

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES

SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

PRESENTEE PAR :
MEDEGGA FATMA

Sujet :

**Diffusion élastique d'électrons par des molécules simples : effets
d'échange et de corrélation-polarisation sur les sections efficaces**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr ZIANE Abdelhamid	professeur	U.M.M.T.O	Président
Mr AOUCHICHE Hocine	professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Mr BOUDA Ahmed	professeur	U. Bejaia	Examineur
Mr HALIT Mohammed	professeur	U. Laghouat	Examineur
Mr MENAS Ferhat	professeur	U.M.M.T.O	Examineur
Mr TIGRINE Rachid	professeur	U. Adrar	Examineur

Remerciements

A travers ces quelques petites phrases, je tiens à remercier sincèrement toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à ce présent travail.

Tout d'abord j'exprime toute ma gratitude, mon grand respect et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, mon enseignant et mon conseiller le professeur Hocine Aouchiche pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche pour la deuxième fois, orientée, encouragée, dirigé mon travail et surtout pour m'avoir appris le sens de la recherche et de la sérénité. Je tiens aussi à remercier vivement le professeur Abdelhamid Ziane qui a accepté de présider le jury de cette soutenance et de juger ce travail. Que les professeurs Ahmed Bouda, Ferhat Menas, Halit Mohammed et Rachid Tigrine trouvent dans cette page mes remerciements les plus vifs et mes sincères sentiments de respect pour avoir accepté de juger ce travail, le rehausser et lui apporter un plus par leurs remarques et suggestions.

Je profite de cette page aussi pour avouer mon grand amour et respect, ma reconnaissance incontournable et mes remerciements à mes chers parents, d'abord pour leur présence permanente dans ma vie puis pour leur veillance sur ma formation et mon bien être jusqu'à ce jour. Je les remercie parce qu'ils ont sans cesse, partagé mes douleurs et mes joies, étaient à mes côtés et m'ont constamment soutenue dans les moments les plus critiques sans se lasser.

Je tiens aussi à remercier toute ma famille grands et petits pour le bonheur qui me comble grâce à leur présence dans ma vie, en particulier mes frères et sœurs qui m'ont aidée et soutenue chacun à sa manière. Enfin, que mes amies et mes amis ainsi que tous les membres du laboratoire de Mécanique, Structures et Energétique qui étaient toujours prêts à m'apporter l'aide nécessaire et toute personne qui souhaite mon bien et ma réussite, trouvent dans cette page mes remerciements et ma reconnaissance.

Sommaire

Introduction générale	3
Références	8

Chapitre I

Rappels théoriques sur la diffusion élastique par un potentiel central

I - Introduction.....	10
II - Définition des sections efficaces.....	11
III – Notion de diffusion par un potentiel central.....	14
III .1 - Ondes stationnaires de diffusion.....	14
IV- Calcul des sections efficaces.....	16
IV.1- Méthode des déphasages.....	17
IV.1.1- état stationnaire d'une particule libre.....	19
IV.1.2- Particule en présence d'un potentiel	20
IV.2- Approximation de Born.....	24
V- Différents potentiels utilisés	28
V.1- Potentiel à symétrie sphérique.....	28
i – potentiel double Yukawa.....	28
ii - potentiel réaliste.....	29
V.2- Potentiel optique.....	29
V.2.1- Potentiel statique.....	30
V.2.2- Potentiel d'échange.....	30
V.2.3- Potentiel de corrélation polarisation.....	31
Références du chapitre I	32

Chapitre II

Propriétés des molécules HCl et HF et discussion des différents potentiels d'interaction utilisés

I – Introduction.....	33
II – Quelques propriétés des molécules HCl et HF.....	35
II.1 – Géométrie	35
II.2 - Groupe de symétrie.....	36
II.3 – polarité.....	36
II.4 – configuration électronique.....	37
III – Potentiels d'interaction.....	37

III.1- Densité de charge électronique	38
III.2 – Potentiel statique	43
III.3 – potentiel de corrélation-polarisation.....	46
III.3.1 - Potentiel de polarisation de Buckingham	46
III.3.2 - Potentiel de polarisation de Reid et Wadehra.....	47
III.3.3 - Potentiel de corrélation de Perdew et Zunger	48
III.3.4 – Potentiel de corrélation de Padial et Norcross.....	51
III.4 – Potentiel d'échange.....	51
III.4.1 – Potentiel d'échange de Thomas-Fermi.....	51
III.4.2 - Potentiel d'échange de Furness-McCarthy.....	52
IV – Discussion des courbes de potentiels.....	52
IV.1 – Courbes de potentiels de corrélation-polarisation.....	53
IV.2 – Courbes des potentiels d'échange.....	54
Références du chapitre 2.....	56

Chapitre III

Sections efficaces doublement différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les molécules HCL et HF

I – Introduction.....	57
II – Sections efficaces doublement différentielles.....	58
II. A - Sections efficaces doublement différentielles pour la molécule HCl	58
II.A.1 – Sections efficaces différentielles aux basses énergies.....	59
II.A.2 – Sections efficaces différentielles aux énergies intermédiaires....	72
II.A.3 – Sections efficaces différentielles aux hautes énergies.....	79
II.B – Sections efficaces doublement différentielles pour la molécule HF.....	81
II.B.1 - Sections efficaces différentielles aux basses énergies.....	81
II.B.2 – Sections efficaces différentielles aux énergies intermédiaires....	88
II.B.3 – Sections efficaces aux hautes énergies.....	94
II.C. Sections efficaces intégrales de diffusion élastique.....	96
III – conclusion.....	99
Références du chapitre 3.....	101
Conclusion générale.....	102

Introduction générale

La théorie de la diffusion consiste à étudier le comportement des particules légères après leur collision avec des particules cibles lourdes. L'étude de la diffusion d'électrons par des atomes et/ou des molécules est un moyen important pour l'analyse des processus induits par les électrons dans la matière [1]. Celle-ci joue un rôle incontournable dans de nombreux domaines scientifiques comme la physique, la chimie, la biologie et la médecine. En particulier, cette étude permet de décrire les interactions induites par des particules chargées dans des milieux vivants (imagerie médicale, radiothérapie, médecine nucléaire...).

En physique la diffusion est divisée en deux grandes catégories, d'abord, la diffusion élastique au cours de laquelle l'énergie interne des deux particules reste inchangée, seules les directions de propagation sont modifiées. Elle présente un effet important sur le transport des électrons rapides et des positrons à travers la matière [2]. Ce type de diffusion est souvent utilisé dans les accélérateurs de particules afin de sonder la structure des nucléons et des atomes. La deuxième catégorie consiste en la diffusion inélastique au cours de laquelle une partie de l'énergie incidente est cédée à la cible qui passe dans un état excité durant la collision.

Un autre intérêt majeur de l'étude de la diffusion est la détermination de la probabilité d'interaction ou le taux d'interaction, quantité souvent traduite par la section efficace différentielle (SED) et ou totale. En effet, la section efficace de diffusion d'électrons par les molécules joue un rôle important dans de nombreux domaines tels que la science des rayonnements, l'astrophysique, les plasmas, etc... [3]. Les premières mesures de la section efficace totale de diffusion pour les collisions e-atome et e-molécule remontent au début du 19ème siècle [4,5]. C'est une quantité très fiable pour la description des processus de diffusion. Elle contient des informations globales sur la probabilité de diffusion [1]. Elle est aussi nécessaire dans différentes applications scientifiques et technologiques comme l'astrophysique, la physique de l'atmosphère, la fusion nucléaire [6]. De même, la connaissance de la section efficace différentielle est indispensable pour de nombreuses applications pratiques [2]; la section efficace différentielle de diffusion élastique est nécessaire pour l'étude du

transport des électrons dans la matière [2]. Elle inclut l'analyse quantitative en spectroscopie de surface, la conception et la caractérisation des détecteurs, la dosimétrie du rayonnement et la planification du traitement par radiothérapie [2].

Par ailleurs, la molécule HCl a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales, compte tenu de ses intérêts et ses différents domaines d'application. La molécule étant polaire, elle a intéressé les chercheurs en particulier, dans la zone des faibles énergies [7], elle a été aussi l'une des premières molécules, auxquelles les méthodes de couplage (close-coupling) ont été appliquées [8,9]. De plus, elle est l'une des premières à dévoiler une structure de résonance en excitation vibratoire [10].

Les premières mesures de la section efficace totale pour la diffusion des électrons par la molécule HCl ont été effectuées par Brüche en 1927 [11] en utilisant un appareil de type Ramsauer pour des énergies comprises entre 4 et 30 eV. Radle et al [12] ont mesuré les sections efficaces différentielles d'excitation rotationnelle et vibrationnelle durant la collision électron-molécule HCl et ont indirectement obtenu les sections efficaces totales à partir des sections efficaces différentielles sur une gamme d'énergie allant de 0,5 eV à 10 eV. Rohr et Linder [13] ont mesuré la SED d'excitation vibrationnelle de la molécule HCl par des électrons d'énergies incidentes inférieures à 8 eV à un angle de diffusion de 120° et des SEDs à 3 eV pour des angles de diffusion allant de 0° à 130° . Une année plus tard les mêmes auteurs [14] ont mesuré les mêmes SEDs à une énergie inférieure à 3 eV, pour des angles de diffusion allant de 10° à 120° en utilisant la technique des faisceaux croisés. Très récemment, Hamada et Sueoka [7] ont utilisé un appareil à transmission linéaire sur une gamme d'énergie électronique allant de 0,8 eV jusqu'à 400 eV pour mesurer les sections efficaces totales. Quant aux SEDs d'excitation rotationnelle pour des énergies électroniques incidentes allant de 10 eV à 200 eV ont fait l'objet de mesures par Gote et al [15], en utilisant la méthode des faisceaux croisés. Par ailleurs, à l'aide du modèle de la résonance non locale, Allan et al [16] ont mesuré des sections efficaces élastiques et d'excitation vibrationnelle de HCl refroidi ($E_i < 1$). Cizek et ses collaborateurs [17] ont mesuré des SEDs d'excitations vibrationnelles de la molécule pour des électrons d'énergies allant de 0 eV à 4 eV. Des mesures de sections efficaces absolues pour l'attachement dissociatif, pour des énergies de 6 eV à 10 eV, ont été rapportées par Fedor et al [18].

Par ailleurs, Alhassid et al [19] ont mesuré des sections efficaces différentielles d'excitation vibrationnelle et rotationnelle (0,5 - 7 eV), en utilisant l'approche algébrique Eikonale.

Concernant les développements théoriques, plusieurs méthodes de calcul ont été bien menées. Itikawa et al [8] ont calculé les sections efficaces de transition rotationnelle à des énergies allant de 0,01 eV à 10 eV en utilisant la méthode close-coupling (CC). Les sections efficaces différentielles et totales de diffusion élastique vibrationnelle des électrons par la molécule HCl ont été aussi calculées par Padial et Norcross [20] en utilisant la méthode CC à des énergies inférieures à 12 eV. Les mêmes auteurs [21] ont aussi calculé les sections efficaces totales d'excitation rotationnelle et vibrationnelle dans l'approximation des noyaux adiabatiques pour des énergies incidentes plus petites que 5 eV. Par ailleurs, Pfingts et al [22] ont calculé des sections efficaces intégrales d'excitation rotationnelle de la molécule HCl par des électrons de très faibles énergies, ($< 0,04$ eV) en utilisant la matrice R. La même méthode a été utilisée par Morgan et al [23] pour calculer les sections efficaces d'excitation pour des énergies ($E \leq 1$ eV), des sections efficaces élastiques (0 - 5 eV) et des sections efficaces d'attachement dissociatif ($\leq 2,5$ eV). Les vibrations nucléaires sont incluses à l'aide d'une sonde dans le cadre d'une approximation non adiabatique. Toujours dans le modèle de la matrice R, Fabricant et al [24] ont calculé des sections efficaces d'excitation vibrationnelle à des énergies incidentes allant de 0 eV à 7 eV, des sections efficaces d'attachement dissociatif de 0 eV à 2,4 eV et les sections efficaces différentielles de dissociation de HCl à différentes énergies incidentes de 4,5 eV à 9 eV avec des pas de 0,5 eV. Dans un autre travail [25], Fabricant a calculé des sections efficaces d'excitation vibrationnelle et d'attachement dissociatif pour des énergies inférieures à 2,5 eV en utilisant la théorie de la matrice R quasi-classique. Par ailleurs, Mengoni et Shirai [26] ont calculé les sections efficaces différentielles de vibration élastique à une énergie de 20 eV, en utilisant un opérateur dipolaire pouvant induire des transitions vibrationnelles et en développant une méthode d'évaluation des éléments de matrice nécessaires au calcul de l'amplitude de diffusion dans l'approximation de Glaubert. L'excitation rotationnelle de HCl par impact électronique a fait l'objet d'une étude par Minor Shimio [27] où les sections efficaces élastiques

ont été calculées pour des énergies incidentes allant de 3 eV à 50 eV. Le calcul de type ab-initio est basé sur l'approximation des noyaux fixes avec un potentiel électrostatique.

Fedor et al [28] ont aussi calculé les sections efficaces d'excitation vibrationnelle pour des énergies allant de 1 eV et 4 eV en utilisant la méthode multicanal de schwinger. Dans une gamme d'énergie plus faible (<2 eV), Karel Houfek [29] a aussi calculé les sections efficaces intégrales d'excitation vibrationnelle et d'attachement dissociatif. Cependant dans une gamme d'énergies assez large (0,1 à 2000 eV), Vinodkumar et al [30] ont calculé les sections efficaces totales de diffusion en combinant la méthode de la matrice R avec le modèle SCOP. Notons que le modèle dit SCOP (Potentiel Optique Complexe Sphérique) a été développé par Jain et Baludja [31] pour calculer les sections efficaces totales de diffusion élastique (10 - 5000 eV).

Une autre molécule traitée dans ce travail est le fluorure d'hydrogène c'est une molécule polaire hautement réactive et joue un rôle important dans la nature et les systèmes artificiels [32]. De ce fait, cette molécule a intéressé les chercheurs de différents horizons. Mengoni et al [26] ont calculé des sections efficaces différentielles de vibration élastiques à une énergie de 20 eV, en utilisant un opérateur dipolaire et en développant une technique de calcul de l'amplitude de diffusion dans l'approximation de Glaubert. Des sections efficaces totales ont été aussi calculées et représentées par Joshipura et Vinodkumar [33] pour l'impact e^- - HF sur une gamme d'énergie allant de 10 à 5000 eV, en utilisant les règles d'additivité (aditivity-rules) ainsi que l'expansion à centre unique (one center expansion). Par ailleurs, Karel Houfek [30] a calculé les sections efficaces intégrales d'excitation vibrationnelle et d'attachement dissociatif pour des énergies inférieures à 2 eV. De plus, Jain et al [27] ont calculé les sections efficaces totales de diffusion élastique sur une gamme d'énergie (10 eV- 5000 eV).

Dans une expérience de diffusion d'électrons par la molécule HF et utilisant des faisceaux croisés, Radel et al [12] ont mesuré des sections efficaces différentielles d'excitation rotationnelle et vibrationnelle et à partir desquelles, ils ont obtenu, indirectement des sections efficaces totales sur une énergie allant de 0,5 à 10 eV. Rhor et al [14] ont aussi mesuré des sections efficaces d'excitation vibrationnelle à une

énergie de 2 eV pour un angle de diffusion de 80° . A l'aide de l'approche algébrique Eikonale, et pour des énergies allant de 0,63 eV à 10 eV. Alhassid et *al* [19] ont aussi mesuré des SEDs d'excitation vibrationnelle et rotationnelle. Toujours pour des faibles énergies, Cizek et son groupe de recherche [34] ont mesuré et calculé des sections efficaces élastiques et d'excitation vibrationnelle de la molécule HF pour des énergies d'électrons incidents inférieure à 2 eV.

Comme nous le constatons dans ce modeste travail bibliographique, la majorité des travaux sont réalisés aux faibles énergies et aussi au cas de la diffusion non élastique. Ainsi, nous nous sommes proposé d'étudier la diffusion élastique des électrons par ces deux molécules et sur une gamme d'énergie plus large allant de 20 eV à 20 keV.

Le plan de ce manuscrit est comme suit. Après une introduction où une bibliographie générale est présentée pour situer dans le contexte scientifique le problème à étudier, nous abordons le chapitre I, où sont consignées quelques notions portant sur la diffusion élastique et les méthodes de calcul de la section efficace utilisées dans ce travail : la méthode des déphasages à des faibles énergies et l'approximation de Born à des énergies élevées. Dans le chapitre II, nous présentons les propriétés et caractéristiques des molécules HCl et HF et nous discutons les différents potentiels utilisés : potentiel statique, de corrélation-polarisation et d'échange. Le chapitre III fait l'objet de la présentation et de la discussion des résultats obtenus dans notre travail. En effet dans ce chapitre, les sections efficaces doublement différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les molécules HCl et HF pour des énergies incidentes allant de 20 eV à 20 keV, sont largement commentées et comparées aux différents résultats théoriques et expérimentaux existants dans la littérature. Nous terminons ainsi ce manuscrit par une conclusion générale où les points les plus importants sont consignés.

