

Etude théorique de l'ionisation par impact électronique des molécules d'eau en phase gazeuse et liquide

Hocine Djamel Hafied

▶ **To cite this version:**

Hocine Djamel Hafied. Etude théorique de l'ionisation par impact électronique des molécules d'eau en phase gazeuse et liquide. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ007S . tel-01748979

HAL Id: tel-01748979

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748979

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE PAUL VERLAINE DE METZ

LABORATOIRE DE PHYSIQUE MOLECULAIRE ET DES COLLISIONS

PRESENTEE PAR

HOCINE DJAMEL HAFIED

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Le 11 Juin 2007

ÉTUDE THEORIQUE DE L'IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE DES MOLECULES D'EAU EN PHASE GAZEUSE ET LIQUIDE

Discipline : Physique

Spécialité : Physique Atomique et des Collisions

Membres du jury :

M. J. LANGLOIS	Rapporteur	Professeur à l'Université de Brest
M. H. AOUCHICHE	Rapporteur	Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou (Algérie)
M. C. DAL CAPPELLO	Examinateur	Professeur à l'Université de Metz
M. S. HOUAMER	Examinateur	Maître de Conférences à l'Université de Sétif (Algérie)
M. P-A. HERVIEUX	Directeur de thèse	Professeur à l'Université de Strasbourg
M. C. CHAMPION	Co-directeur de thèse	Maître de Conférence à l'Université de Metz

La route fut longue et rude, et il a fallu se battre pour y arriver.

Ces années d'études furent longues mais j'ai trouvé une aide inestimable en la personne de mes deux parents, BABA et YEMMA que je remercie de m'avoir bien éduqué et de m'avoir permis d'aller jusqu'au bout de mes rêves, je remercie infiniment aussi mes frères et sœurs Amel, Yacine, Wahiba, Fatiha, Warda et ma belle sœur Katia, eux et elles qui m'ont toujours donné l'amour et le respect dont j'avais besoin, sans oublier mon frère Brahim pour son soutien MORAL au cours des moments difficiles.

A ma chère et tendre épouse qui était toujours à mes cotés je lui dédicace mes travaux avec tout l'amour que j'ai pour elle.

A tous ceux que j'aime

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au **L**aboratoire de **P**hysique **M**oléculaire et des **C**ollisions de l'université de Metz. Je remercie vivement ses directeurs successifs Monsieur le professeur Jocelyn HANSSEN et Monsieur le professeur B. JOULAKIAN de m'avoir accueilli au sein de leur équipe durant ces années. Je remercie particulièrement mon directeur de thèse Monsieur le professeur Paul-Antoine HERVIEUX d'avoir toujours porté un grand intérêt à l'avance de mon travail, et pour ses grandes qualités humaines et scientifiques, sans oublier bien sûr mon Co-directeur de thèse Monsieur Christophe CHAMPION que je prie d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt et la confiance qu'il n'a cessé de me manifester tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements envers Monsieur le professeur Claude DAL CAPPELLO, je lui suis reconnaissant pour ses précieux conseils, son soutien et ces encouragements.

J'ai eu le grand honneur que mon travail soit jugé par Monsieur le Professeur Jacques LANGLOIS, professeur à l'Université de Brest qui s'est intéressé à mon travail et qui a bien voulu accepter d'être rapporteur.

Je remercie Monsieur le Docteur Hocine AOUCHICHE Maître de conférence à l'Université de Tizi Ouzou (Algérie) qui a accepté de faire partie de ce jury comme rapporteur, je remercie également Monsieur Salim Houamer Maître de conférence à l'Université de Sétif (Algérie) d'avoir accepté de participer au jury comme examinateur.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de notre laboratoire qui a participé à ce travail, de même je salue la patience et la compétence de Monsieur P. Senot qui a toujours répondu présent lors de problèmes de machines.

Durant ces années passées au LPMC, j'ai côtoyé beaucoup de thésards dont la lecture exhaustive des noms, prénoms, serait fastidieuse pour le lecteur. Tous m'ont un jour ou l'autre aidé dans ma formation, que ce soit directement dans le cadre de mon travail (soutien technique, détente…etc..) ou indirectement, dans mon illusoire quête de la compréhension de la nature humaine. Je citerai toutefois Abdel, Noureddine, Abid, Issam, Saïd, Ayoub, Marie, Ouarda, Cindy, Boumediene, Hacène, Fatima, Teddy, Tony et Bilel pour leur aide et les discussions que nous avons eues.

Table des Matières

Table des figures……..6

Liste des tableaux…….9

Introduction.……10

Chapitre1 : Généralités sur les collisions atomiques et moléculaires……12

1.1 Introduction……12

1.2 L'approximation de Born……...13

1.3 Processus de simple ionisation……...14

1.3.1 Introduction…….15

1.3.2 Problématique moléculaire……..16

1.3.3 Sections efficaces……....17

1.4 Orientations de la molécule……....19

1.5 Conclusion……..20

Chapitre 2 : Description d'une cible polyatomique…….21

2.1 Introduction……21

2.2 Fonctions d'onde obtenues à partir du programme GAUSSIAN……...22

2.2.1 Orbitales gaussiennes multicentriques……22

2.2.2 Exemple : la molécule H_2……23

2.2.3 Orbitale gaussienne sphérique pure…….27

2.2.4 Orbitale gaussienne sphérique…….27

2.3 Développement en ondes partielles……33

2.3.1 Tests de la méthode de recentrage……...36

2.3.2 Les fonctions d'onde issues du programme GAUSSIAN……...37

2.4 Conclusion…….…….38

Chapitre 3: Etude des processus d'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique……..39

3.1 Introduction……39

3.2 Description moléculaire proposée par Moccia : fonctions de type Slater……..40

3.2.1 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques……...40

3.2.2 Rotation d'un système physique : opérateurs de rotation……44

- Définition de la rotation de centre O : angles d'Euler……...44

- Opération de rotation……46
- Construction de l'opérateur de rotation R(α,β,γ) ……..47
- Ecriture de la matrice de rotation……..47
- Rotation des harmoniques sphériques……...48

3.3 Description du processus d'ionisation de la cible…….…….48

3.3.1 Géométrie du problème……...48

3.3.2 Description de l'état initial du système électron-molécule d'eau……...50

3.3.3 Description de l'état final……51

3.4 Calcul des sections efficaces multi-différentielles d'ionisation : le formalisme des ondes partielles…….52

3.4.1 Sections efficaces 4-fois différentielles……..52

3.4.2 Sections efficaces triplement différentielles…….……..57

3.4.3 Sections efficaces doublement différentielles……59

3.4.4 Sections efficaces simplement différentielles et sections efficaces totales. ……...……60

Chapitre 4 : Approche multi différentielle de l'ionisation de la molécule H_2O : comparaison théorie/expérience……61

4.1 Introduction……61

4.2 Comparaison des fonctions d'onde utilisées……..61

4.2.1 Comparaison des densités électroniques…….62

4.2.2 Valeurs d'énergies d'ionisation utilisées ……....63

4.2.3 Géométrie de la molécule d'eau ……64

4.3 Expériences de type EMS (Electron momentum Spectroscopy)……..…65

4.3.1 Résultats d'*EMS* da la molécule H_2O dans l'état gazeux……66

4.3.2 Résultats (e,2e) de la molécule H_2O dans l'état gazeux……..75

4.4 Conclusion……..83

5- Modélisation de la molécule d'eau en phase liquide……..84

Table des figures

1.1 : Schéma de la collision (e,2e)……15

1.2 : Angles d'Euler permettant le passage du repère lié à la molécule (*Oxyz*) vers le repère du laboratoire
OXYZ…….19

2.1 : Géométrie de la molécule H_2, les coordonnées sont en (u.a.)……..26

3.1 : Représentation de la rotation $\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$ de centre *O* caractérisée par les angles d'Euler *(α, β, γ)*. Le trièdre *(O, X, Y, Z)* est l'image du trièdre *(O, x, y, z)* par cette rotation……45

3.2 : Représentation des différents vecteurs d'onde $\mathbf{k_i}$, $\mathbf{k_f}$, et $\mathbf{k_1}$ respectivement associés aux électrons incident, diffusé et éjecté. Les angles polaires de diffusion et d'éjection sont notés θ_f et θ_1 et les angles azimutaux φ_f et φ_1. Les directions de l'espace sont repérées par deux angles *(θ* et *φ)*. Pour une valeur fixée de φ définissant un plan P(φ) passant par l'axe *(O,z)*, on balaye toutes les directions de *P(φ)* en faisant varier θ de 0 à 360°…….49

4.1 : Distribution électroniques de charges correspondants à : un potentiel de type double Yukawa, et celle de la molécule H_2O en (u.a.) avec les différentes fonctions utilisées, comparaison avec l'expérience [30-31]……63

4.2 : Géométrie symétrique non coplanaire……..65

4.3 : Variation de la *SETD* relative en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire dans le cas de l'ionisation des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde de **Moccia** avec une énergie d'éjection E_e*=600 eV* et un angle d'éjection $\theta_e = 45^0$, comparaison avec l'expérience (Bawagan et al.1987)[35]……68

4.4 : Variation de la SETD relative en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire *(φs = φe = 0°)* dans le cas de l'ionisation des $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde **recentrée dans la base 6-31G** avec une énergie d'éjection et de diffusion $E_e = E_s = 600$ *eV*, une énergie d'incidence $E_i \approx 1200$ *eV* et un angle d'éjection $\theta_e = 45°$, comparaison avec l'expérience (Bawagan et al.1987)[35]……69

4.5 : Variation de la *SETD* relative en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire *($\varphi s = \varphi e = 0°$)* dans le cas de l'ionisation des $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde **recentrée dans la base aug-cc-pVQZ** avec une énergie d'éjection et de diffusion $E_e = E_s = 600$ *eV*, une énergie d'incidence $E_i \approx 1200$ eV et un angle d'éjection $\theta_e = 45°$, comparaison avec l'expérience (Bawagan et al.1987)[35]……70

4.6 : Profils *EMS* des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde de **Moccia** pour les différents nombres quantique l……...71

4.7 : Profils *EMS* des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la **base 6-31G** pour les différents nombres quantique l……...72

4.8 : Profils *EMS* des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la **base aug-cc-pVQZ** (géométrie optimisée) pour les différents nombres quantique l……73

4.9 : Variation de la *SETD* en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire *($\varphi s = \varphi e = 0°$)* dans le cas de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ de la molécule d'eau (avec les différentes fonctions d'onde) pour une énergie d'éjection et de diffusion $E_e = E_s = 600$ *eV*, une énergie d'incidence $E_i \approx 1200$ *eV* et un angle d'éjection $\theta e = 45°$……74

4.10 : Variation de la *SETD* de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ de la molécule d'eau avec la fonction de **Moccia** en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection $E_i = 250$ *eV* et $E_e = 10$ *eV* respectivement et un angle de diffusion $\theta_s = 15°$……...76

4.11 : Variation de la *SETD* de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ de la molécule d'eau avec la fonction recentrée dans la **base 6-31G** en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection $E_i = 250$ *eV* et $E_e = 10$ *eV* respectivement et un angle de diffusion $\theta_s = 15°$……...77

4.12 : Variation de la *SETD* de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ de la molécule d'eau avec la fonction recentrée dans la **base aug-cc-pVQZ** en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection E_i=250 eV et E_e=10 eV respectivement et un angle de diffusion $\theta_s = 15°$……...78

4.13 : Variation de la *SETD* de l'ionisation des orbitales $1b_1$ de la molécule d'eau avec les fonctions de Moccia et les deux bases en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection E_i=250 eV et E_e=10 eV respectivement et un angle de diffusion $\theta_s = 15°$. Comparaison avec l'expérience...……79

4.14 : Profils de la *SETD* des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la **Moccia** (géométrie simplifiée) pour les différents nombres quantique l…….80

4.15 : Profils de la *SETD* des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la **base6-31G** (géométrie simplifiée) pour les différents nombres quantique l…….81

4.16 : Profils de la *SETD* des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la base **aug-cc-pVQZ** (géométrie simplifiée) pour les différents nombres quantique l……..82

Liste des tableaux

Table 2.1 : Sortie du programme GAUSSIAN pour la molécule H_2……...25

Table 2.2 : Géométrie de la molécule H_2, les coordonnées sont données en (u.a.)……..28

Table 2.3 : Eléments de matrice $A(ijk;nlm)$ pour i+j+k = 2……...28

Table 2.4: Eléments de matrice $A(ijk;nlm)$ pour i+j+k = 3……29

Table 2.5 : Eléments de matrice A(*ijk* ; *nlm*) pour i+j+k = 4 et n = 0…….30

Table 2.6 : Eléments de matrice A(nlm;ijk) pour i+j+k = 4 et pour n = 4,3,2…….32

Table 2.7 : $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ ……36

Table 2.8 : $< r^2 >$……..36

Table 2.9 : Energies des orbitales en u.a. SCF-LCAO-MO [23], HF aug-cc-pvQZ [24]……...37

Table 3-1 : Liste des différents coefficients (a_i, ξ_i) et les nombres quantiques (n_i, l_i, m_i) inclus dans la combinaison linéaire d'orbitales atomique pour la description de la molécule H_2O. Les cinq orbitales moléculaires nécessaires pour décrire la molécule d'eau, respectivement, sont marquées $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$, $1b_2$, et $1b_1$. Les potentiels correspondants d'ionisation sont exprimés en unité atomique……...41

Table 4.1 : Energies de liaison (en *eV*) obtenues d'après la décomposition de la molécule d'eau en orbitales moléculaires. Les données expérimentales proviennent de l'étude faite par Rudd *et al*. [32] : comparaison avec nos données théoriques calculées dans les différentes bases……..64

Table 4.2 : Comparaison entre les valeurs théoriques obtenues et les valeurs expérimentales reportées par Benedict *et al*.[33] pour les distances et par Clough *et al.* [34], pour le moment dipolaire……64

Introduction

Les molécules et les ions moléculaires sont des composants essentiels de nombreux plasmas dans lesquels l'ionisation et la dissociation se font principalement par des collisions électroniques. Cependant, la majorité des travaux théoriques antérieurs dédiés aux collisions électroniques ne concerne que des molécules diatomiques simples (H_2, O_2,…), les molécules polyatomiques plus complexes ayant été moins étudiées. Notons de plus, que durant longtemps l'étude expérimentale et théorique de la réaction (e,2e) dite d'ionisation simple s'est largement cantonnée aux cas des cibles atomiques.

L'objet de ce travail théorique consiste à décrire, par une approche moléculaire monocentrique, l'ionisation de cibles polyatomiques. Son originalité réside essentiellement dans l'élaboration d'un code de calcul permettant l'utilisation de fonctions d'onde moléculaires gaussiennes multicentriques très sophistiquées obtenues à partir de modèles issus de la chimie quantique.

Comme application, nous avons étudié l'ionisation simple par impact électronique, appelée réaction (e,2e), de la molécule H_2O. Contrairement à toutes les approches existantes sur le sujet, qui sont pour la plupart basées sur des modèles semi-empiriques, l'ionisation est ici traitée d'un point de vue purement quantique. L'état initial du système {électron-cible} est décrit comme le produit d'une fonction d'onde plane (pour l'électron incident rapide) par une fonction d'onde moléculaire monocentrique et l'état final est décrit comme le produit d'une onde coulombienne (pour l'électron éjecté lent) et d'une onde plane (pour l'électron diffusé rapide).

Dans un premier temps, les sections efficaces multiplement différentielles et totales ont été calculées et comparées, dans la mesure du possible, aux rares données expérimentales existantes. Dans la plupart des cas étudiés un bon accord théorie/expérience a été obtenu. Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'influence de la phase thermodynamique (liquide ou gazeuse) sur le processus d'ionisation de la molécule d'eau.

Le présent mémoire s'articule autour de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous exposerons la théorie générale de l'ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons. Nous passerons en revue les différentes approches expérimentales et théoriques utilisées pour l'étude de ce phénomène en commençant par le

cas de cibles atomiques. Une description générale du processus (e,2e) sera également donnée en insistant tout particulièrement sur les différents types d'expériences réalisées et l'information qu'elles peuvent fournir avec notamment, la détermination des sections efficaces différentielles et totales.

Dans le second chapitre, nous détaillerons la procédure numérique qui a été développée et qui nous a permis d'exprimer les fonctions d'onde moléculaires multicentriques obtenues à partir du programme GAUSSIAN sous la forme d'un développement monocentrique.

Le troisième chapitre abordera l'étude théorique du processus d'ionisation de la molécule H_2O par impact d'électrons. Nous passerons en revue les différentes approches théoriques utilisées en soulignant leurs principales différences.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus en terme de sections efficaces différentielles et totales. Une partie importante sera exclusivement consacrée aux expériences de type EMS (Electron Momentum Spectroscopy) qui présentent l'énorme intérêt de tester *in situ* la validité des fonctions d'onde utilisées pour décrire le processus d'ionisation par impact d'électrons rapides. Une comparaison avec un grand nombre de résultats expérimentaux sera également rapportée.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous étudierons le sujet délicat de la modélisation de la molécule d'eau en phase liquide et présenterons les résultats obtenus dans une configuration de type EMS.

Nous terminerons le manuscrit par des conclusions et évoquerons quelques perspectives.

Chapitre 1 : Généralités sur les collisions atomiques et moléculaires

1.1 Introduction

L'ionisation des atomes ou des ions par impact d'électrons, est un processus fondamental en physique atomique. On le retrouve dans différents champs disciplinaires comme l'astrophysique, la physique des plasmas ou bien la physique des matériaux irradiés, ces derniers pouvant être amorphes, cristallins et même organiques.

Du point de vue historique le développement expérimental des processus d'ionisation par impact électronique a débuté par les expériences de Langmuir et Jones en 1928 [1] puis par celles de Rudberg en 1930 [2], qui ont analysé la dépendance en énergie incidente des sections efficaces totales d'ionisation. En 1932, Hughes et Mc Millan [3] ont été les premiers a mesurer les distributions en énergies et en angles des électrons diffusés.

Plus récemment, en 1969 Ehrardt *et al.* [4] (dans une configuration énergétique asymétrique et sur l'atome de l'hélium) et Amaldi et *al.* [5] (dans une configuration énergétique symétrique et sur un film mince de carbone) ont obtenu les premières mesures de sections efficaces triplement différentielles de simple ionisation *(e,2e)*. Dans leurs expériences ils ont réussi à utiliser les techniques d'observation par coïncidence des deux électrons émergents (les électrons diffusé et éjecté). Cette réussite a ouvert la voie à de nombreuses expériences du même type sur d'autres cibles atomiques [6-9] qui ont pu servir de test à de multiples modèles théoriques.

Notons, que durant très longtemps, l'étude expérimentale et théorique de la réaction *(e,2e)* s'est largement limitée aux cas des atomes. L'atome qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études est l'atome d'hélium. Celui-ci est l'atome multiélectronique le plus simple. Les méthodes les plus sophistiquées ont été utilisées pour essayer d'explorer la structure électronique des systèmes à deux électrons. Il s'est avéré que les prédictions théoriques sont très sensibles aux fonctions d'onde qui représentent les états liés de la cible ainsi qu'aux modèles collisionnels utilisés.

L'ionisation d'atomes ou de molécules par impact électronique est un processus dont l'étude théorique n'est pas simple. En effet, il fait intervenir des interactions coulombiennes (aux portées infinies) entre trois particules chargées (c'est un problème quantique à trois corps

en interaction mutuelle), nécessitant des approximations pour son traitement. Les méthodes numériques utilisées pour la description de ce processus se scindent en deux catégories, à savoir : les développements perturbatifs basés sur la série de Born ou l'approche « close-coupling » non perturbative basée sur le développement de la fonction d'essai en un ensemble de base de fonctions le plus complet possible. Les modèles utilisant les développements en série de Born ont été utilisés avec succès dans le cas des collisions à hautes énergies où l'interaction projectile-cible est relativement faible comparée à l'énergie cinétique du projectile incident. D'autre part les développements du type « close-coupling » ont été utilisés dans le cas des collisions de basse énergie où l'énergie est telle que seulement une diffusion élastique ou au moins une excitation des premiers états excités de la cible sont possibles.

1.2 L'approximation de Born

L'approche développée par Born [10] pour le calcul des sections efficaces joue un rôle dominant dans l'étude des collisions atomiques et moléculaires. Dans cette approximation, on suppose que le potentiel diffuseur décrivant l'interaction coulombienne du projectile avec les différentes particules chargées de la cible est petit devant l'énergie totale de la cible et celle de l'électron incident (rapide) ou, en d'autres termes, l'électron incident d'une part, et la molécule cible d'autre part peuvent être considérés comme deux sous systèmes indépendant avant et après la collision. En fait, cette séparation est justifiée à haute énergie où la vitesse de l'électron incident est supérieure par rapport à celles des électrons de la cible qui subissent le choc. La collision est alors considérée comme un problème stationnaire où chaque sous système passe de l'un de ses états propres à d'autres, et/ou la fonction d'onde du système projectile-cible se réduit *au simple produit de deux fonctions d'onde du projectile et de la cible, que ce soit avant ou après la collision*.

L'amplitude de diffusion est la quantité fondamentale que la série de *Born* va permettre de développer sous la forme

$$T = V + VG^0V + VG^0VG^0V + ... \tag{1.1}$$

ou bien

$$T = V + \left[\sum_{n=1} \left(VG^0 \right)^n \right] V , \tag{1.2}$$

V étant le potentiel d'interaction entre les deux sous systèmes qui pourra être considéré comme une perturbation à haute énergie. G^0 représente l'opérateur ou le propagateur de Green pour l'électron libre.

La première approximation de Born, utilisée dans cette thèse, consiste à retenir que le premier terme de ce développement, en négligeant les contributions des termes qui contiennent des puissances supérieure à celle de V donc

$$T = V = -\sum_{a=1} \frac{Z_{N_a}}{\left|\vec{r} - \vec{r}_a\right|} + \sum_{j=1}^{N_e} \frac{1}{\left|\vec{r} - \vec{r}_j\right|}, \tag{1.3}$$

où $\left|\vec{r} - \vec{r}_j\right|$ est la distance entre l'électron incident et l'électron j de la cible, $\left|\vec{r} - \vec{r}_a\right|$ la distance entre l'électron incident et les différents noyaux constituants la cible, Z_{N_a} est la charge du noyau (a) et N_e désigne le nombre des électrons de la cible.

La validité et les limitations de l'approximation (1.3) peuvent être déterminées en interprétant les différents termes du développement (1.2). Le terme du premier ordre représente l'interaction simple de l'électron incident avec chacune des particules composant la cible. Les termes du n^{ième} ordre, n interactions successives du projectile avec ces mêmes particules, avec entre chaque interaction une phase de propagation du projectile (opérateur G^0).

Ainsi la première approximation de Born (FBA) n'est valable que dans la mesure où l'on se considère qu'une seule interaction du projectile avec la cible. C'est en général le cas pour les collisions ionisantes de cibles atomiques et moléculaires par des électrons quand les vitesses de ces derniers sont très grandes par rapport à celles des électrons liés à la cible [11,12-13].

Dans le cas particulier des cibles moléculaires, la validité de la FBA a été vérifiée, dans un large domaine de variation du moment de transfert, dans le cas de l'ionisation de H_2 par impact d'électrons rapides ayant des énergies voisines de *4 keV* [14].

1.3 Processus de simple ionisation (e,2e)

1.3.1 Introduction

Le processus de simple ionisation par impact électronique, que l'on note usuellement *(e,2e),* est dû à la collision d'un électron projectile (incident) d'énergie E_i et d'impulsion $\vec{k}_i$, plus ou moins rapide, avec un des électrons de la cible moléculaire (*A*). L'électron incident est diffusé dans une direction où il est détecté par un détecteur (*S*) avec une énergie E_s qui

correspond à une quantité de mouvement $\vec{k}_s$. Dans la situation où la perte d'énergie est suffisante, la cible éjecte un électron secondaire détecté en coïncidence avec l'électron diffusé à l'aide d'un détecteur (*E*), et dont les paramètres cinématiques sont notés E_e pour son énergie, $\vec{k}_e$ pour sa quantité de mouvement et par pour sa direction d'éjection. Le processus peut alors être schématisé comme ci-dessous :

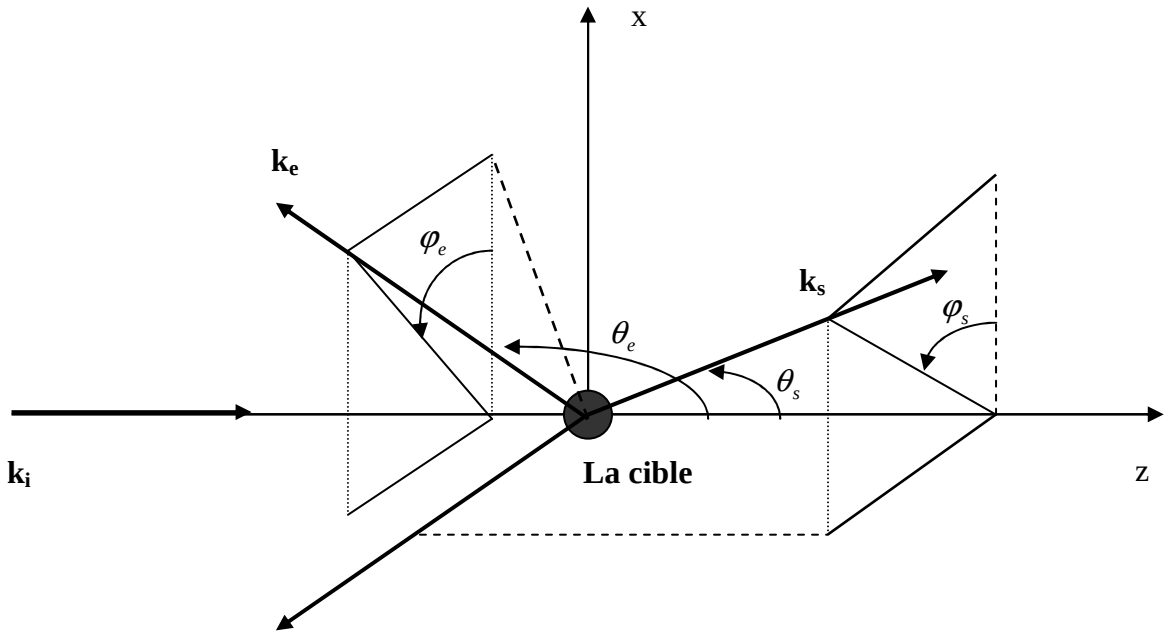


Figure 1.1 : Schéma de la collision (e,2e)

L'étude théorique des processus *(e,2e)* nécessite la détermination de la section efficace triplement différentielle notée (SETD). Le calcul de cette quantité pour des molécules polyatomiques dans un environnement gazeux ou liquide, qui pourra être directement confrontée aux mesures expérimentales, constitue le but principal de ce travail de thèse.

Considérant la réaction d'ionisation simple d'une cible moléculaire (*A)*, par impact d'électrons e_i d'impulsion $\vec{k}_i$ et d'énergie E_i

$$e_i + A \rightarrow A^+ + e_e + e_s\,, \tag{1.4}$$

où A^+ représente l'ion moléculaire résiduel, e_e et e_s sont respectivement les électrons éjecté et diffusé. L'état initial du système est décrit par l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi\,, \tag{1.5}$$

où l'hamiltonien H du système peut s'écrire comme suit

$$H = K + V\,. \tag{1.6}$$

Dans cette expression K est l'hamiltonien du système en l'absence de toute interaction V entre l'électron incident et la cible. Dans l'état final, l'ion moléculaire A^+ et les électrons émergents se trouvent à nouveau séparés. Le hamiltonien H du système peut s'écrire alors

$$H = K' + V'\,, \tag{1.7}$$

où K' représente le hamiltonien du système (ion + deux électrons) en absence de toute interaction et V' le potentiel d'interaction entre l'ion, l'électron diffusé et l'électron éjecté auxquels on attribue respectivement les vecteurs d'onde $\vec{q}$, $\vec{k}_s$ et $\vec{k}_e$, avec les énergies cinétiques des deux électrons E_s et E_e.

Le projectile étant beaucoup plus léger que la cible, nous pouvons négliger le transfert d'énergie cinétique de l'électron à l'ion. Les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement totales $\left(E_i = E_f, k_i = k_f\right)$ sont données par

$$E_i = E_{IO} + E_e + E_s\,, \tag{1.8}$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_e + \vec{k}_s + \vec{q}\,, \tag{1.9}$$

où E_{IO} représente le potentiel d'ionisation de la molécule cible. Nous définissons également le transfert d'impulsion $\vec{k}$ par

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s\,, \tag{1.10}$$

1.3.2 Problématique moléculaire

L'ionisation par impact électronique des molécules polyatomiques, à l'inverse de l'ionisation des atomes, a fait l'objet de beaucoup moins d'études expérimentales et théoriques.

