

Chapitre II :

Théorie générale de l'ionisation des molécules

2.2 L'Hamiltonien moléculaire :

On considère le système composé de N noyaux (repères par l'indice I , I varie de 1 à N) et de M électrons (repères par l'indice i , i varie de 1 à M) respectivement disposés dans l'espace en \vec{R}_j et \vec{r}_i . Chaque noyau porte la charge électrique $+Z_I e$ et chaque électron la charge électrique $-e$. Les noyaux ont la masse M_k et les électrons la masse m_e . Les noyaux et électrons interagissent via les interactions électrostatiques.

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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>1}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Donc : pour l'hélium :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>1}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

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

$$\hat{H} \Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (2.3)$$

Où l'on reconnaît l'énergie cinétique des N noyaux, des M électrons, les interactions électrostatiques d'attraction noyaux/électrons, de répulsion électrons/électrons et noyaux/noyaux.

On écrit souvent la forme condensée suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.4)$$

Dans ce cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger stationnaire qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}_1, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{R}_1, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.5)$$

Une solution exacte de l'équation (2.5) est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

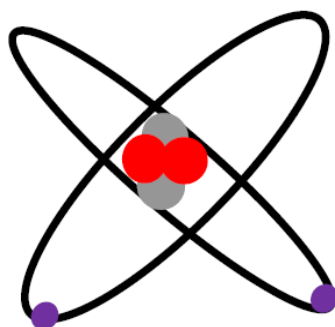
2.2.1 L'Hamiltonien de He :

De symbole He et de numéro atomique 2, l'hélium est le premier des gaz nobles dans le tableau périodique des éléments. Avec un point d'ébullition de $-188,14^\circ\text{C}$ et de fusion à -

248,67°C (sous pression d'une atmosphère), l'hélium ne se trouve donc à l'état naturel que sous forme de gaz, excepté dans des conditions extrêmes (par exemple dans le noyau de certaines planètes géantes, où les très hautes pressions qui y règnent peuvent l'amener à se présenter à l'état solide).

L'hélium est aussi incolore, inodore, insipide et non toxique, ainsi que pratiquement inerte.

La quasi-totalité de l'hélium présent dans l'univers provient de la fusion de l'hydrogène nucléaire dans les étoiles, tandis que sur Terre il est le produit de la désintégration d'éléments plus lourds tels l'uranium ou le thorium. Une partie se retrouve en concentration allant jusqu'à 7% dans le gaz naturel.



Figure(2.1):atome d'hélium

Propriétés physiques :

Dans les conditions normales de température et de pression, l'hélium est un gaz incolore, inodore, ininflammable et chimiquement inerte.

Sa masse volumique est égale à 0,176 kg.m⁻³ et sa densité vaut 0,136 (le septième de l'air). C'est un gaz très volatil et les petites dimensions de la molécule d'hélium favorisent son passage au travers des parois.

La vitesse du son dans l'hélium et dans ces conditions physiques est égale à 960 m.s⁻¹ (pratiquement trois fois plus que dans l'air)

Sous une pression de 1013 hPa, la température d'ébullition de l'hélium a pour valeur -268,9°C. Au dessous de cette température, l'hélium se présente sous forme liquide, avec une densité égale à 0,124.

Si on abaisse la pression, l'hélium devient un superfluide encore plus froid. C'est ainsi que les équipes du CERN (Centre Européen de Recherches Nucléaires) ont battu

Le record de cryogénie en avril 2007, avec une température de 1,9 K (inférieure à celle de l'espace interstellaire) lors de la mise au point du LHC (large Hadron Collider), accélérateur de particules dont les aimants supraconducteurs sont refroidis à l'hélium liquide (*).

L'hélium a une conductibilité thermique élevée. [24]

Propriétés chimiques :

L'hélium est un gaz inerte et cela lui confère de l'intérêt pour de nombreuses applications. Du point de vue de la sécurité, l'évaporation de l'hélium liquide produit un volume de gaz 750 fois plus important qui remplace l'air initialement présent, d'où un risque d'asphyxie par manque d'oxygène. Toute manipulation d'hélium doit donc s'effectuer dans un local très ventilé.