Références

- [1] – C. Ssmlytkowski, P. Mozejko, A. Krzysztofowicz Radiation Physics and Chemistry **68**, 307 (2003).
- [2] – F. Salvat, Phys. Rev. A **68**, 012708 (2003).
- [3] - L. G. Christophorou Electron-Molecule Interactions and Their Applications, (Orlando, FL: Academic) Vol. 1, 2 (1984).
- [4] – P. Lenard, Ann. Phys. **12**, 714 (1903).
- [5] – C. Ramsauer, Ann. Phys. **64**, 513 (1921).
- [6] – G. Garcia, F. Manero, Chemical Physics Letters **280**, 419 (1997).
- [7] – A. Hamada and O. Sueoka, J. Phys. B: At.Mol.Opt.Pyhs.**27**, 5055 (1994).
- [8] – Y. Itikawa and K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 1254 (1969).
- [9] - Y. Itikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 444 (1969).
- [10] – K. Rohr and F. Linder, J. Phys B, **8**, L200 (1980).
- [11] – E. Brüche, Ann. Phys. Lpz. **82**, 25 (1927).
- [12] – M. Radle, G.Knoth, K. Jung and H. Ehrhardt, J. Phys. B: At. Mol. Opt. phys. **22**, 1455 (1989).
- [13] – K. Rohr and F.Linder, J. Phys. B: At. Mol. Phys. Vol. **8**,200(1975).
- [14] – K. Rohr and F.Linder, J. Phys. B: At. Mol. Phys. Vol. **9**, 2521 (1976).
- [15] – M.Gote and H. Ehrhardt, J. Phys. B:At, Mol. Opt. Phys. **28**, 3957(1995).
- [16] – M.Allan, M.Cizek, J.Horacek and W.Domcke, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 209 (2000).
- [17] – M. Cizek, J. Oracek, M. Allan, W. Domke, Czech. J. Phys. **52**, 1057(2002).
- [18] - J. Fedor, O. May, M. Allan, Phys. Rev. A **78**, 032701 (2008).
- [19] - Y. Alhassid and B. Shao, Phys.Rev.A **46**, 3991 (1992).
- [20] - N. T. Padial and D.W.Norcross, J. Phys. Rev A, **27**, 141 (1983).
- [21] - N.T. Padial, D.W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1590 (1984).
- [22] - K. Pfingst, H.T. Thummel, S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 2107 (1992).
- [23] – L.A.Morgan, P.G.Burke and C. J. Gillan, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 99(1990).

- [24] – I. I. Fabrikant, S. A. Kalin, and A. K. Kazansky, J. Chem. Phys., Vol. **95** 4966 (1991).
- [25] – I. I. Fabrikant, Phys.Rev. A, **44**, 3478 (1990).
- [26] – A. Mengoni and T. Shirai, Phys.Rev. A, **44**, 7258 (1991).
- [27] – M. Shimoï and Y. Itikawa, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 65 (1999).
- [28] – J. Fedor, C. Winstead, V. McKoy, M. Cizek, K. Houfek, P. Kolořenc, J. Horacek, Phys. Rev. A **81**, 042702(2010).
- [29] - K. Houfek, Nuclear **Instrument** and Methodes in Physics research B **279**, 71 (2012).
- [30] – M. Vinodkumar, C. G. Limbachiya, M. Y. Barot, and N. J. Mason Eur. Phys. J. D **74**, 66 (2012).
- [31] – A. Jain and K. L. Baluja,Phys. Rev.A **45**, 202 (1992).
- [32] - L. G. Christophorou, Electron-molecule interactions and their applications (Academic Press, New York, (1984).
- [33] – K. N. Joshipura,M. Vinodkumar, Phys. Let. A. **224**, 361 (1997).
- [34] – M. Cizek¹, J. Horacek, M. Allan, I. I. Fabrikant and W. Domcke, J. Phys. B: At.Mol. Opt. Phy. **36**, 2837 (2003).

Chapitre I

Rappel théorique sur la diffusion élastique par un potentiel central

I - Introduction

Pour étudier l'effet d'un rayonnement (ou des particules neutres ou chargées) sur la matière, un grand nombre d'expériences de physique a été bien mené par des chercheurs de différentes disciplines. Ces expériences consistent à diriger un faisceau de particules de type (1) sur une cible de particules de type (2) supposée au repos et à étudier les collisions qui en résultent. De façon générale, on détecte les différentes particules qui composent l'état final du système, c'est à dire, l'état après la collision et on analyse leurs caractéristiques (direction d'émission, énergie...). Le but d'une telle étude est, évidemment, de bien décrire les interactions entre les diverses particules intervenant dans la collision. Suite à ces collisions, on observe parfois des réactions diverses, donnant lieu à des phénomènes très complexes (collisions de réarrangement, création de nouvelles particules...), qui ne feront pas l'objet de ce travail. Dans des conditions bien définies, certaines réactions aboutissent à un état final constitué de mêmes particules que l'état initial. Ce type de réactions est désigné sous le nom de diffusion.

En physique, la diffusion peut désigner quatre phénomènes distincts : la propagation des ondes, la diffusion ou transfert de chaleur, la migration d'espèces chimiques dans un milieu ou encore la déviation de particules lors d'une interaction. Toute diffusion, qu'elle soit entre atomes, entre noyaux ou entre particules élémentaires, permet de sonder la structure interne de la matière et fournit des informations sur la nature des interactions qui régissent la physique de l'infiniment petit.

Les processus de diffusion peuvent être classés en trois catégories :

- diffusion élastique, dans laquelle l'état interne du projectile et celui de la cible restent inchangés, seules les directions de propagation sont modifiées ;
- diffusion inélastique, au cours de laquelle une partie de l'énergie incidente est cédée à la cible qui passe dans un état excité après collision, c'est-à-dire, on assiste à un changement de l'état interne de la cible ;
- diffusion profondément inélastique qui est une diffusion à haute énergie avec un fort transfert d'impulsion.

L'intérêt majeur de l'étude de la diffusion est la détermination de la probabilité d'interactions ou du taux d'interactions. En effet, ce qui intéresse les scientifiques est la probabilité pour qu'une réaction se produise et cela vers divers fins d'intérêts scientifiques, énergétiques, techniques, médicales et autres.

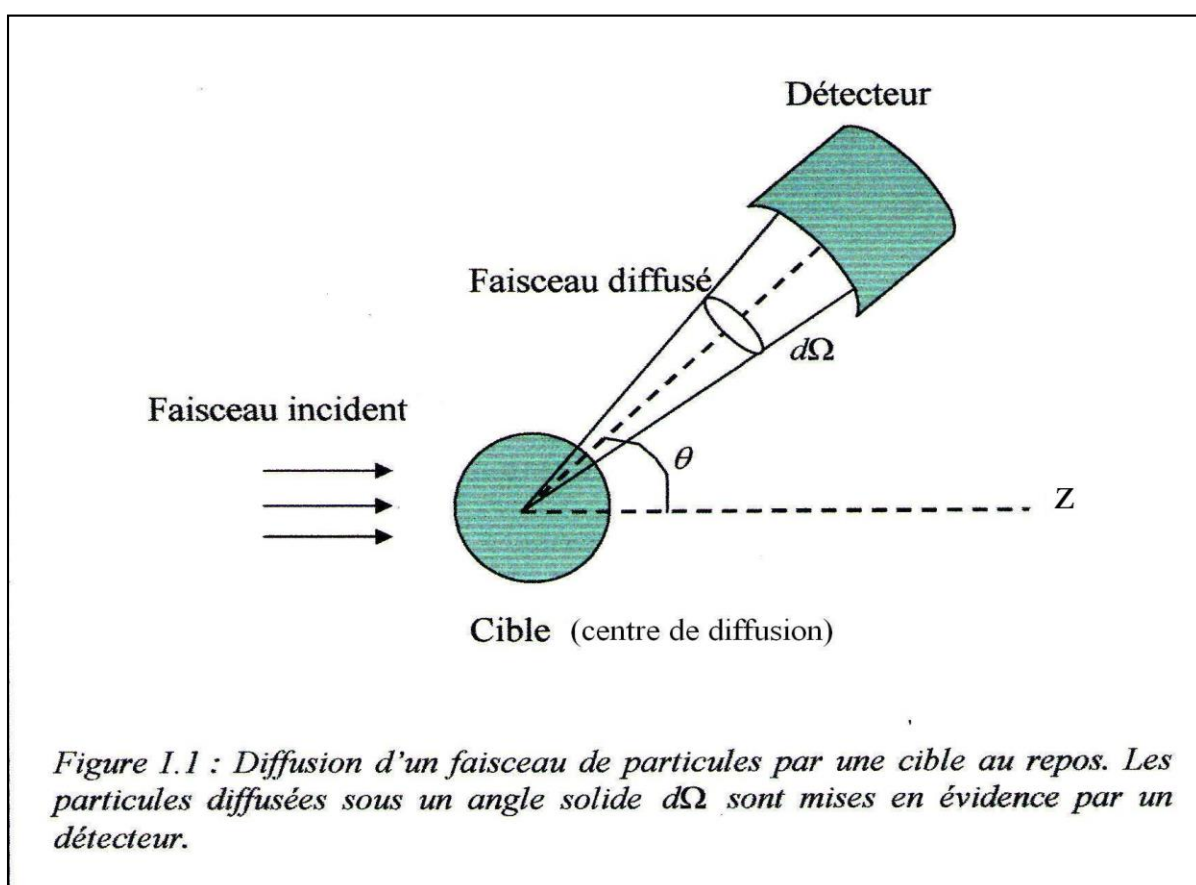
Dans notre cas, nous nous intéressons à la diffusion élastique d'électrons par des molécules. Les résultats sont, souvent, exprimés au moyen de nouvelles quantités physiques, appelées sections efficaces de diffusion, liées directement à la probabilité d'interaction. Cette dernière est liée à son tour aux ondes décrivant le comportement des particules en interaction. Pour ce faire, nous étudions l'évolution de la fonction d'onde associée aux particules incidentes sous l'influence des interactions avec les particules cibles. Cette fonction d'onde est nécessaire à la détermination des sections efficaces.

II - Définition des sections efficaces

La section efficace de collisions entre particules est une grandeur physique liée à la probabilité d'interaction entre ces particules. En effet, il est connu que les sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion des électrons par des molécules cibles jouent un rôle très important dans de nombreux domaines de la physique tels que : la physique des rayonnements, des plasmas, des surfaces, de la chimie-physique, etc...

Comme on l'a déjà souligné, dans toute expérience de diffusion, on bombarde une cible immobile de particules de type (2) par un faisceau monocinétique de

particules de type (1) (voir Fig. I.1). Dans le présent travail, les particules projectiles sont des électrons et la cible est dans un premier cas la molécule de chlorure d'hydrogène HCl et dans un deuxième cas la molécule de fluorure d'hydrogène HF. Les électrons incidents arrivent le long de l'axe oz avec un vecteur d'onde $\vec{k}_i$, dit incident et une énergie cinétique E_i , dite d'impact. Dans notre cas, nous considérons que les collisions sont élastiques: les électrons diffusés sont caractérisés par un vecteur d'onde $\vec{k}_d$ ($\vec{k}_d \neq \vec{k}_i$) et ont une même énergie cinétique que les électrons incidents (voir Fig. I.2), en d'autres termes $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d|$.



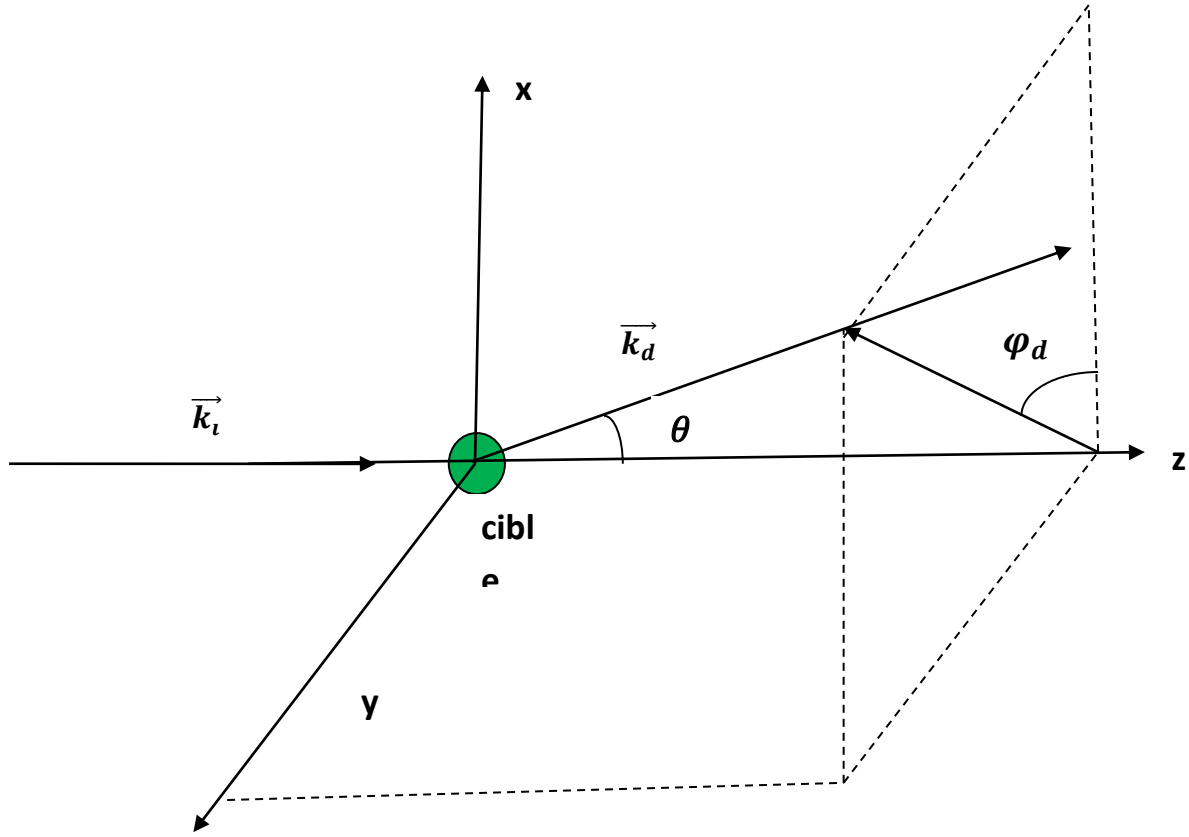


Figure I.2. Représentation des différents vecteurs d'ondes $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ associés aux électrons incidents et diffusés respectivement. Les directions de l'espace sont repérées par deux angles θ et φ .

Si on note par F_i le flux de particules dans le faisceau incident, c'est-à-dire, le nombre de particules traversant par unité de temps une surface unité placée perpendiculairement à l'axe oz . F_i est supposé suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les interactions mutuelles entre les particules incidentes. A l'aide d'un détecteur éloigné de l'origine o , on mesure le nombre dn de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ situé dans la direction définie par les angles polaires θ et φ . Le nombre dn est proportionnel à $d\Omega$ et au flux incident à travers la relation [1] :

$$dn = \sigma(\theta, \varphi) F_i d\Omega \quad (I.1)$$

Le coefficient de proportionnalité $\sigma(\theta, \varphi)$ à une dimension d'une surface est dit section efficace différentielle de diffusion des électrons par le centre diffuseur dans la direction spatiale (θ, φ) . Elle représente la surface fictive que devrait avoir la molécule

cible pour reproduire la probabilité de collision ou de réaction avec une autre particule, en supposant que les collisions se produisent entre objets impénétrables. On voit, ainsi, la nécessité de sa détermination pour l'interprétation des résultats des expériences de diffusion.

Le nombre total n de particules diffusées par unité de temps s'obtient en intégrant l'Eq. (I.1) sur l'angle solide $d\Omega$. On définit également la section efficace intégrale comme suit [1] :

$$\sigma_{tot} = \int \sigma(\Omega) d\Omega \quad (I.2)$$

III - Notion de diffusion par un potentiel central

Pour étudier la diffusion par un potentiel central, nous introduisons, tout d'abord, les notions fondamentales des états stationnaires et d'amplitude de diffusion. Puis, nous montrons que la connaissance du comportement asymptotique des fonctions d'onde associées aux états stationnaires permet d'obtenir la section efficace de diffusion qui n'est autre que le carré de l'amplitude de diffusion.