En effet, la modélisation présente beaucoup plus de difficultés que dans le cas atomique car l'évaluation des sections efficaces différentielles nécessite une description adéquate des états du continuum, c'est-à-dire ceux qui décrivent l'évolution lors de la collision des électrons incident, éjecté et diffusé ainsi que leurs interactions mutuelles. Dans le cas atomique, les calculs analytiques et numériques peuvent, non sans difficultés, être menés à bien. On se heurte par contre à des difficultés supplémentaires et quasi-insurmontables dans le cas moléculaire dues à la présence de plusieurs centres diffuseurs.

Comme dans le cas atomique, les calculs nécessitent aussi la connaissance des états liés de la cible moléculaire. Ceux-ci peuvent être construits comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) centrées sur les noyaux des atomes. On peut également utiliser des bases de fonctions de type gaussien [15], de type Slater [16] ou bien orthogonales [17]. Le problème à résoudre consiste à évaluer les intégrales multicentriques qui apparaissent dans le calcul de l'amplitude de diffusion.

Il existe a priori deux façons de procéder :

- Soit on évalue analytiquement ou numériquement les expressions incluant des intégrales multicentriques à l'aide de changement de variables appropriés.
- Soit on utilise des bases monocentriques et le problème se réduit au cas atomique.

Nous avons opté pour la deuxième démarche. Ainsi, en utilisant une technique de développement en ondes partielles, nous avons réussi à exprimer les fonctions d'onde moléculaires multicentriques générées par un code de chimie quantique (GAUSSIAN) sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions centrées en un point unique.

1.3.3 Sections efficaces

La section efficace sera dite triplement différentielle si l'on peut analyser les deux électrons de la voie de sortie aussi bien suivant leurs directions que leurs énergies respectives. Dans un processus *(e,2e)*, c'est cette quantité, dite complètement différentielle, qui fournit *le plus de détails* sur la dynamique de l'interaction puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques de la réaction, à savoir les énergies E_i, E_e et E_s ainsi que les angles solides et , On la note

$$\sigma_j^{(3)}(\Omega_s,\Omega_e,E_e) = (2\pi)^4 \frac{k_e.k_s}{k_i}\left|\left[T_{fi}\right]_j\right|^2, \tag{1.11}$$

où j indique l'orbitale moléculaire depuis laquelle l'électron est éjecté et où T_{fi} représente l'amplitude de transition entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$. Dans le cadre de la première approximation de Born, cette quantité est donnée par

$$\left|T_{fi}\right| = \left\langle \psi_f \left| V \right| \psi_i \right\rangle. \tag{1.12}$$

On représente l'interaction de l'électron incident avec la cible par le potentiel V. Il est clair qu'un calcul plus au moins rigoureux de la section efficace nécessite un calcul détaillé de l'amplitude de transition T_{fi}. Pour calculer cette amplitude nous sommes amenés à définir

d'une part la fonction d'onde totale décrivant l'état initial , c'est-à-dire le système cible-projectile avant la collision, et d'autre part la fonction d'onde totale décrivant l'état final après la collision constitué de la molécule ionisée et des deux électrons diffusé et éjecté (les détails du calcul de la SETD seront exposés au chapitre 3).

La section efficace doublement différentielle obtenue à partir de l'intégration de la SETD sur l'angle solide de l'électron éjecté est donnée par

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} = \int \frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_e} d\Omega_e , \tag{1.13}$$

cette quantité correspond à la probabilité de détecter un électron diffusé d'énergie *Es* dans l'angle solide Ω_s indépendamment de la direction d'émission de l'électron éjecté.

Elle peut aussi s'écrire comme

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_s} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \int d\Omega_e \left| T_{fi} \right|^2 , \tag{1.14}$$

en utilisant la conservation de l'énergie (1.8).

La section efficace simplement différentielle (SESD) en angle ou en énergie nous donne des informations supplémentaires sur la réaction. Elle s'écrit

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega_s dE_e} d\Omega_s , \tag{1.15}$$

On remarque que cette quantité n'est fonction que de l'énergie des électrons incident et éjecté, est caractérise, après la collision, leur distribution énergétique intégrée sur tous les angles.

Finalement, la section efficace totale du processus d'ionisation est obtenue en intégrant sur l'énergie de l'électron éjecté

$$\sigma = \int_0^{E_{\max}} \frac{d\sigma}{dE_e} dE_e , \tag{1.16}$$

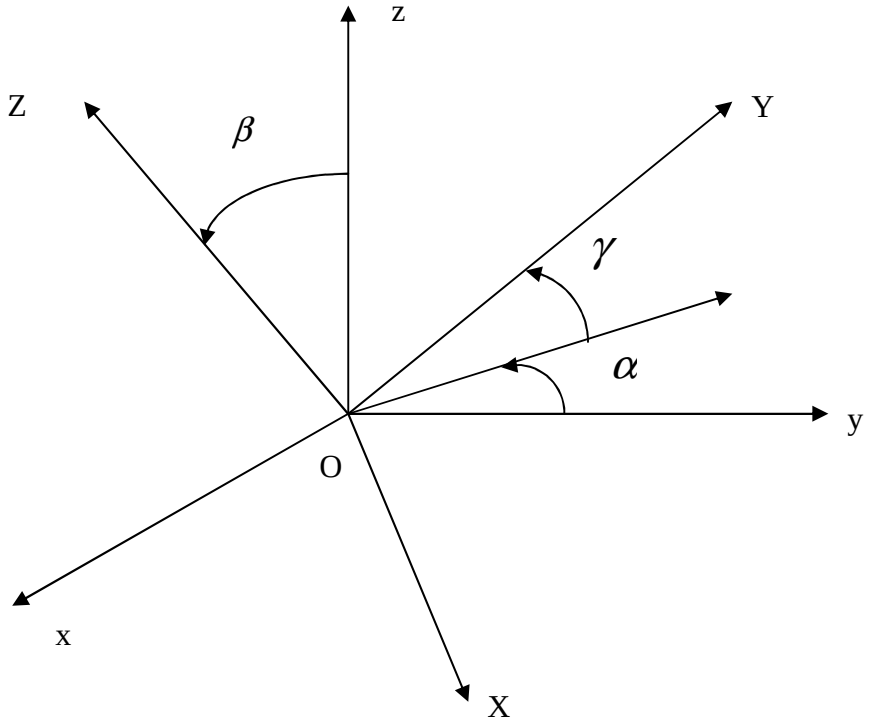
où $E_{\max} = E_i - I_p$ représente l'énergie maximale que l'électron éjecté peut avoir. I_p étant le potentiel d'ionisation de la cible.

1.4 Orientation de la molécule

Les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final de la cible sont définies dans un repère lié au centre de masse de cette cible. Mais expérimentalement, les vecteurs d'onde sont définis dans le repère du laboratoire. Pour cette raison et dans le but de confronter la théorie à

l'expérience, il est nécessaire de ramener soit les fonctions d'onde dans le repère du laboratoire, soit les vecteurs d'onde dans le repère lié à la cible.

Les angles d'Euler (α,β,γ) qui relient le repère du laboratoire à celui de la cible par une rotation composée et à l'aide de 2 repères intermédiaires (cf. figure 1.2), permettent de ramener les fonctions d'onde de la molécule dans le repère du laboratoire.



<u>Figure 1.2</u> : Angles d'Euler permettant le passage du repère lié à la molécule (Oxyz) vers le repère du laboratoire OXYZ

Si les orientations des cibles moléculaires sont quelconques, il faut effectuer une moyenne sur les angles d'Euler (α,β,γ). Il s'agit alors dans ce cas d'une section efficace triplement différentielle TDCS, qui s'écrit

$$\sigma^{(3)}=\frac{1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha\int_0^{\pi}\sin(\beta)d\beta\int^{2\pi}\sigma(\alpha,\beta,\gamma)d\gamma, \qquad (1.17)$$

où $\sigma(\alpha,\beta,\gamma)$ est donnée par l'expression (1.11). Si par contre, on connaît l'orientation de la molécule, la moyenne sur les angles d'Euler ne doit pas être effectuée.

Cette section efficace définit la probabilité qu'un électron d'énergie E_i et d'impulsion $\vec{k}_i$, produise après interaction avec la cible moléculaire ayant une orientation caractérisée par

les angles (α, β, γ), deux électrons d'énergie E_s et E_e d'impulsion $\vec{k}_s$ et $\vec{k}_e$ dans les directions et respectivement.

1.5 Conclusion

Nous avons passé en revue les différentes situations dans lesquelles sont exposées les processus *(e,2e)*. Cette étude qui offre un outil certain pour les études structurales et dynamiques du processus. Tous ce qu'on a décrit apparaît comme des bases fondamentales dans la description du phénomène.

Dans la présente investigation, nous voulons traiter le processus *(e,2e)* de la molécule d'eau dans son état gazeux et liquide en utilisant une fonction d'onde monocentrique que nous devons tester avant de passer à l'étude dynamique.

Chapitre 2 : Description d'une cible polyatomique

2.1 Introduction

Dans le cas des molécules en général et des molécules polyatomiques en particulier, la détermination de la section efficace triplement différentielles du processus d'ionisation qui nécessite la détermination des fonctions d'onde de la cible et de l'ion résiduel, est une tâche insurmontable si l'on n'admet pas certaines approximations qui se révèlent justifiées pour la séparation des différents mouvements de rotation, vibration et électronique.

On sait que l'ionisation de molécules polyatomiques a fait l'objet de moins d'investigation et a beaucoup plus concerné les molécules diatomiques telles que H_2. Les molécules polyatomiques ont été moins étudiées. Théoriquement, à cause de l'interaction électron-noyau, le problème se pose dans le calcul d'intégrales à plusieurs centres. Les fonctions d'onde formant la base décrivant la cible sont centrées à des points différents (contrairement au cas atomique où elles sont centrées au même point), il se pose alors des problèmes pour venir à bout de certains calculs d'intégrales (cas de plus de deux centres non alignés par exemple).

Il existe deux grands types de liaisons chimiques formant des molécules ; les liaisons de type ioniques et les liaisons de type covalent. On ne s'intéresse qu'à ce dernier cas. On appelle liaison covalente une liaison dans laquelle les électrons de valence des atomes sont partagés entre les noyaux. Comme l'électron d'un atome est décrit par une fonction d'onde représentant une orbitale atomique, l'électron d'une molécule est décrit par une fonction d'onde représentant une orbitale moléculaire. Pour obtenir l'approximation d'une orbitale moléculaire, on forme la combinaison linéaire des orbitales atomique des électrons de valence des atomes de la molécule.

Dans ce qui suit nous nous proposons d'étudier l'ionisation simple (e,2e) de la molécule H_2O par impact d'électrons qui a fait l'objet de peu d'études durant ces dernières années en utilisant une fonction d'onde monocentrique décrivant l'état initial de la cible et une onde coulombienne pour décrire l'électron éjecté. Dans ce cas, on donne une description monocentrique d'une cible polyatomique afin de ne plus être confronté au calcul d'intégrales bicentriques et le problème est ainsi ramené à un cas quasi-atomique.

2.2 Fonctions d'onde obtenues à partir du programme GAUSSIAN

2.2.1 Orbitales gaussiennes multicentriques

Les fonctions de base employées dans les codes de calcul de chimie quantique (ex : GAUSSIAN [18]) sont les orbitales gaussiennes cartésiennes contractées définies comme

$$\varphi_i = \sum_j^{n_p} d_{ij}\chi_j \tag{2.1}$$

où les coefficients d_{ij} sont appelés coefficients de contraction et les fonctions χ_j sont les orbitales gaussiennes cartésiennes primitives. Généralement le nombre d'orbitales contractées est compris entre 1 et 7 (c-à-d : $1 < n_p < 7$). L'indice p est ici utilisé pour signifier primitive. Ces fonctions sont définies comme

$$\chi_a(x,y,z) = N_{\alpha,i,j,k}(x-x_A)^i(y-y_A)^j(z-z_A)^k \exp\left(-\alpha\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right), \tag{2.2}$$

où l'indice a désigne l'ensemble des paramètres $a=\left(\alpha,\vec{R}_A,i,j,k\right)$, $\vec{r}=(x,y,z)$ est la distance de l'électron incident par rapport à l'origine, $\vec{R}_A=(x_A,y_A,z_A)$: les coordonnées cartésiennes de l'origine choisie et $N_{\alpha,i,j,k}$ est le coefficient de normalisation qui s'écrit

$$N_{\alpha,i,j,k}=\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}}\left(\frac{2^{2(i+j+k)}\alpha^{2(i+j+k)}}{(2i-1)!!(2j-1)!!(2k-1)!!}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2.3}$$

Notons que dans l'expression (2.3), la fonction double factorielle est définie par

- *(2n) !! = 2.4.6…(2n)*
- (2n + l)!! = 1.3.5…(2n +l)
- 0!! = (-1) !! = 1!! = 1.

On appelle orbitale (ou fonction) gaussienne de type *s* les orbitales primitives (2.2) avec $i + j + k = 0$.

On a de même

- $i + j + k = 1$ => fonction gaussienne de type *p*
- $i + j + k = 2$ => fonction gaussienne de type *d*
- $i + j + k = 3$ => fonction gaussienne de type *f*
- $i + j + k = 4$ => fonction gaussienne de type *g*.

On se limite en général à l'utilisation d'orbitales gaussiennes d'ordre inférieur ou égal à *g c'ets-à-dire avec* $i + j + k \leq 4$.

Soit ψ_i une orbitale moléculaire (ex : $1b_2$ de la molécule d'eau). Elle est définie comme

$$\psi_i(x,y,z) = \sum_{k=1}^{n_c} a_{ik}\varphi_k \ , \tag{2.4}$$

où n_c est le nombre d'orbitales contractées. L'indice *c* est ici utilisé pour signifier contractée et ce nombre est généralement de l'ordre de quelques dizaines ($n_c \sim 20$). Les coefficients a_{ik} sont obtenus à partir du programme GAUSSIAN.

Pour tester la validité de cette fonction d'onde recentrée on a pris comme exemple la molécule H_2 qui a été explorée par plusieurs groupes de recherches entre autre le groupe du professeur Dal Cappello, où des résultats théoriques et expérimentaux existent avec une autre méthode de calcul qui utilise des fonctions d'onde de type Slater.

2.2.2 Exemple: la molécule H_2

La molécule d'hydrogène constitue une cible privilégiée pour l'étude du processus *(e,2e)* dans le cas moléculaire. En particulier, c'est un cas test important pour les théoriciens.
La molécule H_2 a deux électrons associés respectivement à une spin-orbitale α(↑)et à une spin-orbitale β(↓). La lecture du fichier de sortie du programme GAUSSIAN (cf. Table 2.1) nous indique que:

- L'énergie de l'état fondamental est égale à -0.59471(u.a.).
- La fonction d'onde moléculaire s'écrit

$$\psi_1 = 0.18558\varphi_1 + 0.28805\varphi_2 + 0.13331\varphi_3 - 0.002282\varphi_6 + 0.18558\varphi_7 + 0.28805\varphi_8 + 0.13331\varphi_9 - 0.002282\varphi_{12} \ .$$

Les orbitales numérotées de 1 à 6 sont centrées en H(l) => A=H(1) et les orbitales numérotées de 7 à 12 sont centrées en H(2) => A=H(2) (cf. Fig. 2.2). Il y a donc n_c=12 orbitales contractées et a_{11} = 0.18558, a_{12} = 0.28805,..., a_{112} = -0.02282; Les orbitales contactées (dans cette simulation la base standard 6-311G(d,p) a été utilisée c'est-à-dire -notifiée sur la première ligne de la table 2.1 : 6 fonctions gaussiennes sont utilisées pour décrire les électrons de coeur et les électrons de valence sont décrits par une combinaison de 3+1+1 fonctions gaussiennes. Notons que les lettres "*d*" et "*p*" désignent des orbitales diffuses de type *d* et *p* qui sont utilisées pour décrire les interactions à longue distance.

Entre des atomes lourds (pas l'hydrogène) il y a une orbitale de type *d* supplémentaire et entre les atomes d'hydrogène une orbitale de type *p* supplémentaire.

Les fonctions "*p*" apparaissent aux numéros de 4 à 6 pour l'atome H(l) et aux numéros de 10 à 12 pour l'atome H(2). Comme il n'y a pas d'atomes lourds dans H_2, il n'y a pas d'orbitale de type *d*. De plus, comme il n'y a pas d'électrons de coeur pour H_2 les 6 premières orbitales n'apparaissent pas.

Standard basis : 6-311 G(d,p) (5D,7F)

Atomic Center				* Atomic Orbital * *Function Shell Scale*		Gaussian Functions				
Atom	**X-Coord**	Y-Coord	**Z-Coord**	Number type	Factor	Exponent	S-Coef	P-Coef	D-Coef	F-Coef
H	0.00000	0.00000	0.69920	1S	1.00	33.8650	0.0254938	0.00000	0.00000	0.00000
						5.09479	0.190373	0.00000	0.00000	0.00000
						1.115879	0.852161	0.00000	0.00000	0.00000
				2S	1.00	0.325840	1.000000	0.00000	0.00000	0.00000
				3S	1.00	0.102741	1.000000	0.00000	0.00000	0.00000
				4- 6 P	1.00	0.750000	0.000000	1.00000	0.00000	0.00000
H	0.00000	0.00000	-0.69920	7S	1.00	33.8650	0.0254938	0.00000	0.00000	0.00000
						5.09479	0.190373	0.00000	0.00000	0.00000
						1.115879	0.852161	0.00000	0.00000	0.00000
				8S	1.00	0.325840	1.000000	0.00000	0.00000	0.00000
				9S	1.00	0.102741	1.000000	0.00000	0.00000	0.00000
				10-12 P	1.00	0.750000	0.000000	1.00000	0.00000	0.00000

There are 4 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.
There are 0 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.
There are 1 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.
There are 1 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.
There are 0 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.
There are 4 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.
There are 1 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.
There are 1 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.

Population analysis using the SCF density.

Orbital Symmetries:
Occupied (SGG)
Virtual (SGU) (SGG) (SGU) (PIU) (PIU) (SGG) (PIG) (PIG)
(SGU) (SGG) (SGU)
The electronic state is 1-SGG.

Alpha virt. eigenvalues	0.16639	0.30678	0.64438	1.33249	1.33249
Alpha virt. eigenvalues	1.81825	2.09862	2.09862	2.20520	2.70989
Alpha virt. eigenvalues	3.68599				
Molecular Orbital Coefficients	1	2	3	4	5
	(SGG)--O	(SGU)--V	(SGG)--V	(SGU)--V	(PIU)--V
EIGENVALUES	-0.59471	0.16639	0.30678	0.64438	1.33249
1 1 **H** 1S	**0.18558**	0.07133	-0.04911	-0.09952	0.00000
2 2S	**0.28805**	-0.18645	-0.71260	-2.02362	0.00000
3 3S	0.13331	2.35273	0.84764	2.28138	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.58118
5	**-0.02282**	0.07180	0.00113	0.16179	0.00000
4PY	**0.18558**	-0.07133	-0.04911	0.09952	0.00000
6	**0.28805**	0.18645	-0.71260	2.02362	0.00000
4PZ	0.13331	- 0.35273	0.84764	-2.28138	0.00000
7 2 **H** 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
8 2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.58118
9 3S	**0.02282**	0.07180	-0.00113	0.16179	0.00000
10					

4PX 11 4PY 12 4PZ					

Table 2.1: Sortie du programme GAUSSIAN pour la molécule H_2

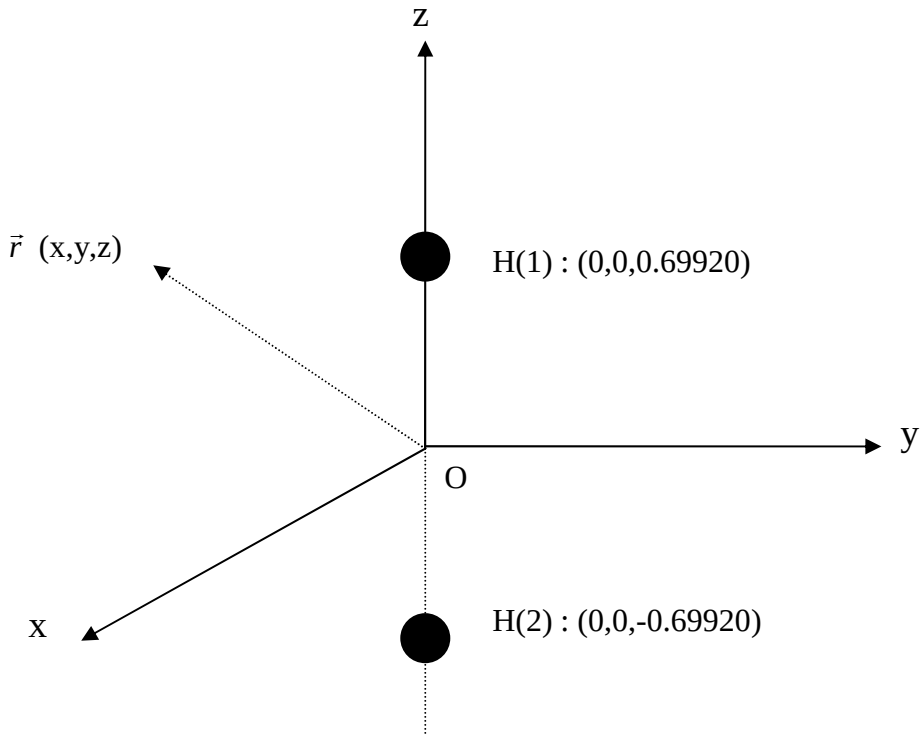


Figure 2.1 : Géométrie de la molécule H_2, les coordonnées sont données en (u.a.)

Pour information, on peut trouver sur le web (http://www.cse.clrc.ac.uk/qcg/basis/) la plupart des coefficients et des exposants utilisés pour les atomes les plus communs (ex : H,C,O,...). Afin d'être encore plus explicite quant à l'utilisation des données issues du programme GAUSSIAN, indiquons que l'on a

$$\begin{aligned}\varphi_1 = & 0.0254938\times\exp\left(-33.8650\times\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right)N_{\alpha,0,0,0} \\ & +0.190373\times\exp\left(-5.09479\times\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right)N_{\alpha,0,0,0} \\ & +0.852161\times\exp\left(-1.15879\times\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right)N_{\alpha,0,0,0}\end{aligned} . \qquad (2.5)$$

Ainsi, avec nos notations, d_{11} = 0.0254938, d_{12} = 0.190373, d_{13} = 0.852161; n_p = 3; type *s* car *i*+*j*+*k* = 0. Les fonctions φ_2 et φ_3 sont aussi de type *s*.

En revanche les fonctions φ_4, φ_5 et φ_6 sont de type *p* car *i* + *j* + *k* = 1. On a en effet

$$\varphi_4 = N_{\alpha,1,0,0}\left(x-x_A\right)\times\exp\left(-0.75\times\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right); n_p = 1 \text{ ; type } p_x \qquad (2.6)$$

$$\varphi_5 = N_{\alpha,0,1,0}\left(y-y_A\right)\times\exp\left(-0.75\times\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right); n_p = 1 \text{ ; type } p_y \qquad (2.7)$$

$$\varphi_6 = N_{\alpha,0,0,1}\left(z-z_A\right)\times\exp\left(-0.75\times\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right); n_p = 1 \text{ ; type } p_z \qquad (2.8)$$

avec $\vec{R}_A = \vec{R}_{H(1)} = \left(x_A = 0, y_A = 0, z_A = 0.69920\right)$.

2.2.3 Orbitales gaussiennes sphériques pures

On définit les orbitales gaussiennes sphériques pures comme

$$\phi_b\left(\vec{r}\right) = N_{\alpha,l}\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^l Y_{lm}\left(\Omega_{\vec{r}-\vec{R}_A}\right)\exp\left(-\alpha\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right), \qquad (2.9)$$

avec $b = \left(\alpha, \vec{R}_A, l, m\right)$ et

$$N_{\alpha,l} = \left(2\frac{(2\alpha)^{2n+l+3/2}}{\Gamma(l+3/2)}\right)^{1/2}, \qquad (2.10)$$

qui est le coefficient de normalisation. Elles ne seront pas utilisées dans ce travail. On les trouve aussi définies sous l'appellation ''Solid harmonic Gaussian functions''.

2.2.4 Orbitales gaussiennes sphériques

On définit les orbitales gaussiennes sphériques comme

$$\phi_b\left(\vec{r}\right) = N_{\alpha,n,l}\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^{2n+l} Y_{lm}\left(\Omega_{\vec{r}-\vec{R}_A}\right)\exp\left(-\alpha\left|\vec{r}-\vec{R}_A\right|^2\right), \qquad (2.11)$$

avec $b = \left(\alpha, \vec{R}_A, n, l, m\right)$ et le coefficient de normalisation

$$N_{\alpha,n,l}=\left(2\frac{(2\alpha)^{2n+l+3/2}}{\Gamma(2n+l+3/2)}\right)^{1/2}. \qquad (2.12)$$

On peut montrer que les fonctions χ_a définies en (2.2) et ϕ_b sont reliées par la transformation

$$\chi_a(x,y,z)=\sum_{n,l,m} A(ijk;nlm)\,\phi_b(\vec{r}), \qquad (2.13)$$

où la sommation est restreinte à la condition $2n + l = i + j + k$.

On peut aussi obtenir la transformation inverse qui s'écrit

$$\phi_b(\vec{r})=\sum_{n,l,m} A(nlm;ijk)\,\chi_a(x,y,z)\ . \qquad (2.14)$$

Les coefficients *A(ijk; nlm)* pour $i+j+k = 1$, $i+j+k = 2$, $i+j+k = 3$ et $i+j+k = 4$ sont donnés dans les tableaux notés table (2.2) jusqu'a table (2.5). Les coefficients *A(nlm, ijk)* pour $i+j+k = 4$ sont donnés dans la table (2.6) (pour $i+j+k = 1$, $i+j+k = 2$, et $i+j+k = 3$ les matrices sont données dans la référence [19]).

