')$, où nous appliquons l'approximation de Born sur, qui donne :

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + \int G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{I. 36})$$



$$\varphi_k(\vec{r}') = e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} + \int G_+(\vec{r}', \vec{r}'') U(\vec{r}'') \varphi_k(\vec{r}'') d\vec{r}'' \quad (\text{I. 37})$$

En Introduisant (I.37) dans (I.36), nous obtenons :

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + \int G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \left[e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} + \int G_+(\vec{r}', \vec{r}'') U(\vec{r}'') \varphi_k(\vec{r}'') d\vec{r}'' \right] d\vec{r}' \quad (\text{I.38})$$

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + \int e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') d\vec{r}' + \dots \quad (\text{I. 39})$$

Ceci permet d'écrire $f_k(\theta, \varphi)$, en remplaçant (I.38) dans (I.27) :

$$f_k = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{k}_d \vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}_i \vec{r}} d\vec{r} - \frac{\mu^2}{\pi\hbar^4} \int e^{-i\vec{k}_d \vec{r}} V(\vec{r}) \left[\int e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} G_+(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}') d\vec{r}' \right] d\vec{r} \quad (\text{I. 40})$$

Le premier et le second terme du développement de Born appelés respectivement le terme Born 1 (**F_{B1}**) et le terme Born2 (**F_{B2}**) de la série de Born, qui sont largement utilisés dans la théorie.

I.6.1 Validité des approximations Born1 et Born2

Born 1 : ce premier terme décrit le passage de la particule incidente de son état initial (décrit par une onde plane $Ae^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ [4] sous l'effet d'une seule interaction à travers le potentiel $V(\vec{r})$, vers un état final (décrit par l'onde $Ae^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}}$):

$$f_{b1} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.41})$$

où $\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ est le moment de transfert.

Born 2 : Le système passe par deux interactions successives. Sous l'effet du potentiel $V(\vec{r}')$, l'état initial passe vers un état intermédiaire [4], puis sous l'action du même potentiel $V(\vec{r})$ passe vers l'état final.

$$f_{b2} = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{k}_d \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \left[\int e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} G_+(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}') d\vec{r}' \right] d\vec{r} \quad (\text{I.42})$$

La première approximation de Born [10] s'applique lorsqu'il y a une seule interaction entre le projectile et la cible, spécifiquement dans les collisions où l'électron incident très rapide interagissent avec les électrons liés de l'atome ou de la molécule [12, 14].

I.7 Analyse par les ondes partielles

Dans cette approche, nous allons désormais examiner l'équation de Schrödinger pour un électron soumis à un potentiel $V(\vec{r})$, sans imposer de contraintes particulières sur ce potentiel [4]. L'équation de Schrödinger stationnaire peut s'écrire dans le système d'unité atomique sous la forme suivante [15,16] :

$$\left[\left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right) - U(r) + 2E \right] \Psi(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (\text{I.43})$$

Ce potentiel radial, peut être soit coulombien soit déformé. Pour résoudre cette équation, nous utilisons la méthode des ondes partielles. Cette approche consiste à décomposer l'onde plane incidente en une série d'ondes partielles sphériques

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_l(k, r) P_l(\cos\alpha) \quad (\text{I.44})$$

Sachant que :

$$C_l = (2l + 1) i^l e^{i\delta_l} \quad (\text{I.45})$$

$$P_l(\cos(\alpha)) = \frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r) \quad (\text{I.46})$$

P_l est le polynôme de Legendre qui dépend explicitement de l'angle α entre \vec{k}, \vec{r} [17], Les fonctions $Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r)$ sont des harmoniques sphériques.

On montre aisément que l'équation (I.44) s'écrit :

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = 4\pi \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l e^{i\delta_l} R_l(k, r) Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r) \quad (\text{I.47})$$

L'équation différentielle satisfaite par la fonction radiale $R_l(k, r)$ devient :

$$\left[\left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - U(r) + 2E \right] R_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.48})$$

En posant $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$, où la fonction $u_l(k, r)$ est appelée fonction réduite, l'équation (I.48) s'écrit :

$$\left[\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - U(r) + 2E \right] F_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.49})$$

Les solutions ayant un sens physique, sont celles qui sont régulières à l'origine $F_l(0) = 0$ ayant le comportement suivant [17] :

$$F_l(k, r)_{r \rightarrow 0} \approx \alpha(r^{l+1}) \quad (\text{I.50})$$

L'équation (I.47), peut s'écrire en termes de la fonction réduite $F_l(k, r)$ sous la forme [4] :

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{(4\pi)}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l,m} i^l e^{i\Delta_l} \frac{F_l(k, r)}{kr} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{I.51})$$

Δ_l : le déphasage dû au potentiel radial.

I.7.1 Cas d'un potentiel nul

Lorsque la particule est libre où le potentiel d'interaction est nul ($U(r) = 0$), l'équation de Schrödinger sera écrite comme suit :

$$\left[\left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} - \frac{L^2}{r^2} \right) + 2E \right] \psi_p(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (\text{I.52})$$

L'équation d'onde [(I.51) devient celle équivalente d'une onde plane [18] :

$$\psi_p(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} \quad (\text{I.53})$$

tels que
$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(k, r) Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}).$$

Avec $j_l(k, r)$: fonction de Bessel sphérique [6].

I.7.2 Cas d'un potentiel coulombien

Dans le cas d'une interaction coulombienne entre deux particules (un électron et un noyau de charge Z , situés à une distance r ($U(r) = \frac{Z}{r}$)), l'équation de Schrödinger est écrite de la manière suivante :

$$\left[\left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right) - \frac{Z}{r} + 2E \right] \psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (\text{I.54})$$

La fonction $\psi_c(\vec{k}, \vec{r})$ est une onde coulombienne sphérique qui s'écrit sous la forme

$$\psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{u_l(k, r)}{r} P_l(\cos \theta) = \frac{(4\pi)}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l,m} i^l e^{i\Delta_l} \frac{u_l(k, r)}{kr} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{I.55})$$

Nous pouvons écrire l'équation de Schrödinger radiale sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\eta k}{r} + k^2 \right] u_l(k, r) = 0 \quad (\text{I.56})$$

Où $k^2 = 2E$ et $\eta = \frac{Z}{k}$ est le paramètre de Sommerfeld. Si nous remplaçant :

$$u_l(k, r) = e^{ikr} (kr)^{l+1} f_l(\alpha r) \quad (\text{I.57})$$

En posant $\rho = \alpha r$ nous trouvons que la fonction f_l satisfait l'équation de Kummer-Laplace [2] :

$$\rho \frac{d^2 f_l}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho) \frac{df_l}{d\rho} - (l + 1 + \eta) f_l = 0 \quad (\text{I.58})$$

Si en choisissant $\alpha = -2ik$, la solution de l'équation (I.58), régulière à $r = 0$ est :

$$f_l = C_l {}_1F_1(l + 1 + i\eta; 2l + 2; -2ikr) \quad (\text{I.59})$$

La substitution de (I.59) dans (I.57) représente la fonction coulombienne sphérique régulière :

$$u_l = C_l e^{ikr} (kr)^{l+1} {}_1F_1(l + 1 + i\eta; 2l + 2; -2ikr) \quad (\text{I.60})$$

Avec :

- $C_l = \frac{2^l e^{-\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(l+1+i\eta)|}{(2l+1)!}$, $\Gamma(1+i\eta)$: la fonction gamma.
- ${}_1F_1(-i\eta, 1, ik(r-z))$: la fonction hypergéométrique confluyente.

La solution (I.55) est appelée onde coulombienne sphérique, qui décrit l'électron soumis à un potentiel coulombien, et elle représente la solution d'un atome hydrogénoïde dans le

continuum. Cette onde coulombienne tend vers l'onde plane pour $Z \rightarrow 0$. La solution peut s'écrire également dans le système de coordonnées paraboliques (Mott et Massey [19]) sous la forme suivante :

$$\psi_c(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\pi}{2}\eta} \Gamma(1 + i\eta) e^{ikz} {}_1F_1(-i\eta, 1, ik(r - z)) \quad (\text{I. 61})$$

I.7.3 Cas d'un potentiel de distorsion

Examinons maintenant la situation dans laquelle un potentiel à courte portée $V_{cp}(r)$ est ajouté au potentiel coulombien $V_c(r)$ où la résultante entre eux donne le potentiel de distorsion de symétrie sphérique. L'équation de Schrödinger radiale s'écrit comme :

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

La solution de l'équation (I. 62) peut être étendue en termes d'ondes partielles comme suit

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} \frac{\chi_l(k, r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{I. 63})$$

- Pour $r \rightarrow 0$: le potentiel global est représenté par $V_c(r)_{modifié} + V_{cp}(r)$, dû à l'effet de la distribution électronique dans l'ion sur les deux électrons sortants. Donc, la fonction $\chi_l(k, r) \approx r^{l+1}$.
- Pour $r \rightarrow \infty$: $V_c(r)$ domine $V_{cp}(r)$ et la barrière centrifuge $\frac{l+1}{r^2}$, tandis que l'interaction totale intervient aux petits r . Donc, la fonction $\chi_l(k, r)$ s'écrit comme combinaison linéaire des fonctions coulombiennes de Bessel sphériques régulière F_l et irrégulière G_l [6] :

$$\chi_l(k, r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A_l [H_l^-(k, r) + e^{2i\Delta_l} H_l^+(k, r)] \quad (\text{I. 64})$$

$$H_l^\pm(k, r) = e^{\mp i\sigma_l} \{F_l + iG_l\} \quad (\text{I. 65})$$

- A_l est le constant de normalisation.
- Δ_l est le déphasage global ($\Delta_l = \sigma_l + \delta_l$) où le déphasage δ_l , en plus du déphasage coulombien σ_l , est appelé déphasage de courte portée dû au potentiel $V_{cp}(r)$. Notons que le déphasage δ_l n'est pas le même que celui obtenu en présence uniquement du potentiel de portée limitée dans la section précédente.

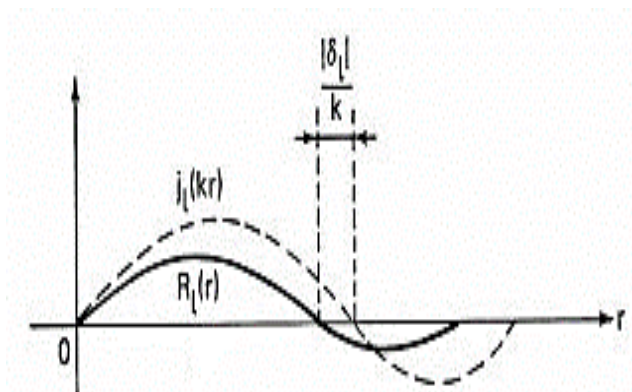


Figure 0.2 : Représentation schématique du déphasage δ_l dans le cas d'un potentiel attractive [6].

La substitution de Δ_l dans (I. 64) donne :

$$\chi_l(k, r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 2e^{i\delta_l} [\cos(\delta_l)F_l + \sin(\delta_l)G_l] \quad (\text{I. 66})$$

Cette fonction radiale $\chi_l(k, r)$ est obtenue en intégrant numériquement l'équation (I. 62)[20].

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé de manière générale les fondements de la théorie de la diffusion en deux parties :

- Partie I : concerne le phénomène de diffusion, les caractéristiques du processus physique sont étudiées à travers des paramètres tels que la section efficace différentielle, l'amplitude et la matrice de transition, en utilisant fréquemment le modèle des séries de Born.
- Partie II : concerne la dynamique de l'électron en tenant compte du potentiel qui change selon la distance radiale (potentiel de courte portée pour les petites distances). Cela implique la décomposition de l'onde en ondes partielles afin de mieux comprendre le comportement de l'électron plus détaillée de son mouvement dans un environnement à potentiel radial.

Références bibliographiques

- [1] Y.K. Kim and M.E. Rudd, *Phys. Rev. A* 50, 3954, (1994).
- [2] De Broglie L, *Quanta Physique. Migration - université en cours d'affectation*, 1924.
- [3] Cohen-Tannoudji C, Diu B et Laloe F 1973 *Mécanique Quantique II*.
- [4] Zettili N 2009 *Quantum Mechanics: concepts and applications*. (John Wiley & Sons, UK).
- [5] Weinberg S, *The Quantum Theory of Fields*, Cambridge University Press (1995).
- [6] Joachain C J, *Quantum collision theory*, North-Holland Physics Publishing: Amsterdam, (1983).
- [7] Nehawa S 2016 *Thèse de doctorat, université de setif1*.
- [8] H. A. Bethe, *Ann. Phys. Lpz* 5, 325 (1930).
- [9] H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, *Proc. Roy. Soc. A* 140, 613 (1933).
- [10] Born M 1926 *Z. Phys.* 37 863.
- [11] Rudberg E 1930 *Proc. Roy. Soc. London A* 129 628.
- [12] H. Ehrhardt, M. Fischer and K. Jung, *Z. Phys. A* 304, 119 (1982).
- [13] F. W. Jr. Byron, C. J. Joachain and B. Piraux, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 13, L673 (1980).
- [14] M. J. Brothier and R. A. Bonham, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 17, 4235 (1980).
- [15] Landau L. et Lifchitz E., *Physique Théorique*, Editions Mir Moscou.
- [16] Messiah A., (1964), « *Mécanique Quantique* » tome 2 édition (Dunod, Paris).
- [17] Cohen-Tannoudji C, Diu B. et Lalôe F., *Mécanique quantique I*, Hermann (çtans) 1977.
- [18] Veldre V Ya, Damburg R Ya, Peterkop R K, *Atomic Collisions* (London: Butterworths, 1966).
- [19] Mott N F and Massey H S W, " *The Theory of Atomic Collisions*" (London: Oxford University Press, 1965).
- [20] T. Khatir, S. Houamer, C. Dal Cappello *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 52 245201 (2019).

CHAPITRE II**THEORIE DE LA SIMPLE IONISATION****(e, 2e)****II.1 Introduction**

L'interaction entre les particules et la matière peut entraîner une variété de phénomènes, parmi lesquels l'ionisation. Ce processus implique l'arrachement d'un ou plusieurs électrons de la cible. On distingue différents types d'ionisation, notamment l'ionisation directe et indirecte, ainsi que la simple ou la double ionisation. La simple ionisation consiste en l'arrachement d'un seul électron, entraînant ainsi la formation d'un ion chargé positivement. Ce processus revêt un intérêt considérable non seulement en physique, mais également en sciences de la vie, où par exemple il est essentiel de comprendre les différents mécanismes responsables du dépôt d'énergie lors de l'interaction avec la matière.

Remarque :

Dans ce qui suit, toutes les expressions mathématiques seront données en unités atomiques :

$$a_0 = m_e = \hbar = e = 1$$

Avec : $a_0 = 0.5310^{-10}m$: Le rayon de Bohr.

$m_e = 2.710^{-27}g$: La masse d'un électron.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$; $h = 6.6210^{-34} J/s$ h : la constante de Planck.

$e = -1.610^{-19}C$: La charge d'un électron.

II.2 La réaction (e, 2e)**II.2.1 Description de la réaction (e, 2e)**

Le problème à N corps en physique fondamentale est un défi majeur, impliquant le traitement du problème de plus de deux particules dans des systèmes tels que l'ionisation d'atomes ou de molécules par impact électronique. Étant donné l'impossibilité de résoudre analytiquement

l'équation de Schrödinger pour de tels systèmes, nous utilisons des approximations basées sur des modèles théoriques, dont la validité est évaluée par comparaison avec des expériences. Le processus d'ionisation par impact est particulièrement délicat à analyser en raison de la complexité des problèmes à N corps et de l'interaction Coulombienne de longue portée. Ce processus revêt un intérêt majeur dans des domaines comme la physique des plasmas et l'astrophysique. Dans cette étude, nous examinerons plus spécifiquement le processus (e,2e), qui est fondamental car il implique la détection des électrons en coïncidence [1].

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

où A_i est la cible dans l'état initial et A_f^+ est l'ion résiduel dans l'état final.

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 $E_b = k_b^2/2$, où l'ion résiduel A^+ reste dans l'état propre $|f\rangle$ avec l'énergie propre E_{A^+} .

Les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrivent respectivement :

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

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

Or

- q est le moment de recul et E_{recol} est l'énergie de recul.
- \vec{K} est le moment de transfert donné par $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_a$.
- L'électron le plus rapide, également appelé "diffusé", perd un moment plus rapidement. L'électron le plus lent, désigné comme l'électron "éjecté", conserve son moment plus longtemps.
- L'énergie d'ionisation pour extraire un électron est $E_{ion} = |E_{A^+} - E_A|$.

Il faut noter que le type d'information acquises des expériences de diffusion dépend de la valeur de \vec{K} :

- Pour : $1 \text{ a.u.} \leq |\vec{K}| \leq 2 \text{ a.u.}$, l'expérience donne des informations sur la dynamique de la collision.

- Pour : $4 \text{ a.u.} \leq |\vec{K}| \leq 7 \text{ a.u.}$, l'expérience donne des informations sur la structure de la cible.

II.2.2 Géométries et cinématiques de la réaction (e, 2e)

Les paramètres cinématiques précédents (énergies et moments de transferts) déterminent le type de géométrie que l'expérimentateur peut envisager. Les géométries (ou cinématiques) sont utilisées pour mesurer la SETD et sont classées en différentes catégories : les géométries symétriques ou asymétriques et coplanaires ou non coplanaires.

II.2.2.1 Géométrie symétrique

Cette géométrie permet d'étudier la structure de la cible ou le mécanisme réactionnel. Les deux électrons sont détectés avec des angles $\theta_a = \theta_b$ et des énergies $E_a = E_b = \frac{E_i - E_{ion}}{2}$, les effets d'échange sont importants.

❖ Géométrie symétrique non-coplanaire

Dans cette géométrie les deux électrons sont représentés par des ondes planes pourquoi où ils ne se trouvent pas dans le même plan. La SETD est mesurée en fonction du moment de recul q [5]. Les deux électrons se trouvent dans des plans différents avec des angles azimutaux différents φ_a et φ_b [2]. Cette géométrie est utilisée pour mesurer la spectroscopie de moment électronique où elle est réalisée à : $1 \text{ keV} \leq E \leq 2 \text{ keV}$.

La SETD est mesurée en fonction des angles de l'impulsion de recul :

$$q = \left[(2 \cdot k_a \cdot \cos\theta - k_0)^2 + 4 \cdot k_a \sin^2\theta \cdot \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 4})$$

$$\text{Où: } \varphi = \pi - |\varphi_a - \varphi_b|.$$

❖ Géométrie symétrique coplanaire

Dans cette géométrie les deux électrons se trouvent dans le même plan $\theta_a = \theta_b$, $E_a = E_b$ et $\varphi_a = 0$, $\varphi_b = \pi$ alors la SETD est mesurée en fonction de l'angle θ (variable). Le facteur d'échange doit être pris en considération pour décrire le mécanisme réactionnel [3].

Le moment de transfert est donné par :

$$K = [k_i^2 + k_a^2 - 2 \cdot k_i \cdot k_a \cdot \cos\theta]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 5})$$

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

$$q = |2k_a \cos \theta - k_i| \quad (\text{II. 6})$$

Si l'électron incident est rapide, tel que $|E_A - E_{A+}| \ll E_i$, donc

$$K_a = k_b \approx k_i / \sqrt{2} \text{ ce qui conduit à : } K = k_i \left[\frac{3}{2} - \sqrt{2} \cdot \cos \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 7})$$

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

$$q = k_i |\sqrt{2} \cos \theta - 1| \quad (\text{II. 8})$$

La SETD dans cette géométrie est décrite par deux pics principaux : le "pic binaire" et le "pic de recul". Ces pics représentent la distribution angulaire des électrons sortants. Le pic binaire apparaît du côté opposé de l'axe z et est causé par la répulsion entre deux électrons du continuum dans le plan de diffusion (0° - 180°). En revanche, le pic de recul est observé dans la direction arrière du pic binaire dans l'autre moitié du plan de diffusion (180° - 360°), résultant de la diffusion rétrograde (vers l'arrière) de l'électron éjecté par le noyau.

Typiquement, le pic binaire se situe à un angle légèrement supérieur à l'angle de moment de transfert (K), tandis que le pic de recul est généralement plus petit que ($-K$), en particulier lorsque l'électron diffusé est plus rapide que l'électron éjecté. À des énergies incidentes élevées et à de faibles angles diffusés, les pics binaires et de recul peuvent se diviser en deux, formant ainsi quatre pics dans la distribution angulaire. Des études ont également montré que, pour les orbitales de type p, les pics binaires présentent deux lobes dans certaines conditions cinématiques [4].

II.2.2.2 Géométrie asymétrique

Des expériences de ce type ont été effectuées par Ehrhardt et al [5], ils ont mené une vaste série d'expériences (e, 2e) en géométrie asymétrique sur l'hydrogène, l'hélium et d'autres gaz rares atomiques. Les auteurs ont choisi une géométrie coplanaire et un angle de diffusion θ_a de l'électron rapide très petit, tandis que l'angle θ_b de l'électron éjecté était varié. Il est à noter que dans cette géométrie asymétrique, le moment de transfert $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_a$ est faible.

II.2.3 Mécanismes de la réaction (e, 2e)

L'étude de mécanisme de la 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, on distingue trois géométries sont utilisées pour l'étude des processus (e,2e).

II.2.3.1 Étude de la dynamique du système

Cette recherche offre un outil précieux pour appréhender le fonctionnement de la réaction $(e,2e)$ en fournissant des indications sur les mécanismes pouvant se produire durant la collision. La configuration géométrique la plus adaptée à ce type d'analyse est l'asymétrique coplanaire, où le transfert d'énergie est minimale et où les électrons éjecté et diffusé sont détectés à des énergies très différentes. L'énergie du projectile peut varier d'une expérience à l'autre, et la complexité du modèle théorique augmente d'autant plus lorsque l'énergie d'impact est faible. Plusieurs expériences ont été menées à différentes énergies d'incidence et sur diverses cibles atomiques et moléculaires [6].

II.2.3.2 Étude de la structure de la cible

Dans cette classe, l'utilisation d'électron incident à haute énergie est exploitée comme moyen d'explorer la structure des cibles. Les électrons qui en résultent possèdent des niveaux d'énergie identiques et un important transfert de moment (ce qui indique que la quantité de mouvement et d'énergie est principalement transférée à l'électron éjecté) [7]. Dans de telles situations, les théories du premier ordre (Born1) se révèlent adéquates pour décrire le processus réactionnel, étant donné que la section efficace est proportionnelle au carré de la fonction d'onde de la cible dans l'espace des impulsions.

II.2.3.3 Étude de la région du cœur de la cible

Les essais expérimentaux se concentrent généralement sur les orbites périphériques (externes) et intermédiaires de la cible. La représentation simpliste de la collision est inadéquate, ce qui rend les théories de premier ordre incapables de reproduire précisément les observations expérimentales. Cela suggère une influence significative de l'ion résiduel dans le processus d'ionisation. Diverses approches théoriques ont été tentées pour modéliser les résultats dans la région centrale [8].

II.2.3.4 Description de la cible

Dans la réaction $(e,2e)$, où le projectile est un électron, tandis que la cible pourrait être un atome ou une molécule.

II.2.3.4.1 Les orbitales atomiques (la théorie « CLOA »)

Les orbitales atomiques sont définies par des fonctions qui valident les solutions exactes de l'équation de Schrödinger :

*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 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}^{\xi}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II. 9})$$

Où :

- $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques normalisées.
- $R_{n,l}^{\xi}(r)$ sont les fonctions hydrogénoïdes radiales données par les polynômes de Laguerre où la forme générale des fonctions radiales représentant les états liés de l'atome d'hydrogène sont données par:

$$R_{nl}(r) = -\left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{(n-l-1)!}}{\sqrt{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_0}\right) e^{-r/2a_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right); a_0=1$$

où $L_k^N(r)$ est le polynôme de Laguerre de seconde espèce tel que :

$$L_k^N(r) = \frac{d^N}{dr^N} L_k(r) \quad \text{et} \quad L_k(r) = e^r \frac{d^k}{dr^k} (r^k e^{-r})$$

Les énergies de ces orbitales sont : $E_n = \frac{-E_1}{n^2}$; $E_1 = 13,6eV$ est l'énergie d'ionisation de la première orbitale de l'hydrogène ($n=1$).

*Pour les atomes hydrogénoïdes composés d'un noyau de charge $+Ze$ et d'un électron, les fonctions d'onde sont similaires à celles de l'atome d'hydrogène, mais l'expression tient compte explicitement de la charge du noyau. En ce qui concerne les atomes multiélectroniques, des solutions sont obtenues en utilisant les orbitales atomiques approchées, telles que le modèle d'interaction de configuration [9]. Ce modèle repose sur une méthode variationnelle qui développe la fonction d'onde en fonction des orbitales atomiques à l'aide de fonctions d'essai, en tenant compte des corrélations électroniques. On peut également mentionner la méthode self-consistante de Hartree-Fock, largement utilisée en physique atomique, où chaque électron évolue dans le champ moyen créé par les $N-1$ autres électrons. Les fonctions d'essais ont décrit par des fonctions d'ondes de type Slater, Gaussienne ou une base orthogonale de Laguerre ; ainsi, les orbitales atomiques sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA) :

$$\phi_{OA}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{II. 10})$$

- k est un nombre caractéristique de l'orbitale atomique.

- N_i est le nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement.
- a_{ik} est les coefficients représentent la contribution de chaque orbitale atomiques qui sont déterminés par la méthode variationnelle, les orbitales atomiques $\varphi_k(\vec{r})$ sont développées sur une base des harmoniques sphériques [10].