III .1- Ondes stationnaires de diffusion

Un état stationnaire est complètement défini par son énergie E et sa fonction d'onde $\psi_k(\vec{r})$ solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k(\vec{r}) = E\psi_k(\vec{r}) \quad (I.3)$$

où l'opérateur H désigne l'hamiltonien, donné par la somme des opérateurs de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système en interaction, tel que $H = T + V(\vec{r}) = \vec{p}^2/2m + V(\vec{r})$, P et m étant respectivement l'impulsion et la masse de la particule incidente. Dans le cas d'un potentiel central $V(\vec{r})$, le moment cinétique $\vec{L}$ est conservé, ainsi le passage aux coordonnées sphériques, permet d'écrire l'impulsion sous la forme [2] :

$$\vec{p}^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \quad (I.4)$$

d'où l'expression de l'hamiltonien en fonction du moment cinétique $\vec{L}$:

$$H = \frac{P_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(\vec{r}) \quad (I.5)$$

où P_r est la composante radiale de l'impulsion $\vec{P}$.

L'équation de Schrödinger, décrivant l'évolution de la particule chargée (incidente) d'énergie E_i et d'impulsion $\vec{P} = \hbar \vec{k}$, dans le champ d'action du potentiel de la molécule cible, est traduite par l'équation aux valeurs propres suivante [2] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = E \psi_k(\vec{r}) \quad (I.6)$$

où $\hbar$ est la constante de Plank.

Dans la zone loin du champ d'action du potentiel, c'est à dire avant la collision, l'électron incident est libre, son état peut être représenté par l'onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Lorsque ce dernier rentre dans la région où règne le potentiel $V(\vec{r})$, la fonction d'onde décrivant son état est modifiée. En effet à un instant t positif (après collision), cette dernière est une superposition d'une onde transmise se propageant dans la même direction, donc en $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, et d'une onde diffusée dont la structure dépend du potentiel d'interaction $V(\vec{r})$. Toutefois la forme asymptotique de l'onde diffusée doit satisfaire certaines conditions physiques telles que :

- la diffusion n'étant pas isotrope, l'amplitude de l'onde sortante dépend de la direction (θ, φ) ;
- Sa dépendance radiale dans la direction (θ, φ) , doit être en $\frac{e^{ikr}}{r}$ c'est une onde sortante de même énergie que l'onde incidente.

Le comportement à l'infini de la fonction d'onde représentant l'état stationnaire de diffusion $\psi_k^{diff}(\vec{r})$ est donc une superposition de deux ondes, l'une est libre (sans potentiel) et l'autre en présence du potentiel et subit donc son effet. Cette onde s'écrit [2] :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (I.7)$$

avec $f(\Omega)$ l'amplitude de diffusion, dont la grandeur dépend de (θ, φ) .

Le terme d'onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ représente un faisceau monocinétique de particules incidentes, dont la densité de probabilité est égale à l'unité et la densité de courant est donnée par $\hbar\vec{k}/m$. Le terme $f(\Omega)e^{ikr}/r$ représente le faisceau de particules diffusées de densité de probabilité $\frac{|f(\Omega)|^2}{r^2}$ et de densité de courant égale à $\left(\frac{\hbar\vec{k}}{m} \frac{|f(\Omega)|^2}{r^2}\right)$. En se conformant à cette interprétation, on peut calculer le nombre dn de particules émises par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$. Il est égal au flux de particules diffusées, vues sous l'angle solide $(\Omega, \Omega+d\Omega)$ [1] :

$$dn = \frac{\hbar\vec{k}}{m} |f(\Omega)|^2 d\Omega \quad (I.8)$$

En remplaçant le flux incident F_i par sa valeur $\hbar\vec{k}/m$, puis en identifiant l'expression de dn (Eq.(I.8)) à celle donnée par l'équation (I.1), on obtient la section efficace différentielle [2] :

$$\sigma(\Omega) = |f(\Omega)|^2 \quad (I.9)$$

Il reste maintenant à déterminer l'amplitude de diffusion $f(\Omega)$.

IV - Calcul des sections efficaces

Pour le calcul des sections efficaces, l'approximation de Born au premier ordre est très indiquée puisque l'interaction entre les particules est considérée faible (diffusion élastique). En effet, pour des électrons incidents de grande énergie cinétique cette interaction peut être considérée comme une simple perturbation. Cependant dans le cas des faibles énergies incidentes, l'électron incident de faible vitesse a suffisamment de temps pour échanger son énergie avec les particules de la cible et l'approximation de Born n'est plus applicable. Pour éviter ce problème, nous introduisons une autre méthode dite « des déphasages » que nous décrivons ci-après.

IV. 1 - Méthode des déphasages

Dans le cas d'une diffusion par un potentiel central dont la portée n'excède pas trop la longueur d'onde associée au mouvement de la particule, il existe des états stationnaires de moments cinétiques bien définis. Nous appelons ondes partielles les fonctions d'ondes associées à ces états et nous les notons : $\psi_{k,l,m}(\vec{r})$. Pour calculer la section efficace de diffusion, il suffit de déterminer le comportement asymptotique de l'onde stationnaire qui n'est autre que $\psi_{k,l,m}(\vec{r})$ et qui doit être similaire à une fonction d'onde sphérique libre. A cet effet, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques :

$$H\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I.10})$$

en remplaçant l'hamiltonien H par son expression donnée par l'Eq. (I.4), il vient que :

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = E \psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I.11})$$

où l est le nombre quantique orbital associé au moment cinétique $\vec{L}$ et m le nombre quantique associé à la composante L_z de $\vec{L}$, et rappelons aussi que la valeur propre de $(\vec{L})^2$ est $\hbar^2 l(l+1)$.

Sachant que P_r^2 s'écrit en coordonnées polaires sous la forme :

$P_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r$, l'équation (I.11) devient :

$$\left[-\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 L^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = E \psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I.12})$$

l'onde partielle $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, l'une dépendant de la distance radiale r et l'autre ne dépend que de l'angle solide de diffusion $\Omega(\theta, \varphi)$ [1] :

$$\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{I.13})$$

la fonction d'onde angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$, sur laquelle nous reviendrons est dite harmonique sphérique, on a $L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$. La fonction $R_{k,l}(r)$, dite radiale, est solution de l'équation radiale de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{k,l}(r) = E R_{k,l}(r) \quad (\text{I.14})$$

Pour simplifier, faisons le changement de variable suivant : $\varphi_{k,l}(r) = r R_{k,l}(r)$

où $\varphi_{k,l}(r)$ satisfait la condition à l'origine : $\varphi_{k,l}(r=0) = 0$. L'équation (I.14) s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] \varphi_{k,l}(r) = E \varphi_{k,l}(r) \quad (\text{I.15})$$

En posant, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} U(r)$, l'équation radiale devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} U(r) \right] \varphi_{k,l}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \varphi_{k,l}(r) \quad (\text{I.16})$$

ou simplement :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - k^2 \right] \varphi_{k,l}(r) = 0 \quad (\text{I.17})$$

Dans le cas d'un potentiel à portée finie, on s'attend à ce que les ondes partielles $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$, pour r très grand, soient proches des ondes sphériques libres $\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi)$ (c'est pour cette raison que nous étudions les états stationnaires d'une particule libre) dont le comportement asymptotique de leur fonctions radiales est la superposition d'une onde entrante $\frac{e^{-ikr}}{r}$ et d'une onde sortante $\frac{e^{ikr}}{r}$ présentant une différence de phase bien déterminée. Le comportement asymptotique de l'onde partielle $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ dans le potentiel $V(r)$ est également la superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante. Toutefois, la différence de phase entre ces deux ondes diffère de celle qui caractérise l'onde sphérique libre correspondante. Le potentiel $V(r)$ introduit un déphasage δ_l supplémentaire. Ce dernier constitue la seule différence entre les comportements asymptotiques de $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ et $\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi)$; par conséquent la connaissance des déphasages δ_l pour toutes les valeurs du nombre quantique l doit être suffisante pour calculer la section efficace.

Ainsi, on construit l'état stationnaire de diffusion comme une combinaison linéaire d'ondes partielles de même énergie mais de nombre quantique l de moments cinétiques différents, tel que [1] :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}) = \sum_i c_l \hat{\psi}_{k,l,0}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I.18})$$

l'expression de $\hat{\psi}_{k,l,0}(r, \theta, \varphi)$ sera donnée explicitement, plus tard.

Des arguments physiques (l'électron incident est représenté par une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et la fonction d'onde de diffusion est une superposition de deux termes dont l'un est $e^{i\vec{k}\vec{r}}$) suggèrent que les coefficients de cette combinaison linéaire doivent être les mêmes que ceux du développement de l'onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ sur les ondes sphériques libres [1]. Ainsi l'utilisation des ondes partielles permet d'exprimer l'amplitude de diffusion et par suite la section efficace en fonction des déphasages δ_l .

IV. 1. 1- État stationnaire d'une particule libre

En absence du potentiel, l'équation radiale donnée par l'expression (I.17) s'écrit :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - K^2 \right] \varphi_{k,l}^0(r) = 0 \quad (\text{I.19})$$

où $\varphi_{k,l}^0(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde sphérique libre $\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi)$. Cette dernière s'écrit [1] :

$$\varphi_{k,l}^0(r) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) \quad (\text{I.20})$$

où $j_l(kr)$ est une fonction de Bessel sphérique définie par :

$$j_l(kr) = (-1)^l (kr)^l \left(\frac{1}{kr} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{kr} \quad (\text{I.21})$$

Pour kr tendant vers l'infini, cette fonction s'écrit [1] :

$$j_l(kr) \underset{kr \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (\text{I.22})$$

En utilisant les propriétés trigonométriques de la fonction sinus, la fonction de Bessel s'écrit : $j_l(kr) = \frac{1}{2ikr} \left(\frac{e^{ikr}}{i^l} - i^l e^{-ikr} \right)$, d'où l'expression de la fonction sphérique radiale libre :

$$\varphi_{k,l}^0(r) = \frac{1}{2ikr} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \left(\frac{e^{ikr}}{i^l} - i^l e^{-ikr} \right) \quad (\text{I.23})$$

En injectant l'expression (I.23) dans l'équation (I.13) on obtient le comportement à l'infini de $\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi)$ tel que :

$$\psi_{k,l,m}^0(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2ik} \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} \left(\frac{(-i)^l e^{ikr}}{r} - \frac{i^l e^{-ikr}}{r} \right) y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{I.24})$$

Comme prévu, à l'infini l'onde sphérique libre résulte bien de la superposition d'une onde entrante $\frac{e^{-ikr}}{r}$ et d'une onde sortante $\frac{e^{ikr}}{r}$ dont les amplitudes présentent une différence de phase égale à $l\pi$.

IV.1.2 - Particule en présence d'un potentiel

En présence d'un potentiel, la partie radiale de la fonction d'onde sphérique $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ est régie par l'équation (I.17). Lorsque r est très grand ($r \rightarrow \infty$), le terme centrifuge $\frac{l(l+1)}{r^2}$ tend vers zéro, le potentiel étant à portée finie tend aussi vers zéro. Ainsi l'équation radiale de Schrödinger (I.17) se réduit à :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] \varphi_{k,l}(r) = 0 \quad (\text{I.25})$$

la fonction $\varphi_{k,l}(r)$ solution de cette équation a pour comportement asymptotique l'expression suivante [3] :

$$\varphi_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} a_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (I.26)$$

Après toutes transformations trigonométriques, la fonction d'onde partielle (I.13) s'écrit [1]:

$$\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = a_l \frac{e^{ikr} e^{i\delta_l} (-i)^l - e^{-ikr} e^{-i\delta_l} i^l}{2ir} y_l^m(\theta, \varphi) \quad (I.27)$$

Comme attendu, c'est une superposition d'une fonction d'onde sortante $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et d'une autre entrante $e^{-i\vec{k}\vec{r}}$. Pour préciser la comparaison entre l'onde sphérique libre et l'onde partielle, on multiplie $\psi_{k,l,m}(r, \theta, \varphi)$ par $e^{i\delta_l}$ et on ajuste la constante a_l à $(1/k)$, on définit la fonction d'onde partielle (introduite dans l'équation (I.18)) comme suit [1] :

$$\hat{\psi}_{k,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2ikr} \left((-i)^l e^{ikr} e^{2i\delta_l} - i^l e^{-ikr} \right) y_l^m(\theta, \varphi) \quad (I.28)$$

En comparant les équations (I.24) et (I.28), nous remarquons que la seule différence entre les deux fonctions d'onde est le terme de déphasage $e^{2i\delta_l}$; notons, bien sûr la différence due à la constante de normalisation. Le déphasage résume tout l'effet du potentiel sur la particule de moment cinétique $\vec{L}$.

En se rappelant de l'expression générale d'une onde stationnaire de diffusion (voir Eq. (I.7)) on remarque que pour ce type de potentiel, le système possède une symétrie de révolution autour de l'axe oz (*i.e.* la fonction d'onde ψ_k^{diff} et l'amplitude de diffusion $f(\Omega)$ sont indépendantes de l'angle φ). Sous cette condition, le développement de la fonction d'onde stationnaire ne comprendra que les ondes partielles pour lesquelles le nombre quantique azimutal m est nul. Ainsi, la fonction donnée par l'équation (I.7) se simplifie:

$$\psi_k^{diff}(r, \theta) = e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (I.29)$$

et l'équation (I.28) s'écrit :

$$\hat{\psi}_{k,l,0}(r, \theta) = \frac{e^{ikr} e^{2i\delta_l} (-i)^l - e^{-ikr} i^l}{2kir} y_l^0(\theta)$$

où encore en fonction du polynôme de Legendre [1] :

$$\hat{\psi}_{k,l,0}(r, \theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{e^{ikr} e^{2i\delta_l} (-i)^l - e^{-ikr} i^l}{2kir} p_l(\cos \theta) \quad (\text{I.30})$$

avec $y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} p_l(\cos \theta)$.

Comme déjà dit plus haut, la fonction d'onde représentant l'état stationnaire de diffusion, combinaison linéaire d'ondes partielles et décrite par l'équation (I.18) peut s'écrire sous la forme :

$$\psi_k^{diff}(r, \theta) = \sum_l c_l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \left[\frac{e^{ikr} e^{2i\delta_l} (-i)^l - e^{-ikr} i^l}{2ikir} \right] p_l(\cos \theta) \quad (\text{I.31})$$

Si on introduit le développement de l'onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ en ondes sphériques libres [1] et le développement de $f(\theta)$ en série de polynômes de Legendre [2], on écrit :

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_l \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l j_l(kr) y_l^0(\theta) \quad (\text{I.32})$$

C'est-à-dire :

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) p_l(\cos \theta) \quad (\text{I.33})$$

et

$$f(\theta) = \sum_l f_l p_l(\cos \theta) \quad (\text{I.34})$$

L'introduction des expressions (I.33) et (I.34) dans l'équation (I.29) permet d'écrire :

$$\psi_k^{diff}(r, \theta) = \sum_l \left[(2l+1) i^l j_l(kr) p_l(\cos \theta) + f_l \frac{e^{ikr}}{r} p_l(\cos \theta) \right] \quad (\text{I.35})$$

En tenant compte de la forme asymptotique de la fonction de Bessel $j_l(\vec{k}\vec{r})$, nous pouvons réécrire l'équation (I.33) en séparant les ondes entrantes des ondes sortantes comme suit :

$$\psi_k^{diff}(r, \theta) = \sum_l \left[(2l+1) \frac{e^{ikr}}{2ikr} - (2l+1)(-1)^l \frac{e^{-ikr}}{2ikr} + f_l \frac{e^{ikr}}{r} \right] p_l(\cos \theta) \quad (I.36)$$

ou encore sous la forme [2] :

$$\psi_k^{diff}(r, \theta) = \sum_l \left[\left(\frac{2l+1}{2ik} + f_l \right) \frac{e^{ikr}}{r} - \frac{2l+1}{2ik} (-1)^l \frac{e^{-ikr}}{r} \right] p_l(\cos \theta) \quad (I.37)$$

En identifiant les expressions (I.31) et (I.37) de la fonction d'onde, nous fixons les coefficients c_l de manière unique [1], ce qui permet de trouver l'expression de f_l en fonction du déphasage δ_l [2] :

$$c_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} (2l+1) i^l \quad (I.38)$$

$$f_l = \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (I.39)$$

Pour obtenir l'expression de l'amplitude de diffusion $f(\theta)$ en fonction du déphasage, il suffit de remplacer la quantité f_l par son expression (I.39) dans l'équation (I.34), on a alors :

$$f(\theta) = \sum_l \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l p_l(\cos \theta) \quad (I.40)$$

Comme la section efficace différentielle est donnée par le carré de l'amplitude de diffusion (voir Eq. I.9), on a :

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \left| \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l p_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (I.41)$$

L'intégration sur l'angle solide Ω (plutôt θ) donne la section efficace totale σ_{tot} et en tenant compte de l'orthogonalité des polynômes de Legendre, on aboutit à [2] :

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (\text{I.42})$$

Ainsi, dans le régime des basses énergies, où l'approximation de Born n'est pas indiquée, la connaissance des déphasages entre l'onde libre et l'onde liée permet de déterminer les sections efficaces.

Dans ce qui suit nous décrivons la méthode de calcul des sections efficaces de diffusion dans le cadre de la première approximation de Born, méthode bien adaptée au régime des énergies intermédiaires et élevées.