Donnons deux exemples de lecture de ces tableaux. Pour $i = 1$, $j = 0$, $k = 0$ on a d'après (2.13) et la table 2.1

$$\chi_{\alpha,\vec{R}_A,1,0,0}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{\alpha,\vec{R}_A,0,1,-1}-\phi_{\alpha,\vec{R}_A,0,1,1}\right). \qquad (2.15)$$

On peut aisément vérifier cette égalité en utilisant $Y_{1\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{(x\pm iy)}{\sqrt{2r}}$ ainsi pour $n = 1$, $l = 2$, $m = -2$ on a d'après (2.14) et la table (2.6)

$$\phi_{\alpha,\vec{R}_A,1,2,-2}=\frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}\times\chi_{\alpha,\vec{R}_A,4,0,0}-\frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}\times\chi_{\alpha,\vec{R}_A,0,4,0}-\frac{\sqrt{15}}{3\sqrt{14}}i\times\chi_{\alpha,\vec{R}_A,3,1,0}+\frac{1}{2\sqrt{14}}\times\chi_{\alpha,\vec{R}_A,2,0,2}$$
$$-\frac{1}{\sqrt{42}}i\times\chi_{\alpha,\vec{R}_A,1,1,2}-\frac{1}{2\sqrt{14}}\times\chi_{\alpha,\vec{R}_A,0,2,2}\ . \qquad (2.16)$$

nlm			
ijk	01-1	010	011
100	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
010	$i/\sqrt{2}$	0	$i/\sqrt{2}$
001	0	1	0

Table 2.2 : Eléments de matrice $A(ijk;nlm)$ pour $i+j+k = 1$.

nlm						
ijk	**02-2**	**02-1**	**020**	**021**	**022**	**100**

200	$1/\sqrt{6}$	0	-1/3	0	$1/\sqrt{6}$	$\sqrt{5}/3$
020	$-1\sqrt{6}$	0	-1/3	0	$-1\sqrt{6}$	$\sqrt{5}/3$
002	0	0	2/3	0	0	$\sqrt{5}/3$
110	$i/\sqrt{2}$	0	0	0	$-i/\sqrt{2}$	0
101	0	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0	0
011	0	$i/\sqrt{2}$	0	$i/\sqrt{2}$	0	0

Table 2.3 : Eléments de matrice $A(ijk;nlm)$ *pour* $i+j+k = 2$.

	nlm									
ijk	**03-3**	**03-2**	**03-1**	**030**	**031**	**032**	**033**	**11-1**	**110**	**111**
030	$-i/2\sqrt{5}$	0	$-i\sqrt{3}/10$	0	$-i\sqrt{3}/10$	0	$-i/2\sqrt{5}$	$(i/5)\sqrt{(21/2)}$	0	$(i/5)\sqrt{21/2}$
003	0	0	0	$2/5$	0	0	0	0	$\sqrt{21}/5$	0
210	$i/2$	0	$-i/2\sqrt{15}$	0	$-2i/\sqrt{15}$	0	$i/2$	$i\sqrt{(7/30)}$	0	$i\sqrt{(7/30)}$
201	0	$1/\sqrt{6}$	0	$-1/\sqrt{5}$	0	$1/\sqrt{6}$	0	0	$\sqrt{(7/15)}$	0
120	$-1/2$	0	$-1/2\sqrt{15}$	0	$1/2\sqrt{15}$	0	$1/2$	$\sqrt{(7/30)}$	0	$\sqrt{(7/30)}$
102	0	0	$2/\sqrt{15}$	0	$-2/\sqrt{15}$	0	0	$\sqrt{(7/30)}$	0	$-\sqrt{(7/30)}$
021	0	$2i/\sqrt{15}$	0	$-1/\sqrt{5}$	0	$-1/\sqrt{6}$	0	0	$\sqrt{(7/15)}$	0
012	0	0	$2i/\sqrt{15}$	0	$i2/\sqrt{15}$	0	0	$i\sqrt{(7/30)}$	0	$i\sqrt{(7/30)}$
111	0	$i/\sqrt{2}$	0	0	0	$i/\sqrt{2}$	0	0	0	0

Table 2.4 : Eléments de matrice $A(ijk;nlm)$ *pour* $i+j+k = 3$.

	ijk								
nlm	**04-4**	**04-3**	**04-2**	**04-1**	**040**	**041**	**042**	**043**	**044**
400	$\frac{1}{\sqrt{70}}$	0	$-\frac{\sqrt{10}}{35}$	-0	$\frac{3}{35}$	0	$-\frac{\sqrt{10}}{35}$	0	$\frac{1}{\sqrt{70}}$
040	$\frac{1}{\sqrt{70}}$	0	$\frac{\sqrt{10}}{35}$	0	$\frac{3}{35}$	0	$\frac{\sqrt{10}}{35}$	0	$\frac{1}{\sqrt{70}}$
004	0	0	0	0	$\frac{8}{35}$	0	0	0	0
310	$\frac{1}{\sqrt{10}}i$	0	$-\frac{1}{\sqrt{70}}i$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{70}}i$	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}i$
301	0	$\frac{1}{10}\sqrt{5}$	0	$-\frac{3\sqrt{35}}{70}$	0	$\frac{3\sqrt{35}}{70}$	0	$-\frac{1}{10}\sqrt{5}$	0
220	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{105}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$
202	0	0	$\sqrt{\frac{2}{21}}$	0	$-\frac{4}{\sqrt{105}}$	0	$\sqrt{\frac{2}{21}}$	0	0
211	0	$\frac{1}{2}i$	0	$-\frac{\sqrt{7}}{14}i$	0	$-\frac{\sqrt{7}}{14}i$	0	$\frac{1}{2}i$	0
130	$-\frac{1}{\sqrt{10}}i$	0	$-\frac{1}{\sqrt{70}}i$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{70}}i$	0	$\frac{1}{\sqrt{10}}i$
103	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{35}}$	0	$-\frac{2}{\sqrt{35}}$	0	0	0
112	0	0	$\frac{\sqrt{14}}{7}i$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{2}{7}}i$	0	0
121	0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{\sqrt{7}}{14}$	0	$\frac{\sqrt{7}}{14}$	0	$\frac{1}{2}$	0
031	0	$-\frac{\sqrt{3}}{10}i$	0	$-\frac{3\sqrt{35}}{70}i$	0	$-\frac{3\sqrt{35}}{70}i$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{10}i$	0
013	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{35}}i$	0	$\frac{2}{\sqrt{35}}i$	0	0	0
022	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{21}}$	0	$-\frac{4}{\sqrt{105}}$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{21}}$	0	0

Table 2.5 : Eléments de matrice A(ijk ; nlm) pour $i+j+k = 4$ *et* $n = 0$.

	ijk					
nlm	**12-2**	**12-1**	**120**	**121**	**122**	**200**
400	$\frac{3\sqrt{30}}{35}$	0	$\frac{6}{35}\sqrt{5}$	0	$\frac{3\sqrt{30}}{35}$	$\frac{3}{5}$
040	$-\frac{3\sqrt{30}}{35}$	0	$-\frac{6\sqrt{5}}{35}$	0	$-\frac{3\sqrt{30}}{35}$	$\frac{3}{5}$
004	0	0	$\frac{12\sqrt{5}}{35}$	0	0	$\frac{3}{5}$
310	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0	0	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0
301	0	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}$	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}$	0	0
220	0	0	$-\frac{2}{\sqrt{21}}$	0	0	$\sqrt{\frac{7}{15}}$
202	$\frac{1}{\sqrt{14}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{21}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{14}}$	$\sqrt{\frac{7}{15}}$
211	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}i$	0	$\sqrt{\frac{3}{14}}i$	0	0
130	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0	0	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0
103	0	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}$	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}$	0	0
112	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}i$	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}i$	0
121	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}$	0	0
031	0	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0	0
013	0	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0	$\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{70}}i$	0	0
022	$-\frac{1}{\sqrt{14}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{21}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{14}}$	$\sqrt{\frac{7}{15}}$

*Table 2.5 (**SUITE**) : Eléments de matrice A(ijk ; nlm) pour* $i+j+k = 4$ et pour $n = 1,2$.

	ijk							
nlm	**400**	**040**	**004**	**310**	**301**	**220**	**202**	**211**
04-4	$\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{8}{5}}i$	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$	0	0
04-3	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{4}$	0	0	$-\frac{3}{4}i$
04-2	$-\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}$	0	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{14}}i$	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{14}}$	0
04-1	0	0	0	0	$-\frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}$	0	0	$\frac{3}{4\sqrt{7}}i$
040	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	1	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{35}}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{35}}$	0
041	0	0	0	0	$\frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}$	0	0	$\frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}$
042	$-\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{14}}i$	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{14}}$	0
043	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{5}}{4}$	0	0	$-\frac{3}{4}i$
044	$\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}}$	0	$\sqrt{\frac{8}{5}}i$	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$	0	0
12-2	$\frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\sqrt{15}}{3\sqrt{14}}i$	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{14}}$	0
12-1	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{42}}i$
120	$-\frac{\sqrt{5}}{6}$	$-\frac{\sqrt{5}}{6}$	$\frac{\sqrt{5}}{3}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{3\sqrt{7}}$	$\frac{\sqrt{3}}{6\sqrt{7}}$	0
121	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{42}}i$
122	$\frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\sqrt{15}}{3\sqrt{14}}i$	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{14}}$	0
200	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{2}{\sqrt{105}}$	$\frac{2}{\sqrt{105}}$	0

Table 2.6 : Eléments de matrice A(nlm;ijk) pour $i+j+k = 4$ et pour $n = 4,3,2$.

	ijk					
nlm	**130**	**103**	**112**	**121**	**031**	**013**
04-4	$\sqrt{\frac{8}{5}}i$	0	0	0	0	0
04-3	0	0	0	$-\frac{3}{4}$	$\frac{\sqrt{5}}{4}i$	0
04-2	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{14}}i$	0	$-\frac{3}{\sqrt{14}}i$	0	0	0
04-1	0	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}}$	0	$-\frac{3}{4\sqrt{7}}$	$\frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}$ i	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}}i$
040	0	0	0	0	0	0
041	0	$-\sqrt{\frac{5}{7}}$	0	$\frac{3}{4\sqrt{7}}$	$\frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{7}}$ i	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}}i$
042	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{14}}i$	0	$\frac{3}{\sqrt{14}}i$	0	0	0
043	0	0	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{\sqrt{5}}{4}i$	0
044	$-\sqrt{\frac{8}{5}}i$	0	0	0	0	0
12-2	$-\frac{\sqrt{15}}{3\sqrt{14}}i$	0	$-\frac{1}{\sqrt{24}}i$	0	0	0
12-1	0	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{42}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}i$	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}i$
120	0	0	0	0	0	0
121	0	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{42}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}$ i	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}$ i
122	$\frac{\sqrt{15}}{3\sqrt{14}}i$	0	$\frac{1}{\sqrt{42}}i$	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0

*Table 2.6(**SUITE**) : Eléments de matrice A(nlm;ijk) pour* $i+j+k = 4$ et pour $n = 0,1$.

2.3 Développement en ondes partielles

Les codes de physique des collisions atomiques et moléculaires utilisent très souvent des développements en ondes partielles du type

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\lambda,m_\lambda} \tilde{R}^i_{\lambda,m_\lambda}(r) Y_{\lambda m_\lambda}(\Omega_{\vec{r}}). \tag{2.17}$$

II nous faut donc pouvoir exprimer les orbitales moléculaires sous forme d'un tel développement. Comme les orbitales moléculaires s'expriment en fonction d'orbitales gaussiennes cartésiennes contractées φ (cf. (2.4)) qui s'expriment elles-mêmes en fonction d'orbitales gaussiennes cartésiennes primitives χ (cf. (2.1)) qui finalement s'expriment elles-mêmes en fonction d'orbitales gaussiennes sphériques ϕ (cf. (2.13)), il nous suffit d'écrire ces dernières sous la forme du développement (2.17).

On a ainsi

$$\phi_b(\vec{r}) = \sum_{l'=0}^{l'_{\max}} \sum_{m'=-l'}^{l'} R_{l',m'}(r) Y_{l'm'}(\Omega_{\vec{r}}). \tag{2.18}$$

Et plus explicitement

$$\begin{aligned}\phi_b(\vec{r}) = {} & 4\pi N_{\alpha,n,l} R_A^{2N} \exp\left(-\alpha\left(r^2 + R_A^2\right)\right) \sum_{l_1,l_2=0}^{l} \sum_{\tilde{l}=0}^{\infty} \sum_{l',l''} \sum_{m',m''} \\ & \times C\left(l_1,l_2,\tilde{l},l',m',l'',m'',l,m\right) r^{l_1} R_A^{l_2} \zeta_{\tilde{l}}^{(2n)}(\alpha,r,R_A) Y_{l''m''}\left(\Omega_{\vec{R}_A}\right) Y_{l'm'}(\Omega_{\vec{r}})\end{aligned}. \tag{2.19}$$

avec

$$\begin{aligned}C\left(l_1,l_2,\vec{l},l',m',l'',m'',l,m\right) = {} & (-1)^{l+\tilde{l}+m} \delta_{l_1+l_2,l} G(l_1,l_2,l) H\left(l_1,\tilde{l},l'\right) H\left(l_2,\tilde{l},l''\right) \\ & \times \sqrt{(2l+1)\left(2l'+1\right)\left(2l''+1\right)} \begin{pmatrix} l' & l'' & l \\ m' & m'' & -m \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l' & l'' & l \\ l_2 & l_1 & \tilde{l} \end{Bmatrix}\end{aligned}. \tag{2.20}$$

$$G(l_1,l_2,l) = (-1)^{l_2} \left(\frac{4\pi(2l+1)!}{(2l_1+1)!(2l_2+1)!} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2.21}$$

$$H\left(l_1,\tilde{l},l'\right) = \left(\frac{\left(2l_1+1\right)\left(2\tilde{l}+1\right)}{4\pi\left(2l'+1\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle l_1 \tilde{l} 00 \middle| l' 0 \right\rangle. \tag{2.22}$$

où $\left\langle l_1 \tilde{l} 00 \middle| l' 0 \right\rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan [20].

On a de plus

$$\zeta_{\tilde{l}}^{(2n)}(\alpha,r,R_A) = 4\pi \sum_{l''=0}^{n} \sum_{l'=\left|\tilde{l}-l''\right|}^{\tilde{l}+l''} H^2\left(l',l'',\tilde{l}\right) R_{l''}^{(2n)}(r,r_A) i_{l'}(2\alpha r r_A). \tag{2.23}$$

avec

$$R_{l''}^{(2n)}(r,r_A)=\sum_{i=l''}^{2n-l''}{}' T_{l'',i}^{(2n)}\left(\frac{r}{r_A}\right)^i . \tag{2.24}$$

et

$$T_{l'',i}^{(2n)}=(-1)^{l''}\frac{(2n+1)!}{(i-l'')!!(i+l''+1)!!(2n-i-l'')!!(2n-i+l''+1)!!} . \tag{2.25}$$

Dans l'équation (2.24), la somme s'effectue par pas de 2. Dans l'équation (2.23), les fonctions $i_l(r)$ sont les fonctions de Bessel sphériques modifiées [21] définies comme

$$i_l(r)=\sqrt{\frac{\pi}{2r}}I_{l+\frac{1}{2}}(r), \tag{2.26}$$

les premières fonctions ayant pour expressions analytique

$$I_{1/2}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi/2r}}\frac{\sin(r)}{r} \tag{2.27}$$

$$I_{3/2}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi/2r}}\left(-\frac{\sin(r)}{r^2}+\frac{\cos(r)}{r}\right) \tag{2.28}$$

$$I_{5/2}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi/2r}}\left[\left(\frac{3}{r^3}+\frac{1}{r}\right)\sin(r)-\frac{3\cos(r)}{r^2}\right] . \tag{2.29}$$

La présence des symboles $3j$ et $6j$ dans (2.20) et des coefficients de Clebsch-Gordan dans l'équation (2.22) impose les règles de sélection suivantes

* $\left|\tilde{l}-l_1\right|\le l'\le\tilde{l}+l_1$

* $\left|\tilde{l}-l_2\right|\le l''\le\tilde{l}+l_2$

* $-l'\le m'\le l'$

* $-l''\le m''\le l''$.

Pour notre étude sur la molécule d'eau en phase gazeuse (et liquide), la somme $\left(\sum_{\tilde{l}=0}^{\infty}\right)$ dans l'équation (2.19) s'effectue jusqu'à $\tilde{l}_{\max}=7$. Les fonctions gaussiennes cartésiennes primitives utilisées dans les codes de chimie quantiques étant au maximum de type *g* (c'est-à-dire qu'elles ont un moment angulaire $l \le 4$: voir tables 2.4 et 2.5), la somme sur l' dans (2.19) doit s'effectuer jusqu'à $l'_{\max}=11$.

2.3.1 Tests de la méthode de recentrage

On effectue les tests sur la molécule d'eau. Soient ψ_i et ψ_j deux fonctions d'onde moléculaires, leur produit scalaire est donné par

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} , \tag{2.30}$$

qui, en utilisant l'équation (2.17) s'écrit

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{lm} \int_0^{+\infty} \tilde{R}_{l,m}^{i*}(r) \tilde{R}_{l,m}^{j}(r) r^2 dr . \tag{2.31}$$

On doit évidement vérifier que l'on a, avec une bonne précision (de l'ordre de 10^{-4}), $\langle \psi_i | \psi_j \rangle \approx \delta_{ij}$, c'est-à-dire que les fonctions d'onde sont orthonormalisées. Ceci est bien vérifié sur la table 2.6.

Orbitale	$1a_1$	$2a_1$	$1b_2$	$3a_1$	$1b_1$
$1a_1$	0.997295	0.5894824E-004	9.166846*E*-019	1.606129E-004	9.166846*E*-019
$2a_1$		0.999882	1.778199*E*-017	5.044811*E*-004	-4.813066*E*-018
$1b_2$			0. 998424	3. 669653E-018	2. 572496E-017
$3a_1$				21.000229	8. 136719E-018
$1b_1$					1. 000031

Table 2.7 : $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$.

Une autre vérification consiste à calculer le rayon carré moyen avec le développement en ondes partielles (OP) et à comparer la valeur obtenue avec celle issue du programme GAUSSIAN (cf. table 2.8). On a

$$\langle r^2 \rangle = 2 \times \sum_{j=1}^{5} \langle \Psi_j | r^2 | \Psi_j \rangle . \tag{2.32}$$

Le facteur 2 vient du fait qu'il y a deux électrons équivalents par orbitale.

	GAUSSIAN	OP
HF/aug-cc-pvQZ	19.4779	19.4714

Table 2.8 : $< r^2 >$.

Tous ces résultats ont été obtenus avec une grille radiale constituée de 200 points et ayant pour rayon maximal $R_{\max} = 10$ u.a. $< r^2 >$ = 19.4714, qui peut se décomposer comme =

$2 \times (0.102379358932020 + 1.79533428242238 + 2.74076921759581 + 2.66836529425524 + 2.42886634994555)$.

2.3.2 Les fonctions d'onde issues du programme GAUSSIAN

La cible étudiée est la molécule H_2O avec ses 10 électrons repartis en cinq orbitales ($2e^-$ / orbitale). Son état fondamental peut s'écrire sous la forme

$$H_2O : (1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2.$$

Les fonctions d'onde ont été calculées au niveau Hartree-Fock à partir du programme GAUSSIAN 03. Ces calculs ont été effectués par Manuel Ruiz-Lopez du Laboratoire de Chimie et Biochimie théoriques de Nancy. Afin d'obtenir une convergence maximale au niveau HF, une très grande base de fonctions gaussiennes multicentriques a été utilisée incluant aussi des fonctions très diffuses. Plus précisément : la base aug-cc-pvQZ (6d, 10f) de Dunning et al. a été employée [22]. Ce calcul implique l'utilisation de 215 orbitales contractées et 241 orbitales primitives. Des fonctions gaussiennes cartésiennes primitives au maximum de type g sont nécessaires au calcul. Dans le tableau VII nous avons reporté les énergies des orbitales obtenues à ce niveau théorique. En guise de comparaison les énergies obtenues en utilisant le modèle beaucoup plus simple SCF-LCAO-MO de Moccia [23] sont aussi reportées.

orb	**$1a_1$**	**$2a_1$**	**$1b_2$**	**$3a_1$**	**$1b_1$**
SCF-LCAO-MO	-20.5249	- 1.3261	-0.6814	-0.5561	-0.4954
HF aug-cc-pvQZ	-20.564971	-1.3521195	-0.71636057	-0.58510620.	-0.51038750

Table 2.9 : Energies des orbitales en u.a. SCF-LCAO-MO [23], HF aug-cc-pvQZ [24].

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit une méthode efficace permettant d'obtenir un développement à un centre des fonctions d'onde moléculaires multicentriques issues du programme GAUSSIAN. Ce développement peut être ensuite employé dans la plupart des programmes de collisions atomiques existants (cf. prochain chapitre). Cette méthode utilise la technique du développement en ondes partielles. Elle permet à priori de traiter n'importe qu'elle fonction d'onde moléculaire aussi complexe soit-elle.

Chapitre 3 : Etude théorique des processus d'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique

3.1 Introduction

Dans cette partie nous allons étudier en détail l'ionisation de la molécule d'eau par des électrons de hautes et basses énergies. D'un point de vue purement théorique, cette étude n'est pas originale puisqu'elle a déjà fait l'objet de nombreux travaux [25] dans lesquels l'eau, en phase gazeuse, était décrite par les fonctions d'ondes proposées par Moccia [26] et sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement. L'originalité du présent travail réside avant tout dans la description moléculaire de la cible et ce grâce à des fonctions d'ondes mono-centriques, recentrées par la méthode détaillée précédemment au chapitre 2.

Cependant, nous rappellerons, dans une première partie, les résultats obtenus avec la base de fonctions d'onde monocentriques de type Slater [23] et détaillerons, dans une seconde partie, la description gaussienne développée pour la molécule d'eau en phase gazeuse (l'eau en phase liquide faisant l'objet du chapitre 5).

Dans ces deux approches, notons que la molécule d'eau est décrite par 5 orbitales moléculaires contenant chacune deux électrons, soit un total de 10 électrons. Nous supposerons en outre que les électrons cible sont indépendants et que, dans le cadre de l'ionisation simple, un seul électron cible (appelé **électron "actif"**) participe à la collision : les N-1 = 9 autres électrons sont considérés comme **"spectateurs"** et n'interviennent pas dans la description théorique de la collision. Le problème à (N+1) corps est dans ces conditions ramené à l'étude d'un système à trois corps "libres" : l'ion moléculaire résiduel, l'électron diffusé et l'électron éjecté. Cette hypothèse suppose que l'électron incident possède une énergie cinétique grande devant l'énergie de l'électron cible considéré, ce qui est généralement le cas dans l'ensemble des interactions rencontrées dans notre travail.

Remarque : dans cette description, la molécule d'eau réelle (qui possède 3 noyaux) est remplacée par une "molécule" à un seul noyau. Cette simplification est nécessaire pour pouvoir espérer traiter le problème de l'ionisation de la molécule d'eau dans son ensemble. Par contre, les orbitales moléculaires utilisées représentent avec précision les états électroniques de la molécule d'eau réelle. Une telle description nécessite l'utilisation d'un grand nombre d'orbitales atomiques, 14 pour les orbitales moléculaires 1a1, 2a1 et 3a1, et 7 pour les orbitales moléculaires 1b1 et 1b2, ce qui rend le traitement théorique assez lourd du point de vue algorithmique. En particulier, ces orbitales ne présentent pas de symétrie de révolution. L'anisotropie introduite par cette description, nécessaire à une description fidèle, nous a amené à étudier le problème de l'ionisation de la molécule d'eau sous son aspect géométrique.

3.2 Description moléculaire proposée par Moccia : fonctions de type Slater

3.2.1 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

Dans l'approche proposée par Moccia [23], [26], chaque orbitale moléculaire s'exprime comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\varphi_{n,l,m}(\vec{r})$ (Linear Combination of Atomic Orbitals). Dans ces conditions, la fonction d'onde moléculaire de l'état lié $\psi_j(\vec{r})$ s'écrit

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \;\; \varphi_k(\vec{r}) \,, \qquad (3.1)$$

avec $\vec{r} = (x, y, z)$, $k = (n, \ell, m)$ et où N_i correspond au nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire. Les coefficients a_{ik}, ainsi que les différents nombres quantiques {n, ℓ, m} introduits, sont caractéristiques des orbitales atomiques utilisées dans la combinaison linéaire décrivant l'orbitale moléculaire de type (i).

Chacune des orbitales atomiques est alors développée sur une base d'harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\hat{r})$ comme

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} . R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) . S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} . \left[\frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik}+1/2}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} . r^{n_{ik}-1} e^{-\zeta_{ik} . r} \right] . S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{r}) \,, \qquad (3.2)$$

où les coefficients a_{ik}, ξ_{ik}, n_{ik}, l_{ik} et m_{ik} sont regroupés dans la table 3-1 ci-dessous:

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

Table 3-1 : Liste des différents coefficients (a_i, ξ_i) et les nombres quantiques (n_i, l_i, m_i) inclus dans la combinaison linéaire d'orbitales atomique pour la description de la molécule H_2O. Les cinq orbitales moléculaires nécessaires pour décrire la molécule d'eau, respectivement, sont marquées $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$, $1b_2$, et $1b_1$. Les potentiels correspondants d'ionisation sont exprimés en unité atomique.

Cependant, il apparaît clairement que certaines orbitales atomiques sont utilisées plusieurs fois dans le développement d'une même orbitale moléculaire. En effet, on a :

Pour l'orbitale $1b_1$ (i=1 et $N_1 = 7$) :

$(l_{11},m_{11})=(l_{12}, m_{12})=(l_{13}, m_{13})=(1,1)$

$(l_{14}, m_{14})=(l_{15}, m_{15})=(2,1)$

$(l_{16}, m_{16})=(3,1)$

$(l_{17}, m_{17})=(3,3)$

Pour l'orbitale $3a_1$ (i=2 et $N_2 = 14$) :

$(l_{21},m_{21})=(l_{22}, m_{22})=(l_{23}, m_{23})= (l_{24}, m_{24})= (l_{25}, m_{25})= (0,0)$

$(l_{26}, m_{26})=(m_{27}, m_{27})= (l_{28}, m_{28})= (1,0)$

$(l_{29}, m_{29})= (l_{210}, m_{210})= (2,0)$

$(l_{211}, m_{211})= (l_{212}, m_{212})= (2,2)$

$(l_{213}, m_{213})=(3,0)$

$(l_{214}, m_{214})=(3,2)$

Pour l'orbitale $1b_2$ (i=3 et $N_3 = 7$) :

$(l_{31},m_{31})=(l_{32}, m_{32})=(l_{33}, m_{33})=(1,-1)$

$(l_{34}, m_{34})=(l_{35}, m_{35})=(2,-1)$

$(l_{36}, m_{36})=(3,-1)$

$(l_{37}, m_{37})=(3,-3)$

Pour l'orbitale $2a_1$ (i=4 et $N_4 = 14$) :

$(l_{41},m_{41})=(l_{42}, m_{42})=(l_{43}, m_{43})= (l_{44}, m_{44})= (l_{45}, m_{45})= (0,0)$

$(l_{46}, m_{46})=(l_{47}, m_{47})= (l_{48}, m_{48})= (1,0)$

$(l_{49}, m_{49})= (l_{410}, m_{410})= (2,0)$

$(l_{411}, m_{411})= (l_{412}, m_{412})= (2,2)$

$(l_{413}, m_{413})=(3,0)$

$(l_{414}, m_{414})=(3,2)$

Pour l'orbitale $1a_1$ (i=5 et $N_5 = 14$) :

$(l_{51},l_{51})=(l_{52}, m_{52})=(l_{53}, m_{53})= (l_{54}, m_{54})= (l_{55}, m_{55})= (0,0)$

$(l_{56}, m_{56})=(l_{57}, m_{57})= (l_{58}, m_{58})= (1,0)$

$(l_{59}, m_{59})= (l_{510}, m_{510})= (2,0)$

$(l_{511}, m_{511})= (l_{512}, m_{512})= (2,2)$

$(l_{513}, m_{513})=(3,0)$

$(l_{514}, m_{514})=(3,2)$

Notons au passage que les harmoniques sphériques réelles $S_{lm}(\hat{r})$ introduites dans l'équation (3.2) sont définies à l'aide des harmoniques sphériques complexes $Y_l^m(\hat{r})$ par

si m>0 est pair: $$\begin{cases} S_{lm}(\hat{r}) = \dfrac{(Y_{l-m}(\hat{r}) + Y_{lm}(\hat{r}))}{\sqrt{2}} \\ S_{l-m}(\hat{r}) = \dfrac{i}{\sqrt{2}}(Y_{l-m}(\hat{r}) - Y_{lm}(\hat{r})) \end{cases} \quad (3.3)$$

si m>0 est impair: $$\begin{cases} S_{lm}(\hat{r}) = \dfrac{(Y_{l-m}(\hat{r}) - Y_{lm}(\hat{r}))}{\sqrt{2}} \\ S_{l-m}(\hat{r}) = \dfrac{i}{\sqrt{2}}(Y_{l-m}(\hat{r}) + Y_{lm}(\hat{r})) \end{cases} \quad (3.4)$$

et si m=0: $$S_{l0}(\hat{r}) = Y_{l0}(\hat{r})\,. \quad (3.5)$$

Ces dernières formant également une base orthogonale, il s'est avéré plus pertinent de regrouper les orbitales atomiques identiques et donc de réécrire les fonctions d'onde moléculaires comme

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} \left(\sum_{\nu=1}^{N_i} a_{i\nu}.R_{n_{i\nu}}^{\xi_{i\nu}}(r).\delta_{l_{i\nu},\, l'_{ik}}.\delta_{m_{i\nu},\, m'_{ik}} \right).S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}) = \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} f_{ik}(r).S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r})\,,$$

où les nombres quantiques $\left(l'_{ik}, m'_{ik}\right)$ sont reportés ci-dessous:

<u>*Pour l'orbitale 1b$_1$ (i=1 et* N$_{at}$(1) = 4) :</u>

$\{(l'_{11},m'_{11}), (l'_{12},m'_{12}), (l'_{13},m'_{13}), (l'_{14},m'_{14})\}= \{(1,1), (2,1), (3,1), (3,3)\}$

<u>*Pour l'orbitale 3a$_1$ (i=2 et* Nat(2) = 6) :</u>

$\{(l'_{21},m'_{21}),(l'_{22},m'_{22}),(l'_{23},m'_{23}),(l'_{24},m'_{24}),(l'_{25},m'_{25}),(l'_{26},m'_{26})\}=$

$\{(0,0),(1,0),(2,0),(2,2),(3,0),(3,2)\}$

<u>*Pour l'orbitale 1b$_2$ (i=3 et* N$_{at}$(3) = 4) :</u>

$\{(l'_{31},m'_{31}), (l'_{32},m'_{32}), (l'_{33},m'_{33}), (l'_{34},m'_{34})\}= \{(1,-1), (2,-1), (3,-1), (3,-3)\}$

Pour l'orbitale $2a_1$ (i=4 et $N_{at}(4) = 6$) :

$\{(l'_{41},m'_{41}),(l'_{42},m'_{42}),(l'_{43},m'_{43}),(l'_{44},m'_{44}),(l'_{45},m'_{45}),(l'_{46},m'_{46})\}=$

$\{(0,0),(1,0),(2,0),(2,2),(3,0),(3,2)\}$

Pour l'orbitale $1a_1$ (i=5 et $N_{at}(5) = 6$) :

$\{(l'_{51},m'_{51}),(l'_{52},m'_{52}),(l'_{53},m'_{53}),(l'_{54},m'_{54}),(l'_{55},m'_{55}),(l'_{56},m'_{56})\}=$

$\{(0,0),(1,0),(2,0),(2,2),(3,0),(3,2)\}$

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

Aussi, pour une orientation donnée de la molécule d'eau, on peut écrire chacune des orbitales moléculaires comme

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} f_{ik}(r).\sum_{\mu=-l_{ik}}^{l_{ik}} \Re^{l_{jk}}_{\mu,m_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma).S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{r}), \qquad (3.6)$$

où $\Re^{l_{jk}}_{\mu,m_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma)$ représente l'opérateur de rotation.