En physique atomique, les fonctions d'essai sont généralement données sous la forme de

fonctions de type Slater :
$$R_{n_{ik}}^{\xi}(\mathbf{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-i\xi r}$$

II.2.3.4.2 Les orbitales moléculaires (la théorie « OM -CLOA »)

La théorie des orbitales moléculaires « OM -CLOA » également connue sous le nom de combinaison linéaire des orbitales atomiques « CLOA ») constitue une approche fondamentale pour décrire les états électroniques au niveau des molécules. Cette théorie postule que les orbitales atomiques se combinent linéairement pour former un ensemble d'orbitales moléculaires. Pour que cette combinaison puisse se produire, deux conditions doivent être respectées concernant les orbitales atomiques initiales :

- Les énergies des orbitales doivent être assez proches.
- Les symétries des orbitales doivent être compatibles, c'est-à-dire qu'il doit exister un recouvrement non nul entre elles [1].

Le développement sur la base des orbitales atomiques donne lieu à la formation des orbitales moléculaires :

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_{ij} \chi_j \quad (\text{II. 11})$$

- ψ_i est l'orbitale moléculaire i , résultant de la combinaison linéaire des orbitales atomiques χ_j de chaque atome de la molécule.
- C_{ij} est un scalaire qui définit la contribution de chaque orbitale atomique χ_j .

Pour explorer ces fonctions d'ondes des orbitales moléculaires, nous abordons deux approches distinctes :

1. Fonctions d'onde de type Slater : Cette méthode est la plus utilisée, elle a été appliquée par Moccia [11], à un large éventail de molécules telles que CH₄, H₂O et NH₃, dont les

résultats seront exposés dans la section suivante. Les fonctions de type Slater permettent une évaluation analytique des orbitales pour les cibles atomiques et les petites molécules.

2. Fonctions d'onde de type gaussien : les fonctions d'onde des orbitales atomiques sont décrites à l'aide de fonctions gaussiennes, très connues en chimie quantique. Cette approche se révèle plus adaptée à la description des grosses molécules [12].

II.2.3.4.3 Fonctions d'onde de type Slater (Approche de Moccia)

Dans l'approche proposée par Moccia [11], 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 :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \Phi_{n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 12})$$

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 ξ_{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 :

$$\Phi_{n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}) = R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{II. 13})$$

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

$S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques réelles qui s'écrivent en termes d'harmoniques sphériques complexes $Y_{l,m}$ comme suit [13] :

$$\begin{cases} S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right)^{-\frac{1}{2}} \left\{ Y_{l_{ik}, -|m_{ik}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{ik}} \left(\frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}, |m_{ik}|}(\hat{r}) \right\}; m_{ik} \neq 0 \\ S_{l_{ik}, 0}(\hat{r}) = Y_{l_{ik}, 0}(\hat{r}); m_{ik} = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 14})$$

II.2.3.4.4 Fonctions d'onde de type gaussien

Dans cette approche, la fonction d'onde moléculaire est construite à partir de fonctions de type Gaussien. Pour obtenir ces fonctions d'onde, on utilise le logiciel Gaussien 09, un outil de chimie quantique qui génère les fonctions d'onde moléculaires à partir d'un fichier de sortie qu'il produit.

Les orbitales moléculaires dérivées des fonctions gaussiennes sont des combinaisons linéaires des fonctions de base sélectionnées selon un ensemble de bases spécifié dans le fichier d'entrée. Chaque orbitale moléculaire est construite sur cet ensemble de bases, qui est constitué d'orbitales atomiques de type gaussien. Chaque fonction d'onde orbitale est exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales gaussiennes multicentriques (cGTO) [12]. La fonction d'onde de la $i^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire est donnée par :

$$\phi_i(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=1}^{n_c} a_{ik} \Phi_k(r, \theta, \varphi) \quad (\text{II. 15})$$

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

$$\Phi_k(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} \exp(-\alpha r^2) \quad (\text{II. 16})$$

II.2.3.4.5 Passage du système du molécule (Oxyz) à Système de laboratoire

Dans notre étude de la SETD, nous examinons les interactions collisionnelles dans le système du laboratoire (OXYZ). L'état moléculaire, qui intervient 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 de la simple ionisation d'une molécule dans le système du laboratoire (OXYZ), il est nécessaire d'intégrer sur les angles d'Euler (α, β, γ) afin de prendre en compte l'orientation aléatoire de la molécule. Cette intégration implique la transition du repère (Oxyz) au repère du laboratoire (OXYZ) en effectuant des rotations selon les axes Oz, Oy, OZ successivement, à l'aide de la rotation composée : $R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha)$

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

Lors des expériences de collision impliquant des molécules dans un état gazeux, il est important de prendre en compte l'orientation aléatoire de ces molécules. Pour ce faire, on effectue une moyenne angulaire par rapport aux angles d'Euler. Ainsi, l'expression de la SETD (section efficace de diffusion en fonction de l'angle de diffusion) est ajustée pour refléter cette moyenne angulaire.

$$\text{Pour une orientation connue : } \sigma^{(4)} = \frac{d^4 \sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{dE d\Omega_a d\Omega_b d\Omega_e} \quad (\text{II. 17})$$

$$\text{Pour une orientation aléatoire : } \sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (\text{II. 18})$$

II.2.4 Les approximations étudiées

II.2.4.1 Approximation du cœur gelé

Cette méthode repose sur une hypothèse fondamentale : seuls les électrons les plus externes d'un système, appelés électrons de valence, influent de manière significative sur ses propriétés physiques et chimiques. En revanche, les électrons de cœur sont moins sensibles à leur environnement. Par exemple, dans la formation de liaisons covalentes, seuls les électrons de valence interviennent activement. On distingue ainsi deux catégories d'électrons : les électrons du cœur (notés n_c) et les électrons de valence (notés n_v), dont le total est représenté par $N = n_c + n_v$. Cette approche est adoptée pour simplifier les calculs et accélérer leur traitement numérique en se concentrant uniquement sur les électrons de valence. Initialement, tous les électrons sont inclus, mais les orbitales du cœur demeurent constantes pendant la détermination de la fonction d'onde. Pour évaluer la corrélation électronique, seuls les électrons de valence sont pris en considération. Leur dynamique est alors étudiée dans le champ du noyau, modélisé par une charge effective, tandis que les autres électrons demeurent inertes vis-à-vis des interactions avec les constituants du noyau.

II.2.4.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont avancé une hypothèse simplificatrice en raison de la différence de masses énorme entre les des noyaux et des électrons. Cette hypothèse consiste à considérer les noyaux comme fixes et à traiter en première approximation le mouvement des électrons seuls, avec les noyaux gelés dans l'espace. La fonction d'onde électronique dépend alors explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires. Ainsi, le système peut présenter différentes énergies potentielles, car les électrons peuvent occuper plusieurs états à une distance internucléaire donnée. Dans cette approche, la fonction d'onde totale se réduit au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 19})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on commence par résoudre l'équation électronique en supposant que le terme cinétique des noyaux atomiques est nul (en considérant les noyaux comme fixes), puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer est valable uniquement lorsque les couplages entre les mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables. Cela signifie que la fonction d'onde électronique ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux se déplacent [1].

II.3 Les méthodes appliquées pour l'étude (e, 2e)

Dans le but de mesurer la probabilité dans la réaction (e, 2e), un électron incident de moment k_i et d'énergie E_i produit une collision avec la cible (atome ou molécule), deux électrons sortants ayant des énergies E_a et E_b et des vecteurs d'onde \vec{k}_a et \vec{k}_b sont émis respectivement dans les angles solides $d\Omega_a$ et $d\Omega_b$ centrés sur les directions (θ_a, φ_a) et (θ_b, φ_b) . La section efficace triplement différentielle SETD est définie par l'expression :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a dE_b d\Omega_b} = (2\pi)^4 \frac{k_a k_b}{k_i} |T|^2 \quad (\text{II. 20})$$

Avec T : matrice de transition entre les états initial et final représenté par les fonctions d'onde du système avant et après la collision $\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$ et $\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$

$$T|\Psi_i\rangle = V|\Psi_f\rangle \quad (\text{I. 21})$$

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

$$f = \langle \Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II. 22})$$

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). 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

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \phi_{inc}(\vec{r}_0) \phi_{nlm}(\vec{r}_1) \quad (\text{II. 23})$$

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_a(\vec{r}_0) \phi_b(\vec{r}_1) \quad (\text{II. 24})$$

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

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

$$f = -\langle \phi_a \phi_b | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_{inc} \phi_{nlm} \rangle \quad (\text{II. 25})$$

II.3.1 Modèle de l'onde plane (PWBA)

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

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

En intégrant l'amplitude de diffusion donné par la relation (II. 25) par rapport à \vec{r}_0 on trouve :

$$f = \langle \phi_b | \int e^{(\vec{k}_i - \vec{k}_a) \vec{r}_0} \left(\frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right) d\vec{r}_0 | \phi_{nlm} \rangle \quad (\text{II. 26})$$

En utilisant la relation de Bethe [14] : $\int \frac{e^{i\vec{q} \vec{r}_0}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{q} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q} \vec{r}_1}$

L'équation (II. 26) devient : $f = \frac{4\pi}{K^2} \langle \phi_b | e^{i\vec{K} \vec{r}_1} - 1 | \phi_{nlm} \rangle$ (II. 27)

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-à-dire pour les collisions avec des énergies d'éjection très grandes $\gg 1$ keV.

II.3.2 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 :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(\vec{r}) = E_b \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

La solution de cette équation représente la fonction d'onde de l'électron éjecté dans le champ Coulombien créé par l'ion résiduel, cette solution s'écrit dans le système de coordonnées paraboliques [1] :

$$\varphi_{cw}(\vec{r}) = \frac{e^{\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1 + i\alpha) e^{i\vec{k}_b \vec{r}} {}_1F_1(-i\alpha, 1, -i(k_b r + \vec{k}_b \vec{r})) \quad (\text{II. 29})$$

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

$${}_1F_1(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!}, (a)_0 = 1 \text{ et } (a)_n = a(a+1)\dots(a+n-1) \quad (\text{II. 30})$$

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

$$\phi_{inc}(\vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0}, \phi_a(\vec{r}_0) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_a \vec{r}_0}$$

- L'électron éjecté est décrit par l'ondes coulombienne $\phi_b = \varphi_{cw}(\vec{r})$

L'amplitude de diffusion devient :

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{CW} | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_{nlm} \rangle \quad (\text{II. 31})$$

II.3.3 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 :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_\alpha \varphi_{DW} | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_{inc} \varphi_{nlm} \rangle \quad (\text{II. 32})$$

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

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \quad (\text{II. 33})$$

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

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DW} | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_{nlm} \rangle \quad (\text{II. 34})$$

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

$$\varphi_d(\vec{k}_b, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \sum_{l,m} i^l e^{-i\sigma_l} \frac{\chi_l(k_b, r)}{k_b r} Y_{l,m}^*(\hat{k}_b) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{II. 35})$$

$\chi_l(k_b, r)$ est la fonction radiale, solution de l'équation de Schrodinger dans le champ non Coulombien créé par l'ion résiduel.

L'onde distordue approximative

C'est une méthode alternative a été proposée par Chinoune et al [15] qui permet de tenir compte des effets de distorsions, 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 III.

$$\varphi_{DW_{approx}} = \varphi_{CW}^{Z(r)} = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{\pi Z(r_1)}{k_b}} e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_1} F_1 \left(-i \frac{Z(r_1)}{k_b}, 1, -i(\vec{k}_b \cdot \vec{r}_1 - k_b r_1) \right) \quad (\text{II. 36})$$

II.3.4 Modèle BBK

Le modèle BBK (Brauner, Briggs et Klar) prend en compte l'interaction Coulombienne mutuelle entre les électrons diffusé, éjecté et l'ion résiduel [16]. L'état final est donné 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-collisionnelles (notée PCI) entre les deux électrons, la fonction d'onde de l'état final Ψ_f s'écrit alors :

$$\psi_f = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (\text{II. 37})$$

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

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\pi Z}{2k}} \Gamma(1 + i\frac{Z}{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} {}_1F_1(-i\frac{Z}{k}, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (\text{II. 38})$$

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

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) = e^{\frac{\pi}{4k_{01}}} \Gamma(1 - \frac{i}{2k_{01}}) {}_1F_1(-i\alpha_{01}, 1, -i(k_{01}r_{01} + \vec{k}_{01}\vec{r}_{01})) \quad (\text{II. 39})$$

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

En utilisant l'approximation d'un électron actif, V est exprimé comme :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \quad (\text{II. 40})$$

Où $r_{01} = |\vec{r}_0 - \vec{r}_1|$ 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 :

$$f_{if} = \iint \varphi_c^*(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c^*(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \times V \times \exp(i\vec{k}_i \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \quad (\text{II. 41})$$

L'équation (II. 41) représente une intégrale numérique à six dimensions, ce qui nécessite un temps de calcul important. Pour éviter cet obstacle, nous appliquons la méthode de Kornberg et Miraglia [17] 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 :

$$\bar{f}(\vec{p}) = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int \exp(-i\vec{p}\vec{r}_{01}) f(\vec{r}_{01}) d(\vec{r}_{01}) \quad (\text{II. 42})$$

$$\text{Avec} \quad f(\vec{r}_{01}) = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \int \exp(i\vec{p}\vec{r}_{01}) \bar{f}(\vec{p}) d(\vec{p}) \quad (\text{II. 43})$$

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

$$f(\vec{r}_{01}) = \frac{1}{2\pi^3} \int \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}_{01}) \bar{f}(\vec{p}) d(\vec{p}) \left(\int \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}_{01}) f(\vec{r}_{01}) d(\vec{r}_{01}) \right) \quad (\text{II. 44})$$

- Si nous choisissons $V = \frac{1}{r_{01}}$ et nous prenons en compte l'expression (II. 44) de la fonction $f(\vec{r}_{01})$, l'amplitude de diffusion donné par l'équation (II. 41) est finalement réduit à :

$$f_{if} = \frac{1}{2\pi^3} \int I_1(\vec{p}) I_2(\vec{p}) I_3(\vec{p}) d(\vec{p}) \quad (\text{II. 45})$$

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

$$I_1(\vec{p}) = \int \varphi_c^*(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}_1) \varphi_{nlm}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{II.46})$$

$$I_2(\vec{p}) = \lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \int \varphi_c^*(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \exp\left[i(\vec{p} + \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_0\right] e^{-\lambda r_0} d\vec{r}_0 \quad (\text{II. 47})$$

$$I_3(\vec{p}) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \int C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \exp\left[i(\vec{k}_{01} - \vec{p}) \cdot \vec{r}_{01}\right] \frac{e^{-\gamma r_{01}}}{r_{01}} d\vec{r}_{01} \quad (\text{II. 48})$$

où λ et γ sont deux paramètres proches de 0 ($\lambda = \gamma = 0,005$).

II.3.5 Modèle BBKDW

Ce modèle [18, 19] est une combinaison de modèle BBK avec le modèle d'onde distordue DW. L'électron éjecté est représenté par une onde distordue, l'état final s'écrit alors :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_{01}) = \varphi_{CW}(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (\text{II. 49})$$

L'évaluation de l'amplitude de diffusion se fait de la même façon que celle de modèle de BBK.

II.3.6 Modèle DWBA (Approximation de Born avec des Ondes Distordues)

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 montrer cela, nous pouvons commencer par la représentation de la matrice T exacte concernant le processus (e, 2e) :

$$T = \langle \Phi_f | H - H_0 | \Phi_i \rangle \quad (\text{II. 50})$$

Où:

$$H_0|\Phi_i\rangle = E_0|\Phi_i\rangle \quad (\text{II. 52})$$

- H l'Hamiltonien total du système.
- H_0 l'Hamiltonien approximatif lié à l'état initial.
- $|\Phi_f\rangle$ et $|\Phi_i\rangle$ sont les fonctions propres respectivement finale et initiale.

L'Hamiltonien H_0 standard come suit:

$$H_0 = H_{cible} + T_{E.C} + U_{init} \quad (\text{II. 53})$$

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 :

$$H_{cible}|\Psi_{cible}\rangle = E_{cible}|\Psi_{cible}\rangle \quad (\text{II. 54})$$

Où $|\Psi_{cible}\rangle$ est la fonction propre et E_{cible} est l'énergie propre de l'hamiltonien. Maintenant, l'Hamiltonien (H_{cible}) peut s'écrire comme suit:

$$H_{cible} = \left(-\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (\text{II. 55})$$

Dans l'équation(II. 55), 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:

$$U_{init}(r) = U_{elec}(r) + U_{nuc}(r) = U_a + U_{ion} \quad (\text{II. 56})$$

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 peuvent se mettre sous la forme :

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_{cible}(\vec{r}_2)\chi_i(\vec{r}_1)\rangle \quad (\text{II. 57})$$

$$\langle\Phi_f| = \langle\Psi_{ion}\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2)| \quad (\text{II. 58})$$

Avec

- $\chi_i(\vec{r}_1)$ est la fonction d'onde du projectile (un électron incident).

- $\chi_1(\vec{r}_1)$ et $\chi_2(\vec{r}_2)$ sont respectivement les fonctions d'ondes distordues de l'électron diffusé et éjecté.
- $\Psi_{cible}(\vec{r}_2)$ est la fonction d'onde de la cible (atome ou molécule). 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 :

$$(T_{E.C} + U_{init})\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (\text{II. 59})$$

Où ε_i est l'énergie du projectile (électron). De même, l'Hamiltonien exact complet du système peut être défini comme suit :

$$H = H_{cible} + T_{E.C} + V_{int} \quad (\text{II. 60})$$

Où $V_{int} = \frac{1}{r_{12}} + U_{ion}$ est 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. 51) et (II. 58), nous obtenons :

$$H - H_0 = V_{int} - U_{int} \quad (\text{II. 61})$$

Cela nous conduit à la forme finale de DWBA, qui peut être obtenue en remplaçant les équations(II. 57), (II. 58) et (II. 61) dans l'équation (II. 50), nous obtenons donc :

$$T_{dir}^{DWBA} = \langle \Psi_{ion}\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2) | V_{int} - U_{int} | \Psi_{cible}(\vec{r}_2)\chi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II. 62})$$

Dans l'équation(II. 62), 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 l'état initial qui nécessite un traitement mathématique assez complexe. Par conséquent, la matrice T dans l'équation (II. 62) dans le cas des molécules peut être écrite comme suit :

$$T_{dir}^{DWBA} = \langle \Psi_{ion}\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2) | V_{int} - U_{int} | \Psi_{Mol}(\vec{r}_2)\chi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{II. 63})$$

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) [20-23] dans certaines conditions cinématiques.

II.3.7 Modèle CCC « Convergent Close Coupling »

Ce modèle privilégie la description de la diffusion d'électrons sur des cibles d'hélium et d'hydrogène à toutes les énergies de projectile, ce modèle implique une résolution numérique. Pour les cibles ne comportant qu'un seul électron (H , He^+ , ...), dont les fonctions d'onde sont

exactement connues, le problème de diffusion électronique peut être résolu numériquement avec une très bonne précision.

La méthode CCC est une approche proposée par Massey et Mohr [24] pour l'ionisation de l'hélium numérique basée sur le développement de la fonction d'onde totale de système en termes de somme de produits des états propres de l'Hamiltonien et des fonctions décrivant le mouvement du projectile. Les coefficients de développement des fonctions inconnues sont déterminés en résolvant un ensemble d'équations intégrales et différentielles couplées. La section efficace triplement différentielle SETD est obtenue selon cette méthode par la forme suivante [25] ;

$$\sigma^{(3)} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \sum_s |f_s|^2 \quad (\text{II. 64})$$

Où f_s est l'amplitude de diffusion qui est donnée par :

$$f_s = \sum_{l,m} \langle X_s | \phi_n^{Nslm} \rangle \langle k \phi_n^{Nslm} | T^n | \phi_i^N \Phi_i \rangle \quad (\text{II. 65})$$

Avec:

- ϕ_n^N représente la base des fonctions du développement [26] où cette base est obtenu en diagonalisant l'Hamiltonien de la cible sous forme de base de Laguerre.
- $|\Phi_i\rangle$ est une onde plane asymptotique correspondant au projectile tandis que $|X_s\rangle$ représente la fonction d'onde de la cible.

II.3.8 La méthode R-matrix

La méthode R-matrix a été utilisée en mécanique quantique pour étudier les résonances dans la diffusion nucléaire des particules chargées (électrons, positrons et photons) par Wigner et Eisen Bud [27] pour des cibles atomiques et moléculaires [28].

Dans le cas de la simple ionisation par impact électronique, la méthode R-matrix a été utilisée pour calculer la SETD. Nous prenons l'exemple de l'atome d'hélium, le système est décrit comme suit :

$$e(k_i, l_i) + \begin{pmatrix} He(1s^2) & {}^1S \\ He(1s2s) & {}^3S \\ He(1s2s) & {}^3S \end{pmatrix} \rightarrow e(k_s, l_s) + He^+(nl) + e(k_e, l_e) \quad (\text{II. 66})$$

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. En utilisant les approximations suivantes:

- L'électron ionisant « rapide » avec les moments initial et final k_i et k_s , est décrit par des ondes distordues.
- $e(k_e, l_e)$ est un électron « lent » et les états électroniques initial et final Ψ_i et $\Psi_f[He^+(nl) + e(k_2, l_2)]$ sont représentés par un développement de matrice R avec des conditions aux limites appropriées.
- L'interaction coulombienne $\sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ entre l'électron ionisant rapide et les électrons de la cible est prise en compte.
- L'interaction post-collision ainsi que les effets d'échange entre les deux électrons du continuum de l'état final sont négligés.

Ainsi, l'amplitude de diffusion $f(k_i, k_s, k_e)$ est donnée par [29] :

$$f(k_i, k_s, k_e) = -\frac{1}{(2\pi)^{\frac{5}{2}}} \left\langle \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_{N+1}) \left| \int \varphi_0^*(k_i, r) \sum_j \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \varphi_s(k_s, r) dr \right| \Psi_f(r_1, r_2, \dots, r_{N+1}) \right\rangle \quad (\text{II.67})$$

Avec φ_0 et φ_s sont des fonctions d'ondes distordues décrivant les électrons incident et diffusé respectivement.

Références bibliographiques

- [1] Z. Rezkallah Z 2011 *Thèse de doctorat, université de setif1.*
- [2] Amaldi Jr U, Egidi A, Marconero R and Pizzella G 1969, *Rev. Sci. Instr.* **40**, 1001
- [3] Ward S J and Macek J H 1994. *Phys. Rev. A*, **49**, 1049
- [4] Avaldi L, McCarthy IE, Stefani G 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 3305
- [5] Ehrhardt H, Schlulz M, Tekaats T and Willmann K 1969, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89
- [6] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Dal Capello C, Rouault M and Duguet A 1984, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, 2219
- [7] Inokuti M 1971, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297
- [8] Grum-Grzhimailo A N 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 1695
- [9] Rudge M R H and Schwartz S B 1966 *Proc. Phys. Soc.* **88** 563-78, 579-85
- [10] Nehawa S 2016 *Thèse de doctorat, université de setif1.*
- [11] Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2176–2185.
- [12] 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,” Inc.
- [13] Trygve H, Jorgensen P and Olsen J 2000 *In Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley Sons, Inc.
- [14] Bethe H A 1930 *Ann. Phys. Lpz.* **5** 325
- [15] Chinoune M, Houamer S, Dal Cappello C and Galstyan A 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 205201
- [16] Brauner M, Briggs J S, Klar H 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 2265
- [17] Kornberg M A and Miraglia J E 1993 *Phys. Rev. A* **48**, 3714
- [18] Khatir T, Houamer S and Dal Cappello C 2019 *J. Phys. B* **52** 245201
- [19] Attia M, Houamer S, Khatir T, Bechane K and Dal Cappello C 2023 *J. Phys. B.* **56** 075201.
- [20] Madison D H and Al-Hagan O 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 7180
- [21] Madison D H, Bartschat K and Peacher J L 1991, *Phys. Rev. A*, **44** 1304

- [22] Pflüger T, Zatsarinny O, Bartschat K, Senfleben A, Ren X, Ullrich J and Dorn A Apr 2013 *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 153202
- [23] Prideaux A and Madison D H 2003 *Phys. Rev. A*, **67** 052710
- [24] Massey H S W and Mohr C B O 1933 *Proc. Roy. Soc. A* **140** 613
- [25] McCarthy I E and Weigold E 1976 *Phys. Rev. A* **27 C** 275.
- [26] Naja I 2008 *Thèse de doctorat en sciences, Université PARIS-SUD 11*.
- [27] Wigner EP, Eisenbud L 1947 *Phys. Rev. A* **72** 29
- [28] Rudberg E 1930 *Proc. Roy. Soc. London A* **129** 628
- [29] Schneider BI 1975 *Phys. Rev. A* **11** 1957

CHAPITRE III

APPLICATION D'UN MODELE BBK AMELIORE

$$(BBK2CW_{Z(r)} \equiv BBK2DW_{aprx})$$

L'ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons permet d'étudier en détail les interactions fondamentales au niveau atomique et moléculaire, elle représente du point de vue de la mécanique quantique un problème à N corps qui n'est pas résolu de façon exacte. Dans le cas de la simple ionisation, l'importance des expériences (e, 2e) se révèle comme un outil essentiel pour comprendre les détails des collisions atomiques et moléculaires [1-4] correspondant théoriquement à un problème à trois corps. La section efficace triplement différentielle (SETD), mesurée dans ces expériences, représente la probabilité que les électrons diffusés et éjectés soient détectés en coïncidence en connaissant leurs énergies et leurs directions [5]. Ce domaine suscite un grand intérêt en raison de son utilité potentielle dans des domaines stratégiques tels que la radiothérapie médicale, qui joue un rôle important dans le traitement des tumeurs [6].