IV.2 - Approximation de Born

L'approximation de Born consiste à trouver une solution approchée de l'équation intégrale de la diffusion. Pour ce faire, nous montrons l'existence de fonction d'onde stationnaire ayant un comportement asymptotique de la forme (I.7). Ainsi, dans une première étape nous écrivons l'équation intégrale de la diffusion, dont les solutions sont précisément les fonctions d'ondes des états stationnaires de diffusion. Pour cela, nous allons reprendre l'équation aux valeurs propres (I.6), dans laquelle nous injectons les expressions de l'énergie E et du potentiel $V(\vec{r})$ définies plus haut ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} U(\vec{r})$) et la mettre sous la forme :

$$(\Delta + k^2)\psi_k(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) \quad (\text{I.43})$$

Supposons, maintenant, qu'il existe une fonction $G(\vec{r})$ telle que :

$$(\Delta + k^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (\text{I.44})$$

$G(\vec{r})$ est appelée fonction de Green de l'opérateur $(\Delta + k^2)$. Alors toute fonction qui vérifie l'égalité :

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int d^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \quad (\text{I.45})$$

satisfait l'équation différentielle (I.43). La fonction $\psi_0(\vec{r})$ introduite dans l'Eq. (I.45) est la solution de l'équation libre $(\Delta + k^2)\psi_0(\vec{r}) = 0$. En effet, l'application de l'opérateur $(\Delta + k^2)$ aux deux membres de l'équation (I.45) et compte tenu de la condition (I.44), nous obtenons :

$$(\Delta + k^2)\psi_k(\vec{r}) = (\Delta + k^2) \int d^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.46})$$

Admettons maintenant que l'on puisse faire passer l'opérateur dans l'intégrale. Il agira alors seulement sur la variable r et donnera, d'après (I.44) :

$$(\Delta + k^2)\psi_k(\vec{r}) = \int d^3 r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') \quad (\text{I.47})$$

En tenant compte des propriétés de la fonction δ de Dirac, on a :

$$(\Delta + k^2)\psi_k(\vec{r}) = U(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) \quad (\text{I.48})$$

Ainsi, on a démontré que toute fonction d'onde solution de l'équation différentielle (I.43), vérifie l'équation intégrale (I.45). Autrement dit, toute fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ représentant un état stationnaire de diffusion, solution de l'équation de Schrödinger, peut s'écrire sous la forme :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int d^3 r' G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k^{diff}(\vec{r}') \quad (\text{I.49})$$

où la fonction $G(\vec{r} - \vec{r}')$ peut être donnée [1] :

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.50})$$

$\vec{r}$ et $\vec{r}'$ sont respectivement les vecteurs positions d'un point M très éloigné de la zone d'action du potentiel et d'un point P situé dans la zone d'action du potentiel (voir Fig. I.3).

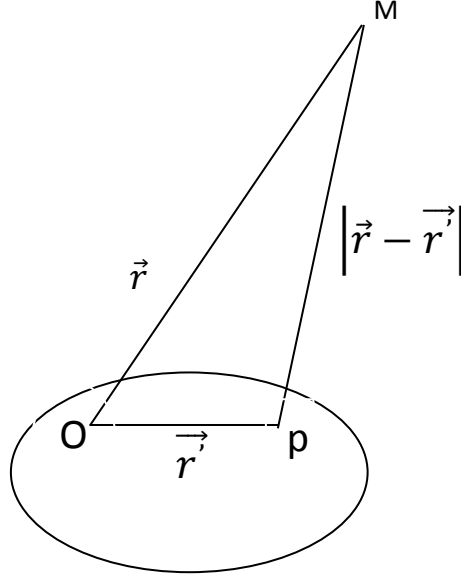


Figure I.3. La distance $|\vec{r} - \vec{r}'|$ entre un point M très éloigné de o et un point P situé dans la zone d'action du potentiel

Par suite nous pouvons donc conclure qu'il suffit de résoudre l'équation intégrale de diffusion, pour trouver les fonctions d'onde représentant les états stationnaires de diffusion. En effet, la forme générale de l'équation intégrale de diffusion, montre qu'il est plus facile et plus commode de l'utiliser. Son principal avantage vient du fait qu'en choisissant $\psi_0(\vec{r})$ et $G(\vec{r})$ de façon adéquate, on peut incorporer le comportement asymptotique désiré (Eq.(I.7)). Ce dernier suggère que ψ_0 soit égale à e^{ikz} et la fonction de green sortante $G_+(\vec{r})$ ait le comportement asymptotique suivant :

$$G_+(\vec{r} - \vec{r}') \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} -\frac{1}{4} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\vec{k}_d \vec{r}'}.$$

Par ailleurs, comme l'onde incidente a son vecteur d'onde dirigé le long de l'axe z, on a $e^{ikz} = e^{i\vec{k}_l \vec{r}}$, l'équation (I.49) se transforme [1] :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_l \vec{r}} + \int d^3r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_k^{diff}(\vec{r}') \quad (I.51)$$

Cherchons maintenant à résoudre cette équation par itération ; un simple changement de variable r en r' et r' en r'' permet d'écrire :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}') = e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} + \int d^3 r'' G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \psi_k^{diff}(\vec{r}'') \quad (I.52)$$

Si l'on reporte l'expression (I.52) dans l'équation (I.51) on obtient :

$$\begin{aligned} \psi_k^{diff}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + \int d^3 r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} \\ &+ \int d^3 r' \int d^3 r'' G_+(\vec{r}' - \vec{r}'') U(\vec{r}'') \psi_k^{diff}(\vec{r}'') \end{aligned} \quad (I.53)$$

Les deux premiers termes de la somme sont connus, seul le troisième contenant $\psi_k^{diff}(\vec{r}'')$ est inconnu. Si on fait un autre changement de variables r' en r'' et r'' en r''' on poussera encore à un ordre supérieur le terme inconnu. On construit ainsi, de proches en proches, le développement de Born de la fonction d'onde stationnaire de diffusion. Notons que chaque terme de ce développement fait intervenir le potentiel une fois de plus que le terme précédent. Si le potentiel est faible, les termes successifs sont de plus en plus petits. En poussant le développement suffisamment loin, on pourra négliger le dernier terme du second membre, ce qui donne $\psi_k^{diff}(\vec{r})$ en fonction de quantités toutes connues. Si en particulier, on se limite au premier ordre en U , il suffit de remplacer $\psi_k^{diff}(\vec{r}')$ par $e^{i\vec{k}_i \vec{r}'}$ dans l'équation (I.51) et $G_+(\vec{r} - \vec{r}')$ par son comportement asymptotique ; on obtient l'expression de la fonction d'onde dans le cadre de la première approximation de Born :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{i\vec{k}_d \vec{r}'} U(\vec{r}') e^{-i\vec{k}_i \vec{r}'} \quad (I.54)$$

En posant : $\vec{k}_d - \vec{k}_i = \vec{k}$ et $U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})$, on a :

$$\psi_k^{diff}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{-i\vec{k} \vec{r}'} U(\vec{r}') \quad (I.55)$$

En identifiant les équations (I.55) et (I.29) on obtient le développement de Born de l'amplitude de diffusion [1] :

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-i\vec{k} \vec{r}'} U(\vec{r}') \quad (I.56)$$

Ainsi, on déduit, dans le cadre de la première approximation de Born, l'expression de la section efficace qui est directement liée à la transformée de Fourier du potentiel $U(\vec{r})$ [1] :

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int d^3r e^{-i\vec{k}\vec{r}} V(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{I.57})$$

Nous avons, ainsi, décrit les deux méthodes de calcul des sections efficaces, que nous allons utiliser dans ce travail pour toute la gamme d'énergie, utilisée, des particules incidentes.

Il reste maintenant à définir succinctement les différents potentiels utilisés dans le cadre de ce travail.

V - Différents potentiels utilisés

Après avoir rappelé les deux méthodes de calcul des sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion des électrons, nous allons décrire brièvement les différents potentiels utilisés lors des interactions « électron-molécule ». Parmi ces potentiels on peut citer deux principaux modèles.

V.1 - Potentiel à symétrie sphérique

Des calculs de sections efficaces différentielles de diffusion élastiques d'électrons par des molécules ont été effectués en utilisant différents modèles de potentiels d'interaction tels que le potentiel double yukawa et le potentiel réalistique. En effet Katase et al [3] ont utilisé ces deux potentiels pour calculer les sections efficaces de diffusion élastique des électrons par la molécule d'eau sur une gamme d'énergie allant de 100 eV jusqu'à 1000 eV.

i - Potentiel double Yukawa

La forme générale de ce potentiel est donnée par l'expression suivante [4] :

$$U(r) = -2 \frac{Z}{r} G(r) \quad (\text{I.58})$$

avec :

$$G(r) = \left(\frac{1}{h}\right) e^{\frac{-r}{d}} + \left(1 - \frac{1}{h}\right) e^{\frac{-r}{s}} \quad (\text{I.59})$$

où $G(r)$ est une fonction introduite pour tenir compte de l'écrantage coulombien et h , d et s sont des paramètres ajustables déterminés par la comparaison entre les sections efficaces différentielles mesurées et celles calculées.

ii– Potentiel "réalistique"

C'est un potentiel dans la forme générale est la même que celle donnée par l'Eq. (I.58) avec une fonction d'écran déduite de l'intégration de la densité de charge électronique $\rho(r)$. Cette dernière est calculée initialement via l'équation de poisson, puis reformulée par Ellison et Banyard [4,5]. Ce potentiel est utilisé par Katase et al [3] sous la forme suivante:

$$V(r) = -2 \frac{Z}{r} G_{EB}(r) \quad (\text{I.60})$$

avec $G_{EB}(r)$ est la fonction d'écran de Ellison et Banyard, (déduite par intégration de la distribution de charge) dont l'expression est la suivante :

$$G_{EB}(r) = \frac{1}{Z} \left[a_1 b_1^2 (r + 2b_1) e^{\frac{-r}{b_1}} + a_2 b_2^2 (r^2 + 4b_2 r + 6b_2^2) e^{\frac{-r}{b_2}} \right] \quad (\text{I.61})$$

Les valeurs des paramètres ajustables a_1 , b_1 , a_2 , b_2 sont déterminés en comparant leur distribution de charge avec celle de Banyard et March [5].

V.2 – Potentiel optique

Un autre modèle de potentiel, dit potentiel optique complexe sphérique a été utilisé par plusieurs chercheurs [6-14] pour l'étude des interactions de particules chargées avec des cibles atomiques et/ou moléculaires pour des gammes d'énergie d'impact différentes. Ce potentiel permet de bien décrire la diffusion élastique des électrons par des cibles sphériques et non sphériques. Il est composé de trois termes essentiels: potentiel statique $V_{st}(r)$, potentiel d'échange $V_e(r)$ et potentiel de corrélation-polarisation $V_{cp}(r)$. Les deux premiers sont fonction de la densité de charge électronique de la molécule cible, alors que le potentiel de polarisation dépend plus du

moment dipolaire de la cible. Le potentiel optique, de façon générale, diffère du potentiel à symétrie sphérique par le fait que le premier prend en compte les effets d'échange et de corrélation-polarisation alors que le second les néglige.

V.2.1- Potentiel statique

Le potentiel d'interaction électrostatique caractérise l'interaction entre le projectile et la cible, en considérant que le système est fixe pour chaque distance r . L'expression, donnée par Reid et Wadehra [15] en fonction de la densité de charge électronique de la molécule cible conformément à la loi de coulomb s'écrit :

$$V_{st}(r) = \sum_i \frac{-Z_i}{r_i} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I.62})$$

où Z_i est le nombre d'électrons de la cible moléculaire et r_i représente la distance entre les noyaux des atomes constituant la cible. Pour une densité de charge électronique à symétrie sphérique et après intégration sur l'angle solide $d\Omega$, le potentiel statique se transforme :

$$V_{st}(r) = \sum_i \frac{-Z_i}{r_i} + \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} r'^2 dr' \quad (\text{I.63})$$

d'où

$$V_{st}(r) = \sum_i \frac{-Z_i}{r_i} + 4\pi \int \frac{\rho(r')}{r_{>}} r'^2 dr' \quad (\text{I.64})$$

avec $r_{>} = \max(r, r')$

V.2.2- Potentiel d'échange

Dans certaines conditions expérimentales, en particulier, quand l'énergie des électrons est proche de l'énergie d'ionisation de la cible, un nouveau phénomène peut se produire. En effet, l'électron incident peut arracher un électron à la cible en lui communiquant toute son énergie cinétique, l'électron incident prend la place de l'éjecté. Lors d'une expérience de diffusion, nous ne disposons d'aucun moyen permettant de distinguer les deux électrons, nous introduisons alors un nouveau

potentiel dit d'échange. Ce dernier joue un rôle primordial dans le domaine des basses énergies. Plusieurs formes [16,17] sont proposées pour expliquer ce phénomène. Nous reviendrons dans le prochain chapitre sur les détails des différents potentiels d'échange utilisés dans ce travail.

V.2.3 - Potentiel de corrélation-polarisation

Dans le cas où l'énergie cinétique des particules incidentes n'est pas très élevée, ces dernières passent plus de temps aux voisinages de la molécule cible car leurs vitesses incidentes sont faibles, ainsi les champs électriques créés par les particules incidentes ont le temps de polariser la cible. Ce phénomène peut être pris en considération par l'introduction d'un nouveau potentiel appelé potentiel de corrélation-polarisation. On trouve dans la littérature plusieurs formes pour ce potentiel [10,15, 18-21] qui ont été utilisées pour décrire les corrélations. Nous reviendrons aussi sur les détails dans le prochain chapitre.

Références

- [1] – C. C. Tanoudji, B Diu. et F. Laloë, Mécanique Quantique Tome 2. Ed. Hermann, Paris (1973).
- [2] – A. Messiah, Mécanique quantique Tome1, Ed. Dunod, Paris (1972).
- [3] – A. Katase, K. Ishibashi, Y. Matsumoto, T. Sakae, S. Maezono, E. Murakami, K. Watanabe and H. Maki, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **19**, 2715 (1986).
- [4] – F. O. Ellison and H. Shull, J. Chem. Phys. **23**, 2348 (1955).
- [5] – K. E. Banyard and N. H. March, J. Chem. Phys. **26**, 1416 (1957).
- [6] – A. Jain, J. Chem. Phys **81**, 724 (1984).
- [7] – A. Jain, Phys. Rev. A **34**,3707 (1986).
- [8] – A. K. Jain, A. N. Tripathi and A. Jain, Phys. Rev. A **43**, 6912 (1990).
- [9] – A. Jain and K. L. Baluja, Phys. Rev. A **45**, 202(1992).
- [10] – F. Salvat, Phys. Rev. A **68**, 012708 (2003).
- [11] – L. M. Brescansin, L. E. Machado, M.T. Lee, H. Choo and Y. S. Park, J. Phys. B: At. Mol. opt. Phys. **41**, 1 (2008).
- [12] - P. Rawat, I. Iga, M.-T. Lee L, M. Briscansin M. G. P. Homem, and L. E. Machado, Phys. Rev. A **68**,2711 (2003).
- [13] - F. Salvat, A. Jablonski , C. J. Powell. Comput.Phys.Commun. (1-34) (2004).
- [14] – M. Vinodkumar, C. G. Limbachia, M. Y. Barot, and N. J. Mason, Eur. Phys. J. D **66**: 74 (2012).
- [15] – D. D. Reid and J. M. Wadehra, Phys. Rev. A **50**,4859 (1994).
- [16] – S. Salvini and D. G. Thompson, J. Phys. B **14**, 3797 (1981).
- [17] – J. B. Furnes and I. E. McCarthy, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **6**, 2280 (1973).
- [18] – J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev **23**,5048 (1981).
- [19] – N. T. Padial and D. W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
- [20] – P. G. Burke and N. Chandra, J. Phys. B **5**,1696 (1972).
- [21] – B. L. Jhanwar and S. P. Khare, J. Phys. B **9**, L527 (1976).

Chapitre II

Propriétés des molécules HCl et HF et discussion des différents potentiels d'interaction utilisés

I– Introduction

Le chlorure d'hydrogène, de symbole chimique HCl, est un gaz incolore, toxique, d'odeur forte et étouffante, hautement corrosif et forme des fumées blanches au contact de l'humidité et est très soluble dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène, à l'instar de l'acide chlorhydrique H_3OCl (HCl dans l'eau), joue un rôle important dans différents domaines tels que l'industrie et la science. Une méthode courante de production de chlorure d'hydrogène dans l'industrie est le « four HCl ». Cette méthode est utilisée pour fabriquer un produit très pur destiné à l'industrie alimentaire. Le chlorure d'hydrogène peut également être produit à partir du dichlore et de composés contenant de l'hydrogène comme les hydrocarbures, par la chloration des composés organiques et aussi à partir de chlorure de sodium (NaCl) et d'acide sulfurique. Cependant, la principale origine de l'acide chlorhydrique reste la coproduction lors des réactions chimiques ou de combustions impliquant des composés chlorés.