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

$$\left[\frac{\nabla_1^2}{2} + \frac{\nabla_2^2}{2} + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{2}{r_{12}} + E \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad (2.6)$$

L'équation (2.6) ne peut être résolue de façon exacte à cause de la présence du terme de répulsion électrostatique « $\frac{1}{r_{12}}$ ».

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1, \theta_1, \varphi_1) \Psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \quad (2.7)$$

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

$$E_n = E_{n_1} + E_{n_2} = -4E_0 \left(\frac{1}{n_1^2 + n_2^2} \right) \quad (2.8)$$

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

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

2.2.2 Orbitales moléculaires de He:

Le principe de calcul des *orbitales moléculaires* (OM) est le même que celui des OA, la seule différence étant que le potentiel attractif ne provient plus d'un noyau unique mais d'un groupe de noyaux. Une *orbitale moléculaire* (OM) est donc elle aussi une fonction d'onde monoélectronique. Sa connaissance permet de calculer l'énergie ainsi que la probabilité de présence en chaque point de l'espace de l'électron qui l'occupe. Une fois les OM calculées, les électrons y sont répartis en respectant les principes de construction et d'exclusion et la règle de Hund. Chaque répartition est une configuration qui peut être soit la configuration fondamentale (configuration d'énergie la plus basse) soit une configuration excitée. Bien entendu les OM n'ont plus aucune raison d'être centrées sur un atome unique comme les OA, mais sont en général délocalisées spatialement sur l'ensemble de la molécule. Il se trouve qu'on peut toujours les exprimer avec une excellente précision comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA). En conséquence, l'approximation CLOA est universellement utilisée, et nous servira de cadre pour calculer.

les OM et leurs énergies, ainsi qu'il sera détaillé plus loin.

Structure électronique de l'He:

Pour un nombre quantique principal n donné, il existe n valeur possibles de l , $l=0, 1, 2, \dots, n-1$

Chaque valeur de n définit une couche ainsi à $n=1$ correspond la couche k .

Exemple :He

He: helium, $Z=2$, $(K)^2$.

Quand: $l=0$ On Parle d'orbitale atomique de type

$n=1, l=0$, orbitale $1s$.

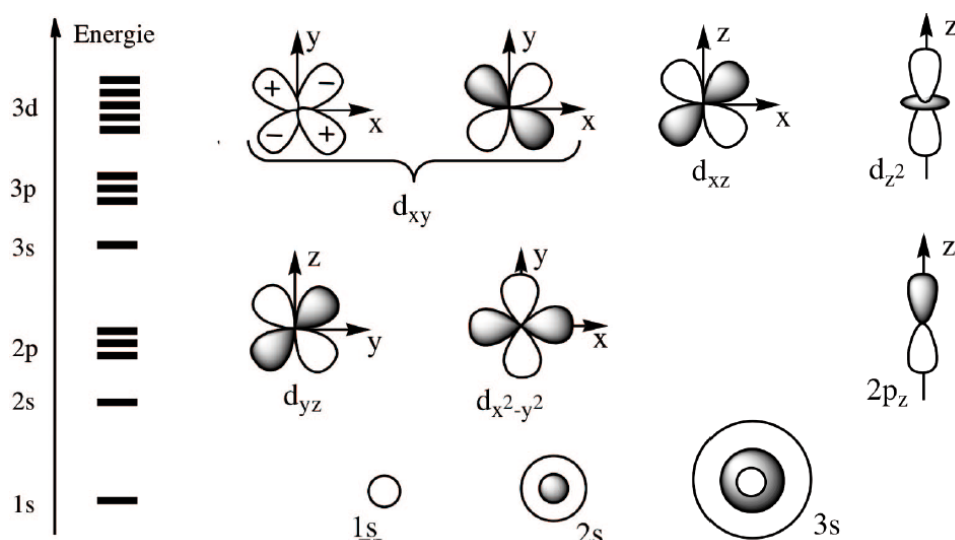


Figure (2.2): formes et énergie approximatives des orbitales atomiques

2.3Premier approximation de Born:

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

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

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

$$f_{b1} == -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle. \quad (2.9)$$