Sur le plan théorique, les collisions atomiques et moléculaires jouent un rôle fondamental dans la théorie mécanique quantique [7-9]. Il souligne les défis expérimentaux pour mesurer les (SETD) dans les interactions (e,2e) pour les atomes [10-12] et les molécules [13-15] de manière absolue, posant ainsi un défi théorique important. Ces processus à trois corps n'ont pas de solutions générales exactes, nécessitant des méthodes numériques approximatives dans les études théoriques. Pour les atomes, le modèle de convergent close coupling (CCC) [16] représente actuellement une référence pour la théorie, tandis que pour les molécules, l'approche des ondes distordues (M3DW) [17] est la méthode standard la plus efficace jusqu'à présent dans l'étude des processus (e,2e). Malgré des calculs ab initio complets, des divergences importantes persistent même pour les atomes [18-19], pour les molécules complexes la situation est plus complexe à cause des orientations aléatoires et la nature multicentrique du problème limitant les progrès théoriques pour les molécules les plus simples [20-22]. Pour rendre les calculs plus gérables, des approximations sont souvent utilisées, surtout pour les molécules complexes [23].

Dans ce travail, nous introduisons une approche théorique améliorée pour décrire la réaction (e,2e) dans le cas d'atomes et de molécules. Cette approche quantique représente en fait une extension du modèle antérieur BBK qui a fourni des résultats satisfaisants pour certaines cibles [24-26]. Le modèle proposé consiste à utiliser le modèle BBK dans lequel les électrons éjectés et diffusés sont tous deux représentés par des ondes Coulombiennes avec une charge variable $Z(r)$ au lieu d'une charge effective ($Z=1$). L'interaction post-collisionnelle (PCI) entre les électrons dans la voie de sortie est prise en considération et traitée de façon exacte dans les calculs. Le modèle est finalement validé par comparaison avec des expériences récentes et d'autres théories. Dans le cas de molécules le problème de calcul multicentrique est évité en prenant des cibles moléculaires décrites par des fonctions d'onde à monocentrique réduisant ainsi les calculs à des cas quasi atomiques. Les molécules étudiées sont de type XH_n , avec des orbitales moléculaires centrées sur l'atome X en raison de la faible masse de l'atome d'hydrogène, le choix de fonction monocentrique est bien justifié dans ces conditions. L'approximation du cœur gelé est également utilisée, réduisant ainsi le problème de N électrons à celui d'un électron actif. L'étude est effectuée dans le cadre de la cinématique coplanaire asymétrique à différentes énergies d'impact et une gamme variée d'énergies d'éjection et d'angles de diffusion, en se concentrant sur les orbitales externes où l'approximation gelée est généralement valide [27].

III.1 Analyse caractéristique des cibles étudiés

Dans cette section on s'intéresse à l'étude des cibles atomiques et moléculaires, telles que leur masse, leur charge, leur nombre quantique et la configuration électronique (les orbitales externes) et d'autres paramètres liés à leur comportement dans différentes conditions.

III.1.1 cibles atomiques

III.1.1.1 Néon (Ne)

Le néon est un élément chimique ($Z=10$) qui est l'un des gaz inertes 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 type Hartree-Fock de Clémenti dont les orbitales atomiques sont des fonctions d'onde de type Slater [28] :

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

Où $N_{n_{ik}} = \frac{(2\varepsilon_{ik})^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{(2n_{ik})!}}$ est un facteur de normalisation, les paramètres ($n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \varepsilon_{ik}, a_{ik}$) sont donnés dans le Tableau (III.1).

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

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	\mathcal{E}	<i>a</i>		
				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
Énergie d'ionisation (u.a)				32.77248	1.93043	0.85044

III.1.1.2 Argon (Ar)

L'argon est un gaz rare ($Z=18$), il existe dans l'état gazeux à température ambiante et représente une cible largement étudiée en théorie et en expérience. Sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3p^6$. L'électron actif de l'atome d'argon est également représenté par les fonctions d'onde Clémenti [28] :

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

Les paramètres ($n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \mathcal{E}_{ik}, a_{ik}$) sont donnés dans le Tableau (III.2).

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

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	\mathcal{E}	<i>a</i>				
				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
Énergie d'ionisation (u.a)				118.61039	12.32219	1.27735	0.957150	0.59102

III.1.2 cibles moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires (OM-CLOA) donne la configuration électronique de l'état fondamental sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Pour la présente étude les molécules choisies sont de type XH_n , formées d'un atome lourd X et n atomes d'hydrogène.

Les orbitales moléculaires sont définies par des combinaisons linéaires des fonctions d'onde monocentrique de Moccia [29], centrées sur l'atome le plus lourd, 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 $S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques réelles, données par :

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

Les fonctions d'onde sont calculées par la méthode de self-consistante de Hartree-Fock qu'on trouve d'ailleurs dans la littérature Self-Consistent Field Molecular Orbitals (SCF-MO) où les paramètres ξ_{ik} sont calculées par la méthode variationnelle.

De plus, la section efficace complètement différentielle pour les molécules est exprimée comme suit :

$$\sigma^{(4)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_{Euler} d\Omega_a d\Omega_b dE_b} = (2\pi)^4 \frac{k_a k_b |T_{if}|^2}{k_0} \quad (\text{III-5})$$

Avec $d\Omega_{Euler} = d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma$ où (α, β, γ) sont les angles d'Euler habituels. Comme les cibles moléculaires sont orientées de manière aléatoire, l'équation (III-5) doit être moyennée sur les angles d'Euler, La SETD est alors définie comme suit :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int \sigma^{(4)} d\Omega_{Euler} \quad (\text{III-6})$$

L'intégration sur les angles d'Euler dans l'équation (III-6) est effectuée analytiquement, permettant des économies significatives en temps de calcul. La motivation pour ce travail actuel est fournie par la nécessité de modèles améliorés pour explorer la distribution angulaire des sections efficaces de diffusion triple, car certaines divergences entre la théorie et l'expérience sont toujours observées même pour des cibles atomiques.

III.1.2.1 La molécule H_2O

La molécule H_2O ($Z=10$) est la formule chimique de l'eau, elle est composée de deux atomes d'hydrogène ($Z=1$) liés à un atome d'oxygène ($Z=8$) occupe le centre, cette molécule possède une configuration électronique représentée comme suit : $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$.

Les fonctions d'onde de la molécule H_2O sont représentées par les fonctions d'onde monocentrique de Moccia. Les paramètres $(n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \xi_{ik}, a_{ik})$ et les énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de cette molécule sont donnés dans le Tableau (III.3).

Tableau III.3 : Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule H_2O .

n	l	m	\mathcal{E}	a				
				1a₁	2a₁	3a₁	1b₂	1b₁
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
Énergie d'ionisation (u.a)				20.5249	1.3251	0.5561	0.6814	0.4954

III.1.2.2 La molécule NH_3

La molécule NH_3 ($Z=10$) est la formule chimique de l'Ammoniac, composée d'un atome d'azote ($Z=7$) et trois atomes d'Hydrogène ($Z=1$), avec une configuration électronique : $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1e^4$; où l'orbitale $1e^4$ est une orbitale dégénérée et s'écrit en réalité : $1e^4 = 1e_x^2 1e_y^2$.

Les fonctions d'onde de la molécule NH_3 sont représentées par les fonctions d'onde monocentrique de Moccia. 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 0.4 : Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule NH_3 .

n	l	m	\mathcal{E}	a				
				$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1t_y$	$1t_z$
1	0	0	11.000	0.06572	0.01175	0.00605		
1	0	0	6.400	0.93704	-0.23268	-0.06461		
2	0	0	1.750	-0.01261	0.75114	0.24313		
2	0	0	1.280	0.00524	0.12576	-0.14177		
2	0	0	2.560	0.01545	0.14793	0.07510		
3	2	0	1.600	0.00002	-0.07830	-0.01440		
3	2	0	2.350	-0.00006	0.00659	-0.00699		
2	1	0	1.340	-0.00164	-0.14357	0.95405		
2	1	0	1.990	0.00393	-0.01826	-0.29504		
2	1	0	2.900	-0.00355	-0.00938	0.40188		
4	3	0	2.000	0.00011	0.04992	-0.04098		
4	3	-3	2.000	-0.00020	-0.08013	0.02420		
3	2	1	1.600				-0.18794	
3	2	1	2.350				0.03710	
3	2	-2	1.600				-0.22929	
3	2	-2	2.350				0.05282	
2	1	1	1.340				1.00304	
2	1	1	1.990				-0.28579	
2	1	1	2.900				0.31169	
4	3	1	2.000				-0.04008	
4	3	-2	2.000				0.06080	
3	2	2	1.600					-0.22929
3	2	2	2.350					0.05282
3	2	-1	1.600					-0.18794
3	2	-1	2.350					0.03710
2	1	-1	1.340					1.00304
2	1	-1	1.990					-0.28579
2	1	-1	2.900					0.31170
4	3	2	2.000					0.06080
4	3	-1	2.000					-0.04008
Énergie d'ionisation (u.a)				15.5222	1.1224	0.4146	0.5956	0.5956

III.1.2.3 La molécule CH_4

La molécule CH_4 ($Z=10$) est la formule chimique de méthane, composée d'un atome de carbone ($Z=6$) et quatre atomes d'Hydrogène ($Z=1$), avec une configuration électronique : $1a_1^2 2a_1^2 1t_2^6$; où l'orbitale $1t_2^6$ est une orbitale dégénérée qui s'écrit en réalité : $1t_2^6 = 1t_{2x}^2 1t_{2y}^2 1t_{2z}^2$.

Les fonctions d'onde de la molécule CH_4 sont représentées par les fonctions d'onde monocentrique de Moccia. 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.5)

Tableau 0.5 : Paramètres des fonctions d'onde de Moccia et énergies d'ionisation des orbitales moléculaires de la molécule CH_4 .

n	l	M	\mathcal{E}	a				
				1a₁	2a₁	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
Énergie d'ionisation (u.a)				11.1949	0.9204	0.5042		

III.2 Étude des effets de distorsion

Dans la réaction $(e,2e)$, le projectile d'énergie E_0 et de moment k_0 entre en collision avec la cible et l'ionise. Les électrons diffusé et éjectés, avec des énergies et moments respectifs

(E_a, k_a) et (E_b, k_b) , sont détectés en coïncidence, où les lois de conservation doivent être vérifiées :

$$\frac{k_0^2}{2} = \frac{k_a^2}{2} + \frac{k_b^2}{2} + I \quad \text{et} \quad \vec{k}_0 = \vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{q}$$

où I et q représentent respectivement l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la cible et la quantité de mouvement du recul ionique. Une autre grandeur appelée le transfert d'impulsion, définie comme K représente également une propriété fondamentale des processus (e,2e). La probabilité d'ionisation simple est obtenue en calculant la section efficace triplement différentielle exprimée comme.

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^{(3)}\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_b} = (2\pi)^4 \frac{k_a k_b}{k_0} |T_{if}|^2 \quad (\text{III-7})$$

L'élément de matrice T_{if} est donné par :

$$T_{if} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \quad (\text{III-8})$$

Avec Ψ_i et Ψ_f représentent respectivement les états initial et final. Dans le cadre de l'approximation à une particule, l'interaction entre le projectile et la cible est écrite comme suit

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} \quad (\text{III} - 9)$$

Tandis que

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{e^{i\vec{k}_i \vec{r}_0}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{III} - 10)$$

Où $\varphi_i(\vec{r}_1)$ est la fonction d'onde qui décrit les états liés de la cible.

Concernant Ψ_f état final, nous aborderons ce sujet dans ce qui suit.

III.2.1 Représentation de l'état final

III.2.1.1 Modèle de $CW_{Z(r)}$ « onde coulombienne avec charge variable »

Dans ce modèle, une approximation est utilisée pour tenir compte des effets de distorsion, les électrons du continuum dans la voie de sortie sont décrits par des ondes distordues approximatives. On utilise alors une onde Coulombienne (CW) avec une charge variable Z(r) au lieu d'une charge effective dans la description des électrons éjectés et diffusés, l'électron incident est quand lui représenté par une onde plane.

$$\varphi_c^z(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} {}_1F_1\left(-i\frac{Z(r)}{k}, 1, -i(\vec{k}\cdot\vec{r} - kr)\right) e^{\frac{\pi Z(r)}{2k}} \Gamma\left(1 + i\frac{Z(r)}{k}\right) \quad (\text{III} - 11)$$

La charge variable $Z(r)$ vue par les électrons éjecté et diffusé dans ce modèle est

- Si $r = 0 \longrightarrow Z(r) = Z$, avec Z est la charge au centre de l'ion résiduel.
- Si $r \rightarrow \infty \longrightarrow Z(r) = I$.

III.2.1.1.1 Calcul de la charge variable

Les charges variables $Z(r)$ sont déterminées de manière analytique pour les cibles atomiques et moléculaires, offrant ainsi des gains substantiels en termes de temps et de calcul. Il convient de noter également si l'on adopte une charge constante vue par l'électron égale $Z = 1$, le présent modèle se réduit au modèle BBK purement Coulombien. La charge variable $Z(r)$ est calculée analytiquement en utilisant le potentiel moyenné sphérique $U(r)$ de la cible tel que perçu par l'électron :

$$U_i(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V_i(\vec{r}_1) d\Omega = -\frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-12})$$

Le potentiel $V_i(\vec{r}_1)$ est le potentiel standard de Hartree défini par :

- Pour les atomes $V_i(\vec{r}_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{i=1}^{N_0} N_{ij} \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r}$ (III - 13)

Où équation (III-12) devient :

$$U_i(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left\{ -\frac{Z}{r_1} + \sum_{i=1}^{N_0} N_{ij} \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} \right\} d\Omega = -\frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-14})$$

- Pour les molécules $V_i(\vec{r}_1, \vec{R}_l) = -\sum_{N=1}^M \frac{Z_N}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_N|} + \sum_{i=1}^{N_0} N_{ij} \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r}$ (III - 15)

Où M est le nombre du noyau, N_0 est le nombre d'orbitales, N_{ij} est le nombre d'électrons dans $i^{\text{ème}}$ orbitale, Z_N leurs charges et R_N représente leurs positions par rapport au centre de masse moléculaire.

$\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde représentant l'électron lié, elle est représentée par une combinaison linéaire de fonctions de Slater comme :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\mathcal{E}_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{III} - 16)$$

III.2.1.1.2 Application de la charge variable des cibles étudiées

III.2.1.1.2.1 Cibles atomiques

❖ **Atomes de Néon :**

Dans le cas de l'ionisation de l'orbitale atomique 2p du Néon, le potentiel statique donné par équation (III-14) devient :

$$U_{2p}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left[-\frac{10}{r_1} + 2 \int \frac{|\varphi_{1s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 5 \int \frac{|\varphi_{2p}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right] d\Omega_1 = -\frac{Z_{2p}(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-17})$$

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

multipolaire
$$\frac{1}{|r - r_1|} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} Y_{l,m}^*(\Omega) Y_{l,m}(\Omega_1) \quad (\text{III-18})$$

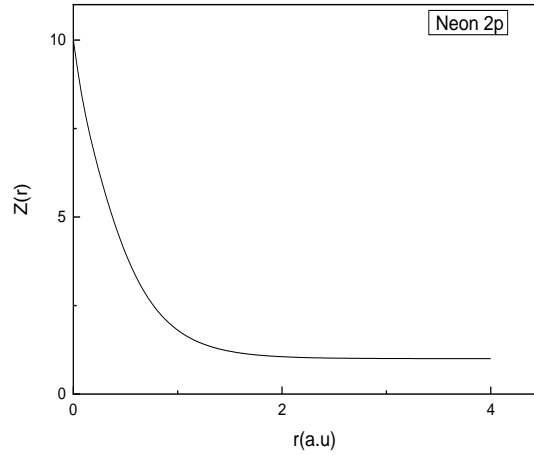


Figure III.1 : Variation de la charge effective Z(r) en fonction de r dans le cas d'ionisation d'orbitale atomique 2p de Néon ($N\mathbf{e}_{2p}$).

❖ **Atome d'Argon**

Dans le cas de l'ionisation de l'orbitale atomique 3p d'Argon, le potentiel statique donné par l'équation (III-14) devient :

$$U_{3p}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left[-\frac{18}{r_1} + 2 \int \frac{|\varphi_{1s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{3s}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 6 \int \frac{|\varphi_{2p}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 5 \int \frac{|\varphi_{3p}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right] d\Omega_1 = -\frac{Z_{3p}(r_1)}{r_1} \quad (\text{III-19})$$

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

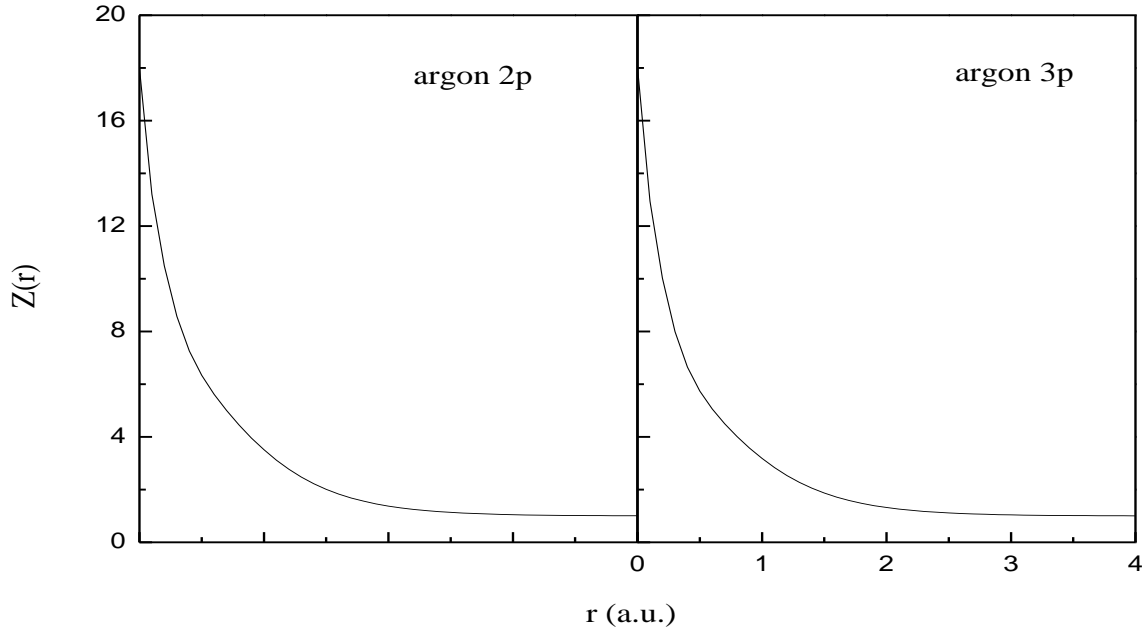


Figure III.2 : Variation de la charge effective $Z(r)$ en fonction de r dans le cas de l'ionisation des orbitales atomiques 2p et 3p de l'argon (Ar_{2p}, Ar_{3p}).

III.2.1.1.1.2 Cibles moléculaires

❖ **La molécule H_2O**

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

$$\begin{cases} U_{1b_1}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left(-\frac{2}{R_1} - \frac{8}{r_1} + 1 \int \frac{|\varphi_{1b_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1b_2}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{3a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1b_1}(r_1)}{r_1} \quad \dots r_1 < R_1 \quad \text{(III-20)} \\ U_{1b_1}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left(-\frac{2}{r_1} - \frac{8}{r_1} + 1 \int \frac{|\varphi_{1b_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1b_2}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{3a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1b_1}(r_1)}{r_1} \quad \dots r_1 > R_1 \end{cases}$$

On peut voir sur la figure 0.3 : la variation de la charge $Z(r)$, comme des fonctions d'onde centrées sur l'atome d'oxygène ; l'électron éjecté voit une charge $Z=8$ au centre qui diminue progressivement jusqu'à la valeur asymptotique $Z=1$. On remarque également l'existence d'un point anguleux au voisinage de la longueur de la liaison ($r = R = 1,81 \text{ u.a.}$).

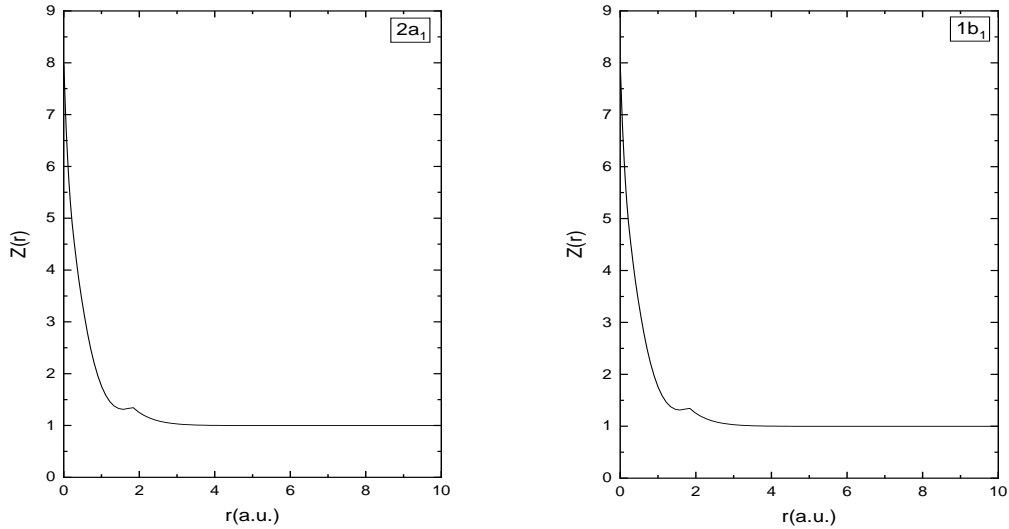


Figure III.3 : Variation de $Z(r)$ en fonction de r dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires $1b_1$ et $2a_1$ d'eau.

❖ **La molécule CH_4**

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

$$\begin{cases} U_{1t_{2z}}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left(-\frac{4}{r_1} - \frac{6}{r_1} + 5 \int \frac{|\phi_{1t_{2z}}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\phi_{2a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\phi_{1a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1t_{2z}}(r_1)}{r_1} \quad \text{---} r_1 < R_1 \\ U_{1t_{2z}}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left(-\frac{4}{R_1} - \frac{6}{r_1} + 5 \int \frac{|\phi_{1t_{2z}}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\phi_{2a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\phi_{1a_1}|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{1t_{2z}}(r_1)}{r_1} \dots \quad r_1 > R_1 \end{cases} \quad \text{(III-21)}$$

Sur la figure III.4 ; on observe la variation de $Z(r)$ pour les orbitales moléculaires $1t_{2z}$ et $2a_1$ de CH_4 , étant donné que nous utilisons des fonctions d'onde centrées sur l'atome le plus lourd, l'électron émis perçoit la charge de l'atome central ($Z = 6$ pour l'atome de carbone). De plus, comme dans le cas de H_2O , on observe un point voisinage de la longueur de la liaison ($r = R = 1,98$ u.a.).

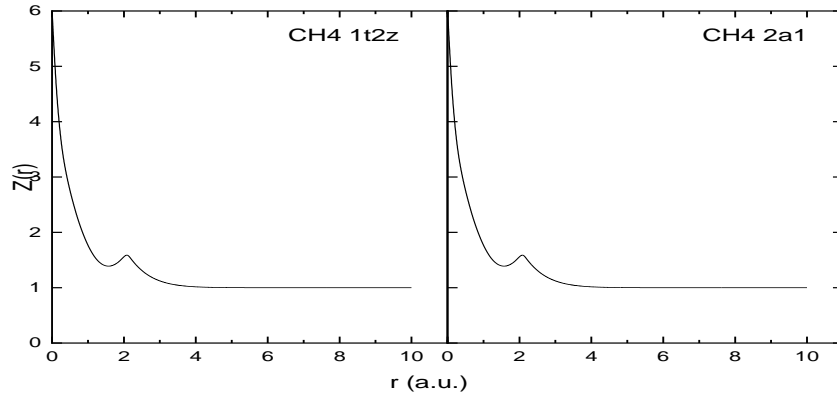


Figure 0.4 : **Variation de $Z(r)$ en fonction de r dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires $1t_{2z}$ et $2a_1$ et du méthane.**

❖ **La molécule NH_3**

Dans le cas de l'ionisation de l'orbitale moléculaire $3a_1$ de la molécule (NH_3), le potentiel moyen donné par l'équation (III-15) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{3a_1}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left(\frac{-3}{R_1} - \frac{7}{r_1} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + \int \frac{|\varphi_{3a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 4 \int \frac{|\varphi_{1e}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{3a_1}(r_1)}{r_1} \quad R_1 < r_1 \\ U_{3a_1}(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int \left(\frac{-3}{r_1} - \frac{7}{r_1} + 2 \int \frac{|\varphi_{1a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 2 \int \frac{|\varphi_{2a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + \int \frac{|\varphi_{3a_1}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} + 4 \int \frac{|\varphi_{1e}|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r} \right) d\Omega_1 = -\frac{Z_{3a_1}(r_1)}{r_1} \quad R_1 > r_1 \end{array} \right. \quad (III-22)$$

Sur la figure III.5 ; on observe la variation de $Z(r)$ pour l'orbitale moléculaire $3a_1$ de NH_3 , étant donné que nous utilisons des fonctions d'onde centrées sur l'atome le plus lourd, l'électron émis voit la charge de l'atome central ($Z = 7$ pour l'atome d'azote). On observe également un point anguleux voisinage de la longueur de la liaison ($r = R = 1,928u. a$)

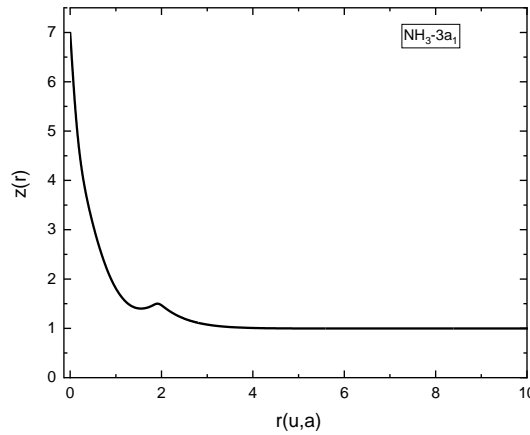


Figure III.5 : Variation de $Z(r)$ en fonction de r dans le cas d'ionisation des orbitales moléculaires $3a_1$ et du NH_3 .