L'acide chlorhydrique peut aussi servir à détartrer ou désinfecter des sanitaires. Mais, il est principalement utilisé dans l'industrie. Il sert par exemple à la fabrication des engrais ou au décapage des métaux. Il peut également être utilisé comme agent d'hydrolyse, catalyseur ou réactif analytique par les industries pharmaceutiques ou du secteur de la plasturgie.

À l'heure actuelle, les principales applications du chlorure d'hydrogène concernent :

- la production d'acide chlorhydrique ;
- l'hydro-chloration du caoutchouc ;
- la production de chlorure de vinyle et de chlorure d'alkyle ;
- le traitement du coton ;
- l'industrie des semi-conducteurs.

Malgré son utilisation dans plusieurs industries, le chlorure d'hydrogène reste un produit dangereux. Il forme de l'acide chlorhydrique au contact des tissus du corps humain. Son inhalation peut causer de la toux, la suffocation, l'inflammation des parois nasales, de la gorge et du système respiratoire. Dans les cas les plus graves, elle peut entraîner un œdème pulmonaire, une défaillance du système cardiovasculaire et la mort. Comme il peut causer de graves brûlures des yeux et des dommages oculaires irréversibles. Il ne doit être utilisé que dans une pièce bien ventilée et avec un masque.

Concernant le fluorure d'hydrogène, c'est un gaz incolore de formule chimique HF. Il a une odeur piquante, il est très corrosif et très facilement liquéfiable (très soluble dans l'eau). Ce dernier, appelé aussi acide fluorhydrique, est l'un des rares liquides connus capables de dissoudre le verre et presque tous les oxydes inorganiques, ainsi que la plupart des métaux. En conséquence, il doit être stocké dans des récipients en plastique, et préférentiellement dans des récipients en polymères fluorés.

À l'échelle industrielle, l'acide fluorhydrique est produit à partir de la fluorine et d'acide sulfurique concentré. Grâce à sa capacité à dissoudre les oxydes, l'acide fluorhydrique est considéré comme un réactif important dans les procédés de purification de l'aluminium et de l'uranium. Il est aussi utilisé pour éliminer les oxydes de surface du silicium dans l'industrie des semi-conducteurs ainsi que dans le raffinage du pétrole. Il est également utilisé en dentisterie, dans le cycle du combustible nucléaire et lors de la synthèse de nombreux composés organiques contenant du fluor (le téflon et les gaz utilisés en réfrigération comme le fréon).

Comme l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique est très dangereux pour la santé. Dans le corps humain, il réagit avec le calcium et le magnésium et peut endommager les nerfs, les os et plusieurs organes comme le cœur et les reins.

Après avoir rappelé les différents rôles joués par ces deux acides, passons maintenant à la description de leurs structures. Les molécules de chlorure et de fluorure d'hydrogène sont diatomiques. Elles possèdent une distribution de charges qui peut être considérée à symétrie quasi-sphérique [1,2], gouvernée essentiellement par l'atome lourd central de chlore et de fluor, respectivement. La distribution de charges des deux molécules étant considérée à symétrie quasi-sphérique, le potentiel créé par

ces dernières peut être assimilé à un potentiel à symétrie sphérique. Il est donc possible de le considérer comme un potentiel central. Ainsi, La diffusion peut être traitée dans le cadre du formalisme quantique de développement en ondes partielles.

Dans l'ensemble de ce chapitre nous utilisons le système d'unité atomique pour lequel, la constante de Planck, la masse et la charge de l'électron ont une valeur unité ($\hbar = m_e = e = 1$ u.a.); les unités atomiques de longueur et d'énergie étant respectivement le rayon de Bohr ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$) et le Hartree ($E_h = 27,21138 \text{ eV}$).

II – Quelques propriétés des molécules HCl et HF

La description d'une molécule nécessite la connaissance de ces propriétés physico-chimiques telles que : la structure géométrique, la polarité, les symétries de la molécule, la configuration électronique etc.

II. 1- Géométrie

Les molécules de chlorure d'hydrogène (HCl) et de fluorure d'hydrogène (HF) sont diatomiques hétéronucléaires. La première est formée d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore, la deuxième est constituée d'un atome d'hydrogène et d'un atome de fluor. La méthode la plus connue et plus simple dite la RPEV (répulsion des paires d'électrons de valence) est utilisée pour déterminer la géométrie des molécules. Cette méthode prédit la géométrie d'une molécule quelconque en comptant le nombre des directions contenant des doublets d'électrons autour d'un atome central **A** et note les différents types de molécules sous la forme **AX_nE_m**, où **X** représente les directions des doublets liants au nombre de "n" et **E** représente les directions des doublets non liants au nombre de "m" (Fig. II.1). Cette méthode permet ainsi de prédire que ces deux molécules sont de type **AX₁E₃**, et donc elles sont de géométrie linéaire. Notons que dans notre cas ces deux diatomes ne peuvent être que linéaires puisqu'ils contiennent que deux atomes chacun, mais cette méthode trouve son intérêt dans les molécules constituées de plusieurs atomes.

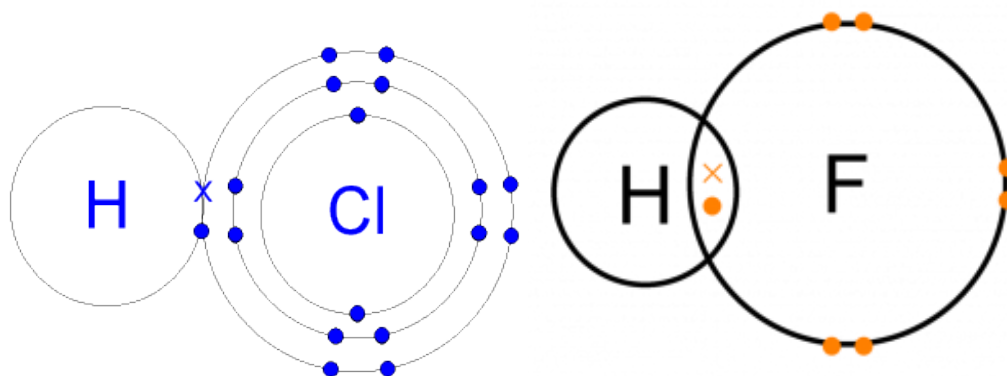


Figure II.1. Disposition des doublets liants et anti-liants dans les molécules HCl et HF.

II. 2 - Groupe de symétrie

Une action qui ne modifie pas l'apparence d'un objet est appelé opération de symétrie. Les opérations classiques de symétrie sont en général des rotations, des réflexions ou des inversions. A chaque opération de symétrie, correspond un élément de symétrie constitué par un point, une droite ou un plan par rapport auquel on réalise l'opération de symétrie. Une molécule appartient au groupe C_n lorsqu'elle possède un axe de symétrie d'ordre n . Si en plus, la molécule possède n plans miroirs verticaux notés σ_v , on dit qu'elle appartient au groupe C_{nv} . Les molécules HF et HCl, étant des molécules linéaires et diatomiques hétéronucléaires, elles sont classées dans le groupe de symétrie $C_{\infty v}$ [3], car toutes les rotations de l'axe internucléaire (quelque soit l'angle de rotation) et toutes les réflexions par rapport à un plan contenant cet axe sont des opérations de symétrie.

II. 3- polarité

Dans certaines molécules, les atomes se partagent inégalement les électrons de valence, par conséquent, on assiste à la formation d'une liaison covalente, dite polaire. D'autre part, l'affinité électronique de certains atomes pour les électrons de liaison, est supérieure à celles des autres, par suite, la différence d'électronégativité entre les atomes constituant les molécules conduit aussi à la polarité d'une liaison. Toutes les molécules diatomiques hétéronucléaires sont polaires. La molécule de chlorure d'hydrogène (HCl) et celle du fluorure d'hydrogène (HF) en sont de bons exemples.

En effet, les électronégativités des atomes de chlore et du fluor sont respectivement, 3 et 4 eV et celle de l'atome d'hydrogène est de 2.1 eV [4]. Le chlore et le fluor, étant plus électronégatifs, attirent les électrons plus que l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente. Ce qui explique la formation d'une charge partielle négative δ^- sur les deux premiers atomes et d'une charge partielle positive δ^+ sur l'atome d'hydrogène. Ces liaisons, dites polaires, créent un moment dipolaire électrique orienté vers la charge négative (Fig. II.2). Ainsi ce dipôle permanent dans les deux molécules HF et HCl permet de les classer parmi les molécules polaires.

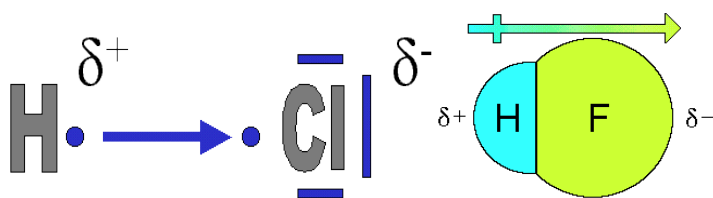


Figure II.2. Polarité des liaisons, charges partielles et dipôles résultants dans les molécules HCl et HF.

II.4 – configuration électronique

Les électrons de la molécule HCl sont répartis sur neuf orbitales contenant chacune deux électrons. Dans sa géométrie d'équilibre, la molécule a un état fondamental de configuration [1] : $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (2\pi_x)^2 (2\pi_y)^2$. Les énergies de liaison des différentes orbitales sont : -105.5328, -10.8868, -8.2483, -8.2456, -8.2456, -1.0832, -0.6203, -0.4850, -0.4850 eV respectivement. Tandis que les électrons de la molécule HF dans l'état fondamental sont répartis sur 5 orbitales moléculaires [2] : $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2$ d'énergie de liaison : -26.2796, -1.5928, -0.7507, -0.6429, -0.6429 eV respectivement.

III – Potentiels d'interaction

Dans ce travail, l'interaction entre l'électron incident et la cible est représentée par un potentiel optique $V(\vec{r})$ [5]. Comme nous avons déjà expliqué, les molécules traitées sont à symétrie sphérique, le potentiel devient aussi à symétrie sphérique, nous pouvons écrire donc :

$$V(\vec{r}) \equiv V(r) \quad (\text{II.1})$$

Avant de nous intéresser à l'expression de ce potentiel sphérique, nous introduisons la notion de densité de charge électronique, car elle représente la quantité la plus importante dans le calcul des fonctions d'onde et aussi du potentiel.

III. 1- Densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique nécessitant un choix minutieux de la fonction d'onde a donné naissance à plusieurs approximations (Hartree, Hartree-Fock, Roothan...) ayant chacune des avantages et des inconvénients et présentant des difficultés en pratique. Dans ce travail, nous avons utilisé une densité de charge électronique que nous avons calculée à partir des fonctions d'ondes déterminées par Moccia [2]. L'auteur considère que chaque orbitale moléculaire est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de Slater, ainsi la fonction d'onde moléculaire représentant un état initial i , s'écrit :

$$\Psi_i(r) = \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij} \phi_{n_{ij}l_{ij}m_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) \quad (\text{II.2})$$

où N_i est le nombre d'orbitale de Slater, introduites dans l'onde moléculaire, a_{ij} le poids statique de chaque composante atomique $\phi_{n_{ij}l_{ij}m_{ij}}^{\xi_{ij}}$, cette dernière s'écrit sous forme d'un produit d'une fonction radiale $R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r)$ et d'une harmonique sphérique $Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi)$:

$$\phi_{n_{ij}l_{ij}m_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) = R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.3})$$

La partie radiale de chaque orbitale atomique est donnée par l'expression [2] :

$$R_{n_{ij}l_{ij}}^{\xi_{ij}}(r) = \frac{(2\xi_{ij})^{n_{ij}+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n_{ij}!}} r^{n_{ij}-1} e^{-\xi_{ij}r} \quad (\text{II.4})$$

Tandis que la partie angulaire, dite harmonique sphérique, est définie comme suit [6] :

$$Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi) = \left(\frac{m_{ij}}{2|m_{ij}|} \right)^{1/2} * \left\{ \begin{array}{l} S_{l_{ij}}^{-|m_{ij}|}(\theta, \varphi) \\ + (-1)^{m_{ij}} \left(\frac{m_{ij}}{|m_{ij}|} \right) S_{l_{ij}}^{|m_{ij}|}(\theta, \varphi) \end{array} \right\} \quad \text{si } m_{ij} \neq 0 \quad (\text{II.5})$$

$$Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi) = Y_{l_{ij}}^0(\theta, \varphi) = S_{l_{ij}}^0(\theta, \varphi) \quad \text{si } m_{ij} = 0$$

Les différents nombres quantiques utilisés n_{ij} , l_{ij} , m_{ij} et les coefficients ξ_{ij} des molécules HCl et HF donnés par Moccia [1,2], sont représentés respectivement dans les tableaux 1 et 2 ci- dessous.

n_{ij}	l_{ij}	m_{ij}	ξ_{ij}
1	0	0	24.000
1	0	0	15.300
2	0	0	6.300
3	0	0	1.800
3	0	0	1.100
2	1	0	6.300
3	1	0	1.750
3	1	0	1.100
3	2	0	1.000
3	2	0	1.500
3	2	0	2.250
3	2	0	3.500
4	3	0	1.500
4	3	0	2.250
2	1	1	6.300
3	1	1	1.750
3	1	1	1.100
3	2	1	1.500
3	2	1	2.250
4	3	1	1.500
4	3	1	2.250
2	1	-1	6.300
3	1	-1	1.750
3	1	-1	1.100
3	2	-1	1.500
3	2	-1	2.250
4	3	-1	1.500
4	3	-1	2.250

Tableau 1 : coefficients ξ_{ij} et nombres quantiques représentant l'état fondamental de la molécule HCl utilisés par Moccia [1].

n_{ij}	l_{ij}	m_{ij}	ξ_{ij}
1	0	0	12.100
1	0	0	8.300
2	0	0	2.400
2	0	0	1.600
2	0	0	3.600
2	1	0	1.680
2	1	0	2.450
2	1	0	4.000
3	2	0	1.300
3	2	0	3.100
3	2	0	2.000
3	2	0	4.200
4	3	0	1.600
4	3	0	2.400
2	1	1	1.800
2	1	1	1.200
2	1	1	4.100
3	2	1	1.400
3	2	1	2.300
4	3	1	2.400
4	3	1	1.600
2	1	-1	1.800
2	1	-1	1.200
2	1	-1	4.100
3	2	-1	1.400
3	2	-1	2.300
4	3	-1	1.600
4	3	-1	2.400

Tableau 2 : coefficients ξ_{ij} et nombres quantiques représentant l'état fondamental de la molécule HF utilisés par Moccia [2].

Il est connu en mécanique quantique que la densité de probabilité de présence $\rho(r)$ d'un électron sur une orbitale atomique, n'est rien d'autre que le carré du module de la fonction d'onde moléculaire, ainsi cette densité s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} |a_{ij} R_{n_{ij}l_{ij}}(r) Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\theta, \varphi)|^2 \quad (\text{II.6})$$

où N_i représente le nombre d'orbitale moléculaire, ($N_i = 9$ pour HCl et $N_i = 5$ pour HF). l'indice i correspond à l'orbitale moléculaire tandis que l'indice j correspond à l'orbitale atomique.