Nous donnons ci-dessous quelques rappels sur cet opérateur et ses propriétés.

3.2.2 Rotation d'un système physique : opérateurs de rotation

- ***Définition de la rotation de centre O : angles d'Euler***

Une rotation autour d'un point O est un déplacement de l'ensemble des points de l'espace, au cours duquel le point O reste fixe. Les propriétés géométriques du système sont conservées, et la correspondance entre un point M de l'espace et son image M' (par la rotation

de centre O) est une transformation **biunivoque**. Une rotation est définie par la donnée de son centre O et des angles d'Euler (α, β, γ) qui la caractérisent, et est notée : $\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$.

Soient *(O, x, y, z)* un trièdre direct et **i**, **j**, **k** ses trois vecteurs unitaires. L'image *(O, X, Y, Z)* de ce trièdre (de vecteurs unitaires **i'**, **j'**, **k')** par la rotation $\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$ est obtenue de la façon suivante (cf. figure 3.1)

Soit *(O, **u**)* l'axe perpendiculaire au plan *(O, z, Z).* La rotation $\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$ est le résultat de trois rotations successives

- une rotation d'angle α autour de (O, *z*), $\Re_z(\alpha)$, qui transforme (O, y) en (O, **u**)

- une rotation d'angle β autour de (O, **u**), $\Re_{\mathbf{u}}(\beta)$, qui transforme (O, *z*) en (O, Z)

- une rotation d'angle γ autour de (O, Z), $\Re_Z(\gamma)$, qui transforme (O, **u**) en (O, Y)

$\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit donc

$$\Re_O(\alpha,\beta,\gamma) = \Re_Z(\gamma)\Re_{\mathbf{u}}(\beta)\Re_z(\alpha), \qquad (3.7)$$

où les angles d'Euler sont définis comme suit

α = (Oy, O**u**) β = (Oz, OZ) γ = (O**u**, OY)

Les trois vecteurs images **i'**, **j'**, **k'** s'expriment comme une combinaison linéaire des vecteurs **i**, **j**, **k**.

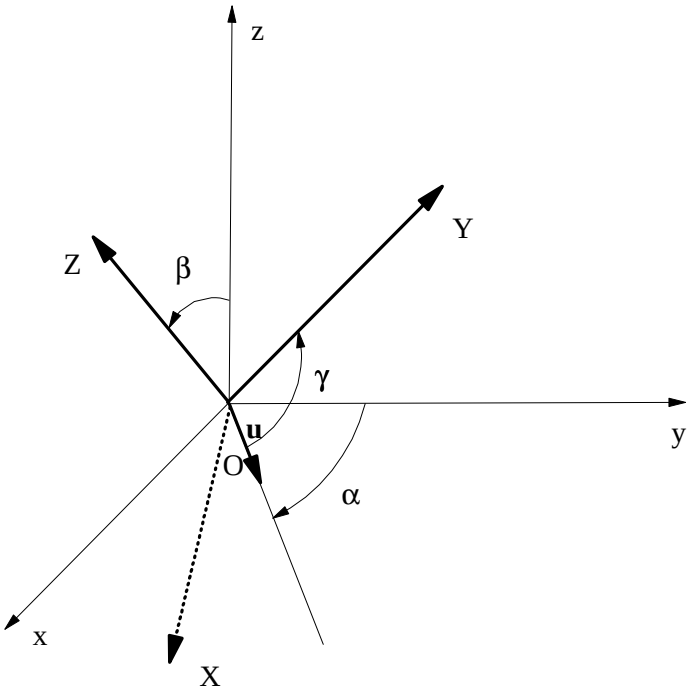


Figure 3.1 : Représentation de la rotation $\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$ de centre O caractérisée par les angles d'Euler (α, β, γ). Le trièdre (O, X, Y, Z) est l'image du trièdre (O, x, y, z) par cette rotation.

- ***Opérateur de rotation***

Dans ce qui suit, nous allons raisonner sur un système à une seule particule (espace à 3 dimensions), mais la généralisation à un système à plusieurs particules est obtenue par une simple généralisation à un espace à 3N dimensions des propriétés mises en évidence pour la rotation d'un système simple constitué d'une seule particule.

Soit $|\psi\rangle$ un état dynamique possible pour une particule et $\psi(\mathbf{r})$ la fonction d'onde associée à cet état ; soit $|\psi'\rangle$ l'état dynamique obtenu lorsqu'on lui fait subir la rotation $\Re_O$, et $\psi'(\mathbf{r})$ la fonction d'onde correspondante. On a

$$|\Psi'\rangle = \Re_O |\Psi\rangle \;\; et \;\; \Psi'(\mathbf{r}) = \Re_O[\Psi(\mathbf{r})]. \tag{3.8}$$

La valeur de la fonction $\psi'(\mathbf{r})$ au point **r** de l'espace est égale à celle de la fonction $\psi(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r_1}$ qui se transforme en **r** par la rotation $\Re_O$. On a donc

$$\psi'(\mathbf{r}) = \Re_O[\psi(\mathbf{r})] = \psi(\mathbf{r_1}) \;\; avec: \mathbf{r_1} = \Re_O^{-1}\mathbf{r}. \tag{3.9}$$

Les distributions statistiques relatives aux états $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ vérifient l'égalité suivante

$$|\psi'(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r_1})|^2. \tag{3.10}$$

La relation (3.10) établit une correspondance linéaire biunivoque entre $\psi(\mathbf{r})$ et $\psi'(\mathbf{r})$: il existe un opérateur de rotation $\Re$ tel que

$$\psi' = \Re\psi \tag{3.11}$$

L'opérateur $\Re$ est unitaire et il y a conservation de la norme des fonctions d'onde au cours de la transformation

$$\int |\psi'(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\psi(\Re_O^{-1}\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\psi(\mathbf{r_1})|^2 d\mathbf{r_1}. \tag{3.12}$$

La généralisation à un système à N particules s'obtient en généralisant la relation (3-9)

$$R_O[\psi(\mathbf{r_1},...,\mathbf{r_N})] = \psi(R_O^{-1}\mathbf{r_1},...,R_O^{-1}\mathbf{r_N}) = \Re\psi(\mathbf{r_1},...,\mathbf{r_N}) \tag{3.13}$$

Donc à toute rotation $\Re_O$ d'un système physique donné est associé un opérateur de rotation $\Re$ agissant dans l'espace des états tel que

$$|\psi'\rangle = \Re|\psi\rangle \tag{3.14}$$

- ***Construction de l'opérateur rotation R(α, β, γ)***

Soit la rotation $R_{\mathbf{u}}(\varphi)$ d'angle φ autour d'un axe (O, **u**). Toute rotation finie pouvant être décomposée en une succession de rotations infinitésimales, on peut écrire

$$R_{\mathbf{u}}(\varphi + d\varphi) = R_{\mathbf{u}}(\varphi) * R_{\mathbf{u}}(d\varphi) \tag{3.15}$$

La rotation infinitésimale $\Re_{\mathbf{u}}(d\varphi)$ peut être exprimée par son développement limité $(1.id\varphi\mathbf{Ju})$, et $\Re_{\mathbf{u}}(\varphi)$ vérifie l'équation différentielle suivante

$$\frac{d}{d\varphi}\Re_u(\varphi) = -i\,\mathbf{J.u}\,\Re_{\mathbf{u}}(\varphi) \qquad avec\ \Re_{\mathbf{u}}(0) = 1 \tag{3.16}$$

où **J** est le moment cinétique total du système.

La solution de l'équation différentielle (3.16) s'écrit

$$\Re_u(\varphi) = e^{-i\varphi\,\mathbf{J.u}} \tag{3.17}$$

Dans ces conditions, et conformément aux conventions d'écriture de la figure 3.1, l'opérateur de rotation $\Re(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit

$$\Re(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\,\gamma\,Jz} * e^{-i\,\beta\,Ju} * e^{-i\,\alpha\,Jz} \tag{3.18}$$

expression qui peut s'exprimer uniquement en fonction de J_y et J_z et se réécrire sous la forme suivante

$$\Re(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\,\alpha\,Jz} * e^{-i\,\beta\,Jy} * e^{-i\,\gamma\,Jz} \tag{3.19}$$

- ***Ecriture de la matrice de rotation***

Chaque opérateur de rotation $\Re(\alpha,\beta,\gamma)$ est représenté par une matrice de rotation à (2J+1) dimensions, dépendant de J. Par définition, on a

$$\Re^{(J)}_{m\,m'}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle J\,m|\Re(\alpha,\beta,\gamma)|J\,m'\rangle$$

d'où :
$$\Re^{(J)}_{m\,m'}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle J\,m|\ e^{-i\,\alpha\ Jz} * e^{-i\,\beta\,Jy} * e^{-i\,\gamma\,Jz}|Jm'\rangle \tag{3.20}$$

qui s'écrit finalement :

$$\Re^{(J)}_{m\,m'}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-i\,\alpha\,m}\,\mathbf{D}^{(J)}_{m\,m'}(\beta)\,e^{-i\,\gamma\,m'}, \tag{3.21}$$

où les coefficients associés à l'opérateur **D** s'écrivent

$$D^{(J)}_{m\,m'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{\sqrt{(J+m)!\,(J-m)!\,(J+m')!\,(J-m')!}}{(J+m-t)!\,(J-m'-t)!\,t!\,(t-m+m')!} * (\cos(\beta/2))^{2J+m-m'-2t} * (\sin(\beta/2))^{2t-m}, \tag{3.22}$$

où *t* est un entier prenant toutes les valeurs compatibles avec la définition des différentes factorielles.

- ***Rotation des harmoniques sphériques***

Dans ces conditions, la transformée (notée $Y_{lm}(\Omega)$) de l'harmonique sphérique $Y_{lm}(\omega)$ par la rotation $\Re_O(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit

$$Y_{\ell\,m}(\Omega) = \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell\,m'}(\omega)\,\Re^{(\ell)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) \tag{3.23}$$

3.3 Description du processus d'ionisation de la cible

Au moment de l'interaction, l'électron cible "actif" se trouve dans un état moléculaire bien particulier déterminé par un ensemble de nombres quantiques caractéristiques des différentes orbitales atomiques utilisées dans la description du niveau moléculaire ionisé. Sa position est définie, dans le repère du laboratoire, par un vecteur $\tilde{\mathbf{r}}_1$ dépendant de l'orientation de la molécule d'eau au moment de la collision.

3.3.1 Géométrie du problème

La réaction d'ionisation de la molécule d'eau peut ainsi être représentée par la réaction suivante

$$e_i^-(\mathbf{k_i},\mathbf{r_i}) + H_2O \rightarrow H_2O^+ + e_f^-(\mathbf{k_f},\mathbf{r_f}) + e_1^-(\mathbf{k_1},\mathbf{r_1})$$

où l'électron incident (de vecteur d'onde $\mathbf{k_i}$) est repéré par ses coordonnées $\mathbf{r_i}$, l'électron diffusé (de vecteur d'onde $\mathbf{k_f}$) par ses coordonnées $\mathbf{r_f}$, et l'électron éjecté (de vecteur d'onde $\mathbf{k_1}$) par ses coordonnées $\mathbf{r_1}$ (cf. figure 3-2). D'un point de vue expérimental, les vecteurs $\mathbf{k_f}$ et $\mathbf{k_1}$ définissent les directions de détection des particules diffusée et éjectée.

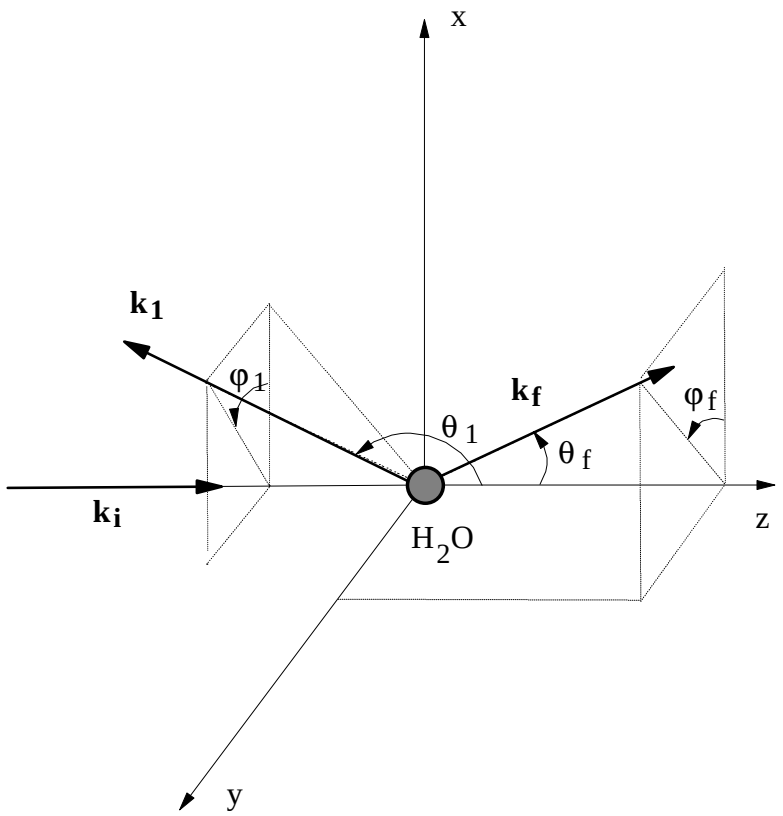


Figure 3.2 : Représentation des différents vecteurs d'onde $\mathbf{k_i}$, $\mathbf{k_f}$, *et* $\mathbf{k_1}$ *respectivement associés aux électrons incident, diffusé et éjecté. Les angles polaires de diffusion et d'éjection sont notés* θ_f *et* θ_1 *et les angles azimutaux* φ_f *et* φ_1 *. Les directions de l'espace sont repérées par deux angles (*θ *et* φ*). Pour une valeur fixée de* φ *définissant un plan P(*φ*) passant par l'axe (O, z), on balaye toutes les directions de P(*φ*) en faisant varier* θ *de 0 à 360°.*

Dans la description théorique qui suit, tout vecteur position **r** est représenté par sa dépendance radiale notée r, et sa dépendance angulaire (angle solide) notée $\hat{\mathbf{r}}$. Pour les vecteurs d'onde, la dépendance angulaire sera explicitement décrite à l'aide des angles polaires et azimutaux.

Dans ces conditions, on écrit

$$\begin{cases} d\vec{r} \equiv dr\ d\hat{\mathbf{r}} \\ d\hat{\mathbf{k}}_1 \equiv d\Omega_1 = \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\ d\hat{\mathbf{k}}_f \equiv d\Omega_f = \sin\theta_f d\theta_f d\varphi_f \end{cases}$$

3.3.2 Description de l'état initial du système électron-molécule d'eau

L'état initial du système {électron incident-électron "actif"} est décrit par une fonction d'onde Ψ_a solution de l'équation de Schrödinger

$$H_i \Psi_a(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_i}) = E_i * \Psi_a(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_i}) \qquad (3.24)$$

où H_i est le hamiltonien initial total du système ; $\mathbf{r_1}$ et $\mathbf{r_i}$ sont respectivement les vecteurs position de l'électron "actif" et de l'électron incident. Dans le repère lié au centre de masses (qui correspond au repère lié à la molécule d'eau compte tenu de la faible masse de l'électron) H_i s'écrit, en utilisant les unités atomiques :

$$\mathrm{H_i} = -\frac{(\nabla^2(\mathrm{r_i}) + \nabla^2(\mathrm{r_1}))}{2} + \mathrm{V(r_1)} + \mathrm{V(r_i)} + \frac{1}{\mathrm{r_{i1}}} \qquad (3.25)$$

où $\nabla^2(\mathrm{r_i})$ et $\nabla^2(\mathrm{r_1})$ représentent respectivement le laplacien de l'électron incident et de l'électron "actif". $V(r_1)$ et $V(r_i)$ représentent le potentiel d'interaction de l'électron cible et de l'électron incident avec le noyau de charge $Ze = 10e$, et $(1/\mathrm{r_{i1}})$ représente le potentiel d'interaction répulsif entre ces deux électrons, avec $\mathrm{r_{i1}} = |\mathbf{r_i} - \mathbf{r_1}|$.

A t = -∞, l'interaction de l'électron incident avec la cible moléculaire étant considérée comme nulle, on peut écrire le hamiltonien H_i comme une somme de deux hamiltoniens indépendants

$$\mathrm{H_i} \cong \tilde{\mathrm{H}}_1 + \tilde{\mathrm{H}}_\mathrm{i} \qquad (3.26)$$

$$\text{avec :} \quad \begin{cases} \tilde{\mathrm{H}}_1 = -\dfrac{\nabla^2(\mathrm{r_1})}{2} + \mathrm{V(r_1)} = -\dfrac{\nabla^2(\mathrm{r_1})}{2} - \dfrac{\mathrm{Z}}{\mathrm{r_1}} \quad \text{où } \mathrm{Z} = 10 \\ \tilde{\mathrm{H}}_\mathrm{i} = -\dfrac{\nabla^2(\mathrm{r_i})}{2} \end{cases} \qquad (3.27)$$

$\tilde{\mathrm{H}}_\mathrm{i}$ représente le hamiltonien de l'électron incident et $\tilde{\mathrm{H}}_1$ celui de l'électron cible "actif".

La fonction d'onde initiale peut donc être représentée comme le produit de deux fonctions d'onde:

$$\Psi_a(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_i}) = \phi(\mathbf{r_i}) * \psi_i(\mathbf{r_1}) \qquad (3.28)$$

où $\phi(\mathbf{r_i})$, solution de l'équation

$$-\frac{\nabla^2(r_i)}{2}\phi(\mathbf{r_i}) = E_i * \phi(\mathbf{r_i}) \qquad (3.29)$$

est une onde plane

$$\phi(\mathbf{r_i}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k_i}\,\mathbf{r_i}} \tag{3.30}$$

avec $k_i^2 = 2 * E_i$

et où $\psi_i(\mathbf{r_1})$ représente la fonction d'onde moléculaire de l'état lié i.

3.3.3 Description de l'état final

L'approche adoptée dans la description théorique de l'ionisation de la molécule d'eau se situe dans la cadre de l'approximation de Born, et plus particulièrement la 1ère approximation de Born (**First Born Approximation**), qui consiste à décrire l'électron diffusé et l'électron éjecté respectivement par une onde plane et une onde coulombienne, alors que l'approximation PWBA (**Plane Wave Born Approximation**), plus simple, décrit l'électron diffusé et l'électron éjecté par une onde plane. La description de l'électron éjecté par une fonction d'onde coulombienne (l'électron éjecté étant *par définition* l'électron de plus basse énergie) prend en compte l'interaction attractive qui existe, après l'ionisation, entre l'ion moléculaire résiduel et la particule de basse énergie éjectée, ce que ne fait pas une description de type PWBA. La description de l'électron diffusé par une onde plane est justifiée dans la mesure où son énergie est assez élevée, ce que nous supposons dans notre travail. Notre approche permet ainsi de mieux décrire les ionisations à faibles transferts qui sont par ailleurs les plus nombreuses et les plus importantes en termes de dépôts d'énergie.

L'état final du système des deux électrons, décrit par la fonction d'onde Ψ_b, se caractérise ainsi par le produit de deux fonctions d'onde

$$\Psi_b(\mathbf{r_f}, \mathbf{r_1}) = \varphi^{(-)}(\mathbf{k_1}, \mathbf{r_1}) * \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \; e^{i\mathbf{k_f}\,\mathbf{r_f}} \tag{3.31}$$

où $\varphi^{(-)}(\mathbf{k_1}, \mathbf{r_1})$ est la fonction d'onde coulombienne décrivant le mouvement de l'électron éjecté dans le potentiel coulombien de la molécule cible, et est solution de l'équation

$$\left[-\frac{\nabla^2(r_1)}{2} - \frac{Z}{r_1} \right] * \varphi^{(-)}(\mathbf{k_1}, \mathbf{r_1}) = E_1 * \varphi^{(-)}(\mathbf{k_1}, \mathbf{r_1}) \tag{3.32}$$

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

Cette fonction d'onde coulombienne s'écrit [27]

$$\varphi^{(-)}(\mathbf{k_1}, \mathbf{r_1}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{\pi/2k_1} * \Gamma\left(1 + \frac{i}{k_1}\right) * e^{i\mathbf{k_1}\,\mathbf{r_1}} * F\left(\frac{-i}{k_1}, 1, -i(\mathbf{k_1 r_1} + k_1 r_1)\right) \tag{3.33}$$

où Γ est la fonction Gamma d'argument complexe $(1+\frac{i}{k_1})$, et F la fonction hypergéométrique confluente.

3.4 Calcul des sections efficaces multi-différentielles d'ionisation : le formalisme des ondes partielles

3.4.1 Sections efficaces 4-fois différentielles

Comme nous venons de le mentionner ci-dessus, les approches moléculaires utilisées font toutes deux appel à des matrices de rotation compte tenu du caractère orienté de la description. Aussi parlerons-nous dans un premier temps de *sections efficaces 4-fois différentielles* définies comme

$$\overline{\sigma}_i^{(4)}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{d^4\sigma_j}{d\Omega_{Euler}d\Omega_s d\Omega_e dE_e}=(2\pi)^4\frac{k_e.k_s}{k_i}\left|\left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_j\right|^2 \qquad (3.34)$$

où l'amplitude de transition $T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit:

$$\left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i=\left\langle\Psi_b(\vec{r_0},\vec{r_1})\middle|V(\vec{r_0},\vec{r_1})\middle|\Psi_a(\vec{r_0},\vec{r_1})\right\rangle \qquad (3.35)$$

où les état initial (indicé *i*) et final (indicé *f*) sont respectivement donnés par

$$\begin{aligned}\Psi_a(\vec{r_0},\vec{r_1})&=\frac{e^{i\vec{k_i}.\vec{r_0}}}{(2\pi)^{3/2}}.\psi_i(\vec{r_1})\\ \Psi_b(\vec{r_0},\vec{r_1})&=\frac{e^{i\vec{k_f}.\vec{r_0}}}{(2\pi)^{3/2}}.\Phi_i^{(-)}(\vec{r_1})\end{aligned}, \qquad (3.36)$$

avec $\Phi_i^{(-)}(\vec{r}_1)$ représente la fonction d'onde coulombienne décrivant l'électron éjecté et où le potentiel $V(\vec{r}_0,\vec{r}_1)$ est donné par $V(\vec{r}_0,\vec{r}_1)=\frac{1}{\left|\vec{r}_0-\vec{r}_1\right|}-\frac{1}{r_0}$.

Les calculs présentés ci-dessous ont été développés pour les deux types de bases étudiées, à savoir la base de fonctions de Slater (qui utilisent des harmoniques sphériques réelles) et la base gaussienne recentrée (qui utilise des harmoniques sphériques complexes). Or il s'avère que dans le premier cas, les calculs suivants deviennent très lourds compte tenu de la dépendance non triviale des harmoniques sphériques réelles en fonction des harmoniques sphériques complexes. Aussi, nous avons pris le parti de ne reporter ci-dessous que des calculs correspondant à la base des harmoniques sphériques complexes en

mentionnant cependant en fin de paragraphe les modifications à apporter pour passer d'une base à l'autre.

Ainsi, pour une base gaussienne développée sur des harmoniques sphériques complexes, on a

$$\left[\overline{T}_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \int\int d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 . e^{i\vec{k}_i.\vec{r}_0} . e^{-i\vec{k}_f.\vec{r}_0} . \Phi_i^{*(-)}(\vec{r}_1) . \psi_i(\vec{r}_1) . \left(\frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_0\right|} - \frac{1}{r_0} \right)$$

$$\left[\overline{T}_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \int d\vec{r}_1 . \Phi_j^{*(-)}(\vec{r}_1) . \psi_i(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_0 \frac{e^{i\vec{q}.\vec{r}_0}}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_0\right|} - \int d\vec{r}_1 . \Phi_i^{*(-)}(\vec{r}_1) . \psi_i(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_0 \frac{e^{i\vec{q}.\vec{r}_0}}{r_0} \qquad (3.37)$$

$$\left[\overline{T}_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i - \left[\Upsilon_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i$$

où $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$.

L'amplitude de transition se décompose en fait en deux termes que nous détaillons ci-après: un premier, noté $T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)$, qui correspond à l'interaction électron incident-électron cible et un second, noté $\Upsilon_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)$, qui correspond à l'interaction électron incident-noyau.

En utilisant les développements en ondes partielles pour les fonctions d'onde plane et fonctions d'onde coulombienne donnés par:

$$\Phi_i^{(-)}(\vec{r}) = \sum_{l_e=0}^{\infty} \sum_{m_e=-l_e}^{+l_e} \sqrt{\frac{2}{\pi}} . i^{l_e} . e^{-i\sigma_{l_e}} \frac{F_{l_e}(k_e, r)}{k_e . r} . Y_{l_e}^{m_e *}(\hat{k}_e) . Y_{l_e}^{m_e}(\hat{r})$$

$$e^{i\vec{q}.\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi . i^l . j_l(qr) . Y_l^{m*}(\hat{q}) . Y_l^m(\hat{r}) \qquad (3.38)$$

ainsi que la relation

$$\int d\vec{r}_0 \frac{e^{i\vec{q}.\vec{r}_0}}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_0\right|} = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}.\vec{r}_1} , \qquad (3.39)$$

il vient

$$\left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \int\int d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 . e^{i\vec{k}_i.\vec{r}_0} . e^{-i\vec{k}_f.\vec{r}_0} . \Phi_j^{*(-)}(\vec{r}_1) . \psi_i(\vec{r}_1) . \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_0\right|} = \int d\vec{r}_1 . \Phi_i^{*(-)}(\vec{r}_1) . \psi_i(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_0 \frac{e^{i\vec{q}.\vec{r}_0}}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_0\right|} . \qquad (3.40)$$

Soit

$$\left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^3 q^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,l,m_e,m}\int_0^\infty dr.r^2.\frac{F_{l_e}(k_e,r)}{k_e.r}.j_l(qr).f_{ik}(r)$$
$$*\int d\hat{r}.Y_{l_e}^{m_e*}(\hat{r}).Y_l^m(\hat{r}).\sum_{\mu=-l_{jk}}^{+l_{jk}} D_{\mu,m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma).Y_{l_{jk}}^{\mu}(\hat{r}) \quad , \tag{3.40}$$
$$*Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q}).i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}$$

ce qui s'écrit

$$\left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}.\frac{1}{k_e.q^2}\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,l,m_e,m} X_{ik}^{l,l_e}.i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})$$
$$*\sum_{\mu=-l_{jk}}^{+l_{jk}} D_{\mu,m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma).\int d\hat{r}.Y_{l_e}^{m_e*}(\hat{r}).Y_l^m(\hat{r}).Y_{l_{jk}}^{\mu}(\hat{r}). \quad , \tag{3.41}$$

où $X_{ik}^{l,l_e} = \int_0^\infty dr.r.F_{l_e}(k_e,r).j_l(qr).f_{ik}(r)$.