Jost(1951) et kohn(1954) ont montré que cette approximation est valable pour des énergies de particules incidentes élevées par rapport au potentiel d'ionisation des couches externes d des cibles étudiées. Par exemple pour une collision avec un atome d'hydrogène, et dans le cas des particules incidentes rapides, il faudra en principe une énergie incidente d'au moins 25 fois l'énergie d'ionisation, ce qui correspond à une vitesse moyenne de l'électron cible [19]. Dans cette approximation, que l'on note FBA (FIRST Born approximation), la section efficace

triplement différentielle peut être réécrite comme suit: $\frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b d\Omega_c} = \frac{(2\pi)^4}{K_0} k_a k_b \left| \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle \right|^2$
(2.10)

2.3.1. L'état initial du système:

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

$$\phi(\vec{k}_0, \vec{r}_0) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \quad (2.11)$$

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

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

$$|\Psi_i\rangle = |\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \phi_i(\vec{r}_i)\rangle \quad (2.12)$$

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

Ces orbitales moléculaire sont données par :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_k(\vec{r}) \quad (2.13)$$

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

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

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

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

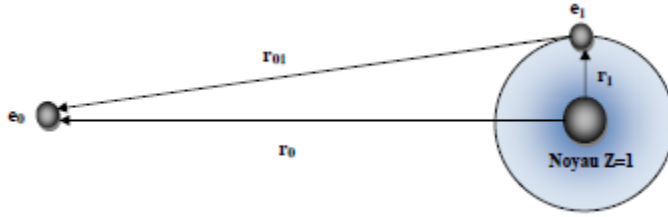


Figure (2.3): La molécule A dans le modèle à un électron actif.

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

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

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

$$|\Psi_f\rangle = |\exp(i\vec{k}_a \vec{r}) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1)\rangle \quad (2.14)$$

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

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

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_a k_b}{k_0} |f_{b1}|^2 \quad (2.15)$$

$$f_{b1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_0, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle$$

2.3.3. Calcul de l'amplitude de diffusion:

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

$$f_{b1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_0, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0, \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle$$

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

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de diffusion, on intègre l'équation (2.16) par rapport à r_0 , on obtient :

$$f_{b1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_{01}} d\vec{r}_0 - \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 \right| \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \quad (2.17)$$

$$f_{b1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_{01}} d\vec{r}_0 - \int \frac{\exp(i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a) \cdot \vec{r}_0)}{r_0} d\vec{r}_0 \right| \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle$$

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

En utilisant la relation de Bethe:

$$\int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{k^2} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) \quad (2.19)$$

La relation (2.18) devient :

$$f_{b1} = -\frac{2}{K^2} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_1) \right| \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \quad (2.20)$$

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

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

$$\sigma^3 = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin \beta \int_0^{2\pi} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (2.21)$$

Où $\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$, est définie d'après la relation (2.15) par :

avec

$$f_{b1} = \frac{-1}{2\pi} \left\langle \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle$$

2.5. Modèle de cœur gelé:

Dans l'hypothèse de la séparabilité des N électrons des systèmes atomiques et moléculaires, on sépare ces électrons en deux classes : les ν_x électrons de cœur et les ν_v électrons de valence avec $N = \nu_x + \nu_v$. La plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, fortement liés au noyau. Par exemple, la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence.

Donc, pour réaliser des calculs précis mais moins lourds que des calculs incluant tous les électrons, on cherche à ne traiter explicitement que les électrons de valence. Dans un premier temps, on peut conserver tous les électrons mais on maintient constantes les orbitales de cœur pendant la détermination de la fonction d'onde. Seuls les électrons de valence sont pris en compte pour le calcul de la corrélation électronique. Cependant, le calcul des intégrales biélectroniques de cœur et cœur-valence reste nécessaire ainsi que l'utilisation d'une base pouvant traiter à la fois les électrons de valence et de cœur. Le gain de temps de calcul n'est pas très intéressant. Cette approximation est dite du cœur gelé.