Moccia considère que les molécules HCl et HF sont quasi-sphériques, étant donné, les tailles des atomes les constituant. Compte tenue de cette hypothèse, la densité de charge doit présenter une symétrie sphérique et par conséquent ne dépend plus des angles θ et φ , ainsi son expression peut être donnée en fonction de la distance radiale r sous la forme :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} |a_{ij} R_{n_{ij}l_{ij}}(r)|^2 \quad (\text{II.7})$$

Nous avons ainsi utilisé la fonction radiale de l'onde moléculaire (Eq.II.4), pour calculer la densité de charge électronique des molécules de chlorure et de fluorure d'hydrogène. Les résultats obtenus pour les densités de charge électronique en fonction de la distance radiale sont reportés sur les figures II.3 et II.4. La courbe de la densité électronique du chlorure d'hydrogène présente trois pics, le premier a une distance $r=0.063$ u.a, le deuxième à $r=0.323$ u.a et le troisième à $r=1.65$ u.a. Par contre la courbe représentant la densité de charge électronique de la molécule de fluorure d'hydrogène présente deux pics, le premier est situé à $r=0.111$ u.a et le deuxième à $r=0.75$ u.a. Comme on devait s'y attendre les figures II.3 et II.4 montrent clairement que la densité de charge est significative pour des distances r inférieures à 4 u.a. Au-delà de $r= 5$ u.a, cette densité de charge électronique devient nulle. Nous concluons que, dans la suite de notre travail, il est très pratique de limiter la distance d'interaction "projectile-cible" à des valeurs de $r \leq 5$ u.a pour minimiser le temps de calculs

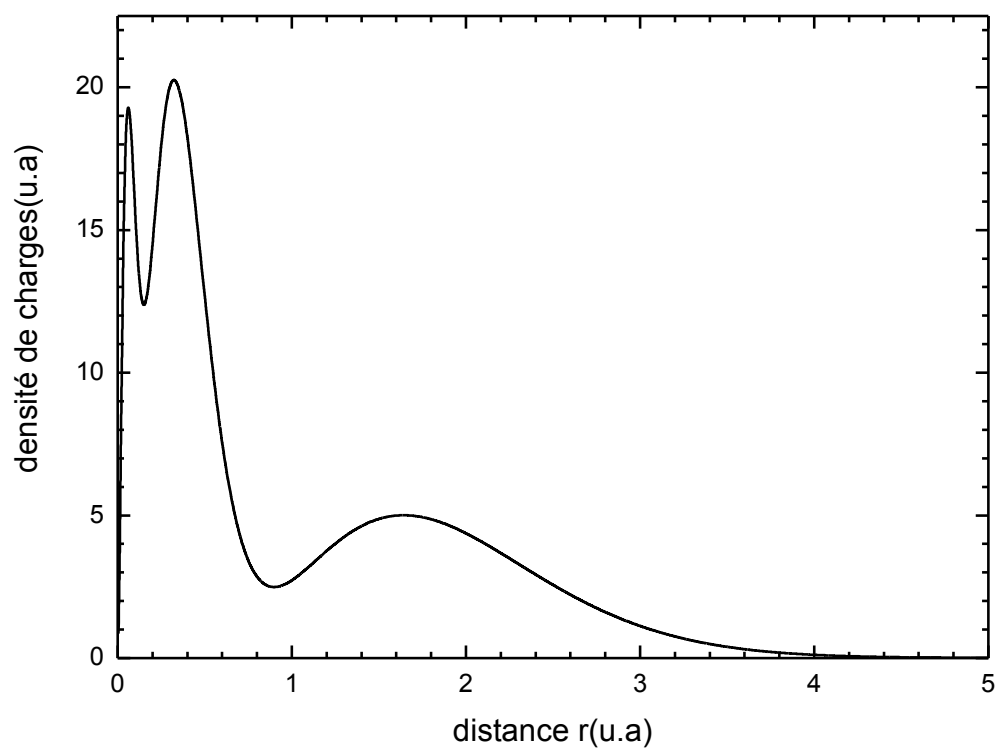


Figure II.3. Distribution de charge électronique de la molécule HCl.

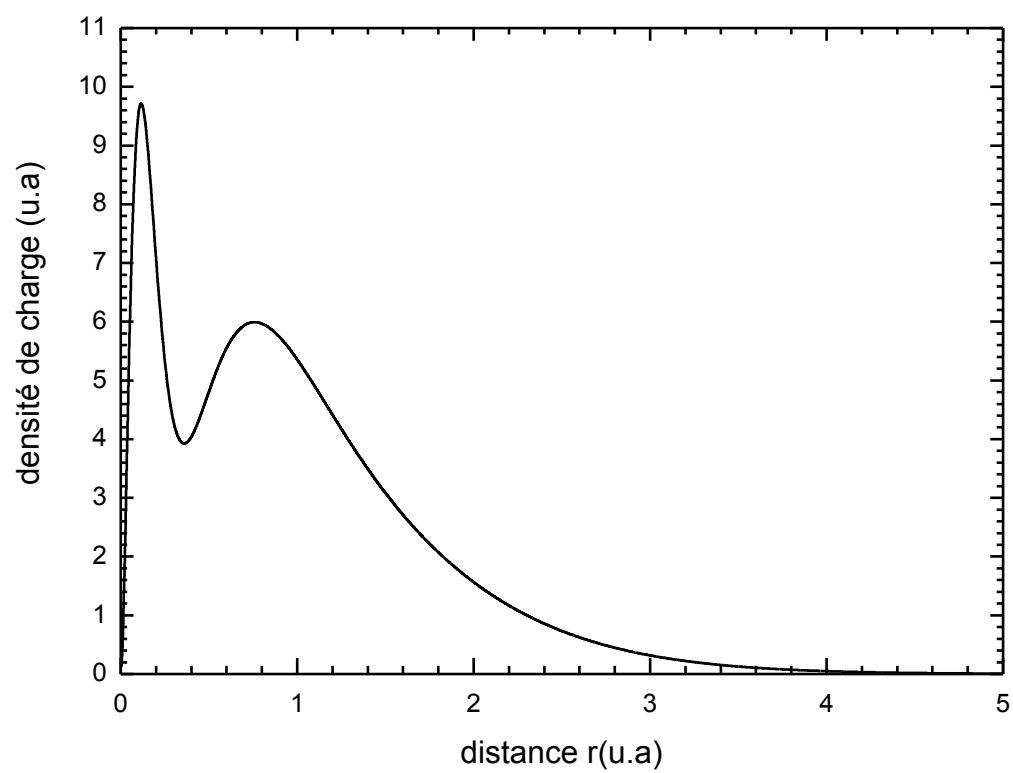


Figure II.4. Distribution de charge électronique de la molécule HF.

III.2 – Potentiel statique

L'expression du potentiel optique dans l'approximation sphérique peut être considéré en grande partie statique ; l'expression déjà décrite par Jain et Baluja [7] ainsi que par Reid et Wadehra [8] peut s'écrire sous forme d'une superposition de deux termes l'un ionique et l'autre électronique :

$$V_{st}(r) = \left[\sum_i^N \frac{-Z_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right]_{ion} + \left[4\pi \int \frac{\rho(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} r^2 dr \right]_{elect} \quad (II.8)$$

où N est le nombre d'atomes constituant la molécule, Z_i le nombre de protons de l'atome i , $\vec{r}$ est la position du centre de masse par rapport à l'électron incident, $\vec{r}_i$ le vecteur joignant le noyau de l'atome de chlorure ou de fluorure et celui de l'atome d'hydrogène (vecteur position de l'atome i relativement à l'atome central) et $\vec{r}'$ le vecteur position de l'électron sur l'orbitale (voir Fig II.5).

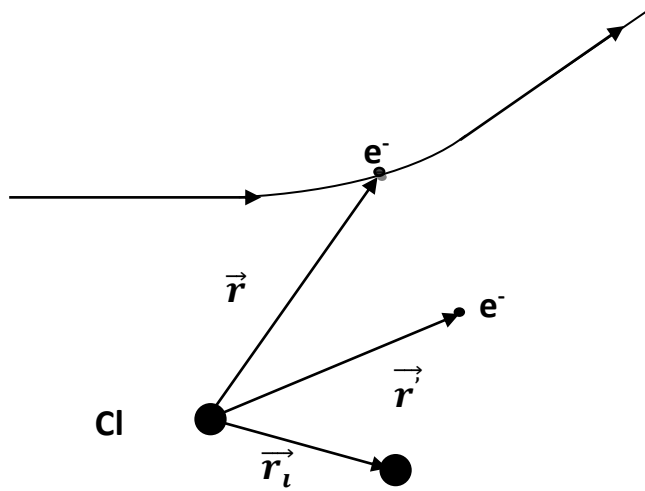


Figure II.5. Schématisation de l'interaction de l'électron incident avec la molécule cible.

L'expression du potentiel statique peut ainsi s'adapter au cas des molécules HCl et HF comme suit:

$$V_{stHCl}(r) = -\frac{Z_{Cl}}{r} - \frac{Z_H}{r - R_{HCl}} + 4\pi \int \frac{\rho(r)}{r_{>}} r^2 dr \quad (II.9)$$

et

$$V_{stHF}(r) = -\frac{Z_F}{r} - \frac{Z_H}{r - R_{HF}} + 4\pi \int \frac{\rho(r)}{r_{>}} r^2 dr \quad (\text{II.10})$$

où R_{HCl} et R_{HF} sont les distances entre l'atome de chlore ou de fluor et l'atome d'hydrogène dont les valeurs respectives sont données par Moccia [3] ($R_{HCl} = 2.404$ u.a), ($R_{HF} = 1.728$ u.a), $r_{>} = \max(r, r')$ (induit par la symétrie sphérique de la densité), Z_{Cl} , Z_F et Z_H sont respectivement les numéros atomiques du chlore, du fluor et de l'hydrogène. En remplaçant ces derniers par leur valeur on obtient l'expression finale du potentiel statique pour les deux molécules :

$$V_{stHCL}(r) = -\frac{17}{r} - \frac{1}{r - R_{HCl}} + 4\pi \int \frac{\rho(r)}{r_{>}} r^2 dr \quad (\text{II.9bis})$$

et

$$V_{stHF}(r) = -\frac{9}{r} - \frac{1}{r - R_{HF}} + 4\pi \int \frac{\rho(r)}{r_{>}} r^2 dr \quad (\text{II.10bis})$$

Ainsi, il paraît évident que le potentiel statique peut être évalué par la simple connaissance de la densité de charge électronique. Nous représentons l'évolution de ce dernier en fonction de la distance r sur les figures II.6 et II.7 ci-dessous.

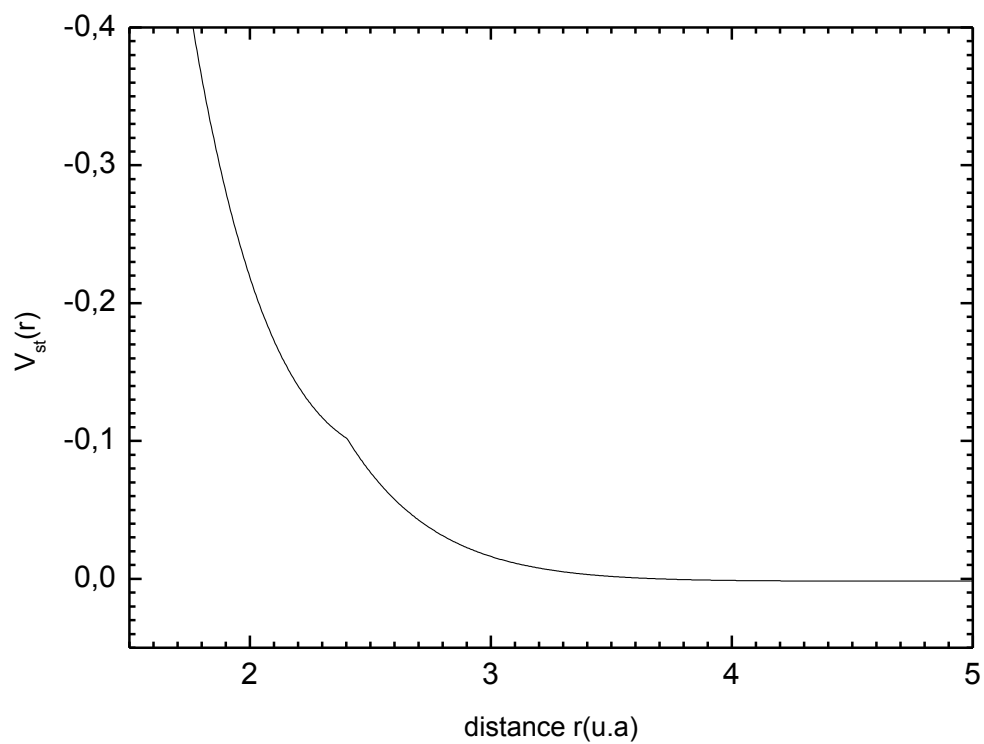


Figure II.6. Variation du potentiel statique en fonction de la distance radiale r pour la molécule HCl.

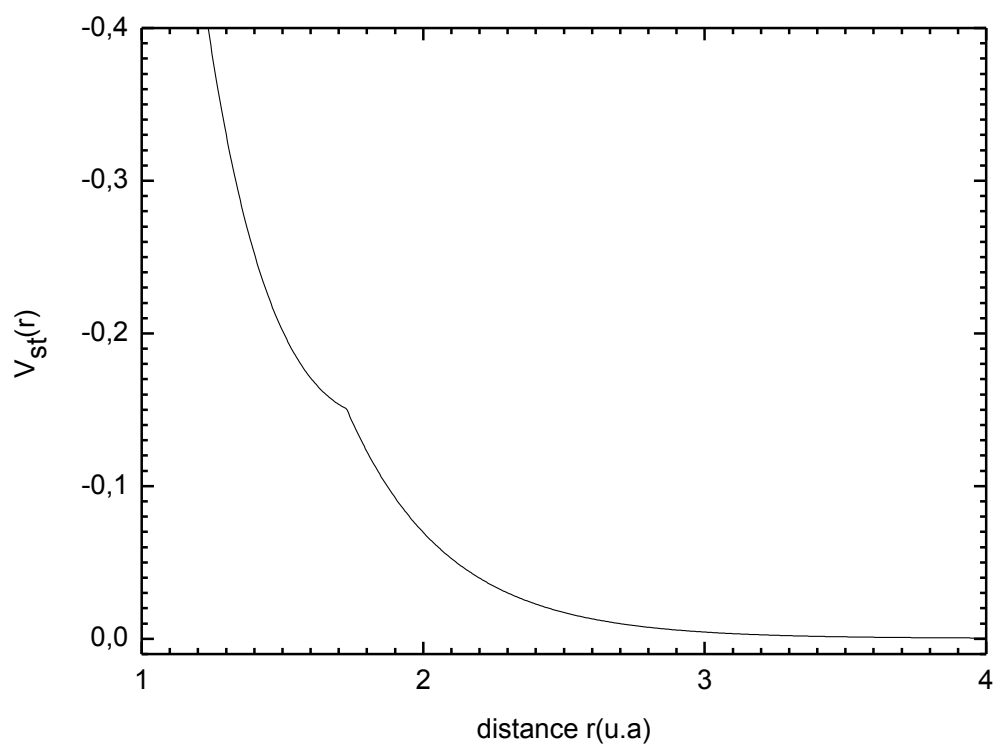


Figure II.7. Variation du potentiel statique en fonction de la distance radiale r pour la molécule HF.

Les figures II.6 et II.7 montrent clairement que le potentiel statique obtenu par les fonctions de Moccia augmente très rapidement dans la région des faibles distances quand r diminue. Dans la région des distances supérieures aux distances interatomiques, le potentiel évolue lentement pour atteindre un comportement asymptotique. En effet dans le cas de la molécule HCl le potentiel présente une discontinuité à $r = 2.404$ correspondant à la distance interatomique R_{HCl} et dans le cas de la molécule HF, le potentiel présente cette discontinuité à $r = 1.729 = R_{HF}$.

III.3 – potentiel de corrélation-polarisation

Nous avons déjà souligné que les molécules HCl et HF sont polaires, de moments dipolaires électriques de 1.1086 et 1.8261 Debye [9] respectivement. Ainsi, lors du passage de l'électron incident au voisinage d'une molécule, cette dernière sera encore plus polarisée. Nous introduisons, donc, dans ce travail le potentiel de polarisation afin de prendre en compte les effets de cette polarité. Plusieurs formes de potentiel de polarisation existent, nous mentionnons les plus utilisés, et ceux ayant prouvé leur succès dans les travaux menés par Aouchiche et *al* sur les molécules triatomiques H₂O [6] et H₂S [10].

III. 3.1 - Potentiel de polarisation de Buckingham

Lorsque le projectile est loin de la cible, l'effet de polarisation est décrit par un potentiel du type Buckingham donné par l'expression suivante [11] :

$$V_{P,B}(r) = -\frac{\alpha_d}{2(r^2 + d^2)^2} \quad (\text{II.11})$$

avec α_d la polarisabilité dipolaire électrique de la molécule, d paramètre seuil introduit pour éviter la divergence du potentiel au point $r=0$. Ce paramètre a été utilisé par Salvat*et al.* [11,12] et est donné par Mittleman et Watson [13] sous la forme : $d^4 = \frac{1}{2}\alpha_d a_0 Z^{-\frac{1}{3}} b_{pol}^2$, où b_{pol} est un paramètre ajustable, dépendant de l'énergie incidente. L'expression proposée par Salvat et *al* [11] pour ce paramètre, dans un travail récent, est :

$$b_{pol}^2 = \max \left\{ \frac{(E-50 \text{ eV})}{16 \text{ eV}}, 1 \right\}. \quad (\text{II.12})$$

III.3.2 - Potentiel de polarisation de Reid et Wadehra

Pour décrire les effets de polarisation, Reid et Wadehra [8] ont proposé une expression d'un potentiel qui doit satisfaire les conditions physiques que nous reprenons brièvement ci-dessous :

- Pour les grandes valeurs de r , le potentiel doit avoir la forme asymptotique suivante : $\frac{-\alpha_d}{2r^4} - \frac{\alpha_q}{2r^6}$

où α_d et α_q sont respectivement la polarisabilité dipolaire et quadripolaire électrique de la molécule considérée. Notons que les valeurs numériques des polarisabilités dipolaires utilisées dans ce travail sont rapportées par Lide [9] : $\alpha_{dHCL} = 2.63$ u.a, $\alpha_{dHF} = 0.8$ u.a. celles des polarisabilités quadripolaires sont rapportées par Jain et Baluja [7] : $\alpha_{qHCL} = 17.8$ u.a, $\alpha_{qHF} = 16.62$ u.a. Notons les deux remarques suivantes.