De plus, d'après les propriétés des harmoniques sphériques, on a

$$\int d\hat{r}.Y_{l_e}^{m_e*}(\hat{r}).Y_l^m(\hat{r}).Y_{l_{ik}}^{\mu}(\hat{r}) = (-1)^{m_e}.\sqrt{\frac{\hat{l}_e.\hat{l}.\hat{l}_{jk}}{4\pi}}\begin{pmatrix} l_e & l & l_{jk} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.\begin{pmatrix} l_e & l & l_{ik} \\ -m_e & m & \mu \end{pmatrix} = A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{ik},\mu}, \tag{3.42}$$

avec $\hat{l} = 2l+1$.

De plus les règles de sélection nous donnent $\mu = m_e - m$.

L'équation (3.41) devient alors

$$\left[T_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{q^2.k_e}\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,l,m_e,m} X_{ik}^{l,l_e}.i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q}).D_{m_e-m,m_{ik}}^{l_{ik}}(\alpha,\beta,\gamma).A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{jk},m_e-m}. \tag{3.43}$$

Quand au second terme $\left[\Upsilon_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i$ traduisant l'interaction électron-noyau, il s'écrit

$$\left[\Upsilon_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \frac{(4\pi)}{(2\pi)^3 q^2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,m_e}\int_0^\infty dr.r^2.\frac{F_{l_e}(k_e,r)}{k_e.r}.f_{ik}(r)$$
$$*\sum_{\mu=-l_{jk}}^{+l_{jk}} D_{\mu,m_{jk}}^{l_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma).\int d\hat{r}.Y_{l_{ik}}^{\mu}(\hat{r}).Y_{l_e}^{m_e*}(\hat{r}) \quad , \tag{3.44}$$
$$*Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).i^{-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}$$

ce qui, après simplification, s'écrit

$$\left[\Upsilon_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = \frac{1}{k_e.q^2\sqrt{2\pi^5}} \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} X'_{ik} \sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}} D^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}}(\alpha,\beta,\gamma).Y^{\mu}_{l_{ik}}(\hat{k}_e).i^{-l_{ik}}.e^{i\sigma_{l_{ik}}}, \tag{3.45}$$

où $X'_{ik} = \int_0^{\infty} dr.r.F_{l_{ik}}(k_e,r).f_{ik}(r)$.

L'amplitude de transition totale $\overline{T}_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)$ s'écrit finalement

$$\begin{aligned}\left[\overline{T}_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i = &\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{q^2.k_e} \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} \sum_{l_e,l,m_e,m} X^{l,l_e}_{ik} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.Y^{m_e}_{l_e}(\hat{k}_e).Y^{m*}_{l}(\hat{q}) * \sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}} D^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}}(\alpha,\beta,\gamma).A^{l_{ik},\mu}_{l_e,m_e,l,m} \\ &- \frac{1}{k_e.q^2\sqrt{2\pi^5}} \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} X'_{jk} \sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}} D^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}}(\alpha,\beta,\gamma).Y^{\mu}_{l_{ik}}(\hat{k}_e).i^{-l_{ik}}.e^{i\sigma_{l_{ik}}}\end{aligned} \tag{3.46}$$

Les sections efficaces 4-fois différentielles peuvent alors s'exprimer simplement comme

$$\begin{aligned}\overline{\sigma}^{(4)}_i(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e) &= \frac{d^4\sigma_j}{d\Omega_{Euler}d\Omega_s d\Omega_e dE_e} = (2\pi)^4 \frac{k_e.k_s}{k_i}\left|\left[\overline{T}_{ab}(\alpha,\beta,\gamma)\right]_i\right|^2 \\ \overline{\sigma}^{(4)}_i(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e) &= \frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left|\begin{aligned}&\sum_{k=1}^{N_{at}(i)} \sum_{l_e,l,m_e,m} X^{l,l_e}_{ik} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.Y^{m_e}_{l_e}(\hat{k}_e).Y^{m*}_{l}(\hat{q}).D^{l_{jk}}_{m_e-m,m_{jk}}(\alpha,\beta,\gamma).A^{l_{jk},m_e-m}_{l_e,m_e,l,m} \\ &- \frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^{N_{at}(i)} X'_{ik} \sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}} D^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}}(\alpha,\beta,\gamma).Y^{\mu}_{l_{ik}}(\hat{k}_e).i^{-l_{ik}}.e^{i\sigma_{l_{ik}}}\end{aligned}\right|^2\end{aligned} \tag{3.47}$$

où la matrice de rotation est définie par

$$D^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{-im_{ik}\alpha}.d^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}}(\beta).e^{-i\mu\gamma}, \tag{3.48}$$

avec $d^{l_{ik}}_{\mu,m_{jk}}(\beta)$ donné par la formule de Wigner:

$$d^{l_{ik}}_{\mu,m_{ik}} = \sum_{t=0}^{\tau} (-1)^t \frac{\sqrt{(l_{ik}+\mu)!(l_{ik}-\mu)!(l_{ik}+m_{ik})!(l_{ik}-m_{ik})!}}{(l_{ik}+\mu-t)!(l_{ik}-m_{ik}-t)!t!(t-\mu+m_{ik})!} * \xi^{2l_{ik}+\mu-m_{ik}-2t} * \eta^{2t-\mu+m_{ik}} \tag{3.49}$$

avec: $\begin{cases}\xi = \cos(\beta/2) \\ \eta = \sin(\beta/2)\end{cases}$.

Si maintenant la base étudiée utilise des harmoniques sphériques réelles, on montre alors que les sections efficaces 4-fois différentielles s'écrivent

Pour l'orbitale $1b_1$

$$\overset{-(4)}{\sigma 1}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left|\begin{array}{l}\sum_{k=1}^{k=4}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{1k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{D^{l_{1k}}_{\mu,-m_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)-D^{l_{1k}}_{\mu,m_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A^{l_{1k},\mu}_{l_e,m_e,l,m}\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1}^{4}{}'X_{1k}.\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{D^{l_{1k}}_{\mu,-m_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)-D^{l_{1k}}_{\mu,m_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.Y^{\mu}_{l_{1k}}(\hat{k}_e).i^{-l_{1k}}.e^{i\sigma_{l_{1k}}}\end{array}\right|^2$$

Pour l'orbitale $3a_1$

$$\overset{-(4)}{\sigma 2}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left|\begin{array}{l}\sum_{k=1}^{k=6}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{2k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\\ \sum_{\mu=-l_{2k}}^{+l_{2k}}\left(\frac{D^{l_{2k}}_{\mu,m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{l_{2k}}_{\mu,-m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A^{l_{2k},\mu}_{l_e,m_e,l,m}.\delta_{m_{2k},2}+D^{l_{2k}}_{\mu,m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma).A^{l_{2k},\mu}_{l_e,m_e,l,m}.\delta_{m_{2k},0}\right)\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1}^{k=6}{}'X_{2k}\sum_{\mu=-l_{2k}}^{+l_{2k}}\left(\frac{D^{l_{2k}}_{\mu,m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{l_{2k}}_{\mu,-m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.\delta_{m_{2k},2}+D^{l_{2k}}_{\mu,m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma).\delta_{m_{2k},0}\right).Y^{\mu}_{l_{2k}}(\hat{k}_e).i^{-l_{2k}}\end{array}\right|^2$$

Pour l'orbitale $1b_2$

$$\overset{-(4)}{\sigma 3}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{128\pi k_s}{q^4.k_e.k_i}\left|\begin{array}{l}\sum_{k=1}^{k=4}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{3k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\sum_{\mu=-l_{3k}}^{+l_{3k}} i.\frac{D^{l_{3k}}_{\mu,m_{3k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{l_{3k}}_{\mu,-m_{3k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A^{l_{3k},\mu}_{l_e,m_e,l,m}\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1}^{4}{}'X_{3k}.\sum_{\mu=-l_{3k}}^{+l_{3k}} i.\frac{D^{l_{3k}}_{\mu,m_{3k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{l_{3k}}_{\mu,-m_{3k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.Y^{\mu}_{l_{3k}}(\hat{k}_e).i^{-l_{3k}}.e^{i\sigma_{l_{3k}}}\end{array}\right|^2$$

Pour l'orbitale $2a_1$

$$\overset{-(4)}{\sigma 4}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left|\begin{array}{l}\sum_{k=1}^{k=6}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{2k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\\ \sum_{\mu=-l_{4k}}^{+l_{4k}}\left(\frac{D^{l_{4k}}_{\mu,m_{4k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{l_{4k}}_{\mu,-m_{4k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A^{l_{4k},\mu}_{l_e,m_e,l,m}.\delta_{m_{4k},2}+D^{l_{4k}}_{\mu,m_{4k}}(\alpha,\beta,\gamma).A^{l_{4k},\mu}_{l_e,m_e,l,m}.\delta_{m_{4k},0}\right)\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1}^{k=6}{}'X_{4k}\sum_{\mu=-l_{4k}}^{+l_{4k}}\left(\frac{D^{l_{4k}}_{\mu,m_{4k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D^{l_{4k}}_{\mu,-m_{4k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.\delta_{m_{2k},2}+D^{l_{2k}}_{\mu,m_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma).\delta_{m_{2k},0}\right).Y^{\mu}_{l_{4k}}(\hat{k}_e).i^{-l_{4k}}\end{array}\right|^2$$

Pour l'orbitale $1a_1$

$$\overline{\sigma}_5^{(4)}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left|\begin{array}{l}\sum_{k=1}^{k=6}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{5k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\\ \sum_{\mu=-l_{5k}}^{+l_{5k}}\left(\frac{D_{\mu,m_{5k}}^{l_{5k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D_{\mu,-m_{5k}}^{l_{5k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{5k},\mu}.\delta_{m_{5k},2}+D_{\mu,m_{2k}}^{l_{2k}}(\alpha,\beta,\gamma).A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{5k},\mu}.\delta_{m_{5k},0}\right)\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1}^{k=6}X_{2k}^{'}\sum_{\mu=-l_{5k}}^{+l_{5k}}\left(\frac{D_{\mu,m_{5k}}^{l_{5k}}(\alpha,\beta,\gamma)+D_{\mu,-m_{5k}}^{l_{5k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.\delta_{m_{5k},2}+D_{\mu,m_{5k}}^{l_{5k}}(\alpha,\beta,\gamma).\delta_{m_{5k},0}\right).Y_{l_{5k}}^{\mu}(\hat{k}_e).i^{-l_{5k}}\end{array}\right|^2$$

3.4.2 Sections efficaces triplement différentielles

En intégrant les sections efficaces 4-fois différentielles sur les différentes orientations prises par la molécule d'eau dans l'espace, on obtient les sections efficaces triplement différentielles définies par

$$\sigma_i^{(3)}(\Omega_s,\Omega_e,E_e)=\frac{1}{8\pi^2}.\int d\Omega_{Euler}\sigma_i^{(4)}(\Omega_{Euler},\Omega_s,\Omega_e,E_e)\,. \qquad (3.50)$$

Les calculs deviennent alors très lourds et nous donneront ici uniquement l'expression correspondant à l'orbitale externe $1b_1$

$$\overline{\sigma}_1^{(3)}=\frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left\{\begin{array}{l}\sum_{k=1}^{k=4}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{1k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{D_{\mu,-m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\mu,m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{1k},\mu}\\ \sum_{k'=1}^{k'=4}\sum_{\lambda_e,\lambda,\eta_e,\eta} i^{-\lambda+\lambda_e}.e^{-i\sigma_{\lambda_e}}.X_{1k'}^{\lambda,\lambda_e}.Y_{\lambda_e}^{\eta_e*}(\hat{k}_e).Y_\lambda^{\eta}(\hat{q})\sum_{\nu=-l_{1k'}}^{+l_{1k'}}\frac{D_{\nu,-m_{1k'}}^{l_{1k'}*}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\nu,m_{1k'}}^{l_{1k'}*}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A_{\lambda_e,\eta_e,\lambda,\eta}^{l_{1k'},\nu}\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1}^{k=4}\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{1k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m*}(\hat{q})\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{D_{\mu,-m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\mu,m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{1k},\mu}\\ \sum_{k'=1}^{4}X_{1k'}^{'}.\sum_{\nu=-l_{1k'}}^{+l_{1k'}}\frac{D_{\nu,-m_{1k'}}^{l_{1k'}*}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\nu,m_{1k'}}^{l_{1k'}*}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.Y_{l_{1k'}}^{\nu*}(\hat{k}_e).i^{l_{1k'}}.e^{-i\sigma_{l_{1k'}}}\\ -\frac{1}{4\pi}\sum_{k'=1}^{k'=4}\sum_{\lambda_e,\lambda,\eta_e,\eta} i^{-\lambda+\lambda_e}.e^{i\sigma_{\lambda_e}}.X_{1k'}^{\lambda,\lambda_e}.Y_{\lambda_e}^{\eta_e}(\hat{k}_e).Y_\lambda^{\eta*}(\hat{q})\sum_{\nu=-l_{1k'}}^{+l_{1k'}}\frac{D_{\nu,-m_{1k'}}^{l_{1k'}}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\nu,m_{1k'}}^{l_{1k'}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.A_{\lambda_e,\eta_e,\lambda,\eta}^{l_{1k'},\nu}\\ \sum_{k=1}^{4}X_{1k}^{'}.\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{D_{\mu,-m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\mu,m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.Y_{l_{1k}}^{\mu}(\hat{k}_e).i^{-l_{1k}}.e^{i\sigma_{l_{1k}}}\\ +\frac{1}{(4\pi)^2}\sum_{k=1}^{4}X_{1k}^{'}.\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{D_{\mu,-m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\mu,m_{1k}}^{l_{1k}}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.Y_{l_{1k}}^{\mu}(\hat{k}_e).i^{-l_{1k}}.e^{i\sigma_{l_{1k}}}\\ \sum_{k'=1}^{4}X_{1k'}^{'}.\sum_{\nu=-l_{1k'}}^{+l_{1k'}}\frac{D_{\nu,-m_{1k'}}^{l_{1k'}*}(\alpha,\beta,\gamma)-D_{\nu,m_{1k'}}^{l_{1k'}*}(\alpha,\beta,\gamma)}{\sqrt{2}}.Y_{l_{1k'}}^{\nu*}(\hat{k}_e).i^{l_{1k'}}.e^{-i\sigma_{l_{1k'}}}\end{array}\right.$$

qui peut se mettre sous la forme simplifié suivante

$$\overline{\sigma}_1^{(3)} = \frac{128\pi k_s}{k_e.q^4.k_i}\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\sum_{k=1}^{k=4}\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\frac{1}{\hat{l}_{1k}}\left|\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{1k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m^*}(\hat{q}).A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{1k},\mu}\right|^2 \\ \displaystyle+\frac{1}{(4\pi)^2}\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{\hat{l}_{1k}}\left(X_{1k}^{'}\right)^2.\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}Y_{l_{1k}}^{\mu}(\hat{k}_e).Y_{l_{1k}}^{\mu^*}(\hat{k}_e) \\ \displaystyle-\frac{1}{4\pi}\frac{1}{\hat{l}_{1k}}\sum_{k=1}^{k=4}\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}2\,\mathrm{Re}\left\{\sum_{l_e,l,m_e,m} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{1k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m^*}(\hat{q}).A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{1k},\mu}.Y_{l_{1k}}^{\mu^*}(\hat{k}_e).i^{l_{1k}}.e^{-i\sigma_{l_{1k}}}.X_{1k}^{'}\right\}\end{array}\right. , \qquad (3.51)$$

où

$$A_{l_e,m_e,l,m}^{l_{1k},\mu} = (-1)^{m_e}.\sqrt{\frac{\hat{l}_e.\hat{l}.\hat{l}_{1k}}{4\pi}}\begin{pmatrix} l_e & l & l_{1k} \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}.\begin{pmatrix} l_e & l & l_{1k} \\ -m_e & m & \mu\end{pmatrix}.$$

Ainsi, en utilisant la propriété

$$\sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}Y_{l_{1k}}^{\mu}(\hat{k}_e).Y_{l_{1k}}^{\mu^*}(\hat{k}_e) = \frac{\hat{l}_{1k}}{4\pi}$$

et en notant

$$Z_{1k} = \sum_{l_e,l,m_e} i^{l-l_e}.e^{i\sigma_{l_e}}.X_{1k}^{l,l_e}.Y_{l_e}^{m_e}(\hat{k}_e).Y_l^{m_e-\mu^*}(\hat{q}).(-1)^{m_e}.\sqrt{\hat{l}_e.\hat{l}}\begin{pmatrix} l_e & l & l_{1k} \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}.\begin{pmatrix} l_e & l & l_{1k} \\ -m_e & m_e-\mu & \mu\end{pmatrix},$$

on trouve que la section efficace triplement différentielle s'écrit finalement

$$\overline{\sigma}_1^{(3)} = \frac{32k_s}{k_e.q^4.k_i}\sum_{k=1}^{k=4}\left[\left(\frac{X_{1k}^{'}}{4\pi}\right)^2 + \sum_{\mu=-l_{1k}}^{+l_{1k}}\left\{|Z_{1k}|^2 - \mathrm{Re}\left[\sum_{l_e,l,m_e}.\frac{Z_{1k}}{\sqrt{\pi\hat{l}_{1k}}}.Y_{l_{1k}}^{\mu^*}(\hat{k}_e).i^{l_{1k}}.e^{-i\sigma_{l_{1k}}}.X_{1k}^{'}\right]\right\}\right]. \qquad (3.52)$$

En généralisant pour l'ensemble des 5 orbitales moléculaires, il vient alors

$$\overline{\sigma}_i^{(3)} = \frac{32k_s}{k_e.q^4.k_i}\sum_{k=1}^{k=4}\left[\left(\frac{X_{ik}^{'}}{4\pi}\right)^2 + \sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}}\left\{|Z_{ik}|^2 - \mathrm{Re}\left[\sum_{l_e,l,m_e}.\frac{Z_{ik}}{\sqrt{\pi\hat{l}_{ik}}}.Y_{l_{ik}}^{\mu^*}(\hat{k}_e).i^{l_{ik}}.e^{-i\sigma_{l_{ik}}}.X_{ik}^{'}\right]\right\}\right]. \qquad (3.53)$$

Remarque : Cette expression est indépendante de la bases d'harmoniques choisie et ce grâce à la moyenne faites sur toutes les orientations de l'espace.

3.4.3 Sections efficaces doublement différentielles

A partir des sections efficaces triplement différentielles, il est alors aisé d'obtenir les sections efficaces doublement différentielles et ce notamment grâce aux propriétés des harmoniques sphériques qui génèrent des règles de sélection.

Cependant pour des raisons de clarté, nous ne donnons ci-dessous que l'expression de la section efficace obtenue en ne prenant uniquement en compte l'interaction électron-électron. Il va de soi que les résultats que nous présenterons dans le chapitre suivant seront complets et prendront également en compte l'interaction électron-noyau

Ainsi on peut écrire

$$\sigma_i^{(2)}(\Omega_s, E_e) \equiv \int dk_e \sigma_i^{(3)}(\Omega_s, \Omega_e, E_e)$$

$$\sigma_i^{(2)}(\Omega_s, E_e) = \frac{32k_s}{k_e.k_i.q^4}.\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,l,m} X_{ik}^{l,l_e}\, i^l.\sqrt{\hat{l}_e.\hat{l}}.\begin{pmatrix} l_e & l & l_{ik} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$*\sum_{\lambda,\eta} X_{ik'}^{\lambda,l_e}\, i^{-\lambda}.\sqrt{\hat{l}_e.\hat{\lambda}}.\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l_{ik} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \qquad (3.54)$$

$$*Y_l^{m*}(\hat{q}).Y_\lambda^{\eta}(\hat{q}).\sum_{m_e}\sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}}\begin{pmatrix} l_e & l & l_{ik} \\ -m_e & m & \mu \end{pmatrix}.\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l_{ik} \\ -m_e & \eta & \mu \end{pmatrix}$$

Qui devient finalement

$$\sigma_i^{(2)}(\Omega_s, E_e) = \frac{32k_s}{k_e.k_i.q^4}.\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,l}\left[X_{ik}^{l,l_e}\right]^2.\hat{l}_e.\begin{pmatrix} l_e & l & l_{ik} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2\sum_m\left|Y_l^m(\hat{q})\right|^2. \qquad (3.56)$$

en utilisant la propriété suivante

$$\sum_{m_e}\sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}}\begin{pmatrix} l_e & l & l_{jk} \\ -m_e & m & \mu \end{pmatrix}.\begin{pmatrix} l_e & \lambda & l_{ik} \\ -m_e & \eta & \mu \end{pmatrix}=\sum_{m_e}\sum_{\mu=-l_{ik}}^{+l_{ik}}(-1)^{l+\lambda}\begin{pmatrix} l_e & l_{ik} & l \\ -m_e & \mu & m \end{pmatrix}.\begin{pmatrix} l_e & l_{ik} & \lambda \\ -m_e & \mu & \eta \end{pmatrix}=\frac{(-1)^{l+\lambda}}{\hat{l}}\delta_{l,\lambda}\delta_{m,\eta}, \qquad (3.55)$$

et puisque l'on a

$$\sum_m\left|Y_l^m(\hat{q})\right|^2 = \frac{\hat{l}}{4\pi} \qquad (3.57)$$

on obtient finalement:

$$\sigma_i^{(2)}(\Omega_s, E_e) = \left(\frac{8}{\pi}\right)\frac{k_s}{k_e.k_i.q^4}.\sum_{k=1}^{N_{at}(i)}\sum_{l_e,l}\left[X_{ik}^{l,l_e}\right]^2.\hat{l}.\hat{l}_e.\begin{pmatrix} l_e & l & l_{ik} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \qquad (3.58)$$

3.4.4 Sections efficaces simplement différentielles et sections efficaces totales

La section efficace simplement différentielle est obtenue, quant à elle, par intégration numérique de l'équation (3.58) sur toutes les directions d'éjection (θ_s,φ_s).

De la même manière, la section efficace totale est obtenue par intégration numérique de la section efficace simplement différentielle :

$$\sigma_{tot} = 2*\sum_{i=1}^{5}\sigma^{(j)} = 2*\sum_{i=1}^{5}\left(\int_{E_1^{\min}(i)}^{E_1^{\max}(i)}\frac{d\sigma^{(i)}}{dE_1}\right) \qquad (3.59)$$

où $E_1^{\min}(i)$ et $E_1^{\max}(i)$ correspondent respectivement aux transferts d'énergie cinétique minimal et maximal au cours de l'ionisation d'une orbitale moléculaire (i) : dans ces conditions, nous avons $E_1^{\min}(i) = 0\ eV$ quelle que soit l'orbitale moléculaire (i) et $E_1^{\max}(i)$ définie par :

$$E_1^{\max}(i) = \frac{E_{inc} - B(i)}{2} \qquad (3.60)$$

pour tenir compte de **l'indiscernabilité des particules** (B(i) étant l'énergie de liaison de l'orbitale moléculaire (i)).

Remarque : rappelons que l'électron éjecté a été défini comme étant l'électron qui a la plus faible énergie cinétique.

Chapitre 4 : Approche multi différentielle de l'ionisation de la molécule H_2O : comparaison théorie/expérience.

4-1 Introduction :

L'étude de l'ionisation d'une cible moléculaire devient d'autant plus complexe que le nombre d'électrons de la cible est important. Cependant, le développement sans cesse croissant de la puissance de calcul des moyens informatiques nous permet aujourd'hui d'obtenir des données numériques jusqu'alors inaccessibles et ce dans de nombreux domaines comme la biochimie, la biologie et pour ce qui nous concerne la physique atomique.

Dans ce contexte les travaux reportés dans ce mémoire s'attachent à trouver un modèle théorique capable de reproduire les résultats expérimentaux d'ionisation de la molécule d'eau de manière la plus détaillée qu'il soit, c'est-à-dire à partir des sections efficaces multi différentielles.

Dans le chapitre 2, nous avons tout d'abord cherché à caractériser la cible moléculaire à partir d'une description monocentrique. Cette dernière a alors été intégrée, au chapitre 3, dans un code numérique de calcul de sections efficaces d'ionisation.
Il s'agit dans le présent chapitre de comparer les résultats obtenus à ceux reportées par Champion *et al.* [29] obtenus dans la base de fonctions de type Slater proposée par Moccia [23] et aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

4-2 Comparaison des fonctions d'ondes utilisées :

Nous avons vu que, dans le cadre d'un modèle à électrons indépendants, la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qu'il soit atomique ou moléculaire, est un produit antisymétrisé d'orbitales ou plutôt de spin-orbitales. Ce sont des fonctions mono-électroniques. La construction d'orbitales moléculaires selon la méthode dite *LCAO* (pour Linear Combination of Atomic Orbitals) (détaillée au chapitre 2) constitue l'approche la plus couramment utilisée dans des calculs de chimie quantique. Notons cependant que cette méthode reste limitée aux molécules pour lesquelles le centre de gravité coïncide avec un des atomes de la molécule qui servira alors de centre pour la base. Lorsque ce n'est plus le cas, le

problème devient multi-centrique, donc plus complexe et alors difficilement gérable dans le domaine des collisions.

Il est également important de souligner que la structure électronique de la molécule étudiée est associée à une configuration énergétique et à une géométrie données. Ces dernières sont en fait extrêmement dépendantes de la base utilisée, comme nous le verrons par la suite.

En effet, avant de parler de sections efficaces d'ionisation proprement dites, nous proposons dans une première partie, de voir dans quelles mesures les fonctions d'ondes utilisées peuvent présenter des similitudes ou des au contraire des différences.

4.2.1 Comparaison des densités électroniques

On sait que les électrons d'une molécule bougent plus vite que le noyau souvent considéré comme statique dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Mais il est impossible de pointer chaque électron dans un atome ou une molécule : si l'on veut ″voir″ le comportement d'un électron, on parle de *densité de distribution électronique*, ou plus simplement *densité électronique* $\rho(r)$ *au point r.*

La figure 4.1 représente la densité électronique de la molécule H_2O calculée à partir des fonctions d'onde théoriques obtenues dans les différentes bases ainsi que les données expérimentales de Ellison *et al.*, et Banyard *et al.* [30-31]. On constate que la densité sphérique de charge réelle $4\pi r^2\rho(r)$ présente deux maxima, à savoir pour r = 0.1 u.a et r = 1.0 u.a. correspondant respectivement aux dimensions des orbitales O_{1s} et H_{1s} présentes dans la molécule H_2O.

On constate que les résultats obtenus dans les deux bases gaussiennes présentent les mêmes comportements qui présentent cependant une légère différence avec les résultats obtenus dans la base de Slater, notamment pour les faibles distances radiales (r < 0.2 u.a) puis que le premier maxima situé à r = 0.1 u.a. dans la description de Moccia est ici situé à r = 0.25u.a.. Ce résultat est sans conteste dû à la description en fonctions de gaussiennes qui ont la particularité d'être plus étendues et qui présentent généralement des maxima légèrement décalés vers les grandes distances. Notons cependant que cette différence n'affecte que les orbitales de type 1s puisque ces dernières ne participent au calcul de sections efficaces que dans une très faible mesure : leur contribution est en effet de l'ordre de 2 ordres de grandeur plus faible, compte tenu des énergies de liaison des différentes couches moléculaires.