III.2.1.2 Modèle de 1DW (l'onde distordue)

Dans ce modèle, on représente les électrons incident et diffusé par une onde plane :

$$\varphi_{PW}(\vec{k}_i, \vec{r}_0) = \exp(i\vec{k}_i, \vec{r}_0); \quad \varphi_{PW}(\vec{k}_a, \vec{r}_0) = \exp(i\vec{k}_a, \vec{r}_0) \quad (\text{III-23})$$

où les états liés de la sont décrits par des fonctions d'onde de Clémenti dont les orbitales atomiques (fonctions d'onde de type Slater) dans le cas des cibles atomique :

$$\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{(2\varepsilon_{ik})^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} a_{ik} r_1^{n_{ik}-1} e^{-\varepsilon_{ik}} Y_{l_{ik}, m_{ik}} \quad (\text{III-24})$$

De même, dans le cas des cibles moléculaires, les orbitales sont représentées par des combinaisons linéaires des fonctions d'onde monocentrique de Moccia, écrites sous la forme :

$$\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^{N_i} \frac{(2\varepsilon_{ik})^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} a_{ik} r_1^{n_{ik}-1} e^{-\varepsilon_{ik}} S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) \quad (\text{III-25})$$

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

$$\begin{cases} S_{l_{ik}, m_{ik}}(\hat{r}) = \left(\frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right)^{-1/2} \left\{ Y_{l_{ik}, -|m_{ik}|}(\hat{r}) + (-1)^{m_{ik}} \left(\frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}, |m_{ik}|}(\hat{r}) \right\}; m_{ik} \neq 0 \\ S_{l_{ik}, 0}(\hat{r}) = Y_{l_{ik}, 0}(\hat{r}); m_{ik} = 0 \end{cases} \quad (\text{III-26})$$

L'électron éjecté est représenté par une onde distordue approximative (onde coulombienne avec charge variable $Z(r)$) définit comme suit :

$$\varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) = \varphi_{CW}^{Z(r)}(\vec{k}_b, \vec{r}_1)$$

$$= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{\pi Z(r_1)}{2k_b}} e^{i\vec{k}_b \cdot \vec{r}_1} F_1 \left(-i \frac{Z(r_1)}{k_b}, 1, -i(\vec{k}_b \cdot \vec{r}_1 - k_b r_1) \right) \Gamma \left(1 + i \frac{Z(r_1)}{k_b} \right) \quad (\text{III} - 27) -$$

Dans le cadre de l'approximation à un électron actif, l'amplitude de diffusion T_{if} s'écrit

$$T_{if} = -\frac{1}{2\pi} \langle \varphi_{PW}(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \varphi_{PW}(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{III-28})$$

Où $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0}$ est un potentiel purement coulombien

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

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_1} - 1 | \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle; \quad \vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a \quad (\text{III-29})$$

III.2.1.3 Modèle de 2DW

Le modèle précédent (1DW) est maintenant étendu vers le modèle (2DW) en représentant les électrons éjecté et diffusé par une onde distordue approximative. L'amplitude de diffusion s'écrit alors

$$T_{if} = -\frac{1}{2\pi} \langle \varphi_{DW}(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \varphi_{PW}(\vec{k}_i, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{III-30})$$

III.2.1.4 Modèle de BBK2DW_{apprx} (BBK2CWZ)

Il est important de souligner que même pour le modèle 2DW, divers problèmes surgissent en raison des défis numériques associés à l'évaluation de l'élément de matrice T_{if} . Cette complexité diminue d'autant mieux lorsque les effets de distorsion de les électrons éjecté et diffusé sont pris en considération tandis que l'Interaction Coulombienne Interne (PCI) est traitée avec précision à tous les ordres. L'objectif est de créer un modèle simple permettant des calculs analytiques à toutes les étapes du traitement théorique. Enfin, Ce modèle BBK2DW (BBK2CWZ) est validé en le comparant à des expériences récentes, pour une comparaison exhaustive avec la théorie.

Nous considérons ici une cinématique asymétrique coplanaire où les effets d'échange sont négligés, l'état initiale est écrit comme suit :

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{III-31})$$

L'état final est écrit comme suit :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_{01}) = \varphi_{DW}(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (\text{III-32})$$

Avec

$$\varphi_{DW}(\vec{k}, \vec{r}) = \varphi_c^z(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{\pi Z(r)}{2k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} {}_1F_1\left(-i\frac{Z(r)}{k}, 1, -i(\vec{k}\cdot\vec{r} - kr)\right) \Gamma\left(1 + i\frac{Z(r)}{k}\right) \quad (\text{III-33})$$

$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01})$ représente l'PCI et il est écrit comme suit :

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) = e^{\left(\frac{\pi}{4k_{01}}\right)} \Gamma\left(1 - \frac{i}{2k_{01}}\right) {}_1F_1\left(-i\alpha_{01}, 1, -i(k_{01}r_{01} + \vec{k}_{01}\vec{r}_{01})\right) \quad (\text{III-34})$$

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

Dans ce modèle, l'amplitude de diffusion T_{if} s'écrit :

$$T_{if} = \langle \varphi_{DW}(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \frac{e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \cdot \varphi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (\text{III-35})$$

$$T_{if} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \iint \varphi_{DW}^*(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}^*(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \frac{e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}}{r_{01}} \cdot \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \\ - \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \iint \varphi_{DW}^*(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_{DW}^*(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \frac{e^{i\vec{k}_i\vec{r}_0}}{r_0} \cdot \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \quad (\text{III-36})$$

L'évaluation de ce terme se fait à l'aide de la méthode de **Miraglia** qui permet en fait d'éviter les problèmes de calculs causés par le terme \vec{r}_{01} dans l'intégrale, les transformées de Fourier sont alors utilisées et les calculs sont simplifiés de façon considérable.

$$\bar{\varphi}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\vec{r}} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \varphi(\vec{r}) d\vec{r} \quad \longrightarrow \quad \bar{\varphi}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\vec{r}} \bar{\varphi}(\vec{p}) d\vec{p}$$

III.3 Résultats et Discussion

Nous avons l'intention de préciser dans le détail de calculs comment la charge variable $Z(r)$ perçue par les deux électrons pendant leur interaction avec l'ion résiduel est traitée. L'électron éjecté voit une charge $Z_N = N$ au centre de la cible et asymptotiquement $Z_N = 1$. Pour l'électron diffusé, nous devons souligner un détail important, car nous considérons ici une cinématique coplanaire asymétrique où l'électron diffusé est plus rapide que l'électron éjecté. Au centre de la cible, l'électron diffusé voit une charge $Z_s = N$, tandis qu'asymptotiquement, deux possibilités doivent être prises en compte : premièrement, l'électron diffusé pourrait voir asymptotiquement une charge $Z_s = 1$ comme celle de l'électron éjecté, le modèle est alors appelé BBK2CWZ1. D'autre part, comme l'électron diffusé est plus rapide, il pourrait également ressentir que l'électron éjecté fait partie de la cible ionique et voit une charge asymptotique $Z_s = 0$, le modèle est alors appelé BBK2CWZ0.

III.3.1 Application pour les charges variables

Pour illustrer, nous présentons les charges variables utilisées dans ces modèles pour l'ionisation de la couche 2p de Ne et de l'orbitale moléculaire 1b1 de H₂O.

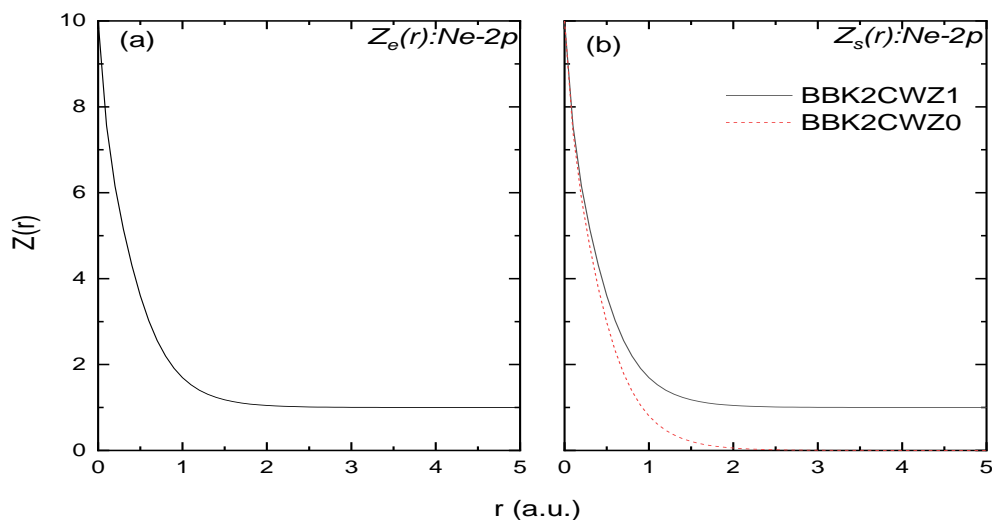


Figure III.6 Charge variable $Z(r)$ vue par l'électron éjecté (panneau a) et l'électron diffusé (panneau b) pendant le processus d'ionisation 2p de Ne.

La figure 0.6 montre les charges variables $Z_e(r)$ et $Z_s(r)$ correspondant respectivement aux électrons éjecté et diffusé lors de l'ionisation du néon 2p, selon les modèles BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0. On observe que $Z_e(r)$ diminue de $Z_e = 10$ à $Z_e = 1$, tandis que $Z_s(r)$ diminue de $Z_s = 10$ à $Z_s = 1$ ou $Z_s = 0$. Une allure similaire est observée dans la figure III.7 pour l'ionisation de l'orbitale moléculaire 1b1 de H₂O, On constate néanmoins certaines différences par rapport au cas atomique. Tout d'abord, en utilisant des orbitales moléculaires centrées sur l'atome le plus lourd (l'oxygène pour H₂O), l'électron sortant voit une charge $Z_N = 8$ au centre du système, représentant la charge de l'atome d'oxygène. Ensuite, les charges variables $Z(r)$ montrent un point angulaire près de $r = R = 1,814$ au (la longueur de liaison), constituant une propriété purement moléculaire. Dans les deux cas examinés (pour Ne et H₂O). On note également que les charges variables ($Z_e(r)$ et $Z_s(r)$) diminuent rapidement vers $Z = 1$ ou $Z = 0$ pour des distances inférieures à $r = 4$ au dans les deux modèles.

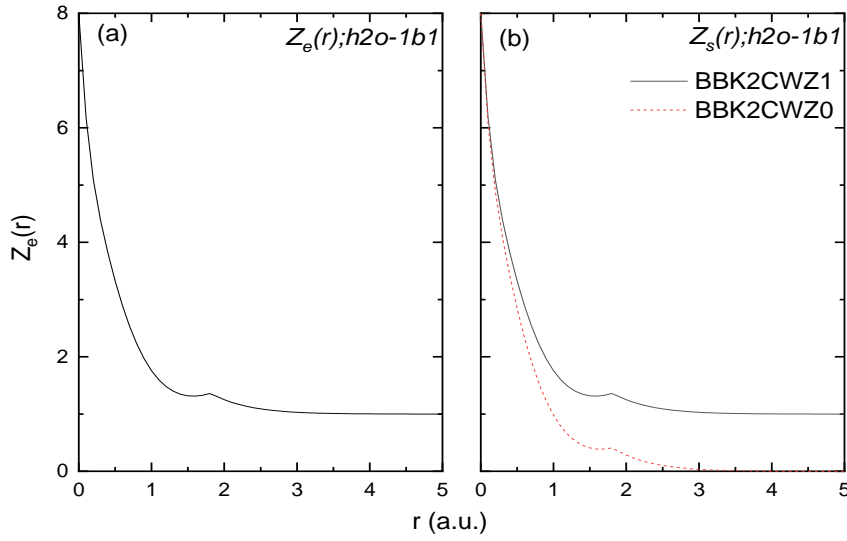


Figure III.7 Charge variable $Z(r)$ vue par l'électron éjecté (panneau a) et l'électron diffusé (panneau b) pendant le processus d'ionisation de l'orbital 1b1 de H_2O .

Le travail présent est motivé par le besoin de modèles améliorés pour étudier la distribution angulaire des SETD lors de la simple ionisation par impact électronique des atomes ou des molécules. Pour cela, deux modèles, BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0, sont utilisés pour étudier le processus $(e,2e)$ dans certaines conditions cinématiques, les résultats sont finalement comparées expériences disponibles et d'autres modèles théoriques. De plus, pour justifier l'utilisation du modèle de l'onde Coulombienne avec une charge variable, on effectue une étude comparative comparaison entre une onde distordue numérique réelle et une onde Coulomb sphérique avec une charge variable, en procédant comme suit :

$$\Psi_{dw}(\vec{k}, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l,m} i^l \exp(-i\delta_l) \frac{u_{dw}(r)}{kr} Y_{l,m}(\hat{k}) Y_{l,m}^*(\hat{r}) \quad (\text{III-37})$$

$$\Psi_{cw}(\vec{k}, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l,m} i^l \exp(-i\sigma_l) \frac{u_{cw}(r)}{kr} Y_{l,m}(\hat{k}) Y_{l,m}^*(\hat{r}) \quad (\text{III-38})$$

où : $u_{dw}(r)$ est la solution de l'équation radiale de Schrödinger.

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2U_i(r) + k^2 \right) u_{dw}(r) = 0 \quad (\text{III-39})$$

$u_{cw}(r)$ est la solution radiale exacte de l'onde de Coulombienne sphérique.

$$u_{cw}(r) = C_l(Y) \exp(ikr) (kr)^{l+1} {}_1F_1(l+1+iY, 2l+2; -2ikr) \quad (\text{III-40})$$

avec :

$$C_l(Y) = 2^l \exp\left(\frac{-\pi Y}{2}\right) \frac{|\Gamma(l+1+iY)|}{(2l+1)!}; Y = -\frac{z}{k} \quad (\text{III-41})$$

Puisque le coefficient $C_l(Y)$ dépend de la distance r à travers $Z(r)$, nous effectuons la comparaison ci-dessous entre $u_{cw}(r)$ défini par l'équation (III-40) et la fonction d'onde normalisée $u_{dw}(r)$ solution de l'équation de Schrödinger (III-39). De même, étant donné que ces deux fonctions d'onde sont complexes, la comparaison est faite entre f_{dw} et f_{cw} , définies respectivement :

$$f_{dw}(r) = |u_{dw}(r)|^2 \quad \text{et} \quad f_{cw}(r) = |u_{cw}(r)|^2$$

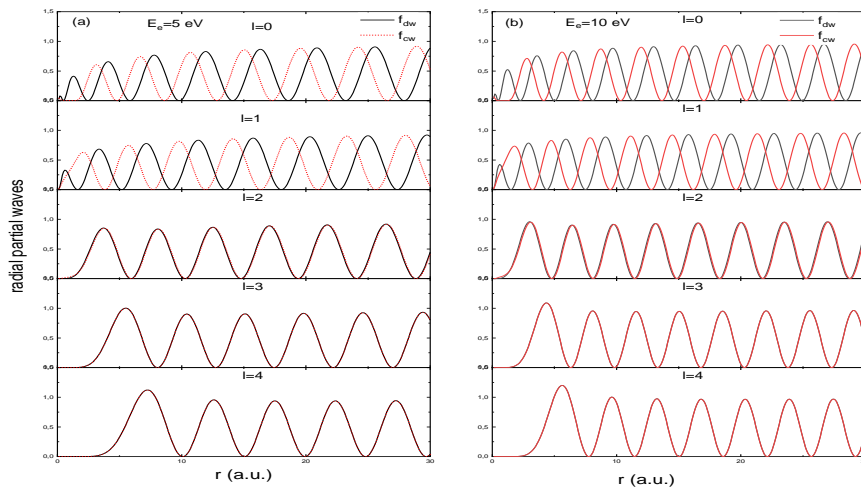


Figure III.8. Fonctions d'onde radiales partielles tracées de $l = 0$ à $l = 4$ pour l'ionisation $2p$ du néon. Les résultats correspondent à une vraie onde distordue f_{dw} (ligne noire solide) et à une onde coulombienne sphérique avec charge variable f_{cw} (ligne rouge en pointillés) pour des énergies d'éjection $E = 5$ eV (panneau a) et $E = 10$ eV (panneau b).

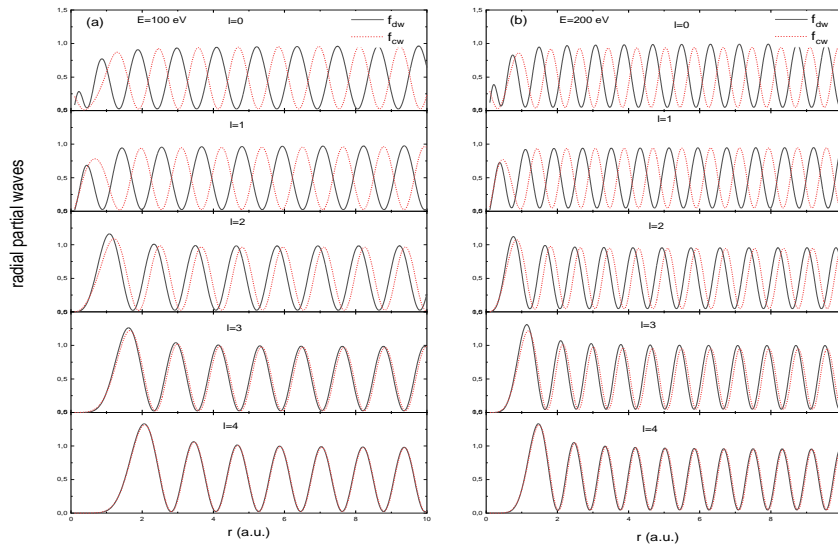


Figure III.9. La même que la figure III.8 mais pour $E = 100$ eV (panneau a) et $E = 200$ eV (panneau b).

Notre étude concerne les premières ondes partielles pour des énergies allant de 5 eV à 200 eV pour l'ionisation du néon 2p. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.8 et 0.8 de $l = 0$ à $l = 4$; au-delà de $l = 4$, toutes les ondes partielles coïncident parfaitement.

La figure III.8 correspond aux énergies 5 eV (panneau a) et 10 eV (panneau b). La première observation qui peut être notée est que les amplitudes sont les mêmes ; nous observons néanmoins un décalage entre f_{dw} et f_{cw} pour les deux premières ondes partielles $l = 0, 1$ tandis que pour les valeurs supérieures (au-dessus de $l = 1$), les deux ondes partielles coïncident et sont pratiquement identiques.

Dans la figure III.9, nos résultats sont maintenant affichés pour des énergies plus élevées de 100 eV (panneau a) et 200 eV (panneau b). On observe ici qu'il y a un décalage un peu plus faible pour $l = 2$, et l'accord s'améliore à partir de $l = 3$. Nous concluons que les ondes partielles utilisant une onde distordue ou une onde de coulombienne sphérique avec une charge variable deviennent généralement comparables voire identiques à partir d'une certaine valeur du moment angulaire. La tendance générale est que l'accord est beaucoup meilleur à basses énergies, où les ondes partielles coïncident à partir de $l = 2$.

Nous rappelons que notre modèle, basé sur un traitement à charge variable, n'est pas une alternative à au modèle de l'onde distordue numérique réelle, mais il a l'avantage d'offrir des

avantages intéressants en termes d'économie de temps de calcul. Notre étude est présentée ci-dessous dans cette modélisation que nous proposons pour différents cibles atomiques (les gaz inertes : Ne et Ar) et moléculaires (H₂O, CH₄ et NH₃) ou on va valider les deux modèles BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 en effectuant une comparaison approfondie avec le modèle BBK et les expériences disponibles.

III.3.2 Application à cibles atomique

Dans la première étape, nous examinons certaines situations particulières où les résultats de la présente étude sont comparés avec des données expérimentales absolues obtenues à différentes conditions cinématiques pour les atomes de néon et d'argon.

III.3.2.1 Application à l'atome de Néon

On considère dans un premier temps l'ionisation de l'orbital 2p du néon à des énergies d'impact E_0 d'environ 600 eV (figure III.10) et 150 eV (figure III.11) respectivement [32]. Sur la figure 0.9, les résultats de la SETD pour l'ionisation du néon 2p avec une énergie d'impact d'environ 600 eV sont présentés pour les modèles BBK, BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 à une énergie d'éjection de $E_b = 74\text{eV}$ et un angle de diffusion de $\theta_a = 6^\circ$. On voit clairement que le meilleur accord avec les données est obtenu par BBK2CWZ1. Dans la région binaire, l'accord avec les données absolues est parfait, tandis que dans la région de recul, les données sont quelque peu sous-estimées. Nous observons également que les résultats BBK2CWZ0 et BBK sous-estiment les données dans les deux régions, tandis que dans la région de recul, les trois modèles sont globalement équivalents. Il convient de noter que les résultats de BBK2CWZ0 sont plus proches de ceux de BBK2CWZ1 que de BBK, notant cependant que les positions des pics sont légèrement décalées vers des angles plus faibles pour BBK2CWZ0.

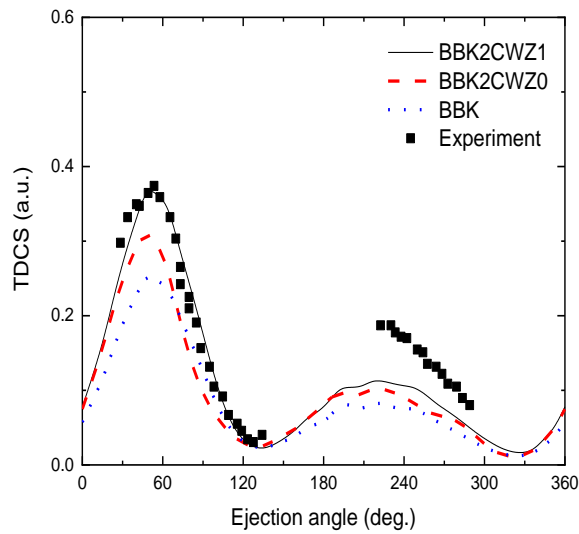


Figure 0.10. La SETD absolue pour l'ionisation du néon 2p en fonction de l'éjection θ_b à un angle de diffusion fixe $\theta_a = 6^\circ$, les électrons diffusé et éjecté ont des énergies respectives $E_a = 500$ eV et $E_b = 74$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne solide noire), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne pointillée bleue). Les données expérimentales sont représentées par des carrés noirs tirés de [32].

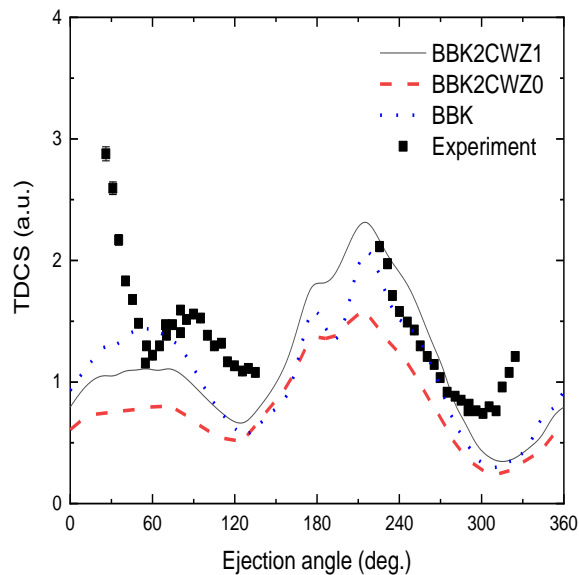


Figure III.11. La SETD absolue pour l'ionisation du néon 2p par une énergie d'impact $E_0 = 150$ eV en fonction de l'angle d'éjection θ_b . Le projectile est diffusé à un angle $\theta_a = 15^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté ayant une énergie $E_b = 10$ eV. Les résultats théoriques sont

BBK2CWZ1 (ligne solide noire), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne pointillée bleue). Les données expérimentales sont des carrés noirs tirés de [32].

En ce qui concerne la deuxième situation, correspondant à une énergie d'impact $E_0 = 150$ eV, les résultats sont étalés sur la figure III 11. Dans la région binaire, des divergences claires entre la théorie et les expériences sont observées pour des angles inférieurs à 60° pour les théories ; cependant, le deuxième pic binaire est mieux reproduit, surtout par BBK. Notez que dans la région binaire, les trois modèles présentent qualitativement le même comportement ; cependant, les amplitudes sont nettement différentes. Les lacunes observées dans la figure III.11 peuvent être attribuées à la description de l'électron incident dans notre théorie par une onde plane ; à cette énergie d'impact plutôt faible (150 eV), l'électron incident devrait être décrit de façon plus rigoureuse. Nous remarquons également que les positions des pics de BBK2CWZ0 sont décalées vers des angles plus faibles comme dans la situation précédente (figure III.10). Pour conclure cette partie, on aimerait noter que pour une énergie d'impact assez élevée d'environ 600 eV (figure 0.11), nos résultats sont en meilleur accord avec les expériences que ceux fournis par les modèles DWBA et DW2-RM connus pour leurs succès dans l'étude des réaction ($e,2e$). Pour une énergie d'impact plus faible $E_0=150$ eV (cinématique de la figure 0.11), les modèles DWBA et DW2-RM fournissent des résultats assez similaires aux nôtres (voir [32] et les références incluses pour plus de détails sur les modèles DWBA et DW2-RM). Nous notons également que le modèle DWBA a été considérablement amélioré par Kheifets et al [9], en incluant le facteur de Gamow pour prendre en compte le PCI. Le modèle DWBA-G a pu obtenir un bon accord avec les expériences.