- Le potentiel doit décroître lorsque l'énergie incidente augmente de façon à ce que les électrons projectiles n'aient pas le temps nécessaire pour polariser la cible.
- Pour une énergie fixe, le potentiel de polarisation doit s'approcher rapidement de sa forme asymptotique pour les noyaux légers.

Ainsi, Reid et Wadehra [8] ont proposé la forme suivante

$$V_{P,RW}(r) = -\frac{\alpha_d r^2}{2(r^3 + d^3)^2} - \frac{\alpha_q - \frac{k^2}{Z}}{2(r^3 + d^3)^2} \quad (\text{II.13})$$

où $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ représente l'énergie de la particule incidente, Z est le nombre d'électrons de la molécule cible, et d est un paramètre ajustable.

Par ailleurs, il est connu que lors de l'approche d'un électron projectile d'une molécule cible polaire de nouveaux effets apparaissent. En effet une nouvelle énergie due à la corrélation des électrons apparaît, particulièrement à des énergies incidentes faibles. Ainsi Reid et Wadehra [8] ont proposé de calculer le paramètre ajustable en imposant une égalité entre le potentiel de polarisation V_P , et celui de la corrélation,

V_{corr} dans la région proche de la cible où les effets de corrélation sont très importants. Cette région est définie comme étant la limite de l'orbitale externe occupée où la densité de charges électronique présente un maximum. Dans cette région le potentiel de corrélation s'écrit [14] :

$$V_{corr}(r) = 0.062 \log r_s - 0.096 + r_s(0.018 \log r_s - 0.036) \quad (\text{II.14})$$

où r_s est le rayon de la sphère occupée par la charge de chaque électron, appelé aussi paramètre densité et est donné par : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{\frac{1}{3}}$.

Calcul du paramètre ajustable d

Le paramètre d s'obtient en imposant l'égalité entre les deux quantités données par les deux équations (II.13) et (II.14), à une valeur de r_{orb} choisie comme étant la distance radiale correspondant au maximum de la densité associé à la dernière orbitale occupée. On écrit alors :

$$V_{corr}(r_{orb}) = \frac{\alpha_d r_{orb}^2}{2(r_{orb}^3 + d^3)^2} - \frac{\alpha_q - \frac{k^2}{z}}{2(r_{orb}^3 + d^3)^2} \quad (\text{II.15})$$

On obtient ainsi la valeur du paramètre d :

$$d = \left(\sqrt{\frac{\alpha_d r_{orb}^2 - \alpha_q + \frac{k^2}{z}}{2V_{corr}(r_{orb})}} - r_{orb}^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.16})$$

D'après les courbes de la densité de charge électronique données par les figures (II.3) et (II.4), $r_{orb}(HCl)$ est égale à 1.67 u.a., $r_{orb}(HF)$ est égal à 0.76 u.a. Notons que l'équation (II.16) montre bien que le paramètre d est une fonction de l'énergie incidente de l'électron à travers le carré du vecteur d'onde $\vec{k}$.

III.3.3 - Potentiel de corrélation de Perdew et Zunger

Pour évaluer le potentiel de corrélation, Perdew et Zunger [15] supposent que l'énergie de corrélation d'un électron projectile avec le nuage électronique de la cible, à une distance r , est la même que si l'électron se déplaçait dans un gaz d'électrons libres de

densité ρ égale à la densité d'électron atomique locale. Les auteurs considèrent ainsi, le paramètre de densité r_s comme étant le rayon de la sphère contenant un électron du gaz. Le potentiel de corrélation de Perdew et Zunger est une fonction de ce seul paramètre r_s , son expression peut ainsi être donnée par [15] :

Pour $r_s < 1$

$$V_{corr,PZ}(r) = -0.0311 \log r_s + 0.0584 - r_s(0.00133 \log r_s - 0.0084) \quad (\text{II.17})$$

Pour $r_s \geq 1$

$$V_{cor,PZ}(r) = -\beta_0 \frac{1 + \frac{7}{6}\beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s}{\left(1 + \beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s\right)^2} \quad (\text{II.18})$$

où β_0 , β_1 et β_2 sont des constantes données par Salvat et *al.* [11] : ($\beta_0=0.1423$, $\beta_1=1.0529$, $\beta_2=0.3334$). Le potentiel de corrélation-polarisation s'obtient par la combinaison d'un potentiel de polarisation de type Buckingham $V_{p,B}(r)$ donné par l'équation (II.10) et un potentiel de corrélation obtenu dans le cadre de l'approximation de la densité locale "LDA" [12] :

$$V_{cp,LDA}(r) = \begin{cases} \max(V_{cor,PZ}(r), V_{p,B}(r)) & \text{si } r < r_{cp}, \\ V_{p,B}(r) & \text{si } r \geq r_{cp} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

où r_{cp} est le point d'intersection de la courbe du potentiel de polarisation de Buckingham et celle représentant le potentiel de corrélation-polarisation de Perdew et Zinger [15]. Ces deux potentiels sont reportés sur la figure (II.8) et (II.9) ; ainsi le point d'intersection des deux courbes est repéré à $r_{cpHF} = 1.317$ u.a dans le cas de la molécule HF et à $r_{cpHCl} = 1.839$ u.a dans le cas de la molécule HCl.

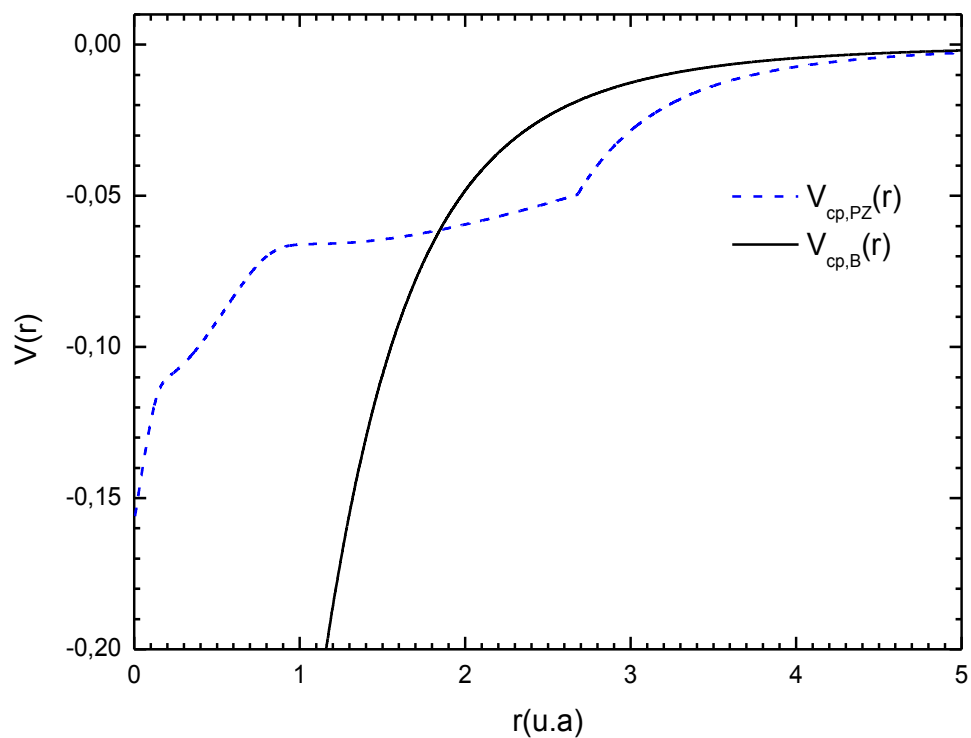


Figure II.8. Courbes de potentiel de Perdew et Zinger et de Buckingham (cas de HF).
Le point d'intersection des deux courbes indique la valeur de r_{cp} .

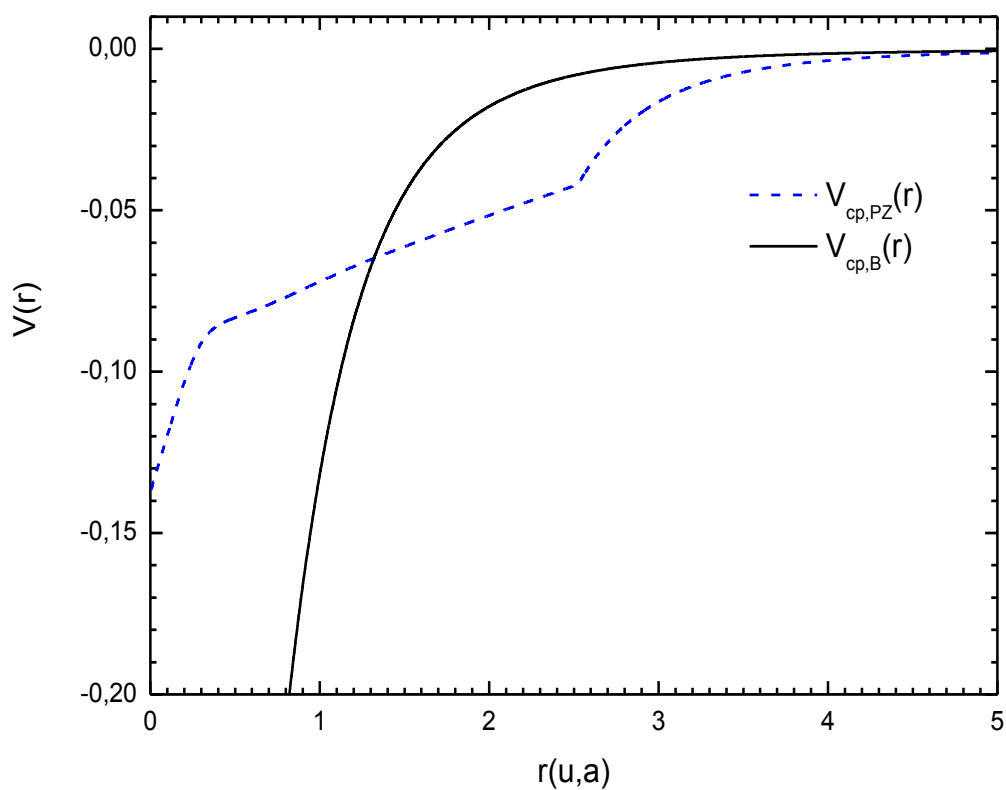


Figure II.9. Courbes de potentiel de Perdew et Zinger et de Buckingham (cas de HCl).
Le point d'intersection des deux courbes indique la valeur de r_{cp} .

III.3.4 – Potentiel de corrélation de Padial et Norcross

Un autre potentiel que nous proposons d'utiliser est introduit par Padial et Norcross [16]. Ce potentiel est fonction uniquement du paramètre, r_s , de la densité de charge. Suivant les valeurs de ce paramètre, Padial et Norcross [16] proposent des expressions différentes pour le potentiel, mais les valeurs limites sont raccordées.

Pour $r_s < 0.7$

$$V_{corr,PN}(r) = 0.0311 \log r_s - 0.0584 + 0.006 r_s \log r_s - 0.015 r_s \quad (\text{II.20})$$

$0.7 \leq r_s < 10$

$$V_{corr,PN}(r) = -0.07356 + 0.02224 \log r_s \quad (\text{II.21})$$

$r_s \geq 10$

$$V_{corr,PN}(r) = -\frac{0.584}{r_s} + 1.988 r_s^{-\frac{3}{2}} - 2.45 r_s^{-2} - 0.733 r_s^{-\frac{5}{2}} \quad (\text{II.22})$$

III.4 – Potentiel d'échange

Au cours d'une diffusion d'électrons par une molécule cible, il est probable qu'un électron projectile prend la place d'un autre électron éjecté de la cible ; ainsi, à cause de l'indiscernabilité des électrons (éjecté et diffusé), nous ne pouvons pas prédire, lequel des électrons est diffusé, l'incident ou l'éjecté de la cible. Pour cela, nous devons tenir compte de l'effet d'échange, qui est un phénomène plus important dans le cas des basses énergies. Comme dans le cas du potentiel de corrélation, dans ce travail, nous utilisons deux modèles de potentiel d'échange proposés par Thomas-Fermi [17] et Furness-McCarthy [18] et testés avec succès par Aouchiche et *al* [6,10].

III.4.1 – Potentiel d'échange de Thomas-Fermi

Le potentiel d'échange que nous proposons d'appliquer est obtenu à partir de l'approximation de Thomas-Fermi (dit aussi potentiel d'un gaz d'électrons libres) comme généralisation des potentiels de type Slater. Ce potentiel est souvent utilisé dans le calcul des états liés non relativistes, son expression est donnée pour la première fois par Mittleman et Waston [19], puis revisitée par Reily et Truhlar [20] et reconsidérée par Salvini et Thompson [17]. Sa forme finale peut être donnée par

$$V_e(r) = \frac{2}{\pi} K_F(r) \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \log \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right) \quad (\text{II.23})$$

Le module du vecteur de Fermi K_F est une fonction de la densité : $K_F = (3\pi^2\rho(r))^{\frac{1}{3}}$ et $\eta(r) = \frac{K^2 + 2I_s + K_F^2}{K_F}$ où K représente le vecteur d'onde de l'électron projectile et I_s est le seuil d'ionisation de la molécule.

III.4. 2 - Potentiel d'échange de Furness-McCarthy

Le second potentiel que nous utilisons est proposé par Furness et McCarthy [18]. Ce potentiel dérive directement de l'expression de l'interaction d'échange et est souvent utilisé dans les calculs des phénomènes d'ionisation. C'est un potentiel utilisé avec succès par Reid et Wadehra [8] pour le calcul des sections efficaces des gaz rares à basses énergies et par Aouchiche et al [6,10] dans le cas des molécules. Son expression est donnée par [21] :

$$V_{e,FM}(r) = \frac{1}{2} \left(E_D - \sqrt{E_D^2 + 4\pi\rho(r)} \right) \quad (\text{II.24})$$

où $E_D = E - V_{st}(r)$, E étant l'énergie de l'électron incident et V_{st} est le potentiel statique. La nouveauté dans ce potentiel est sa dépendance en fonction de l'énergie incidente, comme le montre bien son expression.

Le choix de ce potentiel est motivé aussi par les résultats obtenus lors de la diffusion d'électrons par les atomes d'hydrogène et d'hélium [22]. En effet Bransden et al [22] ont conclu que ce type de potentiel décrit avec précision les effets d'échange pour un projectile d'énergie supérieure à un Hartree.

Après avoir rappelé les différents potentiels d'échange et de corrélation-polarisation utilisés dans ce travail, nous souhaitons les confronter et les discuter dans le paragraphe suivant pour comprendre et mettre en valeur la manière dont ils évoluent en fonction de la distance radiale.

IV – Discussion des courbes de potentiels

Pour mieux comprendre l'utilité des différents potentiels de corrélation-polarisation et d'échange, utilisés dans ce présent travail et montrer leur rôle dans le calcul des sections efficaces différentielles et intégrales, nous discutons dans ce paragraphe

l'évolution de ces derniers en fonction de la distance r et ou en fonction de l'énergie E des particules incidentes.

IV.1 – Courbes de potentiels de corrélation-polarisation

Les variations des potentiels de corrélation-polarisation de Reid et Wadehra $V_{cp,RW}(r)$, de Padial et Norcross $V_{cp,PN}(r)$ et de Perdew et Zunger $V_{cp,PZ}(r)$ sont reportées avec le potentiel de Buckingham $V_{p,B}(r)$ sur la figure (II.10). On observe une allure presque identique entre le potentiel de polarisation de Padial et Norcross $V_{cp,PN}(r)$ [16] et celui de Perdew et Zunger $V_{cp,PZ}(r)$ [15] avec une évolution lente pour des distances faibles, alors que pour les distances supérieures, $V_{cp,PZ}(r)$ présente une discontinuité pour évoluer légèrement plus rapide. Le potentiel de polarisation de Reid et Wadehra, $V_{cp,RW}(r)$ [8] croit un peu plus rapidement et atteint un comportement asymptotique identique à celui de Buckingham [11] et de Perdew et Zunger [15] pour des distances intermédiaires et grandes. Contrairement aux trois autres potentiels, celui de Buckingham [11], $V_{p,B}(r)$, croit très rapidement avec r dans la région des faibles distances. La figure (II.10) montre aussi que le potentiel de Padial et Norcross, $V_{cp,PN}(r)$, converge moins rapidement que les trois autres potentiels.