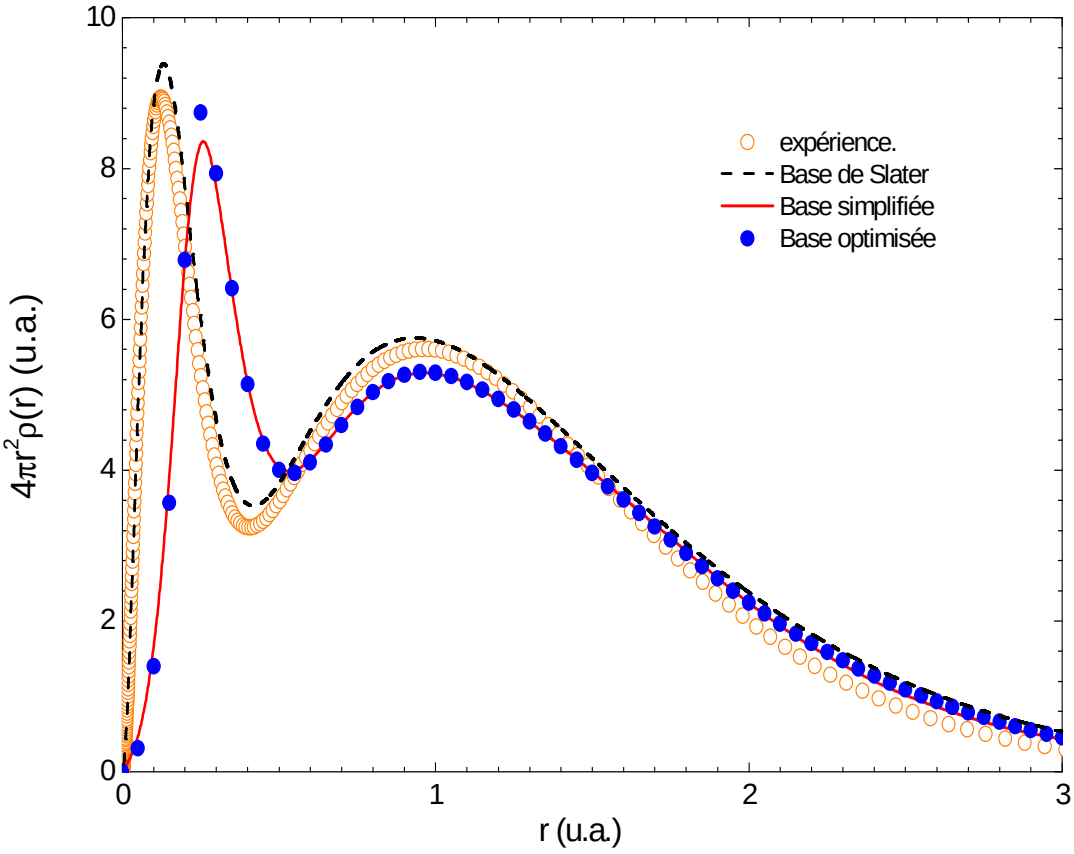


Figure 4.1 : Distributions électroniques de charges pour la molécule H_2O obtenues dans les différentes bases étudiées : base de fonctions de type Slater proposée par Moccia (courbe pointillée), base gaussienne de type 6-31G (courbe en étoile) et base gaussienne de type aug-cc-pVQZ (Courbe continue). Les données expérimentales reportées correspondent aux expériences de Ellison *et al.*, et Banyard *et al. [30-31].*

4.2.2 Valeurs d'énergies d'ionisation utilisées

En ce qui concerne la description énergétique de la molécule d'eau, nous reportons ci-dessous les énergies de liaison obtenues dans les différentes bases de fonctions utilisées.

Orbitale moléculaire	***Expérience***	**Base de Slater**	**Théorie base 6-31G**	**Théorie base aug-cc-pVQZ**

$1a_1$	539.70	558.54	559.63	559.08
$2a_1$	32.20	36.08	36.79	36.14
$1b_2$	18.55	18.54	19.49	19.12
$3a_1$	14.73	15.13	15.92	15.85
$1b_1$	12.63	13.48	13.89	12.90

Table 4.1 : Energies de liaison (en eV) obtenues d'après la décomposition de la molécule d'eau en orbitales moléculaires. Les données expérimentales proviennent de l'étude faite par Rudd et al. [32] : comparaison avec nos données théoriques calculées dans les différentes bases.

Dans l'ensemble, un bon accord a été trouvé pour les deux bases monocentriques gaussiennes qui présentent cependant des résultats légèrement supérieurs à ceux de Moccia pour les orbitales moléculaires profondes de type 1s et 2s alors que pour les orbitales externes, c'est le contraire qui est remarqué.

4.2.3 Géométrie de la molécule d'eau

Dans le tableau suivant avons reporté quelques propriétés géométriques de la molécule H_2O

Paramètres de la molécule H_2O	**Expérience (eV)**	**Base de Slater (eV)**	**Théorie base 6-31G (eV)**	***Théorie*** **base aug-cc-pVQZ(eV)**
μ (D)	1.85	1.85	1.86	1.98
d_{O-H} (A^0)	0.959	0.957	0.957	0.957
d_{H-H} (A^0)	2.907	2.907	2.873	2.873
H-O-H (deg.)	104.53 ^{o}	106.53	104.3 ^{o}	104.5 ^{o}

Table 4.2: Comparaison entre les valeurs théoriques obtenues et les valeurs expérimentales reportées par Benedict et al.[33] pour les distances et par Clough et al. [34], pour le moment dipolaire.

De la même manière que précédemment, un bon accord peut être constaté entre les résultats issus des bases gaussiennes et les valeurs expérimentales existant dans la littérature, et ce aussi bien pour les données géométriques (distance et angles) que pour la valeur du moment dipolaire dont la valeur expérimentale (reportée par Clough *et al.* [34]) présente un excellent accord avec nos valeurs.

4.3 Expériences de type EMS (Electron Momentum Spectroscopy)

Dans ce qui suit nous présentons les résultats de calculs de sections efficaces obtenus dans des conditions cinématiques particulières, dites de type EMS, qui correspondent à une géométrie symétrique non coplanaire (dite *EMS*). Dans cette géométrie, les angles azimutaux ne sont pas nuls. Dans ce cas les composantes du moment de recul s'écrivent :

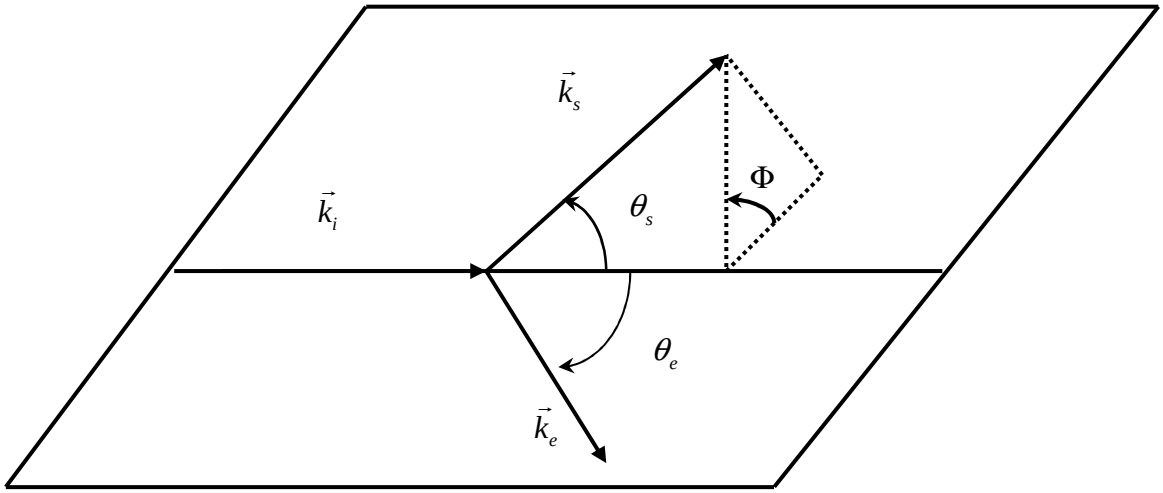


Figure 4.2 : Géométrie symétrique non coplanaire

$$q_x = -k_s \sin(\theta)\left[\cos(\varphi_s + \cos(\varphi_e))\right] \tag{4.1}$$

$$q_y = -k_s \sin(\theta)\left[\sin(\varphi_s + \sin(\varphi_e))\right] \tag{4.2}$$

$$q_z = k_i - k_s \cos(\theta)\,. \tag{4.3}$$

L'expression du moment de recul s'écrit alors

$$q = \left[\left(2k_s \cos(\theta) - k_i \right)^2 + 4k_s^2 \sin^2(\theta) \sin^2\left(\frac{\Phi}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{4.4}$$

$\phi = \pi - |\varphi_s - \varphi_e|$, $\varphi_s - \varphi_e$ étant l'angle azimutal relatif entre les deux électrons du continuum.

Cette géométrie est caractérisée par de grands moments de transfert et est généralement utilisée dans les mesures de densité de moment électronique.

Dans cette géométrie, les électrons incidents, diffusé et éjecté ont une vitesse très grande, et l'emploi de l'approximation à électrons indépendants pour interpréter les expériences est ici complètement justifié.

Les conditions énergétiques fixées sont telles que $E_s > E_e$, $\varphi_s = 0^0$, $\varphi_e = 180^0$ et $\theta_s \simeq 20^0$. Cette dernière valeur est déterminée en posant $q = 0$, soit

$$\cos\theta_s = \frac{|k_i|^2 - |k_s|^2 - |k_e|^2}{2|\vec{k}_i||\vec{k}_s|}. \tag{4.5}$$

Cette région est plus favorable pour le processus d'ionisation, du fait que l'électron incident transmet une grande quantité d'énergie à l'électron éjecté. La section efficace triplement différentielle est alors maximale.

4.3.1 Résultats d'EMS de la molécule H_2O dans l'état gazeux

Les conditions *EMS* étudiées correspondent à une énergie d'impact E_i = *1200 eV*, les électrons diffusé et éjecté émergeant à énergies égales de façon symétrique par rapport à la direction initiale avec des angles polaires $\theta_e = \theta_s = 45°$.

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

En fait, la technique ou la spectroscopie *de type EMS* constitue un outil puissant pour l'étude des orbitales atomiques et moléculaires puisque dans ces conditions, le section efficace triplement différentielle (*SETD*) d'ionisation est directement reliée à la distribution moyenne

sphérique du moment électronique $\left(\left|\psi(\vec{p})\right|^2\right)$ qui peut être obtenue par Transformée de Fourier de la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$. C'est principalement pour ces raisons que les expériences sont quasiment toujours réalisées à des énergies intermédiaires (*entre 1 et 2keV*) dans une géométrie non coplanaire avec deux électrons émergents ayant la même énergie et le même angle polaire θ par rapport à la direction d'incidence. La *SETD* ainsi obtenue peut alors être tracée en fonction du moment de recul q défini par l'équation (4.4) où θ est l'angle polaire et Φ est donné par $\Phi = \pi - \left|\varphi_s - \varphi_e\right|$.

Notons pour finir que les électrons diffusé et éjecté ayant la même énergie, il est impératif d'introduire l'effet d'échange dans nos calculs de section efficace.

Dans ce qui suit, nous avons comparé les résultats théoriques obtenus aux données expérimentales publiées par Bawagan *et al.* [35] mesurées pour une incidence d'environ 1200eV. Chacune des 4 orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ a alors pu être étudiée en détail. Cependant, il est important de souligner que ces données expérimentales sont relatives et non absolues, ce qui nous a contraint à faire une analyse individuelle de chacune des bases de manière à clairement identifier la base qui offrait un meilleur accord avec les mesures. Bien entendu, nous avons normalisé les données expérimentales de manière à ce que le meilleur accord soit trouvé.

Ainsi, sur les figures 4.3 à 4.5 nous reportons respectivement les résultats obtenus dans la base de fonction de Slater, dans la base gaussienne de type 6-31G et dans la base gaussienne de type aug-cc-pVQZ.

En ce qui concerne les bases de fonctions de Slater, nous constatons un bon accord avec les données expérimentales, excepté pour les orbitales externes $1b_1$ et $1b_2$ pour lesquelles le maximum théoriquement observé est légèrement décalé vers les forts moments de transfert, par rapport aux maximum relevés lors des expériences. Le comportement général reste cependant très correct et permet de valider de manière indiscutable la base de fonctions proposée par Moccia et ce dans les années 1960.

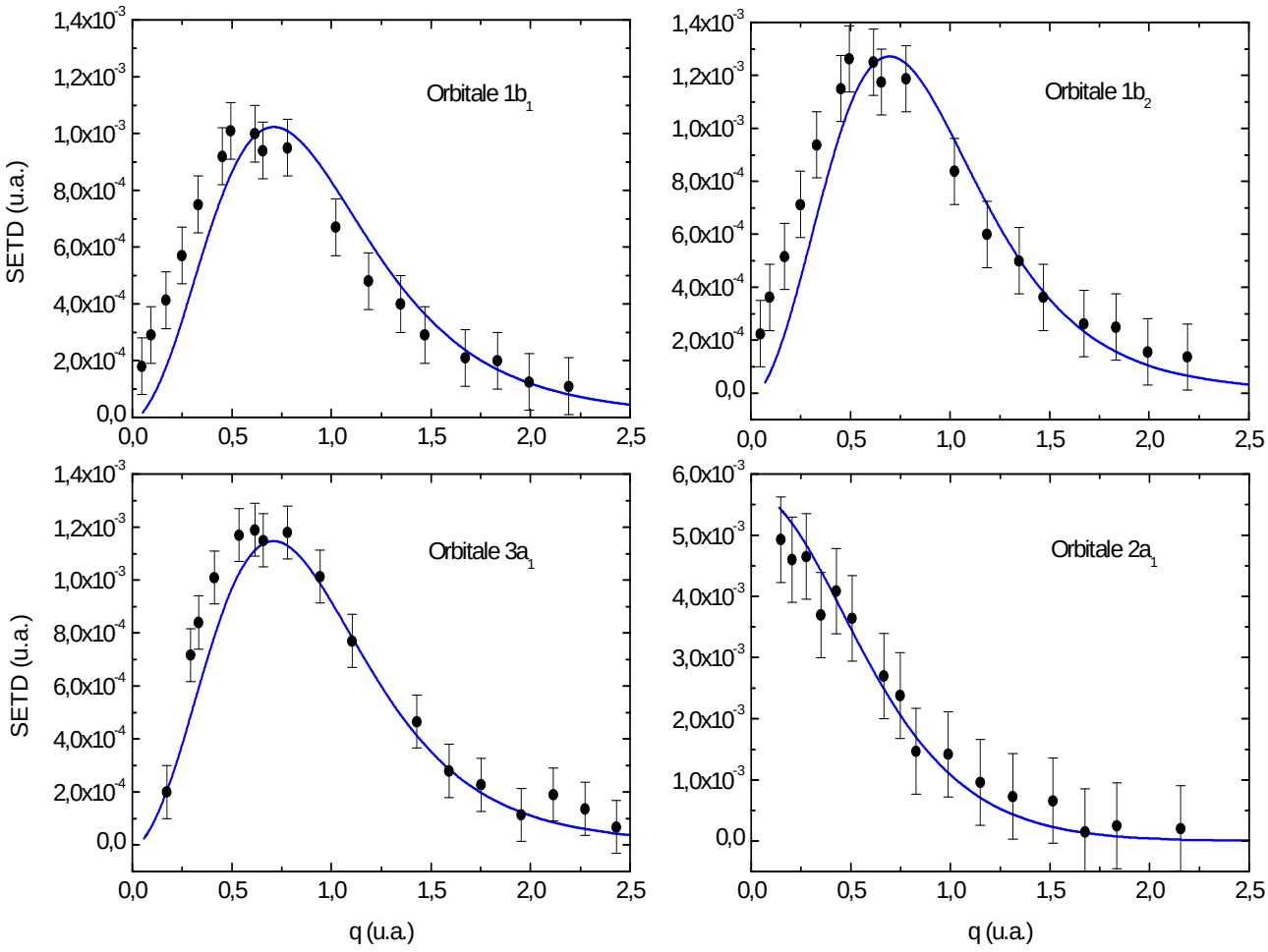
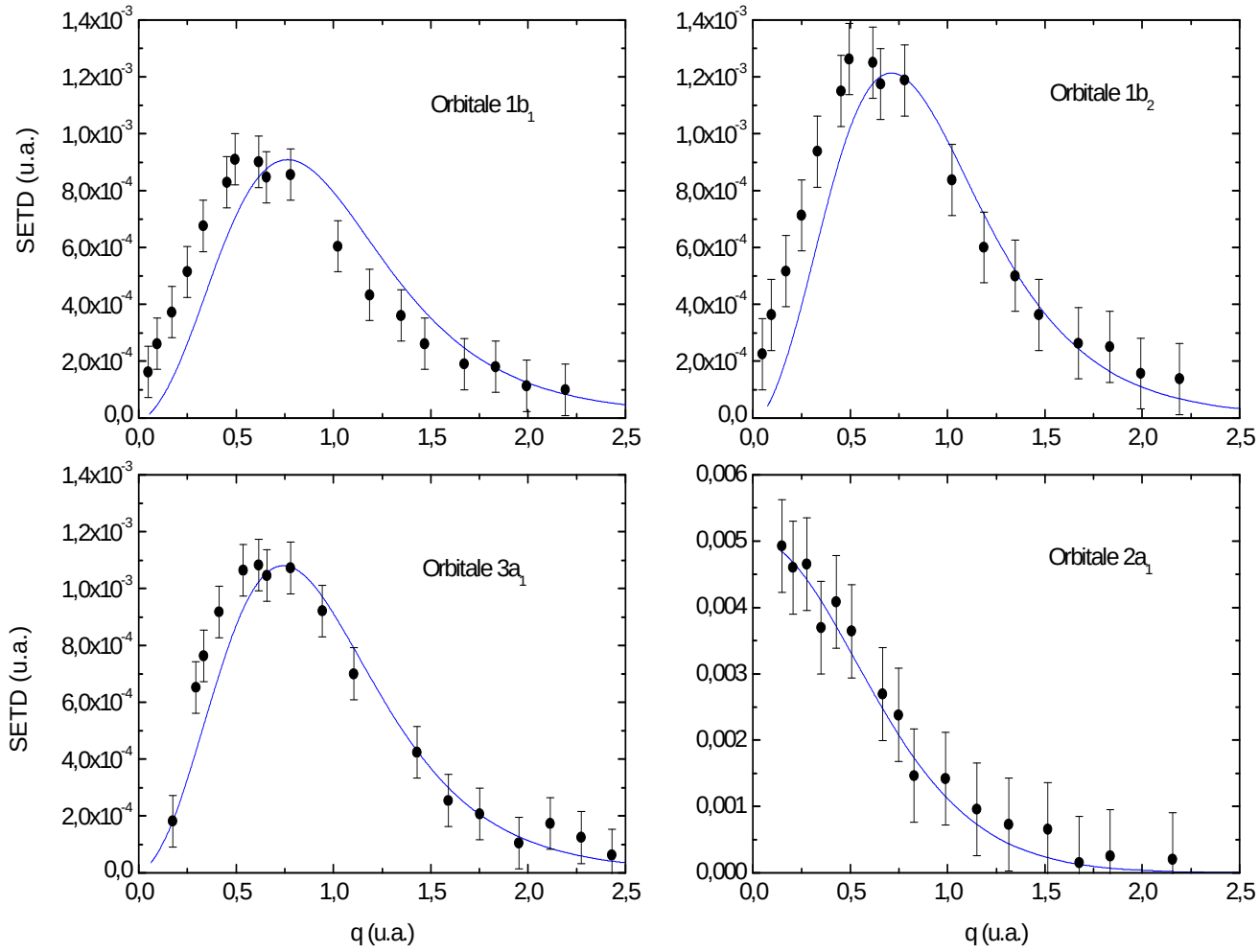


Figure 4.3 : Variation de la SETD relative en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire dans le cas de l'ionisation des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde de ***Moccia*** *avec une énergie d'éjection E_e=600 eV et un angle d'éjection $\theta_e = 45^0$: comparaison avec l'expérience (Bawagan et al.[35]).*



symétrique non coplanaire($\varphi s = \varphi e = 0°$) dans le cas de l'ionisation des $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde ***recentrée dans la base 6-31G*** *avec une énergie d'éjection et de diffusion $E_e = E_s = 600$ eV, une énergie d'incidence $E_i \approx 1200$ eV et un angle d'éjection $\theta_e = 45°$, comparaison avec l'expérience (Bawagan et al.)[35].*

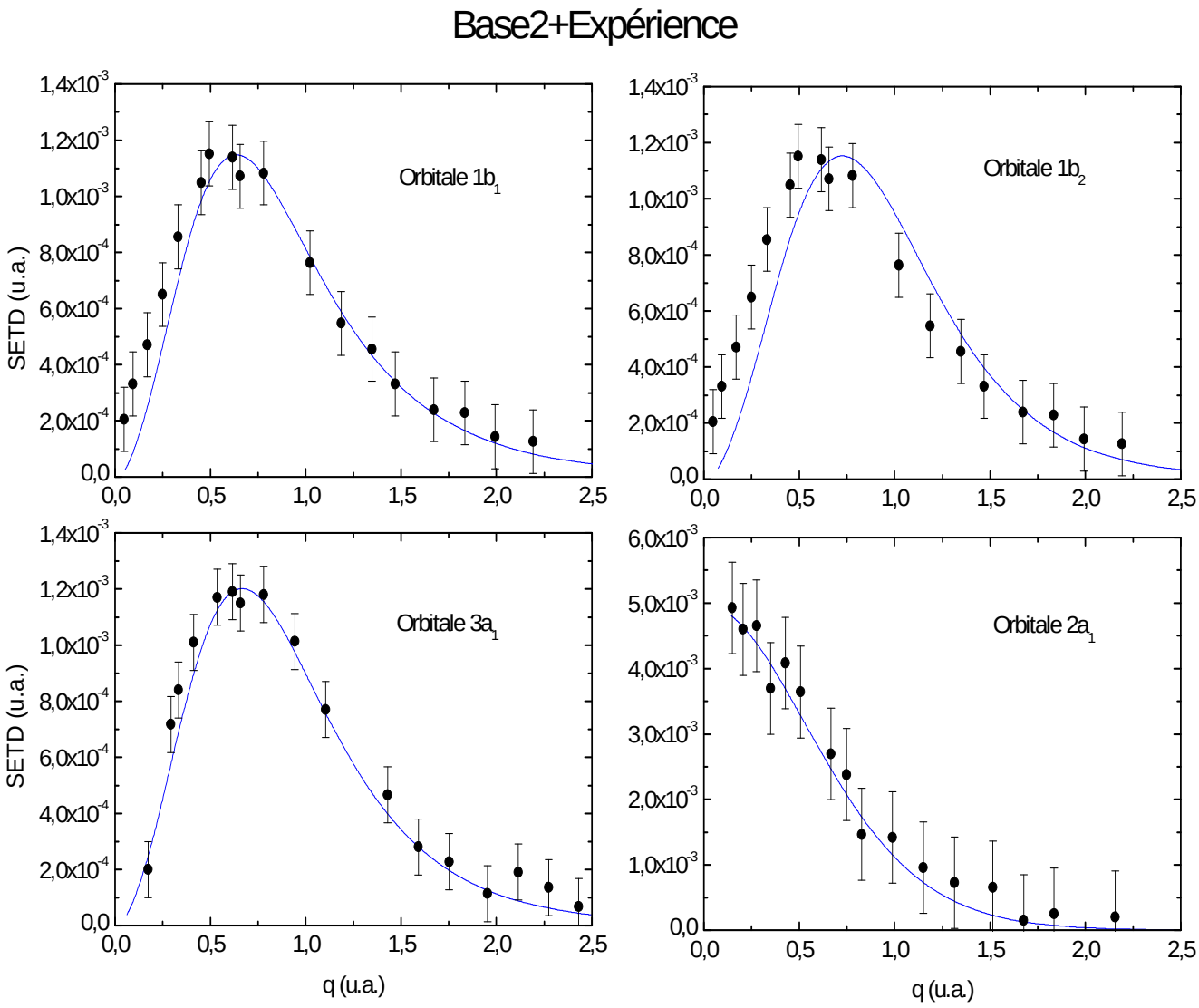


Figure 4.5 : Variation de la SETD relative en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire($\varphi s = \varphi e = 0°$) dans le cas de l'ionisation des $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde ***recentrée dans la base aug-cc-pVQZ*** *avec une énergie d'éjection et de diffusion $E_e = E_s = 600$ eV, une énergie d'incidence $E_i \approx 1200$ eV et un angle d'éjection $\theta_e = 45°$, comparaison avec l'expérience (Bawagan et al.1987)[35].*

En ce qui concerne les résultats obtenus dans les bases gaussiennes monocentriques, nous pouvons faire les constatations suivantes : la base 6-31G présente sensiblement les mêmes résultats que la base de fonctions de Slater. Un bon accord qualitatif peut en effet être observé mais les données concernant les orbitales $1b_1$ et $1b_2$ restent toujours mal reproduites.

En revanche, la nouvelle base aug-cc-pVQZ présent incontestablement de bien meilleurs résultats. L'accord avec les données expérimentales est quasiment parfait pour l'ensemble des 4 orbitales étudiées et le désaccord présent pour les orbitales $1b_1$ et $1b_2$ dans les deux bases précédentes a désormais disparu.

Cependant, rappelons que cette dernière base, extrêmement étendue, nécessite un développement en ondes partielles s'étendant jusqu'à $l = 14$ ce qui, en tant de calcul, représente un coût non négligeable.

Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant de regarder de quelle manière se comporter les différentes composantes du développement afin de mettre en évidence un seuil minimal d'ondes partielles nécessaires au calcul de sections efficaces.

Dans les figures 4.6 à 4.8, nous avons reporté les premières contributions ($l \leq 4$) impliquées dans le calcul des SETD dans chacune des bases.

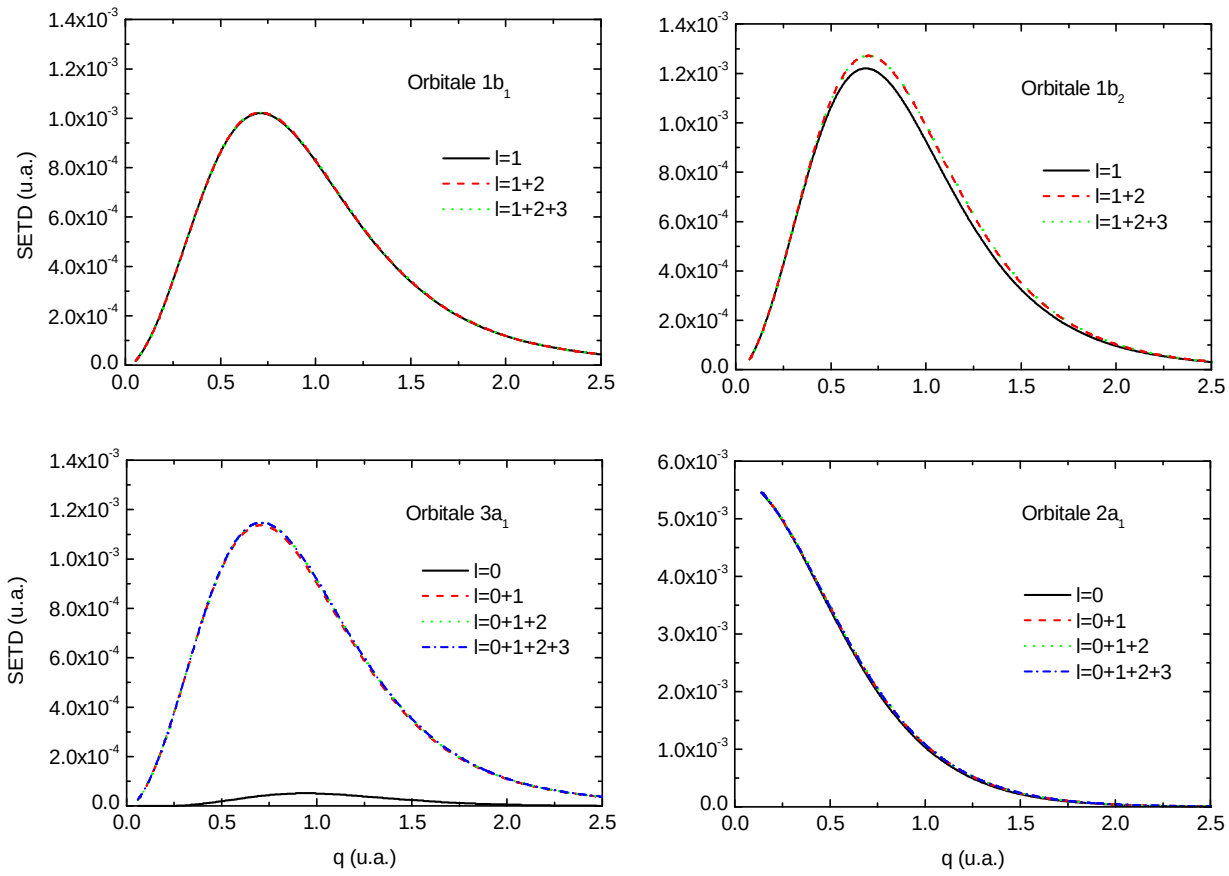


Figure 4.6 : Profils EMS des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde de ***Moccia*** *pour les différents nombres quantique l.*

Pour la base de Moccia, nous constatons que dans la majorité des cas, les calculs ont convergé pour des contributions de moment *l* inférieur ou égal à 2. Au-delà, les calculs deviennent inutiles et qui plus est extrêmement coûteux en temps.