III.3.2.2 Application à l'atome d'Argon

Notre théorie est maintenant étendue à l'atome d'argon, où les résultats de la SETD sont comparés aux données expérimentales absolues des couches 2p et 3p. Nous commençons par considérer l'ionisation de l'argon 2p avec une énergie de projectile d'environ 8 keV, où une fois de plus les données expérimentales sont absolues. Nous étudions la cinématique à une énergie d'impact de $E_0 = 8400$ eV, une énergie d'éjection de $E_b = 150$ eV et un angle de diffusion de $\theta_a = 2^\circ$. La SETD est présentée dans la figure III.12 et comparée aux données absolues [33], nous tenons à signaler qu'un graphique polaire de la SETD a été réalisé pour une meilleure comparaison visuelle avec l'article original [33]. On constate que les résultats sont impressionnants pour les modèles BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0, où l'accord avec les expériences est parfait. La forme et l'amplitude de la SETD est bien reproduite par les deux modèles, et leurs résultats sont pratiquement identiques, tandis que BBK n'est pas du tout capable de décrire cette

réaction ($e, 2e$), et échoue à reproduire la plupart des données. À cette cinématique, une modélisation puissante (ici BBK2CWZ1 ou BBK2CWZ0) est nécessaire pour étudier le processus d'ionisation. Dans ce qui suit, la SEDT absolue de l'argon 3p à une énergie d'impact intermédiaire de $E_0 = 195$ eV et une énergie d'éjection de $E_b = 10$ eV. Nous nous intéressons ici au plan de coupe (YZ) de l'image 3D donnée dans [11] pour évaluer la SETD pour ces cinématiques. Il faut rappeler que dans cette expérience une courbe expérimentale à trois dimensions a été fournie par l'expérience sur tout l'angle solide de l'électron éjecté. A partir de cette courbe trois coupes sont ensuite donnée sur trois plans perpendiculaires (xz, yz et xy). Nous avons choisi d'étudier une situation particulière correspondant au plan xz (ou plan de diffusion) où, les résultats sont présentés sur la figure 0.13. Comme prévu, la SETD présente un lobe binaire et un lobe de recul, comme c'est généralement le cas pour des énergies intermédiaires. On observe surtout que les données absolues sont assez bien reproduites par les trois modèles. Dans la région binaire, les données sont plus proches du modèle BBK2CWZ0, tandis que dans le recul, BBK2CWZ1 décrit mieux les expériences. Une onde Coulombienne avec charge variable semble améliorer quelque peu la description du processus pour ce genre de cinématiques.

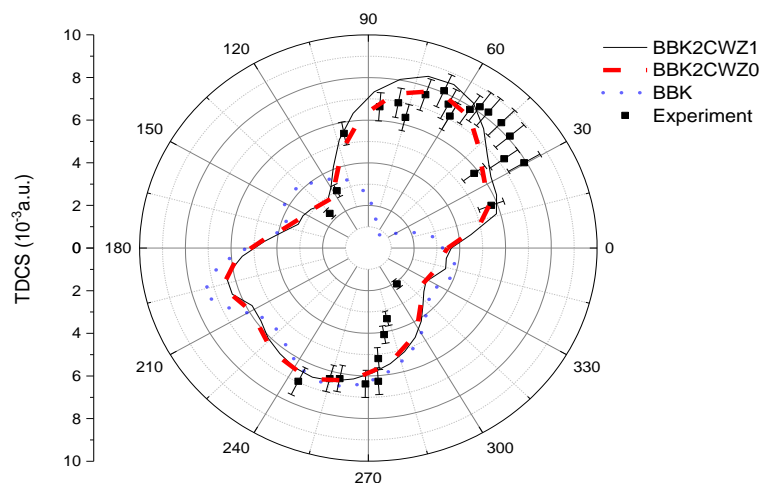


Figure 0.12. Diagramme polaire de la SETD absolue (en 10^{-3} ua), pour l'ionisation de l'argon 2p par une énergie d'impact $E_0 = 8400$ eV en fonction de l'angle d'éjection θ_b . Le projectile est diffusé à un angle $\theta_a = 2^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté ayant une énergie $E_b = 150$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne solide noire), BBK2CWZ0 (trait discontinu

rouge) et BBK (ligne pointillée bleue). Les données expérimentales sont représentées par des carrés noirs [33].

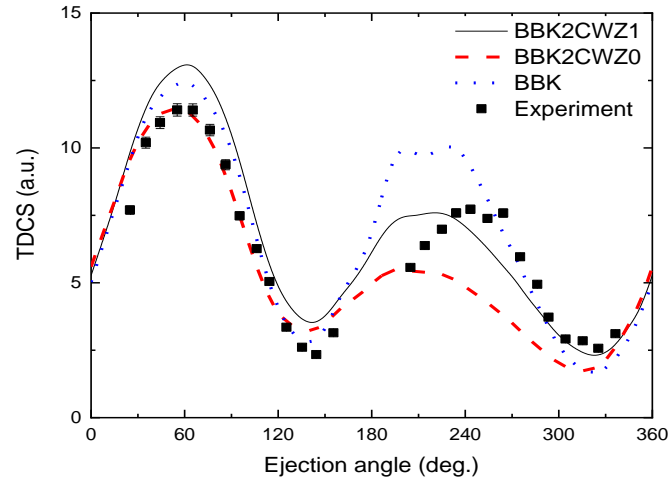


Figure 0.13. SETD absolue pour l'ionisation de l'argon 3p avec une énergie d'impact $E_0 = 195$ eV en fonction de l'angle d'éjection θ_b . Les paramètres cinématiques correspondent à une coupe dans le plan de diffusion xz où le projectile est diffusé à un angle $\theta_a = 5^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté ayant une énergie $E_b = 10$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne noire pleine), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne bleue en pointillés). Les données expérimentales absolues sont des carrés noirs [11].

Par la suite, notre objectif est axé sur l'étude de la réaction $(e, 2e)$ de l'argon 3p à une énergie d'impact plus élevée, où nos résultats sont maintenant comparés aux données expérimentales relatives. Notre théorie est comparée aux expériences [34, 35] dans différentes cinématiques avec une énergie de projectile de l'ordre de 1 keV. Les SETD obtenues sont ensuite exposées dans les figures III.14 et III.15, dans lesquelles tous les résultats sont normalisés au modèle BBK2CWZ1. La figure 0.14 montre la SETD en fonction de l'angle d'éjection correspondant à des énergies d'incidence et d'éjection de 1 keV et 13 eV, respectivement, et un angle de diffusion $\theta_a = 1.2^\circ$; il apparaît immédiatement que les trois modèles présentent des formes quasi-similaires. L'accord entre la théorie et les expériences [34] est assez raisonnable dans les régions binaires et de recul, et aucune compétition substantielle entre les modèles n'est observée. En revanche, lorsque nous examinons dans la figure III.15 l'autre cas correspondant à des expériences réalisées à une énergie d'incidence d'environ 700 eV et une énergie d'éjection de 205 eV [35], les résultats sont complètement différents. Le modèle BBK semble incapable de reproduire la plupart des données car aucune structure de la

SETD n'est visible au-delà d'un angle d'éjection d'environ 90° . En revanche, les modèles BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 présentent une forme complètement différente en assez bon accord avec l'expérience. En examinant de près la figure 0.15, il est clairement montré que les modèles BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 fournissent des résultats assez proches des données dans presque toutes les parties de la SETD, comme ceux du modèle DWBA-G [9], basé sur une description d'onde distordue avec le facteur de Gamow pour tenir compte de l'interaction post-collisionnelle (PCI).

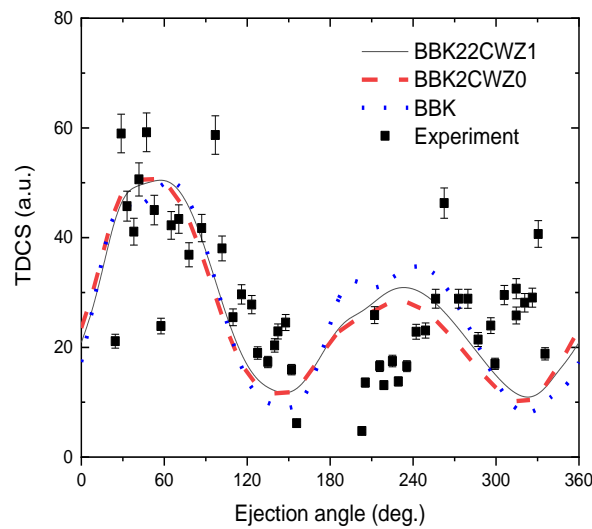


Figure III.14. La SETD pour l'ionisation de l'argon 3p par une énergie d'impact $E_0 = 1$ keV en fonction de l'angle d'éjection θ_b . Le projectile est diffusé à un angle $\theta_a = 1.2^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie $E_b = 13$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne solide noire), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne pointillée bleue). Les données expérimentales sont des carrés noirs issus de [34]. Les données ainsi que les résultats théoriques ont été normalisés par rapport aux résultats de BBK2CWZ1 au maximum du pic binaire.

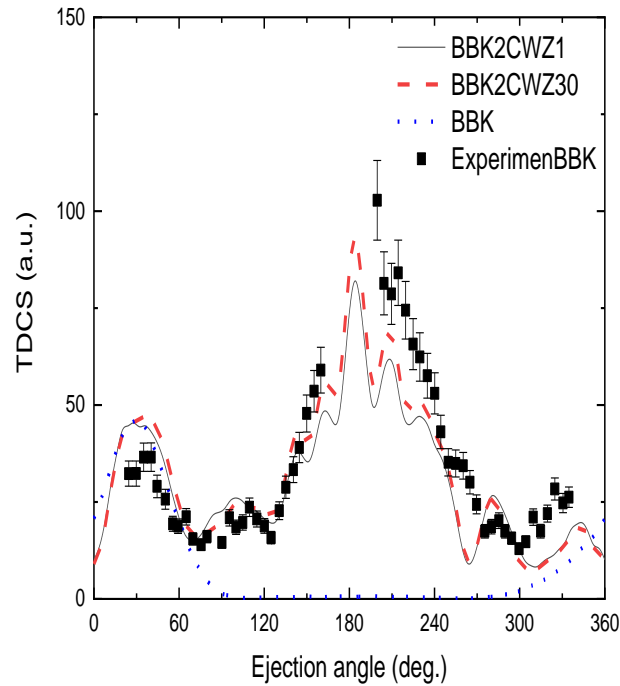


Figure III.15. La SETD en 10^{-4} ua, pour l'ionisation de l'argon 3p en fonction de l'angle d'éjection θ_b à angle de diffusion fixe $\theta_a = 3^\circ$. Le projectile est diffusé avec une énergie $E_a = 500$ eV en coïncidence avec l'électron éjecté ayant une énergie $E_b = 205$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne solide noire), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne pointillée bleue). Les données expérimentales sont des carrés noirs tirés de [35]. Les résultats théoriques ont été normalisés à BBK2CWZ1 au maximum du pic binaire, les données ont été normalisées pour le meilleur accord visuel avec la théorie.

Pour interpréter les anomalies observées entre les figures III.14 et III.15 nous devrions introduire le moment de transfert de $\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$, qui représente un paramètre essentiel dans la description des processus de collision en général. En effet, les cinématiques représentées dans la figure 0.15 correspondent à un moment de transfert k assez grand (environ 1,27 ua) impliquant un grand moment de recul q absorbé par la cible (jusqu'à 5,2 ua). Par conséquent, l'interaction avec la cible, en particulier celle des électrons sortants, avec l'ion résiduel est importante. La modélisation du processus dans la région de recul représente donc un défi pour la théorie ; dans ce cas, BBK se révèle totalement incapable de décrire ces cinématiques dans la région de recul. Cependant, BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0, qui représentent en fait une sorte d'onde distordue approximative, donnent logiquement une meilleure description de la SETD

dans la région de recul. En revanche, pour les cinématiques présentées dans la figure III.14, le moment de transfert k était assez faible (environ 0,22 ua), ce qui implique une faible contribution de l'ion résiduel où le processus pour cette situation peut donc être assez bien décrit par BBK

III.3.3 Application à cibles moléculaire

A présent, notre théorie est étendue pour étudier l'ionisation de cibles moléculaires, ce qui représente un défi plus important pour la théorie en raison de leurs structures complexes. Les difficultés liées à l'étude théorique des molécules sont principalement dues à leur caractère multicentrique, le défi dans la modélisation de ce processus de diffusion réside dans le développement de fonctions d'onde multicentriques précises. De plus, même avec des fonctions d'onde multicentriques sophistiquées, la théorie rencontre d'importants problèmes pour calculer les éléments de matrice apparaissant dans le calcul des sections efficaces. Une alternative pour les théoriciens est d'utiliser des orbitales moléculaires monocentriques, qui sont très pratiques pour la théorie de la diffusion car dans ce cas, le problème moléculaire est réduit à un problème quasi-atomique. Dans cette étude, nous étudions l'ionisation de petites molécules H_2O , CH_4 et NH_3 , où les orbitales moléculaires sont développées en termes de fonctions de type Slater monocentriques fournies par Moccia [29], dont l'utilisation a déjà été discutée et justifiée dans les travaux précédents de S.Houamer et al[16, 26].

III.3.3.1 Application à la molécule d'Eau H_2O

La figure III.16 montre les résultats des sections efficaces totales pour l'ionisation des orbitales externes 1b1 et 3a1 de H_2O , où la cinématique est caractérisée par une énergie d'impact de 250 eV, un angle de diffusion de 15° et une énergie d'éjection de 10 eV [34]. Les données sont globalement bien reproduites par les trois modèles ; en particulier, deux lobes sont observés dans la région binaire, indiquant un caractère p dominant pour les orbitales 1b1 et 3a1. Dans l'ensemble, les résultats BBK sont assez proches de ceux de BBK2CWZ1 ; aucune autre différence substantielle n'apparaît à cette cinématique. De même, les maxima reproduits par BBK2CWZ0 sont décalés vers des angles plus bas comme indiqué précédemment pour les cibles atomiques.

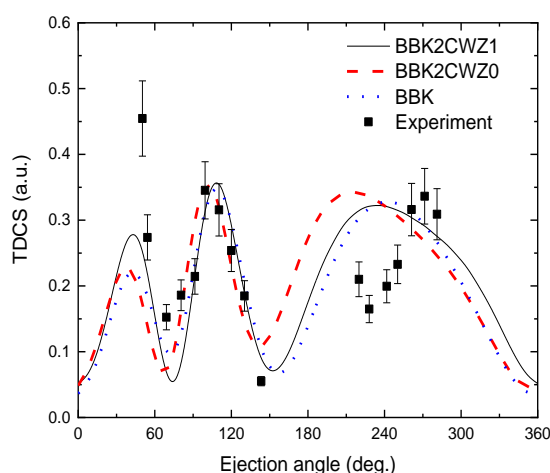


Figure 0.16. Somme des sections efficaces totales de diffusion de l'ionisation de la molécule H_2O dans son état fondamental pour les orbitales $1b_1$ et $3a_1$ par une énergie d'impact $E_0 = 250$ eV. Le projectile est diffusé à un angle $\theta_a = 15^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté avec une énergie $E_b = 10$ eV pour l'orbital $1b_1$ et $E_b = 8$ eV pour l'orbital $3a_1$. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne solide noire), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne en pointillés bleus). Les données expérimentales sont des carrés noirs tirés de [34]. Les données ainsi que les résultats théoriques ont été normalisés aux résultats BBK2CWZ1 au maximum du deuxième pic binaire.

III.3-3.2 Application à la molécule d'Ammoniac NH_3

On considère maintenant la réaction $(e,2e)$ de la molécule NH_3 dans les conditions du groupe d'Orsay (France), où des expériences sont menées avec une énergie d'impact d'environ 600 eV où les données sont données [36]. Nous nous limitons à l'ionisation des orbitales moléculaires externes, où le projectile est diffusé avec une énergie de 500 eV et un angle de $\theta_a = 6^\circ$ tandis que le deuxième électron est éjecté avec une énergie de $E_b = 74$ eV. Les résultats correspondant à la section efficace SETD de l'orbital $3a_1$ de NH_3 (figure 0.17). La première chose à noter est que les trois modèles ne sont pas en mesure de décrire correctement décrire la région de recul. Nous notons également qu'un faible pic de recul est observé mais son amplitude est plutôt négligeable en comparaison avec les données. Il convient de préciser ici que cette cinématique est caractérisée par le moment de transfert de ($K \approx 0,8$ ua) ; les modèles plutôt sophistiqués BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 étaient a priori censés être capables de reproduire le recul mais ont malheureusement échoué, la modélisation pour les cibles moléculaires semble présenter plus de défis pour les théoriciens. On s'attendait plutôt, à cette énergie d'impact plus

élevée ($E_0 \approx 600$ eV), à ce que ces modèles puissent reproduire adéquatement les données, comme ce fut le cas avec la molécule H_2O ($E_0 = 250$ eV).

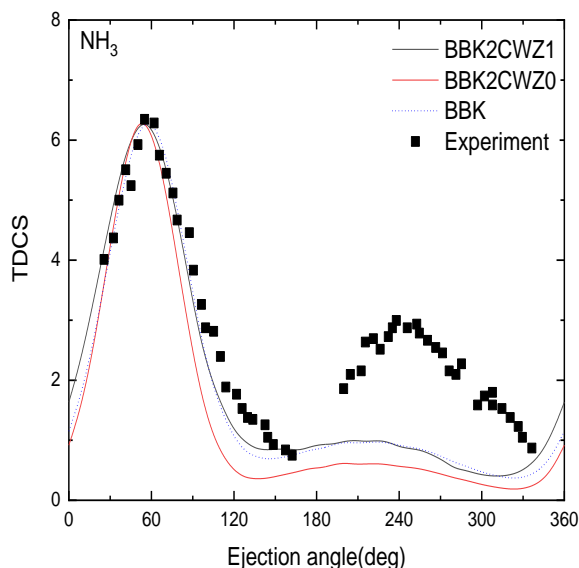


Figure III.17. Les SETDs pour l'ionisation de l'orbitale $3a_1$ de NH_3 en fonction de l'angle d'éjection θ_b à l'angle de diffusion fixe $\theta_a = 6^\circ$. Les électrons diffusés et éjectés ont respectivement des énergies de $E_a = 500$ eV et $E_b = 74$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne noire continue), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne bleue en pointillés), les données expérimentales sont des carrés noirs provenant de [36] pour NH_3 . Les données ainsi que les résultats théoriques ont été normalisés aux résultats BBK2CWZ1 au maximum du pic binaire.

III.3-3.3 Application à la molécule de méthane CH_4

On considère dans cette partie les expériences du groupe d'Orsay pour l'ionisation de la molécule du Méthane CH_4 [35] où les orbitales de valence la plus externe $1t_2$ est étudiée. Rappelons que les mesures sont effectuées à une énergie d'électron diffusée de 500 eV, une énergie d'électron éjectée de 74 eV et un angle de diffusion de $\theta_a = 6^\circ$. La SETD décrivant l'ionisation d'orbitale à l'aide les trois modèles BBK, BBK2CWZ0 et BBK2CWZ1 sont représentés dans la figure III.18.

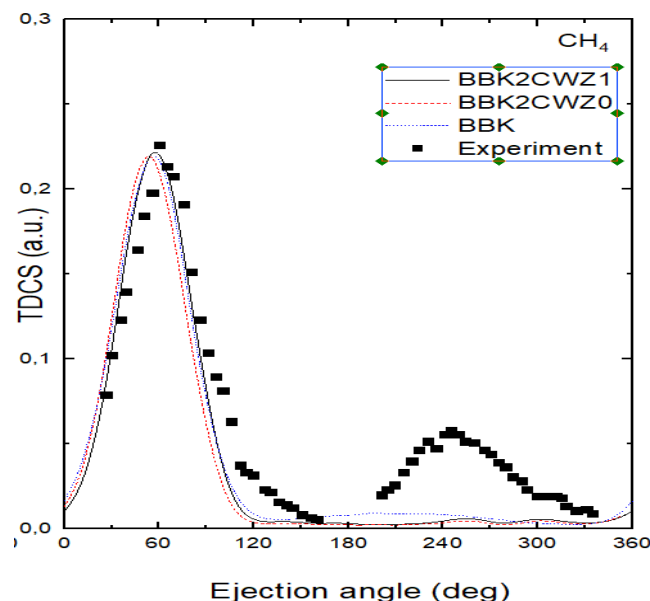


Figure III.18. Les SETDs pour l'ionisation de l'orbitale $1t_2$ de CH_4 en fonction de l'angle d'éjection θ_b à l'angle de diffusion fixe $\theta_a = 6^\circ$. Les électrons diffusés et éjectés ont respectivement des énergies de $E_a = 500$ eV et $E_b = 74$ eV. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne noire continue), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne bleue en pointillés), les données expérimentales sont des carrés noirs provenant de [35] pour CH_4 . Les données ainsi que les résultats théoriques ont été normalisés aux résultats BBK2CWZ1 au maximum du pic binaire.

III.3-3.4 Interprétation (NH_3/CH_4)

Pour donner une interprétation à au désaccord observé sur les figures III.17 et III.18 dans la région de recul, nous élargissons notre étude des molécules NH_3 et CH_4 et aux cinématiques réalisées par le groupe australien à 250 eV d'énergie d'impact [34] pour la molécule H_2O . Aucune donnée n'est disponible pour ces molécules, mais une investigation purement théorique nous permet de clarifier les différences troublantes observées entre les figures III.16, III.17 et III.18. Dans la figure III.16, il a été observé pour H_2O que les trois modèles étaient capables de reproduire assez fidèlement les régions binaires et de recul de la SETD. Ce résultat peut être justifié assez simplement par le fait qu'à cette cinématique, le processus de collision est proche du régime de la crête de Bethe, où le moment de transfert à la cible est entièrement absorbé par l'électron éjecté ($K \approx k_b$) de sorte que le moment de recul $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}_b$ est faible (ici nous avons $k_b = 0,86$ ua ; $K = 1,1$ ua). Dans ces conditions, la contribution de l'ion de recul à la réaction est faible, et le processus peut donc être modélisé sans trop de tracas. Ce n'est pas le cas pour les figures III.17 et III.18, où nous avons $k_b = 2,33$ ua et $K \approx 0,8$ ua, ce qui signifie que ces

cinématiques sont loin du régime de crête de Bethe. Dans ce cas, K et kb sont assez éloignés l'un de l'autre, et le moment de recul q est particulièrement plutôt grand (jusqu'à 3,2 ua), ce qui indique une forte contribution de l'ion à la réaction d'ionisation.

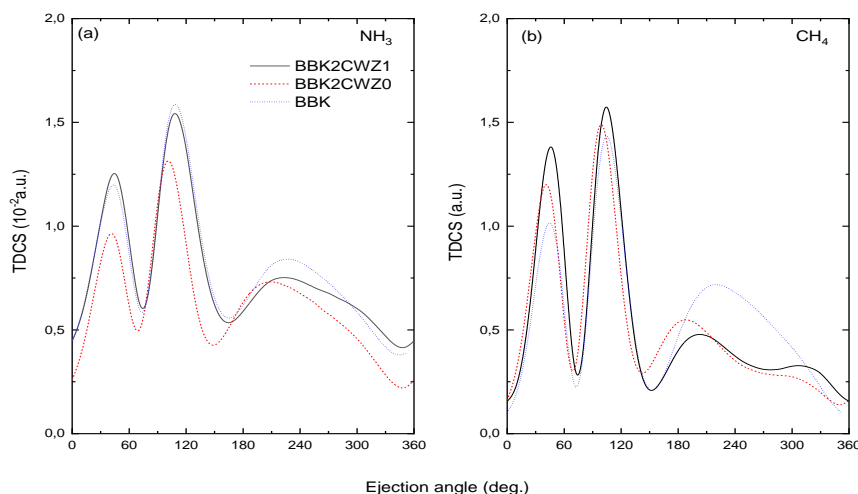


Figure III.19 Les SETDs théoriques pour l'ionisation de l'orbitale 3a1 de NH₃ (panneau a) et l'orbitale 1t₂ de CH₄ (panneau a) en fonction de l'angle d'éjection θ_b de même condition cinématique des figures III.17 et III.17. Les résultats théoriques sont BBK2CWZ1 (ligne noire continue), BBK2CWZ0 (trait discontinu rouge) et BBK (ligne bleue en pointillés).