2.6. Modèle à un électron actif:

Dans le cas de molécules ou d'atomes plus complexes, la fonction d'onde est Poly électronique et on doit tenir compte des interactions entre électrons. Or, les difficultés inhérentes à la modélisation de systèmes à plusieurs électrons en champ fort est notoire. La dimensionnalité de la fonction d'onde électronique étant égale à $3ne$ (ne étant le nombre d'électrons), les ressources de calcul nécessaires deviennent rapidement énormes. Pour cette raison la solution exacte de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est limitée à des systèmes d'au plus deux électrons, et ce même au moyen des ordinateurs de hauteperformance actuels. À l'heure actuelle, la seule méthode qui soit en mesure de décrire la dynamique de plusieurs électrons corrélés dans des conditions non-perturbatives est la méthode dite MCTDHF (pour *multiconfiguration time-dépendent Hartree-Fock*). La manière la plus simple de contourner ces difficultés est de négliger tout simplement les effets multiélectroniques: c'est l'approximation de l'électron actif. Dans l'approximation de l'électron actif, seul l'électron de valence se déplace et les autres électrons demeurent attachés à l'ion, dans la même configuration qu'à l'état fondamental. Cette approximation a été utilisée avec succès pour expliquer l'ionisation des atomes de gaz nobles [21] et des petites molécules [22].

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

Dans notre travail, nous utiliserons cette approximation et l'approximation du cœur gelé dans le cas de l'ionisation simple de petites molécules parce que la fonction d'onde qui décrit l'ion moléculaire n'est pas connue.

Pour cette raison nous utilisons ce modèle réduit à un problème à un électron actif. Avant d'appliquer ce modèle dans le cas moléculaire, on essayera de le justifier dans le cas de l'atome d'Hélium He dont on connaît la fonction d'onde et celle de l'ion

He+. Ce type d'approximation est valable dans le cas des fonctions d'onde de type Hartree-Fock c'est-à-dire : $\Psi(1,2) = \Psi(1)\Psi(2)$

a-modèle à deux particules:

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

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

$$f_{b1} = \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) | V(r_0, r_1, r_2) | \phi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (2.22)$$

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

$$\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{k}_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{ion}(\vec{r}_1) \phi_c(\vec{r}_2) + \phi_{ion}(\vec{r}_2) \phi_c(\vec{r}_1)] \quad (2.23)$$

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

$$V(r_0, r_1, r_2) = \frac{-2}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} \quad (2.24)$$

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

$$\begin{aligned} f_{b1} = \frac{-4}{\sqrt{2} k^2} & \left[\langle \phi_{ion}(\vec{r}_1) | e^{i\vec{k}\vec{r}_1} | \phi(\vec{r}_1) \rangle \langle \phi_c(\vec{r}_2) | \phi(\vec{r}_2) \rangle \right. \\ & + \langle \phi_{ion}(\vec{r}_2) | \phi(\vec{r}_2) \rangle \langle \phi_c(\vec{r}_1) | e^{i\vec{k}\vec{r}_1} | \phi(\vec{r}_1) \rangle \\ & \left. - 2 \langle \phi_{ion}(\vec{r}_1) | \phi(\vec{r}_1) \rangle \langle \phi_c(\vec{r}_2) | \phi(\vec{r}_2) \rangle \right] \end{aligned}$$

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

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

Alors, l'expression de l'amplitude de diffusion s'écrit:

$$f = -(2\pi)^2 \langle \phi_f | v | \phi_i \rangle \quad (2.25)$$

$$f_{b1} = -\frac{1}{2\pi} \left\langle e^{i\vec{k}_0 \vec{r}_0} \Psi_c(\vec{k}_0, \vec{r}_0) \left| -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} \right| e^{i\vec{k}_0 \vec{r}_0} \Phi(\vec{r}_1) \right\rangle$$

On obtient:

$$v = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|}$$

$$f_{b1} = -\frac{2}{k^2} \left\{ \left\langle \Phi_c(\vec{r}_1) \left| e^{i\vec{k} \vec{r}_1} \right| \Phi(\vec{r}_1) \right\rangle - \langle \Phi_c(\vec{r}_1) | \Phi(\vec{r}_1) \rangle \right\} \quad (2.26)$$