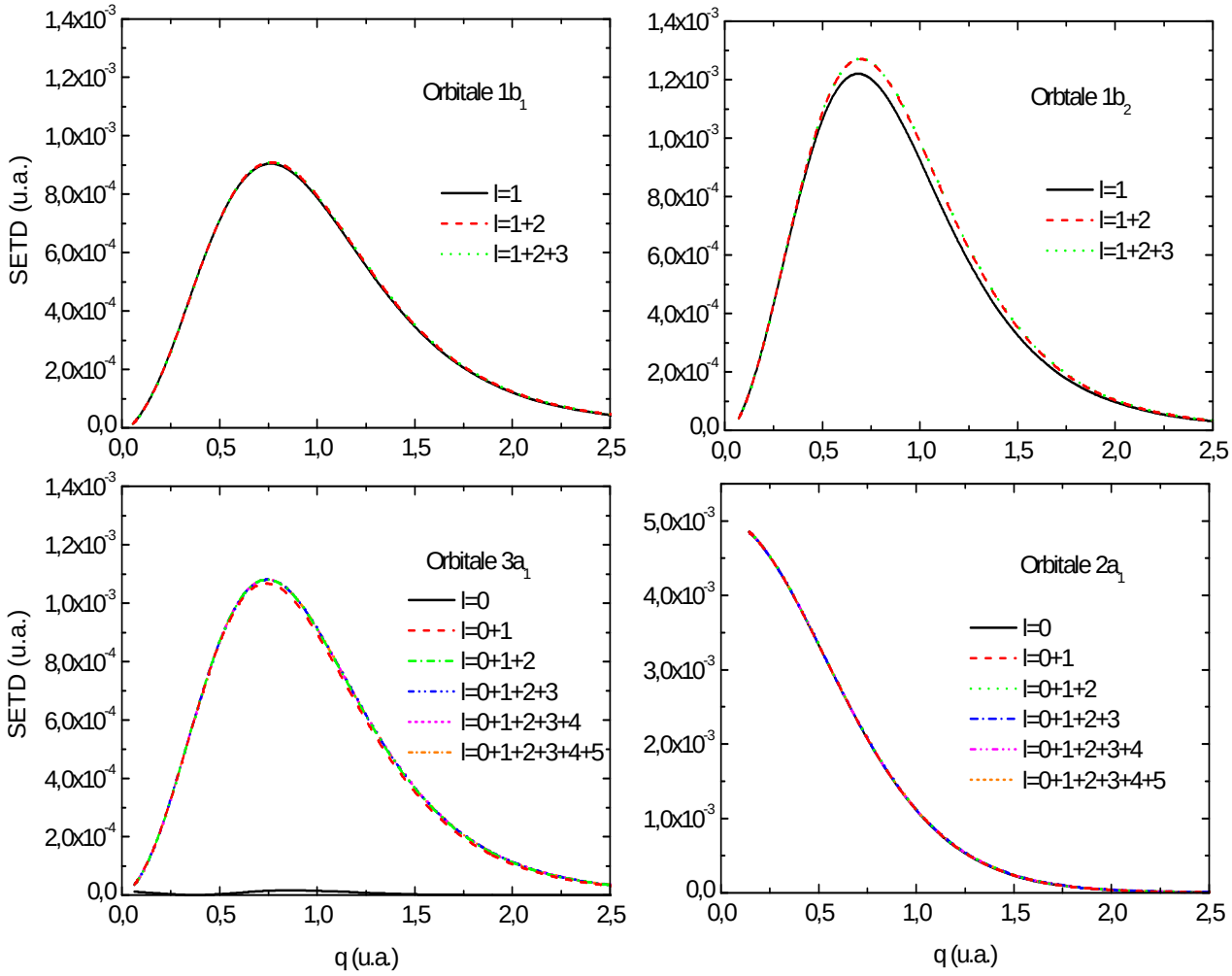


Figure 4.7 : Profils EMS des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la ***base 6-31G*** *pour les différents nombres quantique l.*

De la même manière, d'après les figures 4.7 et 4.8, nous observons que les bases gaussiennes présentent quasiment le même comportement : l'allure de la *SETD* en fonction du moment de recul est la même et ne varie plus à partir du nombre quantique *l=2* pour les orbitales $1b_1$ et $1b_2$ et l = 3 pour les orbitales $3a_1$ et $2a_1$.

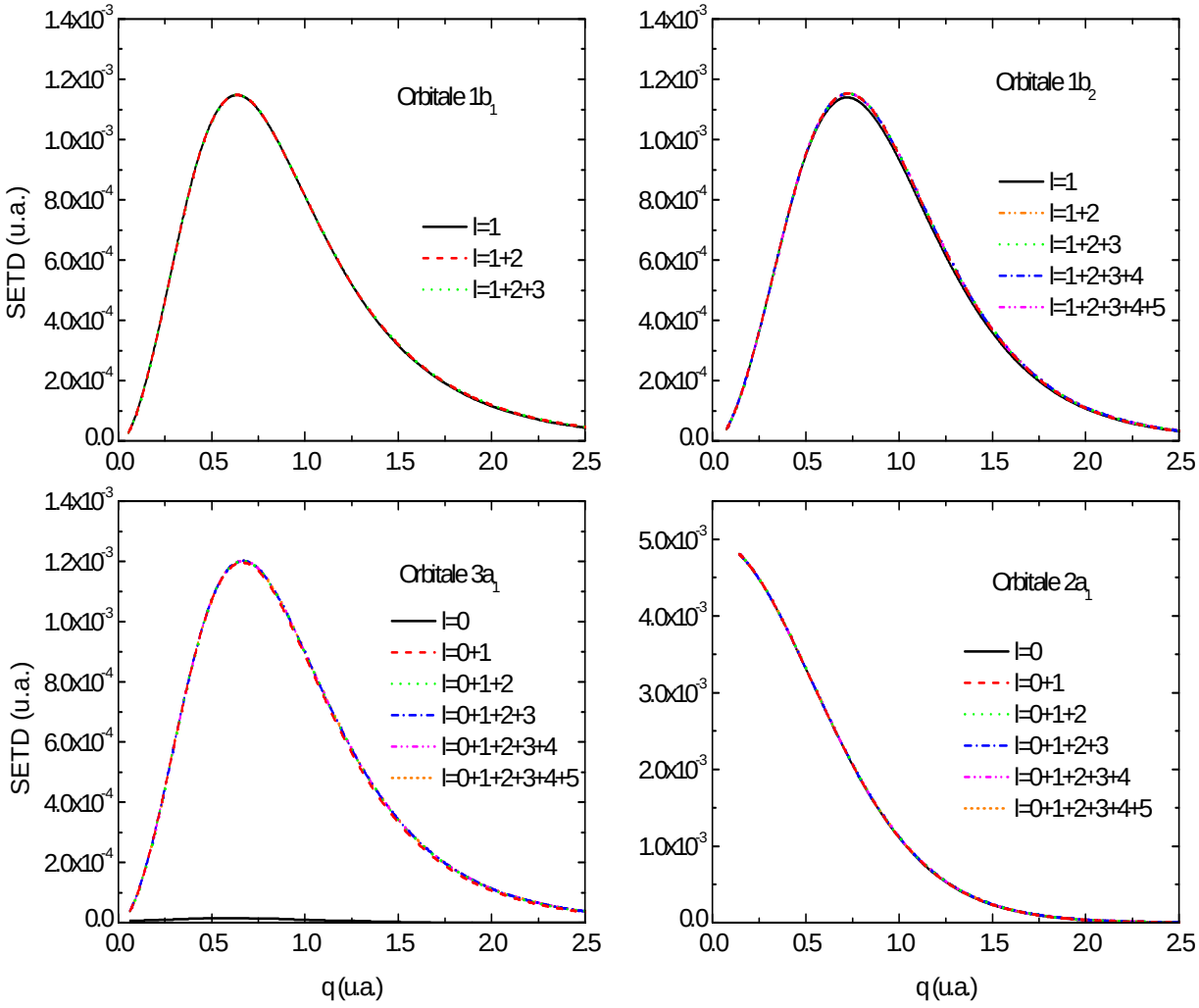


Figure 4.8 : Profils EMS des quatre orbitales de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée avec la ***base aug-cc-pVQZ*** *(géométrie optimisée) pour les différents nombres quantique l.*

Enfin, nous avons reporté sur la figure suivante, la compilation des résultats théoriques, sans aucun artifice de renormalisation. Ceci nous permet de mettre clairement en évidence les différences obtenues entre les différentes descriptions.

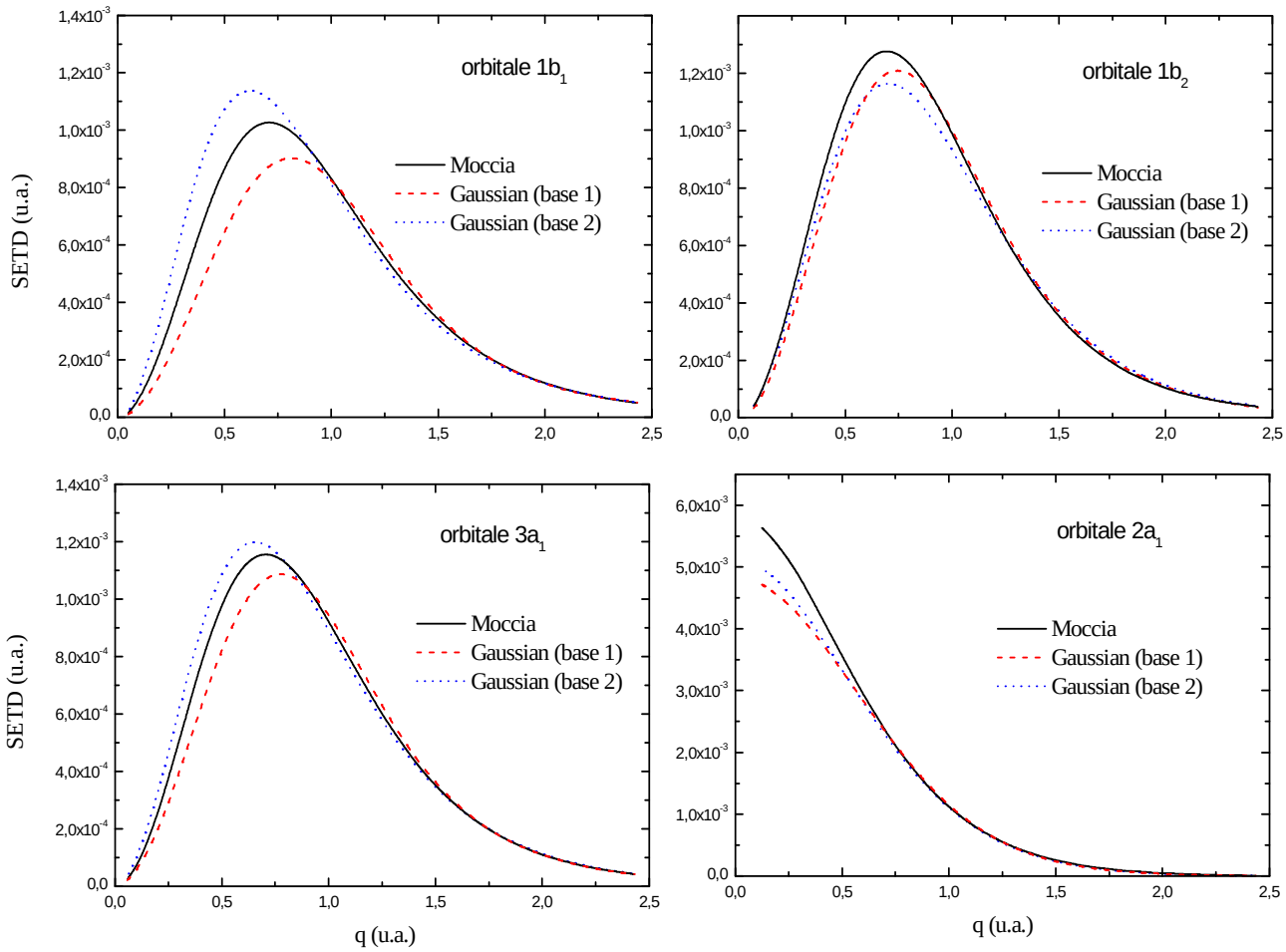


Figure 4.9 : Variation de la SETD en fonction du moment de recul en géométrie symétrique non coplanaire ($\varphi s = \varphi e = 0°$) dans le cas de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ de la molécule d'eau (pour les trois bases : Moccia, 6-31G, base aug-cc-pVQZ) pour une énergie d'éjection et de diffusion $E_e = E_s = 600$ eV, une énergie d'incidence $E_i \approx 1200$ eV et un angle d'éjection $\theta e = 45°$.

4.3.2 Résultats (e,2e) de la molécule H_2O dans l'état gazeux

Considérons à présent une autre situation expérimentale, celle reportée par Lohmann *et al.* [28], réalisée à basse énergie d'incidence, à savoir une énergie d'impact (incidente) $E_i=250\ eV$, et une énergie d'éjection $E_e=10\ eV$, l'angle de diffusion étant égal à 15^0.

Une telle géométrie, caractérisée par des petits moments de transfert, permet de tester le modèle théorique dans l'étude de la dynamique du processus.

La section efficace sera calculée dans le cadre de l'approximation de Born en décrivant l'électron éjecté par une onde coulombienne. En effet, puisque l'électron éjecté émerge avec une assez petite vitesse, il faut tenir compte de son interaction avec l'ion résiduel.

Une nouvelle fois, les résultats expérimentaux étant relatifs, ces derniers seront normalisés par rapport à nos valeurs théoriques afin d'être comparés.

Les expériences étant réalisées à une énergie incidente de 250eV, seules les orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$, $2a_1$ sont concernées par la collision.

De la même manière que précédemment, nous reportons dans les figures 4.10 à 4.12, les SETD respectivement obtenues par nos calculs dans la base de Moccia et dans les deux bases gaussiennes.

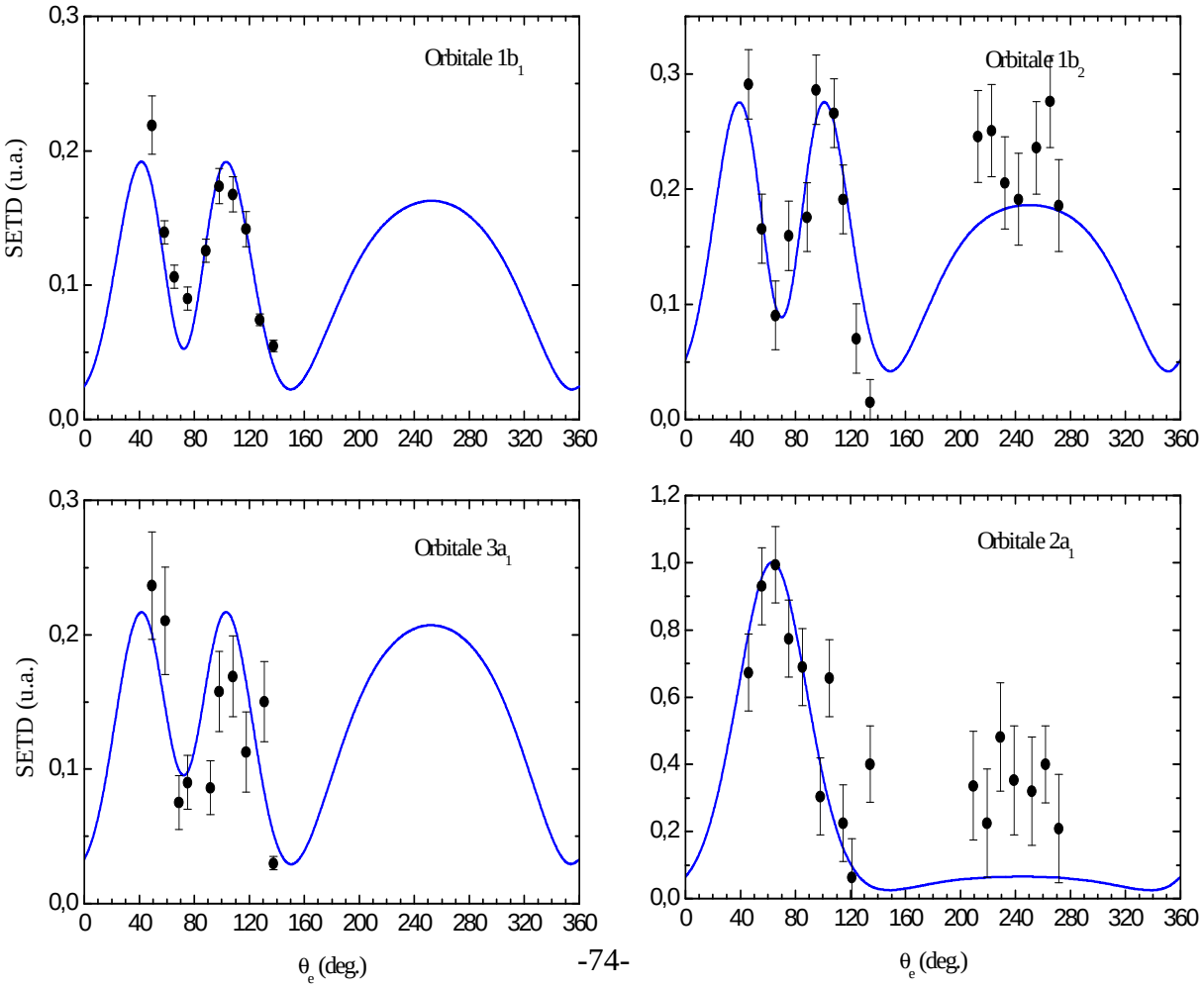
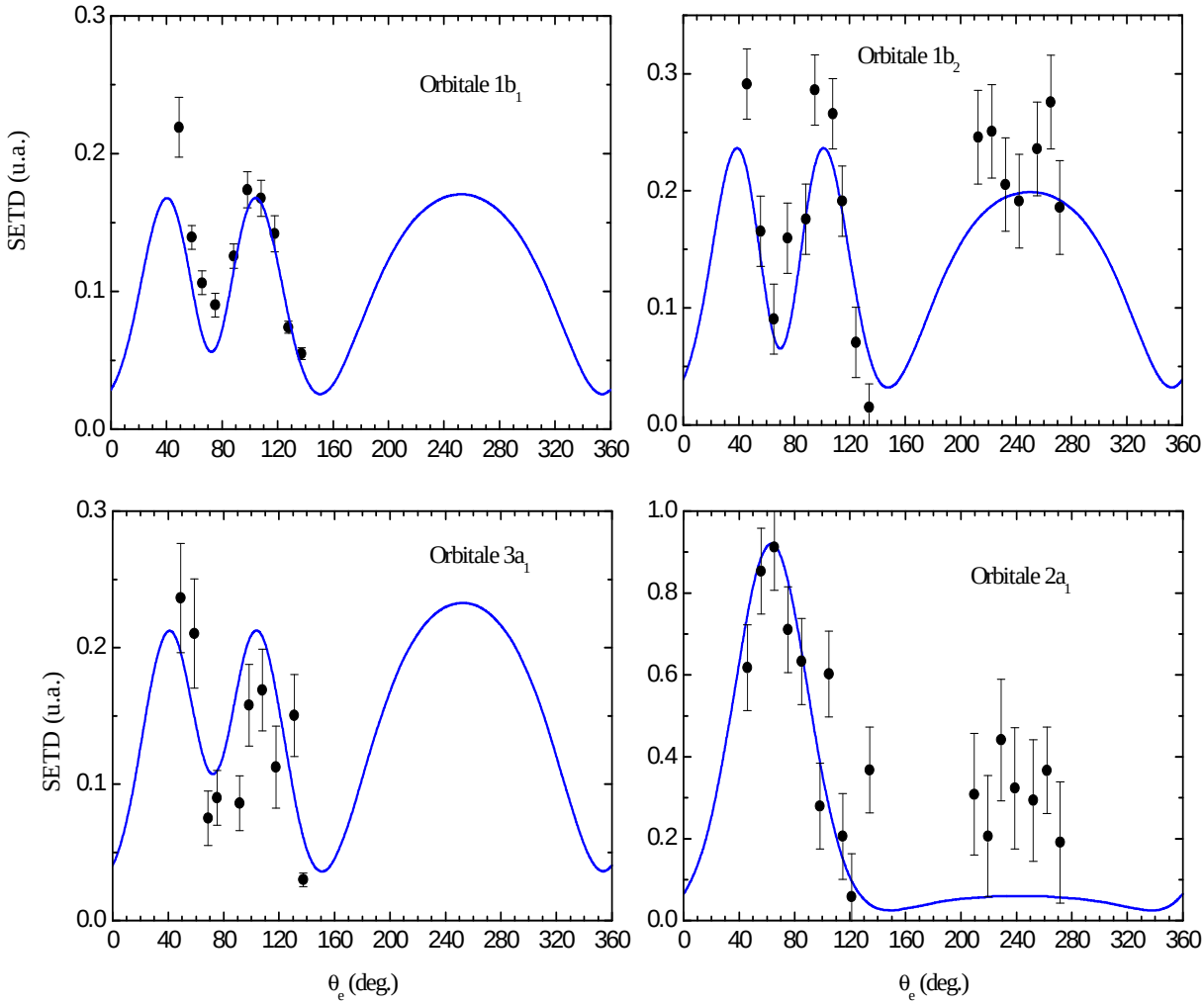


Figure 4.10 : Variation de la SETD de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ de la molécule d'eau avec la fonction de ***Moccia*** *en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection E_i=250 eV et E_e=10 eV respectivement et un angle de diffusion θ_s= 15°.*

Comme nous pouvons le constater, la distribution angulaire est divisée en deux régions : une région binaire entre 0^0 et 180^0 et une région de recul entre 180^0 et 360^0. On peut voir sur les figures des orbitales $1b_1$ et $1b_2$ l'existence de deux pics binaires et un pic de recul dû à l'interaction de l'électron incident avec le noyau, ce dernier résultat s'expliquant par le fait que dans ces orbitales le caractère 2p est prédominant (Champion *et al.*) [29]. Ce double pic binaire n'est d'ailleurs pas observé dans le cas de l'orbitale $2a_1$ qui est plutôt de caractère 2s.

De manière générale, le comportement des SETD est bien reproduit excepté dans les régions de recul où la théorie utilisée ne permet pas de reproduire de manière satisfaisante l'expérience. Cependant, pour les quatre orbitales, le(s) pic(s) binaire(s) est (sont) généralement bien reproduit(s).



<u>Figure 4.11</u> : Variation de la SETD de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ de la molécule d'eau avec la fonction recentrée dans la base 6-31G en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection E_i=250 eV et E_e=10 eV respectivement et un angle de diffusion θ_s= 15°.

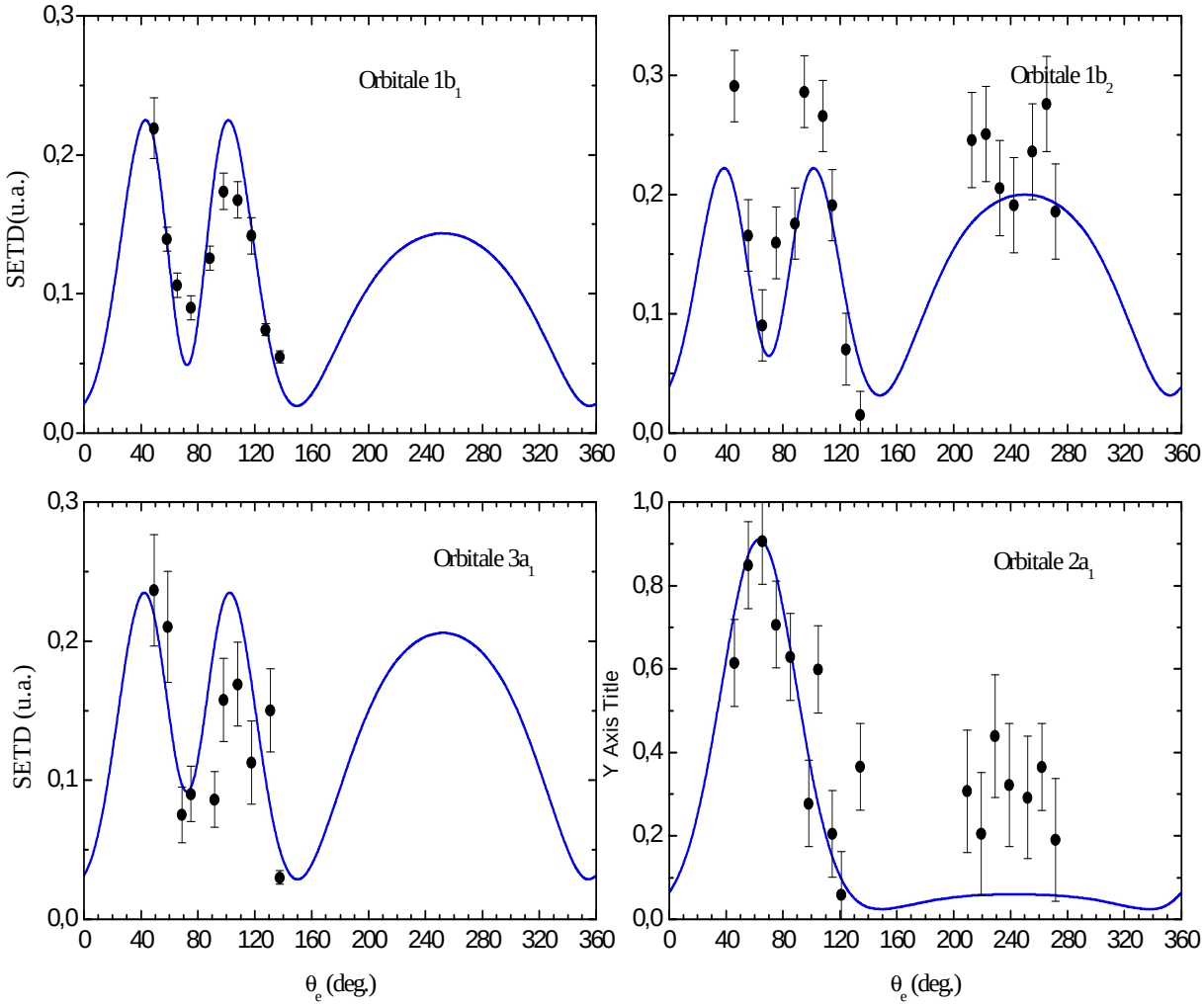
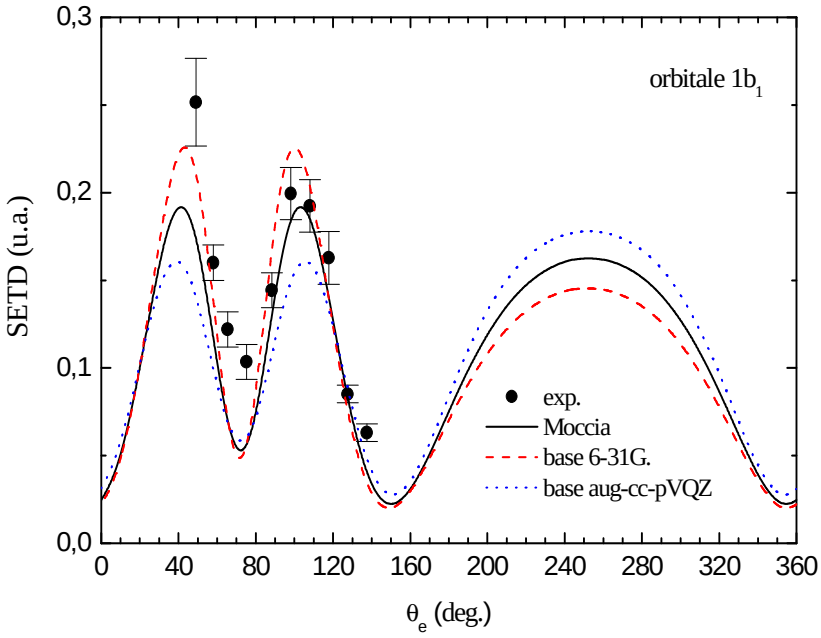


Figure 4.12 : Variation de la SETD de l'ionisation des orbitales $1b_1$, $1b_2$, $3a_1$ et $2a_1$ de la molécule d'eau avec la fonction recentrée dans la base aug-cc-pVQZ *en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection E_i=250 eV et E_e=10 eV respectivement et un angle de diffusion θ_s= 15°.*

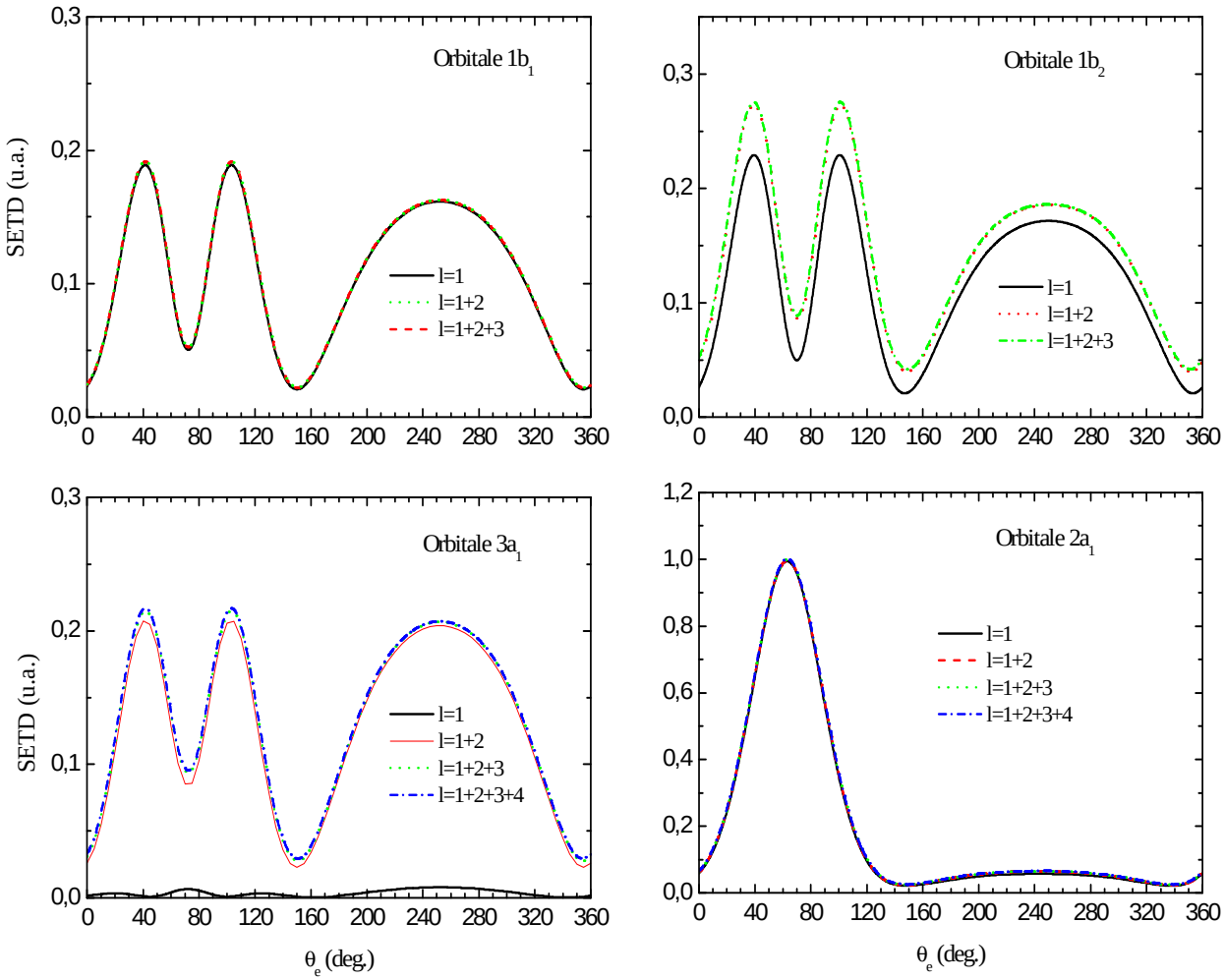
Les résultats obtenus dans les bases gaussiennes sont, quant à eux, généralement moins bons que ceux obtenus précédemment avec la base de fonctions de type Slater, avec cependant un bémol pour l'orbitale 1b2 qui est mieux reproduite ici.