La figure III.19, nous représente les SETD correspondant aux réactions (e, 2e) pour CH₄ (orbitale 1t₂) et NH₃ (orbitale 3a1) dans le régime expérimental [34] où l'ion de recul affecte faiblement le SETD. Les résultats théoriques sont affichés en échelle absolue pour les trois modèles, permettant ainsi une meilleure comparaison. Nous observons cette fois que pour les molécules CH₄ et NH₃, un pic de recul significatif est exhibé par les trois modèles, comme ce fut le cas ci-dessus pour H₂O. Nous observons également un double pic dans la région binaire pour les deux molécules, indiquant la prédominance d'un caractère p dans ces deux orbitales. De même, les résultats BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 sont plutôt proches ; tandis que le pic de recul BBK semble être plus important, les pics binaires et de recul pour le modèle BBK2CWZ0 sont décalés vers des angles d'éjection plus bas comme cela a été observé ci-dessus pour toutes les autres cinématiques. Nous tenons à indiquer que dans les cinématiques [34], près du régime de crête de Bethe, lorsque la plupart de l'énergie est transférée à l'électron éjecté, un pic de recul important est néanmoins exhibé. Ceci est interprété de manière quantique par le fait que l'électron éjecté à basse énergie (10 eV) subit une attraction essentiellement élastique par l'ion

résiduel en quittant la cible, puis se déplace dans la direction initiale opposée. Nous notons également que dans le travail (S.Houamer et al) [8], consacré à l'ionisation de l'orbital intermédiaire $1e$ de la molécule NH_3 , un pic de recul a été reproduit en incluant le terme à courte portée dans le modèle BBK. Nous ne sommes pas actuellement en mesure d'inclure le terme à courte portée ici en raison de contraintes de temps de calcul.

III.4 Conclusion

En conclusion, deux modèles améliorés appelés BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 ainsi que le modèle BBK standard ont été appliqués pour étudier le processus $(e, 2e)$ pour les atomes et les molécules dans plusieurs cinématiques. Il a été constaté que :

- Les trois modèles sont presque équivalents pour les cinématiques de faible moment de transfert.
- Les modèles BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 présentent généralement la même forme et sont pratiquement équivalents dans toutes les cinématiques.
- Pour les processus caractérisés par de grands moment de transferts, BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 sont globalement capables de reproduire la plupart des parties du SETD, tandis que BBK échoue à décrire la région de recul.
- Les trois modèles reproduisent assez bien les pics binaires et de recul lorsque le processus de collision est proche du régime de la crête de Bethe ($K \approx k_b$).
- Les lacunes observées pour les atomes à basses énergies d'impact ainsi que pour les molécules à énergies d'impact intermédiaires et de grands transferts de quantité de mouvement pourraient être améliorées en incorporant une meilleure description de l'électron incident dans la théorie.

Références bibliographiques

- [1] Jung K, Schubert E, Paul D A L and Ehrhardt H 1975 *J. Phys. B* 8 1330
- [2] Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Schlemmer P 1986 *Z. Phys. D* 1 3
- [3] Cherid M, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Zurales R R, Lucchese R W, Dal Cappello C and Dal Cappello M C 1989 *J. Phys. B* 22 3483
- [4] Avaldi L, Camilloni R, Fainelli E and Stefani G 1992 *J. Phys. B* 25 3551
- [5] Lahmam-Bennani A 1991 *J. Phys. B* 24 2401
- [6] Alizadeh E, Orlando T M L and Sanche L 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem* 66 379
- [7] Hargreaves L R, Colyer C, Stevenson M A, Lohmann B, Al-Hogan O, Madison D H and Ning C G 2009 *J. Phys. B* 43 205202
- [8] El Mir R, Kaja K, Naja A, Staicu Casagrande E M, Houamer S and Dal Cappello C 2021 *J. Phys. B* 54 015201
- [9] Kheifets A, Naja A, Staicu Casagrande E M and Lahmam Bennani A 2008 *J. Phys. B* 41 145201
- [10] Prideaux A and Madison D H 2003 *Phys. Rev. A* 67 052710
- [11] Bray I, Bray A W, Fursa D V and Kadyrov a S 2018 *Phys. Rev. Lett.* 121 20
- [12] Bartschat K and Burke P G 1987 *J. Phys. B* 20 3191
- [13] Houamer S, Mansouri A, Dal Cappello C, Lahmam-Bennani A, Elazzouzi S, Moulay M and Charpentier I 2003 *J. Phys. B* 36 3009
- [14] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A 2006 *Phys. Rev. A* 73 012717
- [15] Zhou J, Ali E, Gong M et al. 2021 *Phys. Rev. A* 104 012817
- [16] Bray I 2000 *J. Phys. B* 33 581
- [17] Ali E, Nixon K, Murray A, Ning C, Colgan J and Madison D H 2015 *Phys. Rev. A* 92 042711
- [18] Ulu M, Ozer Z N, Yavuz M, Zatsarinny O, Bartschat K, Dogan M and Crowe A 2013 *J. Phys. B* 46 115204

- [19] Ren X, Pflüger T, Ullrich J, Zatsarinny O, Bartschat K, Madison D H and Dorn A 2012 *Phys. Rev. A* 85 032702
- [20] Stia C, Fojon O, Weck P, Hanssen J, Joulakian B and Rivarola R D 2002 *Phys. Rev. A* 66 052709
- [21] Chuluunbaatar O and Joulakian B 2010 *J. Phys. B* 43 155201
- [22] Li X, Ren X, Hossen K, Wang E, Chen X and Dorn A 2018 *Phys. Rev. A* 97 022706
- [23] Gao J, Madison D H and Peacher J L 2005 *J. Chem. Phys.* 123 204314
- [24] Chinoune M, Houamer S, Dal Cappello C and Galstyan A 2016 *J. Phys. B* 49 205201
- [25] Houamer S, Chinoune M and Dal Cappello C 2017 *Eur. Phys. J. D* 71 17
- [26] Khatir T, Houamer S and Dal Cappello C 2019 *J. Phys. B* 52 245201
- [27] Brauner M, Briggs J S and Klar H 1989 *J. Phys. B* 22 2265
- [28] Clementi C and Roetti C 1974 *At. Data and Nucl. Data Tables* 14 177
- [29] Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* 40 2164 Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* 40 2176 Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* 40 2186
- [30] Hargreaves R L, Stevensen M A and Lohmann B 2010 *J. Phys. B* 43 205202
- [31] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Duguet A and Daoud A 1984 *J. Phys. B* 30 1511
- [32] Gavin J, de Lucio O G and DuBois R D 2017 *Phys. Rev. A* 95 062703
- [33] Catoire F, Staicu-Casagrande E M, Nekkab M, Dal Cappello C, Bartschat K and Lahmam-Bennani A 2006 *J. Phys. B* 39 2827
- [34] Milne-Brownlie D S, Cavanagh S, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A and Hanssen J 2004 *Phys. Rev. A* 69 032701
- [35] El Mir R, Staicu Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C, Houamer S and El Omar F 2015 *J. Phys B* 48 175202
- [36] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumis N, Dal Cappello C, Charpentier I and Houamer S 2009 *J. Phys. B* 42 165201

CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris une étude sur la section efficace triplement différentielle (SETD), qui explore en détail la simple ionisation par impact électronique des cibles atomiques et moléculaires. Ce phénomène représente un défi pour les modèles théoriques. Cette recherche revêt une importance capitale dans plusieurs domaines scientifiques, notamment pour la modélisation de l'interaction entre les particules chargées et la matière vivante.

Dans la première partie, nous avons introduit les concepts théoriques fondamentaux nécessaires à l'étude des processus de collision. Nous avons introduit le phénomène de diffusion et discuté des notions fondamentales de la section efficace, qui est évaluée par l'amplitude de diffusion. Celle-ci décrit la transition entre les états initial et final lors d'une collision, ainsi que les diverses approximations employées pour son calcul, dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger dans les trois cas de potentiel : (potentiel nul, Coulombien, distordu).

Dans la deuxième partie, nous avons abordé le processus de simple ionisation ; en expliquant le principe de la réaction ($e, 2e$) avec ses conditions géométriques et cinématiques. Aussi, nous avons décrit le mécanisme de ce processus en introduisant les approximations étudiées et les divers modèles utilisés pour étudier les réactions ($e, 2e$).

Dans la troisième partie, nous avons évalué les effets de la charge variable à partir du modèle BBK connu qui a été étendu à notre nouveau modèle amélioré que nous noté 'BBK2CWZ'. Dans ce nouveau modèle, nous avons décrit les électrons éjecté et diffusé lors de leur interaction avec l'ion résiduel par une onde Coulombienne avec une charge variable $Z(r)$, représentant en quelque sorte une onde distordue approximative ($BBK2CW_{Z(r)}=BBK2DW_{aprx}$), nous avons alors réalisé une série de calculs dans des régimes à énergies intermédiaires (où le modèle est valable). Les sections efficaces triplement différentielles dans le cas de cibles atomiques (Ne et Ar) et moléculaires (H_2O , NH_3 et CH_4) ont été calculées en fonction de l'angle d'éjection. Pour les molécules, le problème a été simplifié en utilisant des fonctions d'ondes monocentriques permettant un traitement mathématique plus simple réduisant le

problème à une situation quasi-atomique. Nous avons envisagé deux scénarios asymptotiques différents pour l'électron diffusé : $Z_s=1$, similaire à l'électron éjecté (modèle BBK2CWZ1) et $Z_s=0$, considérant l'électron éjecté comme faisant partie de la cible ionique (modèle BBK2CWZ0).

Nos résultats montrent que les trois modèles (BBK2CWZ1, BBK2CWZ0 et BBK) sont presque équivalents pour les cinématiques de faibles moments K de transfert tandis que pour un grand moment de transfert, BBK2CWZ1 et BBK2CWZ0 reproduisent mieux la (SETD), alors que BBK échoue complètement à décrire la région de recul. Cependant, BBK parvient à reproduire assez bien les pics binaires et de recul lorsque le processus de collision est proche du régime de la crête de Bethe ($K \approx k_b$). Les insuffisances observées pour les atomes à basses énergies d'impact ainsi que pour les molécules à énergies d'impact intermédiaires et de grands transferts de quantité de mouvement pourraient être améliorées en incorporant une meilleure description de l'électron incident dans la théorie.

Le modèle BBKCWZ, à travers l'utilisation d'une onde Coulombienne avec charge variable, s'est révélé le mieux adapté à fournir un bon accord avec l'expérience pour les cibles atomiques et moléculaires, indiquant de façon claire l'importance de modéliser les effets de distorsion à travers la notion de charge variable.

Annexe A

Calcul des deux premiers termes de la série de Born : FB_1 et FB_2

1- Calcul du premier terme de la série de Born FB_1

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

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

$$F_{B1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \langle e^{(-i\vec{k}_d\vec{r})} | U(\vec{r}) | e^{(i\vec{k}_i\vec{r})} \rangle = -\frac{1}{4\pi} \langle \varphi_f(\vec{k}_d, \vec{r}) | U(\vec{r}) | \varphi_{inc}(\vec{k}_i, \vec{r}) \rangle \quad (A.2)$$

Ce premier terme rend compte d'une simple interaction entre la particule incidente et la cible, il décrit le passage de la particule incidente $\varphi_{inc}(\vec{k}_i, \vec{r})$ (décrit 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 dans le chapitre I, 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 :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} |F_{B1}(\theta, \varphi)|^2 \quad (A.3)$$

2- Calcul du deuxième terme de la série Born FB_2

Pour le calcul de ce terme, nous posons :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \int e^{i\vec{k}_i\vec{r}'} G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (A.4)$$

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

$$F_{B2}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_d \vec{r}} U(\vec{r}) \left[\int e^{i\vec{k}_i \vec{r}} G_+(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d\vec{r}' \right] d\vec{r} \quad (\text{A. 5})$$

$$= -\frac{1}{32\pi^2} \sum_n \int \frac{1}{k_i^2 - K^2 + i\eta} \langle \varphi_f(\vec{k}_d, \vec{r}') | U(\vec{r}') | \varphi_{int}(\vec{K}, \vec{r}') \rangle \cdot \langle \varphi_{int}(\vec{K}, \vec{r}') | U(\vec{r}') | \varphi_i(\vec{k}_i, \vec{r}') \rangle dK \quad (\text{A. 6})$$

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

Le terme Born2 de la série représente une double interaction du projectile avec la cible.

C-à-dire, l'état initial φ_i passe vers un état intermédiaire φ_{int} sous l'effet du $U(\vec{r}')$, et sous l'action du potentiel $U(\vec{r})$, l'état intermédiaire φ_{int} passe vers l'état final φ_f .

Annexe B

Calcul numérique et normalisation de la fonction d'onde radiale dans un potentiel de distorsion

L'équation de Schrödinger radiale est donnée par :

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

Pour résoudre numériquement cette équation, on utilise les méthodes numériques usuelles comme celle de Numerov. En ce qui nous concerne, nous utiliserons la méthode de Fox-Goodwin. Le nombre de points est important, 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 :

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

Par comparaison avec l'équation de Schrödinger (B.1), Nous avons

$$\frac{d^2 \chi_l(k, r)}{dr^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + U_r(r) - k^2 \right] \chi_l(k, r) \quad (\text{B.3})$$

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

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

$$\left[1 - \frac{h^2}{12} f(x+h) \right] S(x+h) = 2 \left[1 - \frac{h^2}{12} f(x) \right] S(x) - \left[1 - \frac{h^2}{12} f(x-h) \right] S(x-h) + h^2 f(x) S(x) \quad (\text{B.4})$$

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 :

$$T(5) = \left[1 - \frac{h^2}{12} f(x+h)\right] S(x+h)$$

$$T(4) = \left[1 - \frac{h^2}{12} f(x)\right] S(x) \quad (\text{B.5})$$

$$T(3) = \left[1 - \frac{h^2}{12} f(x-h)\right] S(x-h)$$

de sorte que l'équation (B.4) devienne :

$$T(5) = 2T(4) - T(3) + h^2 f(4)S(4) \quad (\text{B.6})$$

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 :

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \sum_{l,m} i^l e^{i\delta_l} \frac{\chi_l(k,r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (\text{B.7})$$

En ne prenant que la partie radiale, nous avons :

$$\psi(k,r) = \frac{\chi_l(k,r)}{k,r} \quad (\text{B.8})$$

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 Numerov commence donc avec 2 points et utilise ensuite l'équation (B.6) pour obtenir le 3^{ème} point. Ensuite, il utilise les 2^{ème} et 3^{ème} points plus l'équation (B.6) pour obtenir le 4^{ème} point et ainsi de suite jusqu'à la fin de la boucle.

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 (B.1). 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 :

$$\chi_l^{norm}(k, r) \rightarrow F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)] \quad (\text{B.9})$$

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 $l=0$:

$$\chi_0^{norm}(k, r) \rightarrow \sin(kr) + T_0 [\cos(kr) + \sin(kr)] = \sin(kr) + T_0 e^{ikr} \quad (\text{B.10})$$

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 (B.10), c'est-à-dire :

$$F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)] = \alpha_l = N\beta_l \quad (\text{B.11})$$

$\chi_l(k, r)$ 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

$$\frac{d}{d(kr)} (F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)]) = \frac{d(N\beta_l)}{d(kr)} \quad (\text{B.12})$$

Donc :

$$F_l'(k, r) + T_l [G_l'(k, r) + iF_l'(k, r)] = N\beta_l' \quad (\text{B.13})$$

Si nous divisons (B.11) par (B.13) :

$$\frac{F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)]}{F_l'(k, r) + T_l [G_l'(k, r) + iF_l'(k, r)]} = \frac{\beta_l}{\beta_l'} \quad (\text{B.14})$$

$$T_l = \frac{F_l'(k, r)\beta_l - F_l(k, r)\beta_l'}{[G_l(k, r)\beta_l' - G_l'(k, r)\beta_l] - i[F_l'(k, r)\beta_l - F_l(k, r)\beta_l']} \quad (\text{B.15})$$

Une fois que T_l est connu, nous pouvons utiliser l'équation (B.11) pour trouver $\chi_l(k, r)$ puis N :

$$N = \frac{F_l(k, r) + T_l [G_l(k, r) + iF_l(k, r)]}{\beta_L} \quad (\text{B.16})$$

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.

Détermination du déphasage

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

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

$$\chi(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \cos(\delta_l)F_l(k, r) + \sin(\delta_l)G_l(k, r) \quad (\text{B.17})$$

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

$$\chi(r-h)_{(r-h) \rightarrow \infty} \rightarrow \cos(\delta_l)F_l(k, r-h) + \sin(\delta_l)G_l(k, r-h) \quad (\text{B.18})$$

Le rapport des deux équations (B.1) et (B.2) permet d'obtenir le déphasage :

$$\text{tg}(\delta_l) = \frac{F_l(k, b-h)\chi(b) - F_l(k, b)\chi(b-h)}{G_l(k, b-h)\chi(b) - G_l(k, b)\chi(b-h)} \quad (\text{B.19})$$

Où $h=b/IB$, IB 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.

Annexe C

Calcul de la charge variable et du potentiel de courte portée

Pour calculer la charge variable $Z(r)$ on utilise le potentiel statique V_{stat} de la cible vue par l'électron éjecté. Dans le cas des atomes, le potentiel V_{stat} est donné par :

$$V_{stat}(\vec{r}_j) = -\frac{Z}{r_j} + \sum_{i=1}^{N_0} N_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d\vec{r} \quad (C.1)$$

Où : $j = 1, 2$ et $i \neq j$. Z est la charge du noyau, N_0 est le nombre d'orbitales atomiques de la cible, N_i est le nombre des électrons dans l'orbitale i et $\varphi_i(\vec{r})$ représente la fonction d'onde de l'électron lié. On note que $V_{stat}(\vec{r}_j)$ est un potentiel anisotrope et difficile à traiter, pour cela nous utilisons un potentiel plus pratique, dit potentiel radial moyenné $U_m(r_j)$:

$$U_m(r_j) = \frac{1}{4\pi} \int V_{stat}(\vec{r}_j) d\Omega_j \quad (C.2)$$

Les fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{r})$ sont écrites sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions de type Slater telles que :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_k a_{ik} \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}}(\vec{r}) \quad (C.3)$$

Avec :
$$\varphi_{nlm}^{\epsilon}(\vec{r}) = N_n r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_{lm}(\Omega) \quad (C.4)$$

Ce qui donne :

$$\int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d\vec{r} = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \int \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}*}(\vec{r}) \varphi_{n_{ik'} l_{ik'} m_{ik'}}^{\epsilon_{ik'}}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} d\vec{r} \quad (C.5)$$

Le problème revient donc à calculer les éléments de type :

$$T_{12}(\vec{r}_j) = \left\langle \varphi_{n_1 l_1 m_1} \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \right| \varphi_{n_2 l_2 m_2} \right\rangle \quad (C.6)$$

En utilisant le développement multipolaire :

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega_j) \quad (\text{C.7})$$

Où :

$$\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} = \begin{cases} \frac{r_j^l}{r^{l+1}} & \text{si } r_j < r \\ \frac{r^l}{r_j^{l+1}} & \text{si } r_j > r \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

L'équation (C.6) devient :

$$T_{12}(\vec{r}_j) = \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{C.9})$$

$$= N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\Omega_j) \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r^{n_1+n_2-2} e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)r} r^2 dr \int Y_{l_1 m_1}^*(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) Y_{lm}(\Omega) d\Omega \quad (\text{C.10})$$

En posant $n = n_1 + n_2$ et $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$ on trouve pour l'intégrale radiale:

$$\begin{aligned} I_l(r_j) &= \int_0^\infty \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r^n e^{-\epsilon r} dr = \int_0^{r_j} \frac{r^l}{r_j^{l+1}} r^n e^{-\epsilon r} dr + \int_{r_j}^\infty \frac{r_j^l}{r^{l+1}} r^n e^{-\epsilon r} dr \\ &= \frac{1}{r_j^{l+1}} \int_0^{r_j} r^{n+l} e^{-\epsilon r} dr + r_j^l \int_{r_j}^\infty r^{n-l-1} e^{-\epsilon r} dr \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

L'équation (C.11) devient :

$$\begin{aligned} I_l(r_j) &= \frac{1}{r_j^{l+1}} \left(\frac{n!}{\epsilon^{n+1}} - e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^{n+l} \frac{(n+l)!}{k!} \frac{r_j^k}{\epsilon^{n+l-k+1}} \right) \\ + r_j^l \cdot \begin{cases} e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{k!} \frac{r_j^k}{\epsilon^{n-l-k}} & \text{si } l \leq n-1 \\ (-1)^{l-n+1} \frac{\epsilon^{l-n}}{(l-n)!} Ei(-\epsilon r_j) + \frac{e^{-\epsilon r_j}}{\epsilon^{l-n}} \sum_{k=0}^{l-n-1} (-1)^k \frac{(l-n-k-1)!}{(l-n)!} r_j^k \epsilon^k & \text{si } l > n-1 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Donc, on peut écrire l'équation (C.9) sous la forme :

$$T_{12}(\vec{r}_j) = N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\Omega_j) \frac{4\pi}{2l+1} I_l(r_j) J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} \quad (\text{C.13})$$

En effectuant une moyenne angulaire pour avoir un potentiel à symétrie sphérique :

$$\mathfrak{T}_{12}(r_j) = \frac{1}{4\pi} \int T_{12}(\vec{r}_j) d\Omega_j = N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} \int Y_{lm}^*(\Omega_j) d\Omega_j \frac{1}{2l+1} I_l(r_j) J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} \quad (\text{C.14})$$

L'équation (C.14) devient :

$$\mathfrak{T}_{12}(r_j) = \sqrt{4\pi} N_{n_1} N_{n_2} I_0(r_j) J_{l_1 l_2 0}^{m_1 m_2 0} \quad (\text{C.15})$$

et $I_0(r_j)$ est donnée:

$$\begin{aligned}
I_0(r_j) &= \frac{1}{r_j} \left(\frac{n!}{\epsilon^{n+1}} - e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{r_j^k}{\epsilon^{n-k+1}} \right) + e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{k!} \frac{r_j^k}{\epsilon^{n-k}} \\
&= \frac{n!}{r_j \epsilon^{n+1}} \left(1 - e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} (\epsilon r_j)^k + e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{k! n} (\epsilon r_j)^{k+1} \right) \\
&= \frac{n!}{r_j \epsilon^{n+1}} \left(1 - e^{-\epsilon r_j} \left[\sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} (\epsilon r_j)^k - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{k! n} (\epsilon r_j)^{k+1} \right] \right) \quad (C.16)
\end{aligned}$$

Donc :

$$I_0 = \frac{n!}{r_j \epsilon^{n+1}} \left(1 - e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{k} \frac{1}{k!} (\epsilon r_j)^k \right) \quad (C.17)$$

En remplaçant l'équation (C.17) dans l'équation (C.15), on obtient :

$$\mathcal{T}_{12}(r_j) = N_{n_1} N_{n_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \frac{n!}{r_j \epsilon^{n+1}} \left(1 - e^{-\epsilon r_j} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{k} \frac{1}{k!} (\epsilon r_j)^k \right) \quad (C.18)$$

La moyenne par rapport aux variables angulaires de l'équation (C.5) donne :

$$= \frac{1}{4\pi} \int \left(\sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \int \varphi_{n_k l_k m_k}^{\epsilon k*}(\vec{r}) \varphi_{n_{k'} l_{k'} m_{k'}}^{\epsilon k'}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d\vec{r} \right) d\Omega_j = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \mathcal{T}_{kk'}(r_j) \quad (C.19)$$

$$(C.19) = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_k} N_{n_{k'}} \delta_{l_k l_{k'}} \delta_{m_k m_{k'}} \frac{n_{kk'}!}{r_j \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} \left(1 - e^{-\epsilon_{kk'} r_j} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_j)^s \right) \quad (C.20)$$

En utilisant la propriété d'orthonormalisation dans l'équation précédente

$$= \frac{1}{r_j} - \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_k} N_{n_{k'}} \delta_{l_k l_{k'}} \delta_{m_k m_{k'}} \frac{n_{kk'}!}{r_j \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_j} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{n_{kk'}} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_j)^s \quad (C.21)$$

On obtient donc le potentiel radial moyenné U_m :

$$U_m(r_j) = \frac{1}{4\pi} \int V_{stat}(\vec{r}_j) d\Omega_j = \frac{1}{4\pi} \int \left(-\frac{z}{r_j} + \sum_{i=1}^{N_0} N_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d\vec{r} \right) d\Omega_j \quad (C.22)$$

$$= \frac{z_0}{r_j} + \sum_i N_i \left(\frac{1}{r_j} - \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik} l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{r_j \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_j} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_j)^s \right) \quad (C.23)$$

$$= \frac{z_0}{r_j} + \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik} l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{r_j \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_j} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r_j)^s \quad (C.24)$$

Le potentiel est finalement mis sous la forme :

$$U(r_j) = -\frac{Z(r_j)}{r_j} \quad (C.25)$$

où $Z(r_j)$ est la charge variable donnée par :

$$Z(r_j) = Z_0 + \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik} l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r_j} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{ik,ik'}-s)!}{s!} (\epsilon_{kk'} r_j)^s \quad (C.26)$$

Le potentiel U_i peut être écrit aussi en remplaçant r_j par r_0 sous la forme :

$$U_i(r_0) = -\frac{1}{r_0} + V_{SR} \quad (C.27)$$

Avec :


$$V_{SR} = \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik} l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{r_0 \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{jk,jk'} r_0} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'}-s)!}{s!} (\epsilon_{kk'} r_0)^s \quad (C.28)$$

Ce potentiel est donné:

$$\text{Pour le Néon par : } V_{SR} = \sum_{m=1}^8 e^{-\epsilon_{jk,jk'} r_0} \left[\frac{A_m}{r_0} + B_m + C_m r_0 + D_m r_0^2 + E_m r_0^3 \right]$$

$$\text{Pour l'argon par : } V_{SR} = \sum_{m=1}^{18} e^{-\epsilon_{jk,jk'} r_0} \left[\begin{array}{l} \frac{A_m}{r_0} + B_m + C_m r_0 + D_m r_0^2 \\ + E_m r_0^3 + F_m r_0^4 + G_m r_0^5 + H_m r_0^6 \end{array} \right]$$

Electron impact ionization of atoms and molecules: an improved BBK model

M Attia¹, S Houamer^{1,*} , T Khatir^{1,2}, K Bechane¹ and C Dal Cappello³

¹ LPQSD, Department of Physics, Faculty of Sciences, University Sétif1, Sétif 19000, Algeria

² CRNA, 02, Boulevard Frantz Fanon, B.P. 399 Alger RP, Algeria

³ Université de Lorraine & CNRS, Laboratoire LPCT (UMR 7019), 1 Boulevard Arago, 57078 Metz, France

E-mail: s_houamer@univ-setif.dz

Received 12 December 2022, revised 6 February 2023

Accepted for publication 17 February 2023

Published 10 March 2023



Abstract

We present a new model to study the dynamics of electron impact ionization of atoms and molecules. In this model, the two outgoing electrons are both described by a Coulomb wave with variable charges $Z(r)$ while the incident electron is described by a plane wave. The fully differential cross-section is then calculated in $(e,2e)$ reactions for several atomic and molecular targets taking into account the post-collision interaction. Calculations are carried out for the coplanar asymmetric kinematics, and the results are compared with those from available experiments.

Keywords: ionization, electron, cross-section, Coulomb wave, variable charge

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The ionization of atoms and molecules by electron impact is part of basic research, and enables the study of the strength and importance of fundamental interactions. In particular, the so-called $(e,2e)$ experiments represent the most powerful tool to describe atomic and molecular collisions with electrons [1–4]. The triple differential cross-section (TDCS) measured in $(e,2e)$ experiments provides the probability that the scattered and ejected electrons are selected in energy and direction and detected in coincidence [5]. This area is of great interest given its importance in several strategic fields, such as medical radiotherapy [6], which nowadays constitutes a privileged sector in the treatment of tumors. On the theoretical side, atomic and molecular collisions play a fundamental role in the development of quantum mechanics. Experimentally, the major issue in coincidence $(e,2e)$ measurements is the lack of convenient methods to report TDCSs on an absolute scale, which constitutes a serious challenge for theory [7–9]. In this regard, we should note the efforts made to

provide absolute TDCSs like the mixed-flow method for the N_2 molecule [10] and the experiments performed on argon atoms using an advanced reaction microscope [11].

For theorists, $(e,2e)$ processes constitute a three-body problem for which no general closed-form solution exists, requiring therefore the use of approximated numerical methods. Extensive theoretical works have consequently been done for the study of electron impact ionization over the past few decades for atoms [12–14] and molecules [15–17]. For atoms, the convergent close coupling model is currently the benchmark model [18]; this was originally developed in response to unresolved problems between existing theory and experiments for the most fundamental collision systems involving electrons, photons and light atoms. For molecules, the molecular three-body distorted wave approach [19], which accounts for the post-collision interaction (PCI) in an exact treatment to all orders of perturbation theory, currently represents the standard method for the investigation of $(e,2e)$ reactions. Although atomic targets have been extensively investigated using full *ab initio* calculations, major discrepancies have been found even for light atoms [20, 21]. The case of molecules is more dramatic as we have to average over all target orientations due to the random orientation in most experiments. On top of that,

* Author to whom any correspondence should be addressed.

additional complexities appear in the calculations due to the multicenter nature of the problem, limiting theoretical progress for the simplest small molecules [22–24]. Instead, many attempts have been made in the meantime for more complicated molecules, often with the use of approximations in order to make calculations more tractable [25].

In the present work, we introduce an improved theoretical approach to describe the (e,2e) reaction for atoms and molecules; it is in fact an extension of our earlier studies, which provided rather good agreement between experiment and theory [26–28]. The present theoretical description is a fully quantum mechanical approach, and is actually a kind of Brauner, Briggs and Klar (BBK) model [29] in which the ejected and the scattered electrons are both represented by Coulomb waves with variable charge $Z(r)$ instead of an effective charge ($Z = 1$ for single ionization generally); the PCI is introduced and treated exactly to all orders. The idea behind this approach is to form a quite simple model through which calculations can be carried out analytically in almost all steps of the theoretical treatment. We finally validate the model by comparison with recent experiments when available, in order to make an exhaustive comparison with the theory. Moreover, the advantage of the model lies in the fact that the molecular targets considered here are described by single-center wave functions, which allows us to avoid multicenter complexities. These molecules are of type XH_n , and the use of single-center molecular orbitals centered on the atom X because of the light mass of hydrogen atoms is fairly justified. We finally recall that we use the frozen core approximation, thus reducing the N electron problem to one active electron, which presents reliable computational convenience.

We report the TDCS results for the ionization of atoms and molecules in the case of asymmetric coplanar kinematics at different impact energies for a range of ejected energies and scattering angles. It should be noted that we restrict ourselves to outer orbitals for which the frozen core approximation generally works well.

The outline of this paper is as follows. The theoretical model is outlined in the following section. In section 3 we present and discuss the results. We conclude with a brief summary in the last section. Atomic units are used throughout.

2. Theory

In this section, we closely follow the description used in a previous model, in which the scattered electron is described by a Coulomb wave with an effective charge $Z = 1$, while the ejected electron is represented by an approximated distorted wave, which is really a Coulomb wave with a variable charge $Z(r)$ [26]. The model is improved here by representing both outgoing electrons with a Coulomb wave with a variable charge $Z(r)$.

In an (e,2e) reaction the projectile of energy E_0 and momentum k_0 collides with the target and ionizes it. The scattered and ejected electrons, with energy and momentum

(E_a, k_a) and (E_b, k_b) , respectively, are detected in coincidence where conservation laws dealing with the single ionization process have to be fulfilled:

$$\frac{k_0^2}{2} = \frac{k_a^2}{2} + \frac{k_b^2}{2} + I$$

and

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{q}$$

where I and \vec{q} denote the energy needed to extract one electron from the target and the ion recoil momentum, respectively. Another quantity, called the momentum transfer, and defined as $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$, also represents a fundamental property of (e,2e) processes.

The probability of single ionization is obtained by calculating the TDCS, expressed as

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE_b} = (2\pi)^4 \frac{k_a k_b}{k_0} |T_{if}|^2. \quad (1)$$

The matrix element T_{if} is given by

$$T_{if} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \quad (2)$$

where Ψ_i and Ψ_f represent respectively the initial and final states. In the framework of the single-particle approximation, the interaction between the projectile and the target is written as

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_{01}} \quad (3)$$

while Ψ_i is represented by

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (4)$$

where $\varphi_i(\vec{r}_1)$ is the wave function, which describes the bound states of the target.

We consider here coplanar asymmetric kinematics where the exchange effects are neglected, and the final state is written as

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_{01}) = \varphi_c^Z(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c^Z(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) \quad (5)$$

where $\varphi_c^Z(\vec{k}, \vec{r})$ represents a Coulomb wave with variable charge $Z(r)$:

$$\begin{aligned} \varphi_c^Z(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} {}_1F_1\left(-i\frac{Z(r)}{k}, 1, -i(\vec{k} \cdot \vec{r} + kr)\right) \\ &\times \exp\left(\frac{\pi Z(r)}{2k}\right) \Gamma\left(1 + i\frac{Z(r)}{k}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01})$ deals with the PCI and is written as

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{01}, \vec{r}_{01}) = \exp\left(-\frac{\pi}{4k_{01}}\right) \Gamma\left(1 - \frac{i}{2k_{01}}\right) \times {}_1F_1\left(-i\alpha_{01}, 1, -i\left(\vec{k}_{01} \cdot \vec{r}_{01} + k_{01}r_{01}\right)\right) \quad (7)$$

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

We should indicate that the variable charge is calculated analytically by using the spherically averaged potential of the target viewed by the electron:

$$U_i(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V_i(\vec{r}_1) d\Omega_1 = -\frac{Z(r_1)}{r_1}. \quad (8)$$

The potential $V_i(\vec{r}_1)$ is the standard Hartree potential, defined for atoms as

$$V_i(\vec{r}_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{i=1}^{N_0} N_{ij} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \quad (9)$$

and for molecules as

$$V_i(\vec{r}_1, \vec{R}_i) = -\sum_{N=1}^M \frac{Z_N}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_N|} + \sum_{i=1}^{N_0} N_{ij} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} \quad (10)$$

where M is the number of nuclei, N_0 the number of orbitals, Z_N their charges and \vec{R}_N their positions with respect to the molecular center of mass.

We would like to clarify here how the variable charge $Z(r)$ seen by the two electrons during their interaction with the residual ion is treated. The ejected electron sees a charge $Z_e = N$ at the center of the target and $Z_e = 1$ asymptotically. For the scattered electron we have to emphasize an important detail since we consider here asymmetric coplanar kinematics, where the scattered electron is faster than the ejected electron. At the center of the target the scattered electron sees a charge $Z_s = N$, while asymptotically two features should be considered: first, the scattered electron can asymptotically see a charge $Z_s = 1$ like the ejected one; the model is then called BBK2CWZ1. On the other hand, since the scattered electron is faster, the ejected electron could appear as a constituent of the ionic target, the scattered electron sees thereby an asymptotic charge $Z_s = 0$, the model is then called BBK2CWZ0.

As an illustration, we display the variable charges used through these models in the case of the ionization of the 2p shell of Ne and the $1b_1$ molecular orbital of H_2O . In figure 1, we present the variable charges $Z_e(r)$ and $Z_s(r)$ corresponding to the ejected and scattered electrons respectively for the ionization of neon 2p, corresponding to the two models BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0. It is seen that $Z_e(r)$ decreases from $Z_e = 10$ and tends asymptotically to $Z_e = 1$, while $Z_s(r)$ decreases from $Z_s = 10$ and tends either to $Z_s = 1$ or $Z_s = 0$ depending on the used model (BBK2CWZ1 or BBK2CWZ0). Overall, the same is observed in figure 2 for the ionization of

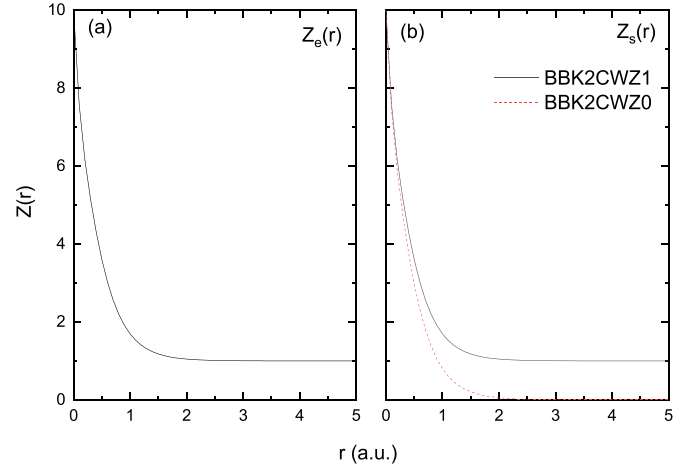


Figure 1. Variable charge $Z(r)$ seen by the ejected electron (panel a) and the scattered electron (panel b) during the ionization process for the 2p subshell of Ne. The black solid and red dashed lines correspond respectively to BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 models.

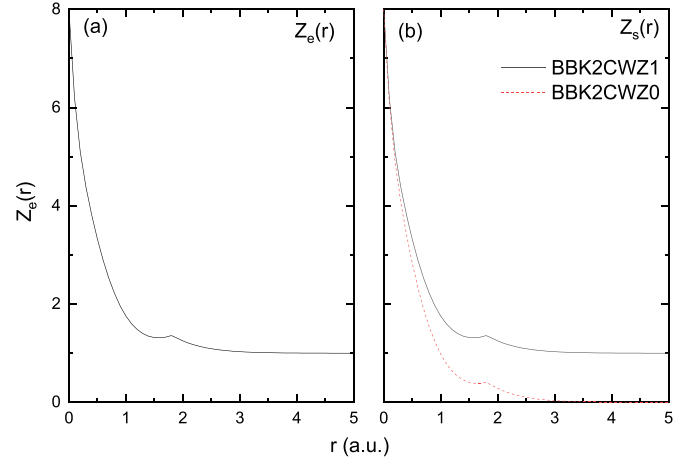


Figure 2. Same as figure 1 but for $1b_1$ orbital of H_2O .

the $1b_1$ molecular orbital of H_2O . Nevertheless, some differences from the atomic case should be noted. First, as we are using single-center molecular orbitals centered on the heaviest atom (oxygen atom for H_2O), the outgoing electron sees a charge $Z_N = 8$ at the center of the system (here, the oxygen atom charge). On the other side, the variable charges $Z(r)$ present an angular point near $r = R = 1.814 \text{ au}$ (i.e. corresponding to the bond length), which represent a pure molecular signature. In the two cases illustrated here (for Ne and H_2O) we note that the variable charges ($Z_s(r)$ and $Z_e(r)$) decrease rapidly to $Z = 1$ or $Z = 0$ for a distance less than $r = 4 \text{ au}$ in both models.

To conclude this section we recall that, similarly to our earlier works, all the individual atomic bound electrons are represented by linear combinations of Slater-type wave functions [30]. The molecular orbitals are represented by linear combinations of single-center wave functions of Moccia

[31] centered on the heaviest atom. Moreover, the fully differential cross-section for molecules is written as

$$\sigma^{(4)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_{\text{Euler}}d\Omega_a d\Omega_b dE_b} = (2\pi)^4 \frac{k_a k_b}{k_0} |T_{if}|^2 \quad (11)$$

with $d\Omega_{\text{Euler}} = \sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$, where (α, β, γ) are the usual Euler angles.

As the molecular targets are randomly oriented, equation (11) has to be averaged over Euler angles, and the TDCS is then defined as

$$\sigma_{\text{molecule}}^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int \sigma^{(4)} d\Omega_{\text{Euler}}. \quad (12)$$

The integration over Euler angles in equation (12) is performed analytically, allowing significant savings in computing time. The method has been largely presented in our previous works (see e.g. [16] for more details).

The motivation for the present work is provided by the need for improved models to explore the angular distribution of TDCSs since some discrepancies are still observed even for atomic targets. To this end, the two models BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 are used to evaluate the triple differential cross-sections for electron impact ionization of atoms or molecules. We thus try to validate these two models by making an extensive comparison with the available experiments. Furthermore, the validity of using a Coulomb wave with variable charge $Z(r)$ has been discussed in our previous work [28] by comparing its TDCS with that of a true numerical distorted wave. For more details about the validity of the model, we perform here a comparative study between a pure distorted wave model and a spherical Coulomb wave with variable charge. To this end, we consider a distorted wave $\Psi_{\text{dw}}(\vec{k}, \vec{r})$ and a spherical Coulomb wave $\Psi_{\text{cw}}(\vec{k}, \vec{r})$, defined respectively as

$$\Psi_{\text{dw}}(\vec{k}, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l,m} i^l \exp(-i\delta_l) \frac{u_{\text{dw}}(r)}{kr} Y_{l,m}(\hat{k}) Y_{l,m}^*(\hat{r}) \quad (13)$$

and

$$\Psi_{\text{cw}}(\vec{k}, \vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l,m} i^l \exp(-i\sigma_l) \frac{u_{\text{cw}}(r)}{kr} Y_{l,m}(\hat{k}) Y_{l,m}^*(\hat{r}) \quad (14)$$

where $u_{\text{dw}}(r)$ is the solution of the radial Schrödinger equation:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2U_i(r) + k^2 \right) u_{\text{dw}}(r) = 0. \quad (15)$$

$U_i(r)$ is the spherically averaged potential defined in equation (8) and k is the momentum of the electron. The exact radial solution of the spherical Coulomb wave is

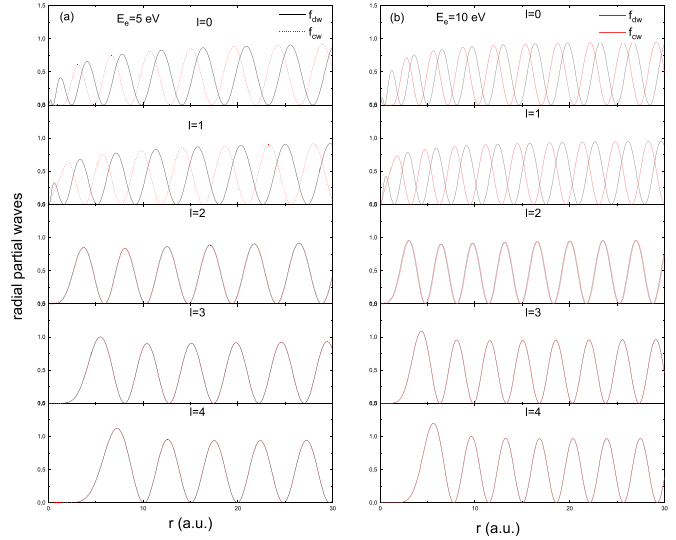


Figure 3. Partial radial wave functions plotted from $l = 0$ to $l = 4$ for neon 2p ionization. The results correspond to a true distorted wave f_{dw} (black solid line) and a spherical Coulomb wave with variable charge f_{cw} (red dashed line) for ejection energies $E = 5$ eV (panel a) and $E = 10$ eV (panel b).

$$u_{\text{cw}}(r) = C_l(Y) \exp(ikr) (kr)^{l+1} \times {}_1F_1(l+1+iY, 2l+2; -2ikr) \quad (16)$$

where $C_l(Y) = 2^l \exp(-\frac{\pi Y}{2}) \frac{|\Gamma(l+1+iY)|}{(2l+1)!}$ and $Y = -\frac{Z}{k}$.

Since the coefficient $C_l(Y)$ depends on the distance r through $Z(r)$, we make the comparison below between $u_{\text{cw}}(r)$ defined by equation (16) and the normalized wave function $u_{\text{dw}}(r)$ solution of the Schrödinger equation (15). Likewise, since these two-wave functions are complex, the comparison is made between f_{dw} and f_{cw} , defined respectively as $f_{\text{dw}}(r) = |u_{\text{dw}}(r)|^2$ and $f_{\text{cw}}(r) = |u_{\text{cw}}(r)|^2$.

Our investigation concerns the first partial waves for energies ranging from 5 eV to 200 eV for neon 2p ionization. The obtained results are presented in figures 3 and 4 from $l = 0$ to $l = 4$; above $l = 4$ all partial waves coincide perfectly. Figure 3 corresponds to the energies 5 eV (panel a) and 10 eV (panel b). The first observation that can be noted is that the amplitudes are the same; we observe nevertheless a shift between f_{dw} and f_{cw} for the first two partial waves $l = 0, 1$ while for upper values (above $l = 1$) the two partial waves coincide and are practically identical. In figure 4, our results are now displayed for higher energies of 100 eV (panel a) and 200 eV (panel b). It is observed here that there is a somewhat weak shift for $l = 2$, and the agreement becomes better from $l = 3$. We conclude that the partial waves using a distorted wave or a spherical Coulomb wave with variable charge become generally comparable and even identical from a certain low value of the angular momentum. The general tendency is that the agreement is much better at low energies, where the partial waves coincide from $l = 2$. We recall that our model, based upon a

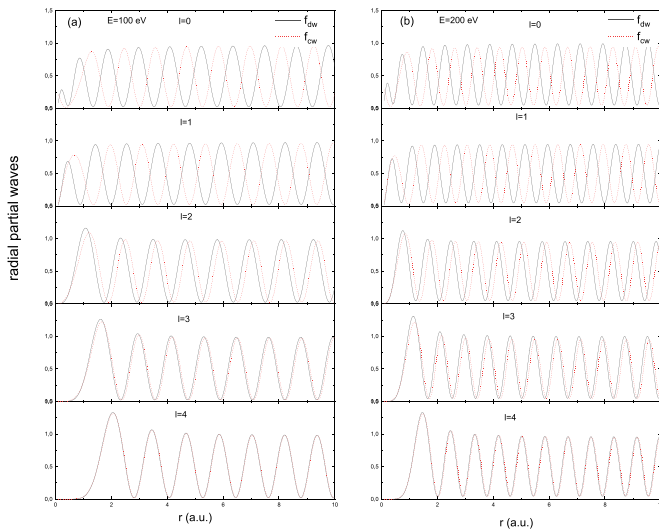


Figure 4. Same as figure 3 but for $E = 100$ eV (panel a) and $E = 200$ eV (panel b).

variable charge treatment, is not an alternative to the true distorted wave approach, but it offers above all interesting advantages in terms of computational time economy. Our study is presented below within this modeling for different atomic and molecular targets.

3. Results and discussion

We have calculated TDCSs for electron impact ionization of several atomic and molecular targets initially in their ground states. Calculations have been performed to study the (e,2e) process at coplanar asymmetric kinematics for a range of impact and ejected energies as well as a range of scattering angles, using an improved BBK model, where the PCI between the outgoing electrons is accounted systematically to all orders of perturbation theory. To this end, several kinematics are considered to describe (e,2e) reactions of atoms and molecules; in particular, the targets Ne, Ar, H_2O , NH_3 and CH_4 constitute the subject of this work.

In the first step we investigate some particular situations where the results of the present study are compared with absolute data performed at different kinematics for neon and argon atoms. The corresponding results are shown in figures 5–8. We first consider the ionization of the 2p orbital of neon at nearly 600 eV and 150 eV impact energies, respectively [32]. In figure 5, the TDCS results for the ionization of neon 2p with an impact energy of around 600 eV are shown for the BBK, BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 models at an ejection energy of $E_b = 74$ eV and a scattering angle of $\theta_a = 6^\circ$. It is clearly observed that the best agreement with the data is exhibited by BBK2CWZ1. In the binary region, the agreement with the absolute data is perfect, while in the recoil region the data are somewhat underestimated. We also observe that the BBK2CWZ0 and BBK results underestimate the data in the two regions, while in the recoil region the three models are overall equivalent. It should be noted that the BBK2CWZ0

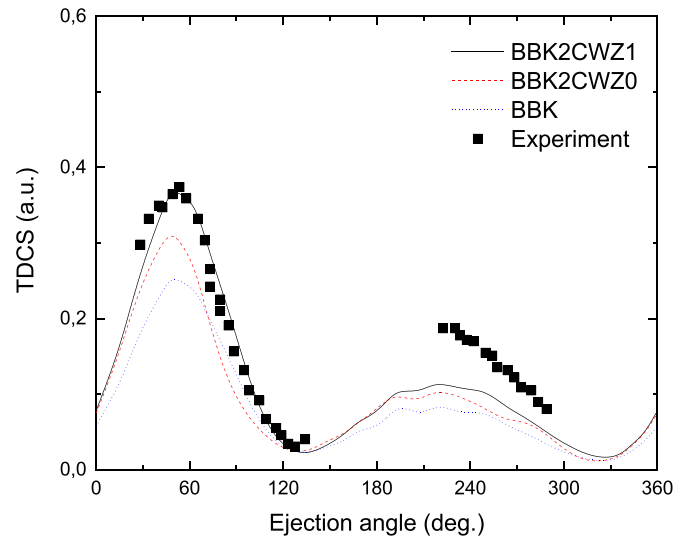


Figure 5. Absolute TDCS for the ionization of neon 2p as a function of the ejection θ_b at fixed scattering angle $\theta_a = 6^\circ$. The scattered and ejected electrons have respective energies $E_a = 500$ eV and $E_b = 74$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [32].

results are closer to those of BBK2CWZ1 than BBK, noting anyway that the positions of the peaks are slightly shifted to lower angles for BBK2CWZ0. The second kinematical situation, displayed in figure 6, still concerns neon 2p ionization at a lower energy projectile of $E_0 = 150$ eV, an ejection energy of $E_b = 10$ eV and a scattering angle of $\theta_a = 5^\circ$. Overall, the three models exhibit very similar shapes in the recoil region, where the data are somewhat close to theory. In the binary region, clear discrepancies between theory and experiments are observed for angles lower than 60° ; however, the second binary peak is better reproduced, especially by BBK. Note that in the binary region the three models qualitatively exhibit the same behavior; the amplitudes, however, are markedly different. The shortcomings observed in figure 6 can be attributed to the description of the incident electron energy in our theory by a plane wave; at this rather low impact energy (150 eV) the incident electron should be more rigorously described. We also notice that the peak positions of BBK2CWZ0 are shifted to lower angles like in the previous situation (figure 5). It is worth noting that our results are in better agreement with experiments than those exhibited by the distorted wave Born approximation (DWBA) and second-order distorted wave/R-matrix hybrid theory (DW2-RM) models at around 600 eV impact energy (figure 5). For a lower impact energy (kinematics of figure 6), the DWBA and DW2-RM models provide results quite similar to ours (see [32] and references therein for more details about DWBA and DW2-RM models). We also note that the DWBA model was substantially improved by Kheifets *et al* [9], including the Gamow factor to account for the PCI. The DWBA-G model was able to achieve good agreement with experiments.

Our theory is now extended to argon atoms, where the TDCS results are compared with the absolute data for 2p and

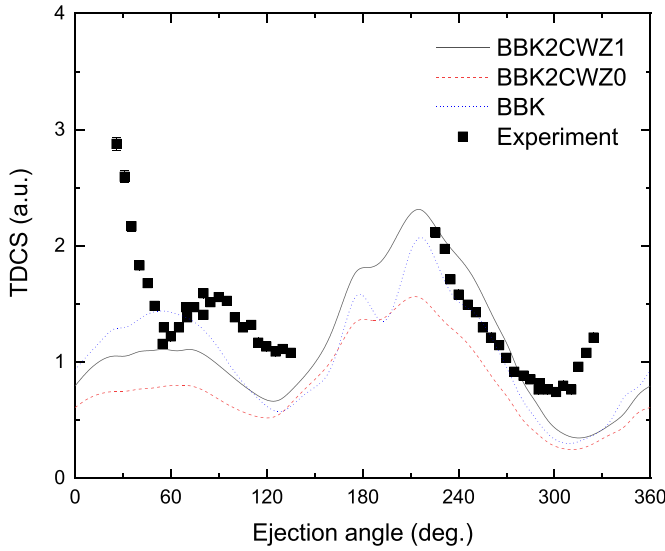


Figure 6. Absolute TDCS for the ionization of neon 2p by an impact energy $E_0 = 150$ eV as a function of the ejection angle θ_b . The projectile is scattered at an angle $\theta_a = 15^\circ$ in coincidence with the ejected electron with an energy $E_b = 10$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [32].