Dans la figure suivante, nous avons reporté les résultats pour l'orbitale $1b_1$ obtenus dans les trois descriptions. Une fois encore nous constatons un bon accord qualitatif pour les trois bases étudiées.

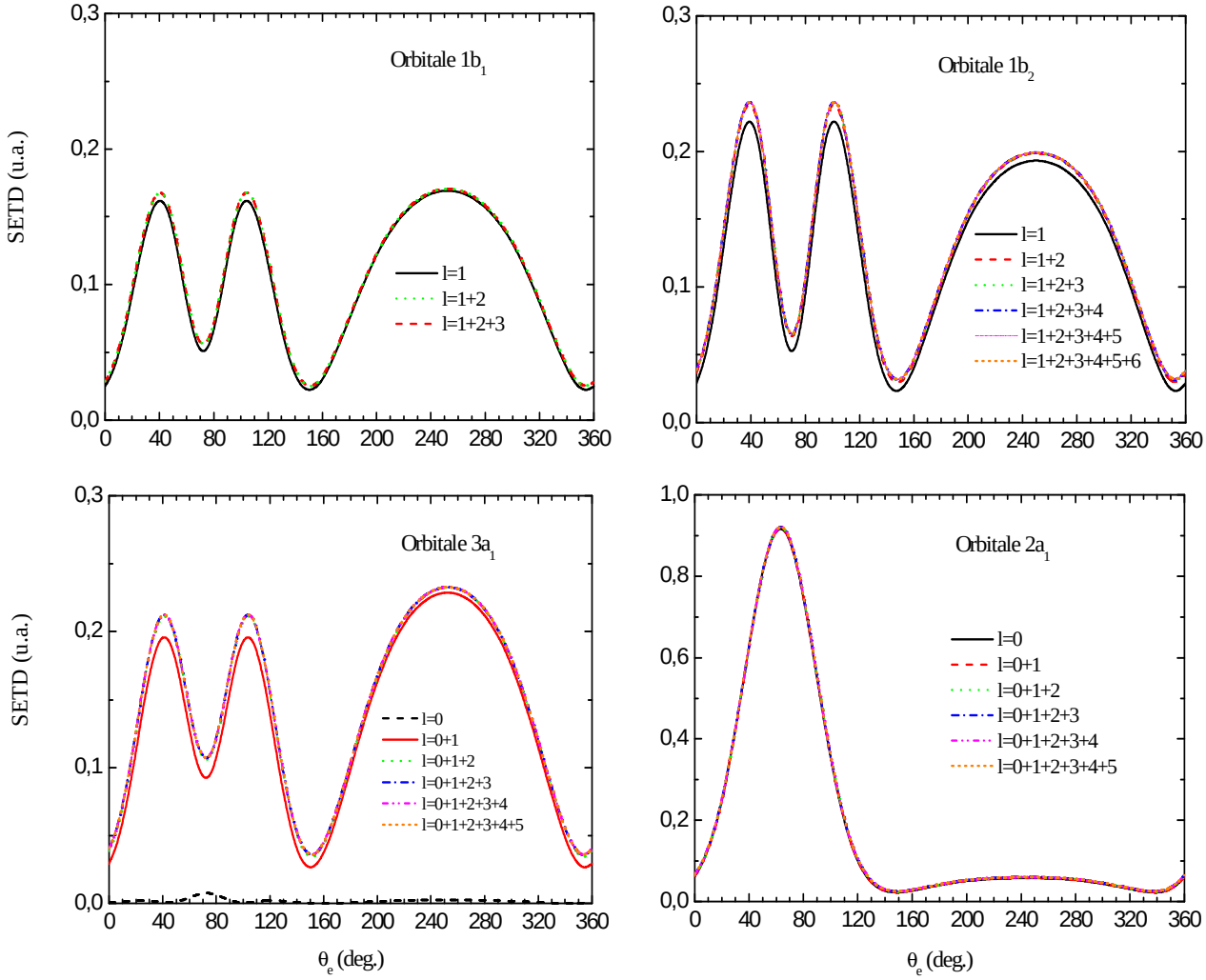


<u>Figure 4.13</u> : Variation de la SETD de l'ionisation de l'orbitale $1b_1$ de la molécule d'eau avec les fonction de Moccia et les deux bases en fonction de l'angle d'éjection avec des énergies d'impact et d'éjection E_i=250 eV et E_e=10 eV respectivement et un angle de diffusion θ_s 15°. Comparaison avec l'expérience.

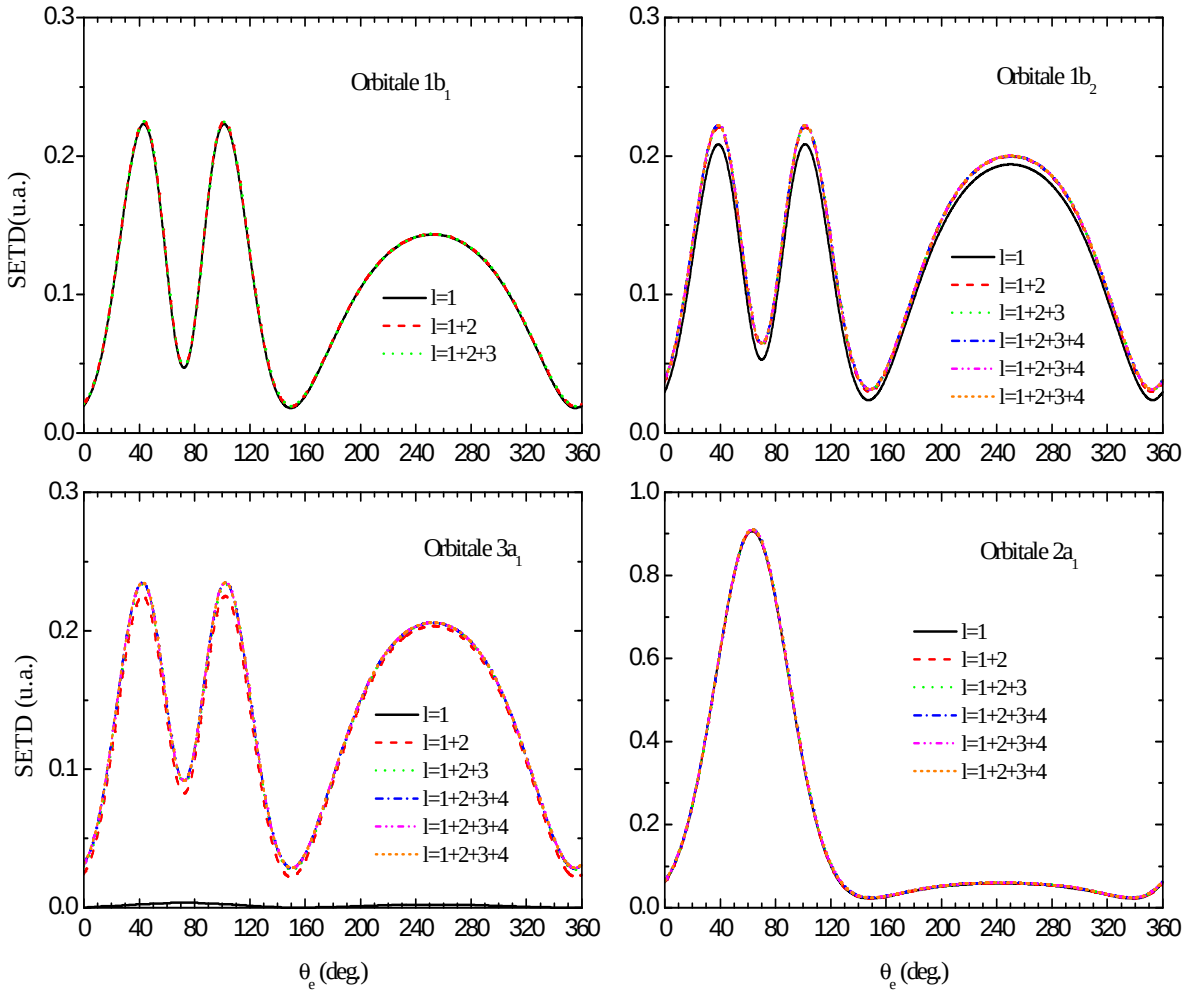
Enfin, de manière similaire à ce qui précède pour les expériences de type EMS, il nous a semblé intéressant d'étudier la convergence des calculs en testant les différentes contributions du développement en ondes partielles.



<u>Figure 4.14</u> : Profils de la SETD des quatre orbitales externes de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée dans la base de Moccia. Mise en évidence du rôle de chaque contribution des nombres quantiques l.



<u>Figure 4.15</u> : Profils de la SETD des quatre orbitales externes de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée dans la base 6-31G. Mise en évidence du rôle de chaque contribution des nombres quantiques l.



<u>Figure 4.16</u> : Profils de la SETD des quatre orbitales externes de la molécule d'eau en utilisant la fonction d'onde recentrée dans la base aug-cc-pVQZ. Mise en évidence du rôle de chaque contribution des nombres quantiques l.

Nous constatons une fois encore qu'au-delà de $l = 3$, les contributions deviennent négligeables, ce qui est de bonne augure pour l'avenir, puisque cette méthode de calcul va, dans un futur proche, être utilisée pour étudier l'ionisation de cibles moléculaires plus grosses comme les nucléobases (Adénine, Thymine, Cytosine et Guanine).

4.8 Conclusion

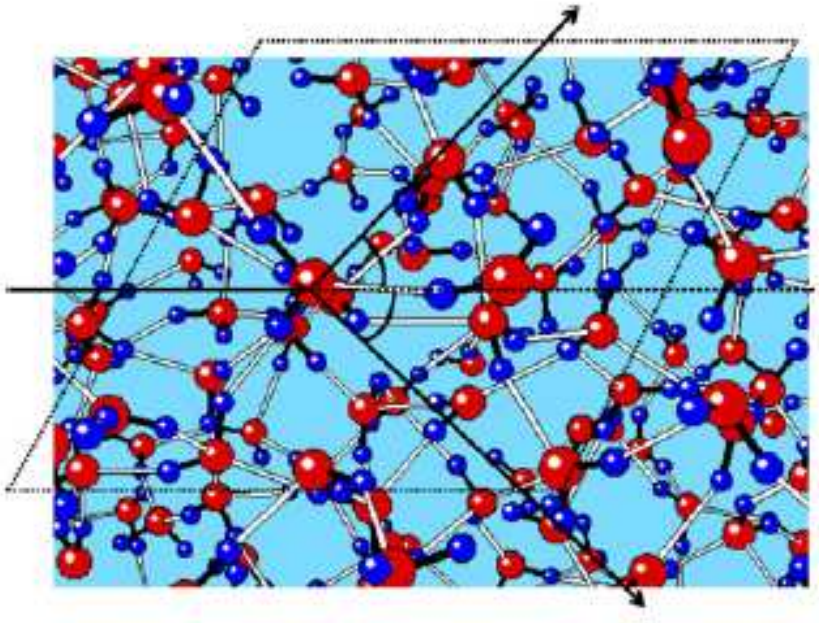
Nous avons étendu, à travers ce chapitre, l'application de notre modèle monocentrique pour l'étude de cibles moléculaires à l'investigation de la molécule d'eau, où les expériences à énergies intermédiaires (Bawagan *et al.*) ont été bien reproduites. A basse énergie aussi l'accord semble bon entre nos résultas et ceux de l'expérience. Les fonctions d'onde recentrées, déduites des *gaussiennes* de la base aug-cc-pVQZ, donnent un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que les fonctions de type *Slater* proposées par Moccia.

Chapitre 5: Modélisation de la molécule d'eau en phase liquide

Electron momentum spectroscopy of the valence orbitals of the water molecule in gas and liquid phase : A comparative study

H. Hafied, A. Eschenbrenner, C. Champion, M.F Ruiz-Lopez, C. Dal Cappello, I. Charpentier, P-A. Hervieux.

Electron momentum spectroscopy seems not to be a suitable technique for investigating the electronic structure modifications associated with solvation processes.



A l'inverse de la phase gazeuse pour laquelle de nombreuses études existent, le processus d'ionisation par impact d'électrons rapides en phase liquide, qui joue un rôle fondamental dans la matière biologique, n'a quasiment pas été exploré à ce jour. L'originalité

de ce travail réside dans l'élaboration d'un code de calcul permettant l'utilisation de fonctions d'onde moléculaires très sophistiquées obtenues à partir de modèles issus de la chimie quantique. En particulier, dans ce travail, nous avons étudié le processus EMS (Electron Momentum Spectroscopy) qui permet de sonder très finement la structure électronique des orbitales moléculaires. On peut ainsi, grâce à cette technique expérimentale, effectuer des tests très précis des modèles de la chimie quantique (Hartree-Fock (HF), Configuration d'Interaction (CI), DFT…). Concernant la phase gazeuse, un excellent accord entre nos prédictions théoriques et les données expérimentales disponibles a été obtenu en utilisant une fonction d'onde sophistiquée de type HF. Cette dernière a été calculée en utilisant un ensemble de fonctions de base très grand (aug-cc-pvQZ).

La phase liquide a été modélisée en utilisant le modèle du continuum (PCM pour Polarizable Continuum Model), modèle bien connu dans la communauté des chimistes quantiques. Celui-ci consiste à représenter le solvant par un milieu continu diélectrique (polarisable) et le soluté est décrit par une méthode de chimie quantique (la même méthode que pour la phase gazeuse devra être employée pour permettre des comparaisons ayant un sens). Ces méthodes mixtes quantique/classique occupent une place essentielle dans la modélisation des processus en phase liquide. Nos résultats sur les sections efficaces sont très semblables à ceux obtenus en phase gazeuse. Ainsi, dans le cadre théorique actuel, il semble que la phase thermodynamique de l'eau, gaz ou liquide, ait peu d'influence sur le processus d'ionisation par impact électronique dans une configuration de type EMS.

Nous voulons ici rajouter quelques compléments importants qui ne figurent pas dans la publication et qui devraient permettre une meilleure compréhension du problème.

En ce qui concerne la validité de l'approximation PWIA qui est employée dans cette étude, il est important de noter que la plupart des expériences de type EMS ont été effectuées dans le même régime cinématique que celui que nous avons utilisé pour nos calculs à savoir : 1200 eV pour l'électron incident et approximativement 600 eV pour l'électron éjecté et l'électron diffusé. Généralement, aucun effet de distortion n'est observé. L'incorporation de ces effets dans notre modèle est envisageable mais constitue une tâche de travail très importante. Ceci pourrait constituer un sujet d'étude futur.

Nous avons aussi utilisé l'approximation dite des orbitales gelées (frozen orbital approximation) qui est basée sur le fait que les orbitales occupées de la molécule ionisée sont supposées être identiques à celles correspondant à la molécule neutre. Dans cette approximation, le facteur spectroscopique est égal à un et par conséquent l'élément de matrice de collision est directement égal à la densité des moments (cf. Eq. (2)). Cette approximation est aussi appelée approximation soudaine (sudden approximation). En effet, on fait ici

l'hypothèse que l'électron éjecté quitte la molécule dans un temps beaucoup plus court que le temps nécessaire aux électrons restants pour réajuster leur déplacement produit par l'absence de l'électron qui a été éjecté. Dans une configuration EMS en phase gazeuse, l'utilisation de cette approximation est généralement très bien justifiée car l'électron éjecté est très rapide (environ 600 eV dans notre cas). En phase liquide cette approximation doit être étudiée plus en détail. Elle est reliée à l'étude de la relaxation du solvant. Nous avons vérifié que dans le cas d'un processus d'ionisation rapide (comme EMS ; dans ce cas, seulement la partie non-inertielle de la polarisation du solvant doit être considérée) la relaxation du solvant peut être représentée par un état final (l'ion moléculaire restant) interagissant avec un potentiel additionnel constant dont l'effet se traduit par un déplacement des niveaux d'énergie mais aucune polarisation des orbitales moléculaires n'est observée. Par conséquent, si on suppose que le facteur spectroscopique est égale à un pour la phase gazeuse il en sera de même pour la phase liquide. Ainsi, une comparaison directe des sections efficaces EMS obtenues pour les deux phases est possible et a un sens.

Dans une publication récente [38], une équipe allemande a étudié le processus de photoémission de la molécule d'eau en phase liquide et gazeuse en utilisant une source de rayonnement synchrotron. A notre connaissance, cette étude est la première jamais effectuée en phase liquide. La principale conclusion de cette étude expérimentale est : en phase liquide, comparée à la phase gazeuse, il y a une décroissance relative des intensités pour les orbitales de valence $1b_2$ et $3a_1$.

Ce résultat est attribué (par cette équipe) aux changements des orbitales moléculaires dus aux liaisons hydrogène. Insistons sur le fait que ces deux processus, EMS et photoémission, sont vraiment très différents l'un de l'autre. En particulier, il est clair que l'approximation PWIA qui peut être utilisée avec confiance dans le cas EMS, est complètement inadaptée à la description du processus de photoémission. En effet, pour ce dernier, l'électron éjecté étant relativement lent (approximativement 60 eV dans la situation expérimentale de la référence [38]) il peut induire une polarisation des orbitales moléculaires restantes. De plus, dans la phase liquide, la composante inertielle de la polarisation due au solvant et qui correspond à un réarrangement atomique doit aussi être considérée. Ces effets, qui sont absents dans le cas de l'EMS, dépendent de la nature de l'orbitale moléculaire impliquée et sont différents en phase gazeuse ou liquide. Par conséquent on s'attend à observer des changements relatifs dans l'intensité du spectre de photoémission. Ces questions sont très intéressantes du point vue physico-chimique et pourraient constituer le sujet pour de futures études théoriques.

SUITE CHAPITRE 5

Conclusions et Perspectives

Le travail théorique exposé dans cette thèse a consisté à décrire, par une approche moléculaire monocentrique, l'ionisation par impact électronique de cibles polyatomiques.
Dans une première étape, nous avons élaboré un code de calcul dit de « recentrage » qui permet, à partir de fonctions d'onde moléculaires multicentriques obtenues à partir du code de chimie quantique GAUSSIAN, de décrire la fonction d'onde de la cible comme une combinaison linéaire de fonctions centrées en un point unique. Cette étape franchie, nous pouvons dès lors employer quasiment n'importe quel modèle de la physique des collisions atomiques qui par essence sont monocentriques.

Dans le cadre de la première approximation de Born des ondes planes et du formalisme des ondes partielles, nous avons mis au point un code calcul permettant d'évaluer les sections efficaces d'ionisation allant de la plus différentielle à la plus intégrée.
En guise d'illustration, une étude complète de l'ionisation de la molécule d'eau isolée a été menée. Les résultats obtenus ont été systématiquement comparés aux données expérimentales et/ou théoriques existantes. En règle générale un très bon accord a été trouvé.

Nous avons aussi effectué une étude du processus (e,2e) de la molécule d'eau solvatée dans une configuration EMS. La phase liquide a été modélisée en utilisant le modèle du continuum, modèle bien connu dans la communauté des chimistes quantiques. Celui-ci consiste à représenter le solvant par un milieu continu diélectrique (polarisable) et le soluté est décrit par une méthode de chimie quantique. Ces méthodes mixtes quantique/classique occupent une place essentielle dans la modélisation des processus en phase liquide. Nos

résultats sur les sections efficaces sont très semblables à ceux obtenus en phase gazeuse. Ainsi, dans le cadre théorique actuel, il semble que la phase thermodynamique de l'eau, gaz ou liquide, ait peu d'influence sur le processus d'ionisation par impact électronique.

Comme perspective majeure, nous envisageons d'étendre les études sur l'eau à d'autres molécules d'intérêt biologique plus complexes comme l'Uracile ou les bases de l'ADN pour lesquelles il existe, depuis peu, des données expérimentales concernant les sections efficaces simplement et doublement différentielles d'ionisation par impact de protons rapides. Dans le cadre de l'approximation PWBA ce processus peut être décrit de la même manière que celui de l'ionisation par impact d'électrons qui est étudié dans cette thèse.

De nombreuses données concernant l'ionisation dissociative par impact électronique d'ions moléculaires attendent d'être interprétées par des modèles collisionnels basés sur les premiers principes comme celui que nous avons développé. En effet, la quasi-totalité des travaux sur la question font usage de modèles semi-empiriques impliquant des paramètres ajustables.

Une autre application possible de notre méthodologie serait l'étude de la photoémission de la molécule d'eau en phase gazeuse et liquide. En effet, il existe des résultats expérimentaux très intéressants qui, à l'inverse du processus EMS, mettent en évidence des différences importantes entre les deux phases.

Références :

[1] Langmuir J J and Jones T, *Phys*. *Rev*. **31**, 357, (1928).

[2] Rudberg E, *Proc*. *Roy* . *Soc*. *London*. A. **129**, 628, (1930).

[3] Hughes A L and McMillan J H, *Res*. *Rev*. **39**, 585, (1932).

[4] Ehrhardt H, Schulz M, Tekaat T and Willmann K, *Phys*. *Rev*. *Lett*. **22**, 89-92, (1969).

[5] Amaldi U, Egidi A, Marconero R and Pizella G, *Rev*. *Sci*. *Instrum*. **40**, 1001-4, (1969).

[6] Weigold E and McCarthy I E, *J*. *Phys*. *B* **14**, 127 (1978).

[7] Giardini-Guidoni A, Fantoni R, Camilloni R and Stefani G, Comments At. Mol. Phys. **10**, 107 (1981).

[8] Komma M and Nakel W, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **15**, 1433-1441, (1982).

[9] Marht et coll, Z. Phys. A. **326**, 527-526, (1987).

[10] Born M, *Z. PhysK*.**38**, 803 (1926).

[11] Cavalli A and Avaldi L, Nuovo. Cimento. D. **16**, 1-14, (1994).

[12] Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Shlemmer P Z. Phys. D **13** (1986).

[13] Lahmam-Bennani A, Wellenstein H F, Dal Cappello C and Duguet A J. Phys. B **17**, 3159 (1984).

[14] Houamer S. Thèse de doctorat (Algérie) 2004.

[15] Nesbet R K, *J. Chem. Phys*. **40** 2164 (1960).

[16] Hayes E F, *J. Chem. Phys*. **10**, 4004 (1967).

[17] Howell K M and Shull H, *J. Chem. Phys*. **30** 627 (1958).

[18] Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M.

Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[19] K. Kaufmann and W. Baumeister, J. Phys. B 22, 1 (1989).

[20] A. Messiah, Mécanique quantique tome 2 : Paris : Dunod, 1995.

[21] M. Abramowitz and Stegun I. A., (1972), Handbook of Mathematic functions (New York: Dover)

[22] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 96, 6796 (1992)

[23] R. Moccia, *J. Chem. Phys*. ***40***, *p.2186-2192* (1964).

[24] H. Hafied *et al. Chem. Phys. Lett.* **439** *55-59* (2007).

[25] C Champion. *et al. Phys. Rev. A* ***65***, *022710* (2002).

[26] Moccia *J. Chem. Phys.* ***40*** *(8). p.2164* (1964).

[27] Green *et al. Phys. Rev. A,* ***24***. *p. 3010-3018.* (1981).

[28] D.S Milne-Brownlie. *et al. Phys. Rev. A,* ***69***. *p. 032701*. (2004).

[29] C. Champion. *et al. Phys. Rev. A* ***73***, *012717* (2006).

[30] Ellison, F.E. and H. Shull, *Molecular calculations. I. LCAO MO Self-consistent field treatment of the ground state of H_2O. J. Chem. Phys.*, **23**: p. 2348-2357 (1955).

[31] Banyard K.E. and March N.H, *Distribution of Electrons in the water Molecule, J. Chem. Phys.*, **26**: p. 1416-1420.

[32] Rudd, M.E, Y.K. Kim, D.H. Madison, and T.J Gay, *Electron production in proton Collisions with atoms and Molecules: energy distributions. Rev. Mod. Phys.*, 1992. **64**: p. 441-490.

[33] Bennedict. W.S, N. Gailar, E.K. Plyler, *J. Chemical. Phys.* **24**. 1139 (1965).

[34] Clough. S.A, Y. Beers, G.P. Klein, L.S.J Rothman, *J. Chem. Phys.* **59**. 2254. (1973).

[35] Bawagan A.O, Brion. C.E, Davidson. E.R and Feller D, *Chem. Phys.* **113**. 19. (1987).

[36] McCarthy I. E. and Weigold E. Phys. Rep. **27 C** 275. (1976).

[37] Bawagan A.O, Brion. *Chem. Phys.* **144**. 167. (1990).

[38] Winter. B, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel and I. V. Hertel, J. Phys. Chem. A **108**, 2625 (2004).