3p shells. We first consider the ionization of argon 2p with a projectile energy of around 8 keV, where once again the experimental data are absolute. We investigate the kinematics at an impact energy of $E_0 = 8400$ eV, an ejection energy of $E_b = 150$ eV and a scattering angle of $\theta_a = 2^\circ$. The TDCS is displayed in figure 7 and compared to the absolute data [33]. We would like to report here that a polar plot of the TDCS has been made for a better visual comparison with the original paper [33]. The results are impressive for the BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 models, where the agreement with experiments is perfect. The shape and the magnitude of the TDCS are well reproduced by both models, and their results are practically identical, while BBK is not able to describe this (e,2e) reaction at all, and fails to reproduce most of the data. At these kinematics, powerful modeling (here BBK2CWZ1 or BBK2CWZ0) is needed to study the ionization process. The absolute TDCS of argon 3p at an intermediate impact energy of $E_0 = 195$ eV and an ejected energy of $E_b = 10$ eV is now presented in figure 8. We are interested here in the yz cutting plane of the 3D image given in [11] to evaluate the TDCS for these kinematics. As expected, the TDCS presents a binary and a recoil lobe, as would generally be the case for intermediate energies. It is observed above all that the absolute data are quite well reproduced by the three models. In the binary region, the data are closer to the BBK2CWZ0 model, while in the recoil BBK2CWZ1 better describes the experiments. A Coulomb wave with variable charge seems to somewhat improve the description of the process at these kinematics.

In the following, our objective is focused on the study of the argon 3p (e,2e) reaction at a higher impact energy, where

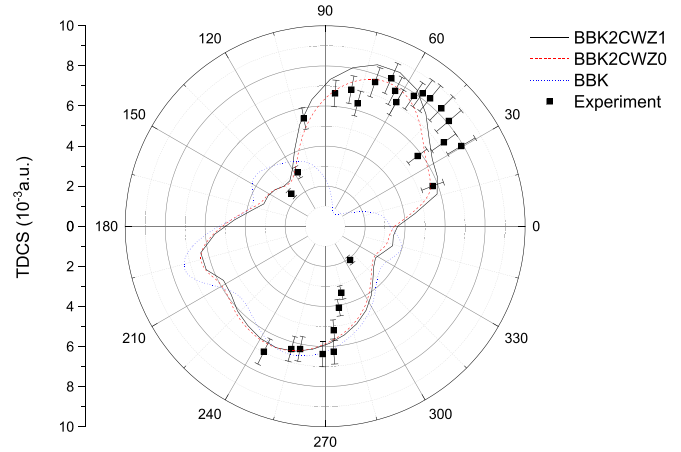


Figure 7. Absolute polar plot of the TDCS, in 10^{-3} au, for the ionization of argon 2p by an impact energy $E_0 = 8400$ eV as a function of the ejection angle θ_b . The projectile is scattered at an angle $\theta_a = 2^\circ$ in coincidence with the ejected electron with an energy $E_b = 150$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [33].

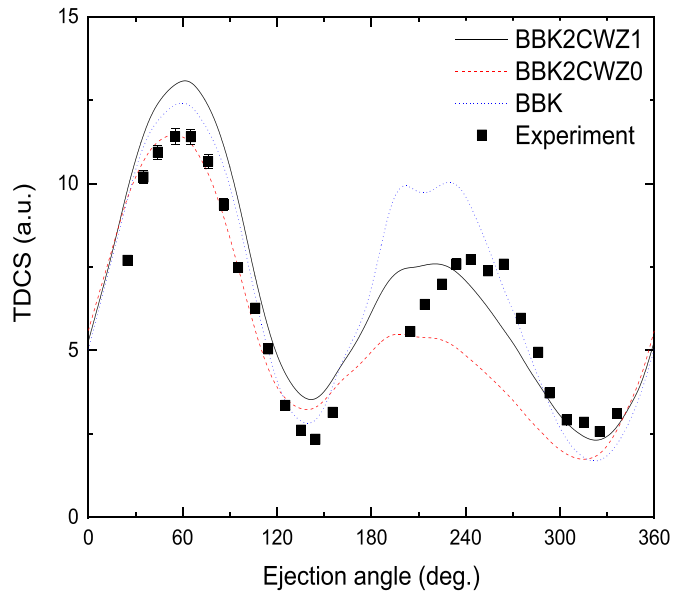


Figure 8. Absolute TDCS for the ionization of argon 3p by an impact energy $E_0 = 195$ eV as a function of the ejection angle θ_b . The kinematical parameters correspond to a cutting in the yz plane taken from a 3D image where the projectile is scattered at an angle $\theta_a = 5^\circ$ in coincidence with the ejected electron with an energy $E_b = 10$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The absolute experimental data are black squares taken from [11].

our results are now compared with the relative data. Our theory is compared to experiments [34, 35] in different kinematics with a higher projectile energy of the order of 1 keV. The obtained TDCSs are then displayed in figures 9 and 10, in which all results are normalized to the BBK2CWZ1 model. Surprisingly, the level of agreement is rather mixed for these

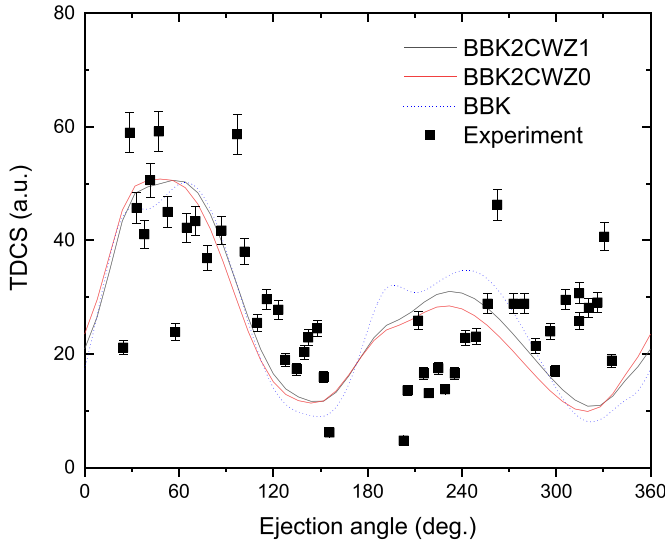


Figure 9. TDCS for the ionization of argon 3p by an impact energy $E_0 = 1$ keV as a function of the ejection angle θ_b . The projectile is scattered at an angle $\theta_a = 1.2^\circ$ in coincidence with the ejected electron with an energy $E_b = 13$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [34]. The data as well as the theoretical results have been normalized to the BBK2CWZ1 results at the maximum of the binary peak.

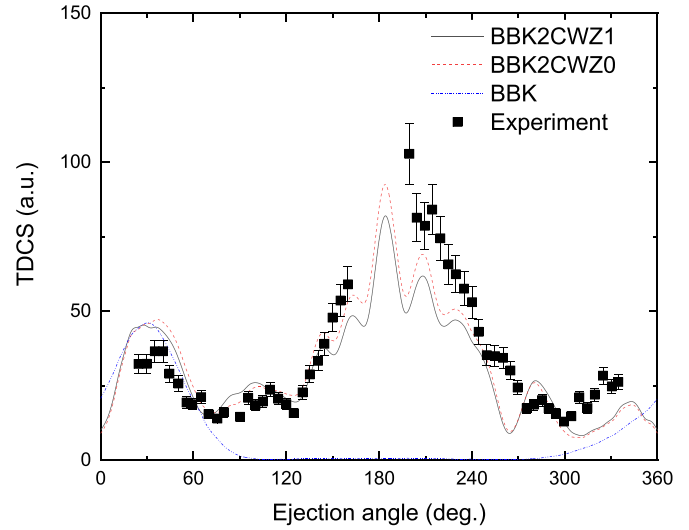


Figure 10. TDCS, in 10^{-4} au, for the ionization of argon 3p as a function of the ejection angle θ_b at fixed scattering angle $\theta_a = 3^\circ$. The projectile is scattered with an energy $E_a = 500$ eV in coincidence with the ejected electron having an energy $E_b = 205$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [35]. The theoretical results have been normalized to BBK2CWZ1 at the maximum of the binary peak. The data have been normalized for the best visual agreement with theory.

relatively high energy kinematics. Figure 9 shows the TDCS as a function of the ejection angle corresponding to incident and ejection energies of 1 keV and 13 eV, respectively, and a scattering angle $\theta_a = 1.2^\circ$; it immediately appears that the three models exhibit quasi-similar shapes. The agreement between theory and experiments [34] is quite reasonable in the binary and recoil regions, and no substantial competition between the models can be observed. On the contrary, when we investigate in figure 10 the other case corresponding to experiments realized at an incident energy of around 700 eV and an ejection energy of 205 eV [35], the results are completely different. The BBK model appears unable to reproduce most of the data since no structure of the TDCS is visible beyond an ejected angle of around 90° . In contrast, the BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 models show a completely different shape in quite reasonable agreement with the data. Looking in detail at figure 10, it is clearly shown that both the BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 models provide results rather close to the data in almost all parts of the TDCS, like those of the DWBA-G model [9], based upon a fully distorted wave description with the Gamow factor to account for the PCI. To interpret the anomalies observed between figures 9 and 10, we should introduce the momentum transfer $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$, which represents an essential parameter in the description of the collisional processes in general. Indeed, the kinematics represented in figure 10 correspond to a rather large momentum transfer K (about 1.27 au) involving a large recoil momentum q absorbed by the target (up to 5.2 au). As a result, the interaction with the target, especially that of the outgoing electrons, with the residual ion is important. The modeling of the process in the recoil region therefore represents a challenge for the theory; in this

case, BBK turns out to be completely unable to describe these kinematics in the recoil region. However, BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0, which represent in fact a kind of approximate distorted wave, give logically a better description of the TDCS in the recoil region. In contrast, for the kinematics presented in figure 9, the momentum transfer K was quite weak (about 0.22 au), which implies a weak contribution of the residual ion. The process for this situation can consequently be fairly described by BBK.

In what follows, our theory is extended to study the ionization of molecular targets, which provide a more significant challenge to theory due to their complex structures. The difficulties related to the theoretical study of molecules are mainly due to their multicenter character, and the challenge in modeling this scattering process lies in developing accurate multicenter wave functions. Furthermore, even with sophisticated multicenter wave functions the theory faces significant problems in calculating matrix elements involved in the calculations of cross-sections. An alternative for theorists is to use single-center molecular orbitals, which are very convenient for scattering theory since in that case the molecular problem is reduced to a quasi-atomic one. In the present study, we investigate the ionization of small molecules H_2O , CH_4 and NH_3 , where molecular orbitals are developed in terms of single-center Slater-type functions provided by Moccia [29], whose use has already been discussed and justified in our former works [16, 26].

Figure 11 shows the results of the summed TDCSs for the ionization of the outer $1b_1$ and $3a_1$ orbitals of H_2O , where the kinematics are characterized by 250 eV impact energy, a scattering angle of 15° and an ejection energy of 10 eV [36].

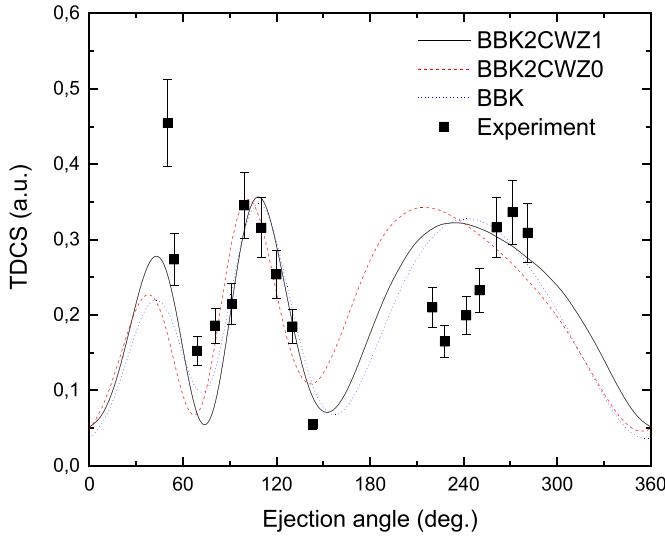


Figure 11. Summed TDCSs for the ionization of H_2O molecule in its ground state for $1b_1$ and $3a_1$ orbitals by an impact energy $E_0 = 250$ eV. The projectile is scattered at an angle $\theta_a = 15^\circ$ in coincidence with the ejected electron with an energy $E_b = 10$ eV for $1b_1$ orbital and $E_b = 8$ eV for $3a_1$ orbital. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [36]. The data as well as the theoretical results have been normalized to BBK2CWZ1 results at the maximum of the second binary peak.

The data are overall well reproduced by the three models; in particular, two lobes are observed in the binary region, indicating a dominant p-character for $1b_1$ and $3a_1$ orbitals. Overall, the BBK results are rather close to those of BBK2CWZ1; no other substantial differences occur at these kinematics. Likewise, the maxima reproduced by BBK2CWZ0 are shifted to lower angles as stated above for the atomic targets.

We conclude our discussion by investigating the ionization of CH_4 and NH_3 molecules under the conditions of the Orsay group (France), where experiments are performed with an impact electron energy of around 600 eV. The data are given in [37] for CH_4 and [38] for NH_3 .

We restrict ourselves to the ionization of the outer molecular orbitals of CH_4 and NH_3 , where the projectile is scattered with 500 eV energy and an angle of $\theta_a = 6^\circ$ while the secondary electron is ejected with an energy of $E_b = 74$ eV. The results corresponding to the TDCS of the $3a_1$ orbital of NH_3 (panel a) and the $1t_2$ orbital of CH_4 (panel b) are displayed in figure 12. The first thing to note is that none of the three models can properly describe the recoil region. We also note that a weak recoil peak is observed for NH_3 but its amplitude is rather negligible in comparison with the data. It should be indicated here that these kinematics are characterized by a momentum transfer ($K \approx 0.8$ au); the rather sophisticated models BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 were *a priori* expected to be able to reproduce the recoil but unfortunately failed, and the modeling for molecular targets seems to present more challenges for theorists. It was rather expected, at this higher impact energy ($E_0 \approx 600$ eV), that these models could

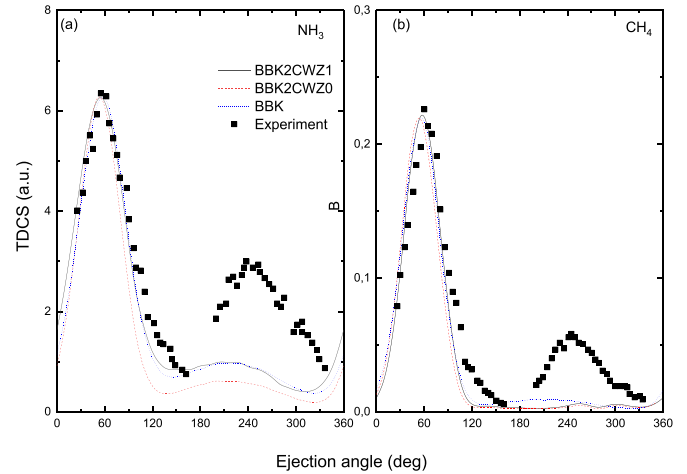


Figure 12. TDCSs for the ionization of $3a_1$ orbital of NH_3 (panel a) and $1t_2$ orbital of CH_4 (panel b) as a function of the ejection angle θ_b at fixed scattering angle $\theta_a = 6^\circ$. The scattered and ejected electrons have respective energies of $E_a = 500$ eV and $E_b = 74$ eV. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line). The experimental data are black squares taken from [37] for NH_3 and [38] for CH_4 . The data as well as the theoretical results have been normalized to BBK2CWZ1 results at the maximum of the binary peak.

adequately reproduce the data, as was the case with the H_2O molecule ($E_0 = 250$) eV. To give an interpretation to this inconvenience, we expand our study of CH_4 and NH_3 molecules to kinematics realized by the Australian group at 250 eV impact energy [36] for the H_2O molecule. No data are available for these molecules, but a pure theoretical investigation enables us to clarify the puzzling differences observed between figures 11 and 12. In figure 11, it was observed for H_2O that all three models were able to fairly reproduce the binary as well as the recoil regions of the TDCS. This result can be justified quite simply by the fact that at these kinematics the collision process is close to the Bethe ridge regime, where the momentum transferred to the target is entirely absorbed by the ejected electron ($K \approx k_b$) so that the recoil momentum $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}_b$ is small (here we have $k_b = 0.86$ au; $K = 1.1$ au). Under these conditions, the contribution of the recoil ion to the reaction is weak, and the process can thus be modeled without much hassle. This is not the case for figure 12, where we have $k_b = 2.33$ au and $K \approx 0.8$ au, meaning that these kinematics are far from the Bethe ridge regime. In this case, K and k_b are quite far from each other, and the recoil momentum q is especially rather large (up to 3.2 au), which indicates a strong contribution of the ion to the ionization reaction. In figure 13 we present the TDCSs corresponding to the $(e,2e)$ reactions for CH_4 ($1t_2$ orbital) and NH_3 ($3a_1$ orbital) in the experimental regime [36] where the recoil ion weakly affects the TDCS. The theoretical results are displayed in their absolute scales for the three models, thereby allowing for a better comparison. We observe this time that for both CH_4 and NH_3 molecules a significant recoil peak is exhibited by the three models, as was the case above for H_2O . We also observe a double peak in

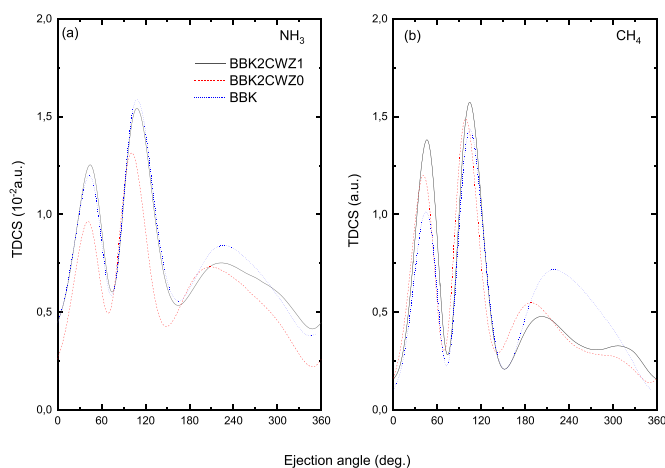


Figure 13. Theoretical TDCSs, for the ionization of $3a_1$ orbital of NH_3 (panel a) and $1t_2$ orbital of CH_4 (panel b), as a function of the ejection angle θ_b in kinematics of figure 11. The theoretical results are BBK2CWZ1 (black solid line), BBK2CWZ0 (red dashed line) and BBK (blue dotted line).

the binary region for both molecules, indicating the predominance of a p-character in these two orbitals. Likewise, the BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 results are rather close; while the BBK recoil peak seems to be more important, the binary and recoil peaks for the BBK2CWZ0 model are shifted to lower ejection angles as was observed above for all other kinematics. We would like to indicate that in the kinematics [36], near the Bethe ridge regime, when most of the energy is transferred to the ejected electron, an important recoil peak is nevertheless exhibited. This is interpreted quantum mechanically by the fact that the low ejected electron (10 eV) undergoes an essentially elastic attraction by the residual ion while leaving the target, and then moves in the opposite initial direction. We also note that in our previous work [8], devoted to the ionization of the intermediate $1e$ orbital NH_3 molecule, a recoil peak was reproduced by including the short-range term in the BBK model. We are not currently able to include the short-range term here because of computing time constraints.

4. Conclusion

In conclusion, two improved models called BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 as well as the standard BBK model were applied to investigate the $(e,2e)$ process for atoms and molecules in several kinematics. It was found that:

- The three models are nearly equivalent for low momentum transfer kinematics.
- The BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 models generally exhibit the same shape, and are practically equivalent in all kinematics.
- For processes characterized by large transfer kinematics, BBK2CWZ1 and BBK2CWZ0 are overall able to reproduce most parts of the TDCS, while BBK fails to describe the recoil region.

- The three models reproduce the binary and recoil peaks fairly well when the collision process is close to the Bethe ridge regime ($K \approx k_b$).

The shortcomings observed for atoms at low impact energies as well as for molecules at intermediate impact energies and large momentum transfer could be improved by incorporating a better description of the incident electron in the theory.

Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

Acknowledgments

This work was supported by the Direction Generale de la Recherche Scientifique et du Developpement Technologique (DGRSDT-Algeria), Grant from PRFU No. B00L02UN190120200003.

ORCID iD

S Houamer  <https://orcid.org/0000-0002-5085-6638>

References

- [1] Jung K, Schubert E, Paul D A L and Ehrhardt H 1975 *J. Phys. B* **8** 1330
- [2] Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Schlemmer P 1986 *Z. Phys. D* **1** 3
- [3] Cherid M, Lahmam-Bennani A, Duguet A, Zuraes R R, Lucchese R W, Dal Cappello C and Dal Cappello M C 1989 *J. Phys. B* **22** 3483
- [4] Avaldi L, Camilloni R, Fainelli E and Stefani G 1992 *J. Phys. B* **25** 3551
- [5] Lahmam-Bennani A 1991 *J. Phys. B* **24** 2401
- [6] Alizadeh E, Orlando T M L and Sanche L 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 379
- [7] Hargreaves L R, Colyer C, Stevenson M A, Lohmann B, Al-Hogan O, Madison D H and Ning C G 2009 *J. Phys. B* **43** 205202
- [8] El Mir R, Kaja K, Naja A, Staicu Casagrande E M, Houamer S and Dal Cappello C 2021 *J. Phys. B* **54** 015201
- [9] Kheifets A, Naja A, Staicu Casagrande E M and Lahmam-Bennani A 2008 *J. Phys. B* **41** 145201
- [10] Hargreaves L R, Stevenson M A and Lohmann B 2010 *Meas. Sci. Technol.* **21** 055112
- [11] Ren X, Senftleben A, Pflüger T, Dörn A, Bartschat K and Ullrich J 2011 *Phys. Rev. A* **83** 052714
- [12] Prideaux A and Madison D H 2003 *Phys. Rev. A* **67** 052710
- [13] Bray I, Bray A W, Fursa D V and Kadyrov A S 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 20
- [14] Bartschat K and Burke P G 1987 *J. Phys. B* **20** 3191
- [15] Houamer S, Mansouri A, Dal Cappello C, Lahmam-Bennani A, Elazzouzi S, Moulay M and Charpentier I 2003 *J. Phys. B* **36** 3009
- [16] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A 2006 *Phys. Rev. A* **73** 012717
- [17] Zhou J et al 2021 *Phys. Rev. A* **104** 012817
- [18] Bray I 2000 *J. Phys. B* **33** 581

- [19] Ali E, Nixon K, Murray A, Ning C, Colgan J and Madison D H 2015 *Phys. Rev. A* **92** 042711
- [20] Ulu M, Ozer Z N, Yavuz M, Zatsarinny O, Bartschat K, Dogan M and Crowe A 2013 *J. Phys. B* **46** 115204
- [21] Ren X, Pflüger T, Ullrich J, Zatsarinny O, Bartschat K, Madison D H and Dorn A 2012 *Phys. Rev. A* **85** 032702
- [22] Stia C, Fojon O, Weck P, Hanssen J, Joulakian B and Rivarola R D 2002 *Phys. Rev. A* **66** 052709
- [23] Chuluunbaatar O and Joulakian B 2010 *J. Phys. B* **43** 155201
- [24] Li X, Ren X, Hossen K, Wang E, Chen X and Dorn A 2018 *Phys. Rev. A* **97** 022706
- [25] Gao J, Madison D H and Peacher J L 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 204314
- [26] Chinoune M, Houamer S, Dal Cappello C and Galstyan A 2016 *J. Phys. B* **49** 205201
- [27] Houamer S, Chinoune M and Dal Cappello C 2017 *Eur. Phys. J. D* **71** 17
- [28] Khatir T, Houamer S and Dal Cappello C 2019 *J. Phys. B* **52** 245201
- [29] Brauner M, Briggs J S and Klar H 1989 *J. Phys. B* **22** 2265
- [30] Clementi C and Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177
- [31] Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2164
Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2176
Moccia R 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 218
- [32] Hargreaves R L, Stevenson M A and Lohmann B 2010 *J. Phys. B* **43** 205202
- [33] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Duguet A and Daoud A 1984 *J. Phys. B* **30** 1511
- [34] Gavin J, de Lucio O G and DuBois R D 2017 *Phys. Rev. A* **95** 062703
- [35] Catoire F, Staicu-Casagrande E M, Nekkab M, Dal Cappello C, Bartschat K and Lahmam-Bennani A 2006 *J. Phys. B* **39** 2827
- [36] Milne-Brownlie D S, Cavanagh S, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A and Hanssen J 2004 *Phys. Rev. A* **69** 032701
- [37] El Mir R, Staicu Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C, Houamer S and El Omar F 2015 *J. Phys. B* **48** 175202
- [38] Lahmam-Bennani A, Naja A, Staicu Casagrande E M, Okumis N, Dal Cappello C, Charpentier I and Houamer S 2009 *J. Phys. B* **42** 165201