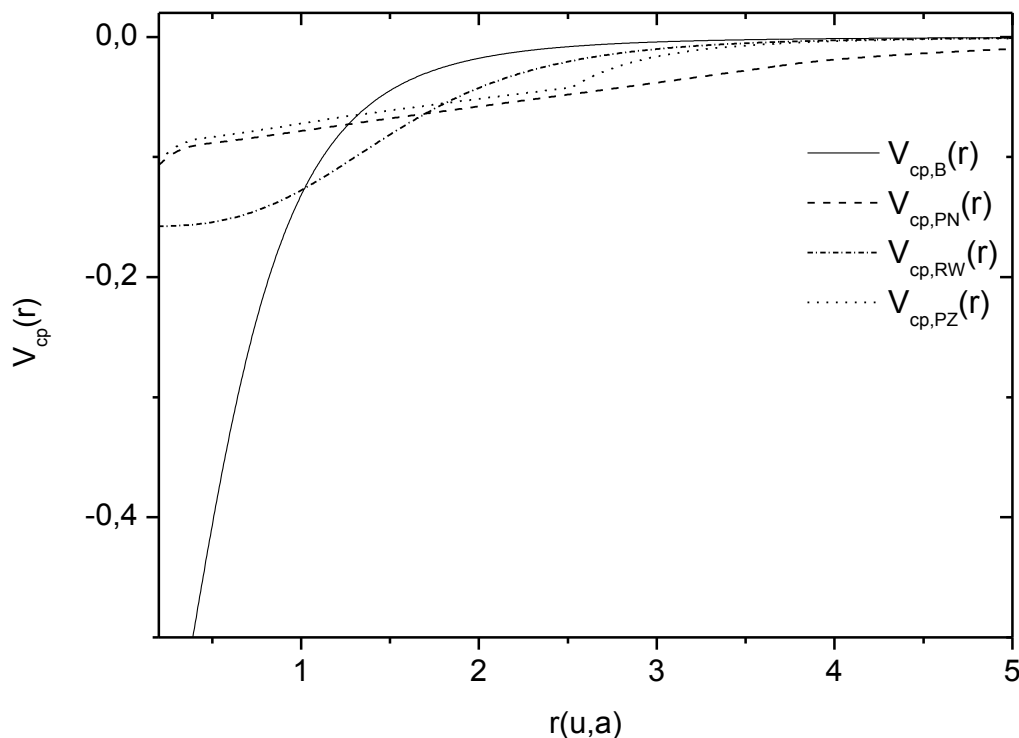


Figure II.10. Variation des potentiels de corrélation-polarisation en fonction de la distance r pour une énergie incidente de 20 eV.

IV.2 – Courbes des potentiels d'échange

La variation des deux potentiels d'échange de Thomas Fermi $V_{ex,TF}(r)$ et celui de Furness-McCarthy $V_{ex,FM}(r)$ en fonction de la distance r et pour différentes énergies de l'électron incident est illustrée sur les figures II.11 et II.12. Contrairement au potentiel $V_{ex,TF}(r)$ de Thomas-Fermi, celui de Furness-McCarthy présente un minimum aux alentours de $r=0.67$ u.a ; la profondeur de ce dernier diminue jusqu'à disparaître pour des énergies supérieures à 700 eV. Tandis que le potentiel d'échange de Thomas-Fermi garde la même forme pour des énergies plus élevées. Les deux potentiels montrent une variation très rapide avec l'énergie incidente sur une petite distance, allant de $r=0.23$ u.a. à $r=1.5$ u.a. En dehors de cet intervalle, les potentiels de Thomas-Fermi et de Furnes-McCarthy deviennent quasi-constants et ne dépendent presque pas de l'énergie incidente.

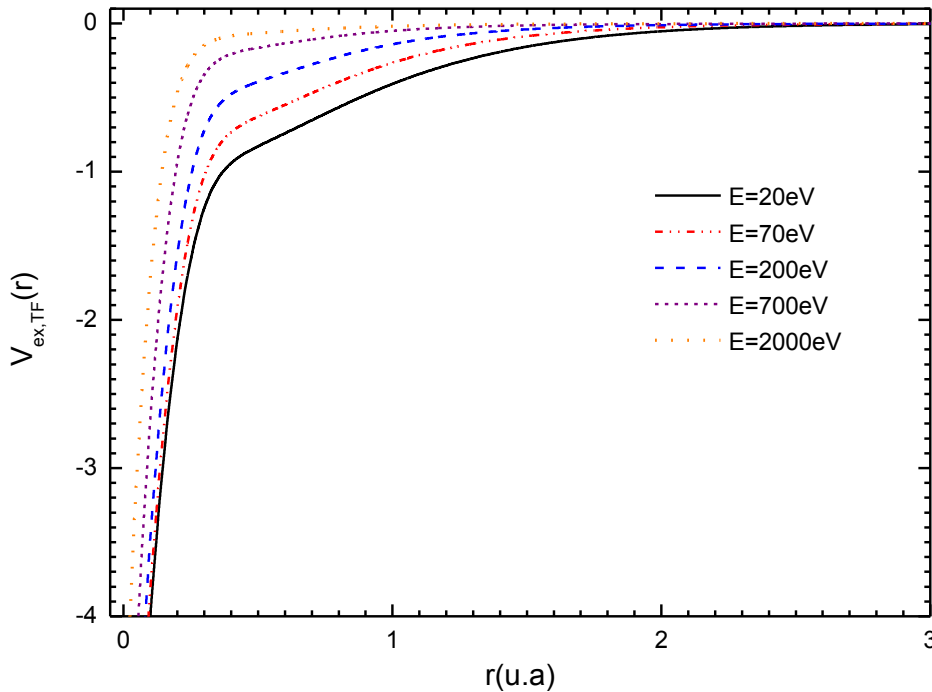


Figure II.11. Variation du potentiel d'échange de Thomas-Fermi en fonction de la distance r , pour différentes énergies incidentes.

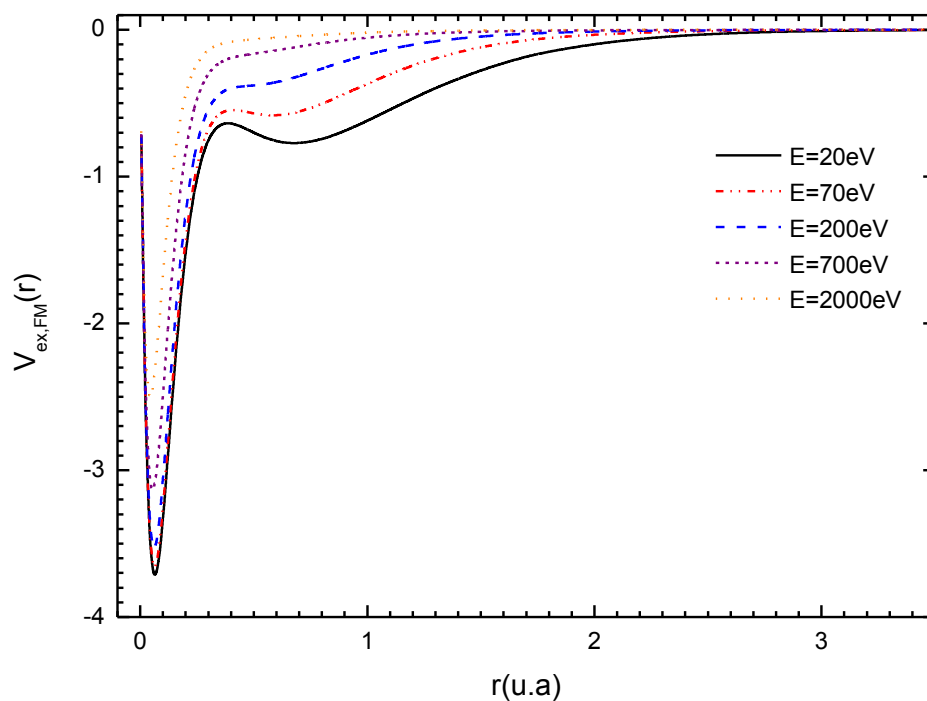


Figure II.12. Variation du potentiel d'échange de Furnes-McCarthy en fonction de la distance r , pour différentes énergies.

Après avoir décrit les deux molécules, rappeler les différents potentiels statique, d'échange et de corrélation-polarisations utilisés et analyser leurs évolutions, nous entamons un nouveau chapitre dans lequel nous présentons et discutons les sections efficaces doublement différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les molécules HCl et HF.

Références

- [1] - R. Moccia, J. Chem. Phys. **40**, 2186 (1964).
- [2] - R. Moccia, J. Chem. Phys. **40**, 2164 (1964).
- [3] - P. W. Atkins and J. D. E. Paula, Chimie physique, Editions De Boeck. Bruxelles (2004), page 456.
- [4] - S. S. Zumdahl, chimie générale, Editions CEC. Paris (1998), pages 245-250.
- [5] - A. Jain, J. Chem. Phys. **81**, 724 (1984).
- [6] - H. Aouchiche, C. Champion and D. Oubaziz, Rad. Phys. Chem, **77**, 107 (2008).
- [7] – A. Jain and K. L. Baluja, Phys. Rev. A **45**, 202(1992).
- [8] – D. D. Reid and J. M. Wadehra, Phys. Rev. A **50**, 4859(1994).
- [9] - David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [10] - H. Aouchiche, F. Medegga and C. Champion, Nucl. Instr. Meth, Phys, Res **B333**, 113 (2014)
- [11] – F. Salvat, A. Jablonski and C. J. Powell, Computer Physics Communication **165**, pages 157-190 (2004).
- [12] - F. Salvat, Phys. Rev. A **68**, 012708 (2003).
- [13] - M. H. Mittleman and K. M. Watson, Ann. Phys. **10**, 268 (1960).
- [14] – W. J. Carr, JR and A. A. Maradudin, Phys. Rev A **133**, 371 (1964).
- [15] – J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048(1981).
- [16] - N. T. Padial and D. W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
- [17] – S. Salvini and D. G. Thompson, J. Phys. B **14**, 3797 (1981).
- [18] – J. B. Furness and L. E. McCarthy, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **6**, 2280 (1973).
- [19] - M. H. Mittleman and K. M. Watson, Ann. Phys. **10**, 268 (1960).
- [20] – M. E. Reiley and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **63**, 2182 (1975).
- [21] – J. B. Furness and L. E. McCarthy, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **6**, 2280 (1973).
- [22] – B. H. Bransden, M. R. C. McDowell, C. J. Noble and T. Scott, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **9**, 1301 (1976).

CHAPITRE III

Sections efficaces doublement différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les molécules HCL et HF

I - Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus concernant les sections efficaces doublement différentielles (SEDD) et intégrales (SEI) pour la diffusion élastique d'électrons par les molécules de chlorure d'hydrogène (HCl) et de fluorure d'hydrogène (HF). Les calculs présentés dans ce travail, sont menés en utilisant le potentiel statique que nous avons calculé à l'aide des fonctions d'onde moléculaires déterminées par Moccia [1]. De plus, nous avons introduit les effets fins induits par la polarisation de la molécule et l'échange d'électrons. En effet, il est connu qu'aux basses énergies incidentes, l'électron projectile, lors de son passage au voisinage d'une molécule dipolaire repousse ses électrons et attire son noyau, ainsi il la polarise davantage. De plus l'électron incident peut éjecter un électron lié et prendre sa place dans la molécule et l'électron détecté sera l'éjecté et non le diffusé. Ainsi, nous avons construit un nouveau potentiel formé de combinaisons de quelques modèles de potentiels de corrélation-polarisation et d'échanges (discutés dans le chapitre II) ayant déjà montré leur puissance dans le cas des gaz rares [2] et aussi dans le cas des cibles atomiques, ioniques et moléculaires [3] ; la molécule d'eau [4,5] et la molécule H₂S [6] sont des exemples types.

Les sections efficaces doublement différentielles et intégrales de la diffusion des électrons par les molécules HCl et HF sont étudiées, dans ce présent travail, pour des énergies incidentes allant de 10 eV à 20 keV, domaine où les effets relativistes peuvent encore être négligés. Comme, il est impossible de présenter les sections efficaces différentielles pour toutes les différentes valeurs d'énergie, notre choix a porté sur des valeurs dont des résultats expérimentaux existent dans la littérature (notamment pour la molécule de chlorure d'hydrogène), et ce afin de pouvoir les confronter et tirer ainsi

une conclusion quant à la validité et la puissance de notre modèle. Nous devons rappeler, à ce stade, que ce modèle a été proposé et développé par champion *etal.* [7] et a été déjà appliqué avec succès au cas de la diffusion élastique d'électrons et de positrons par la molécule d'eau sous les formes gazeuse et liquide par Aouchiche*etal.* en 2008 [4] et à la molécule H₂S par Aouchiche*etal* en 2014 [6].

II – Sections efficaces doublement différentielles

Comme déjà dit plus haut, les calculs des sections efficaces doublement différentielles sont effectués en présence de quatre types de potentiels de corrélation-polarisation construit par nos soins comme déjà décrit dans le chapitre II paragraphe III.3 et de deux types de potentiels d'échange rigoureusement sélectionnés dans la littérature. Ainsi huit combinaisons de modèles de potentiels sont distinguées et nous présentons donc huit différentes sections efficaces doublement différentielles (SEDD) et huit sections efficaces intégrales (SEI).

Par ailleurs, pour une lecture simplifiée et pour des figures moins encombrantes, dans tout ce chapitre nous portons sur la partie notée (a) d'une même figure l'ensemble des sections efficaces différentielles obtenues avec la combinaison des quatre potentiels de corrélation-polarisation et le premier type de potentiel d'échange de Thomas-Fermi. Sur la partie (b) de la même figure, nous portons l'ensemble des sections efficaces doublement différentielles obtenues avec la combinaison des potentiels de corrélation-polarisation précédents et le deuxième type de potentiel d'échange de Furness-McCarthy. De plus, nous avons constaté que tous les résultats obtenus sur les sections efficaces doublement différentielles présentent une symétrie parfaite par rapport à un axe normal passant par $\theta=180^\circ$. Ainsi, dans tout ce chapitre nous ne présentons que les parties des courbes allant de 0° à 180° , la deuxième partie étant obtenue par effet miroir.

II. A - Sections efficaces doublement différentielles pour la molécule HCl

La gamme d'énergie sur laquelle nous calculons les sections efficaces étant assez large (10 eV à 20 keV), nous distinguons trois intervalles : celui des basses énergies, des énergies intermédiaires et des hautes énergies. Notons, aussi, que dans le cas de la diffusion par la molécule HCl nous comparons nos résultats avec les sections efficaces

mesurées par Gote et al [8], et ce dans le but d'évaluer notre modèle et de pouvoir tirer une conclusion.

II.A.1 – Sections efficaces différentielles aux basses énergies

Les figures II.1 représentent les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl aux basses énergies incidentes et pour les différentes combinaisons de potentiel d'échange et de corrélation-polarisation déjà citées.

i) L'énergie incidente $E_i = 20$ eV

La courbe en trait noir de la figure II.1 représente la section efficace doublement différentielle obtenue uniquement avec le potentiel statique $V_{st}(r)$ pour des énergies incidentes de 20 eV. On observe un minimum aux alentours de 80° et une amplitude de diffusion vers l'arrière importante à cette valeur d'énergie incidente. Nous avons aussi porté sur cette figure les sections efficaces doublement différentielles mesurées par Gote et al [8] pour tester notre modèle. Nous constatons immédiatement que l'amplitude de la SEDD calculée est généralement inférieure à l'expérimentale hormis pour des angles de diffusion $130^\circ \leq \theta \leq 160^\circ$. De plus l'allure n'est pas tout à fait reproduite théoriquement. En particulier le deuxième minimum prouvé expérimentalement n'est pas obtenu dans ce calcul utilisant que le potentiel statique, d'où la nécessité d'introduire les potentiels associés aux effets fins tels que les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Nous proposons ainsi de recalculer les sections efficaces doublement différentielles en introduisant séparément les potentiels de corrélation-polarisation d'une part et les potentiels d'échange d'autre part.

Sur la figure II.1.a, nous avons représenté les SEDDs calculées pour les quatre combinaisons des potentiels de corrélation-polarisation suivantes : $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,B}(r)$ (trait rouge), $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,PN}(r)$ (trait vert), $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,PZ}(r)$ (trait bleu), $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,RW}(r)$ (trait olive). Nous constatons une nette amélioration de l'allure des différentes sections efficaces doublement

différentielles. En effet, l'amplitude expérimentale commence à être reproduite. En particulier les deux minimums prouvés expérimentalement aux alentours de $\theta = 70^\circ$ et $\theta = 140^\circ$ sont retrouvés aux alentours de $\theta \approx 73^\circ$ et $\theta \approx 130^\circ$. De plus les profondeurs de ces deux minimums s'approchent de celles observées expérimentalement. En particulier, les sections efficaces différentielles obtenues avec le potentiel de Buckingham [3] (trait rouge) et celui de Padial et Norcross [9] (trait vert) présentent des profondeurs et des positions du puits plus proches des observations expérimentales. Notons aussi que dans l'intervalle des angles de diffusion allant de 30° à 70° , nos résultats sont en bon accord avec ceux de l'expérience pour les quatre potentiels de corrélation-polarisation. De plus dans l'intervalle des angles de diffusion allant de 80° à 130° , les potentiels de polarisation de Buckingham (trait rouge) et de Reid et Wadehra [2] (trait olive) reproduisent suffisamment les mesures. Cependant de 130° à 180° c'est plutôt le potentiel de Padial et Norcross [9] (trait vert) et celui de Perdew et Zinger [12] (trait bleu) qui s'approchent le plus des mesures.

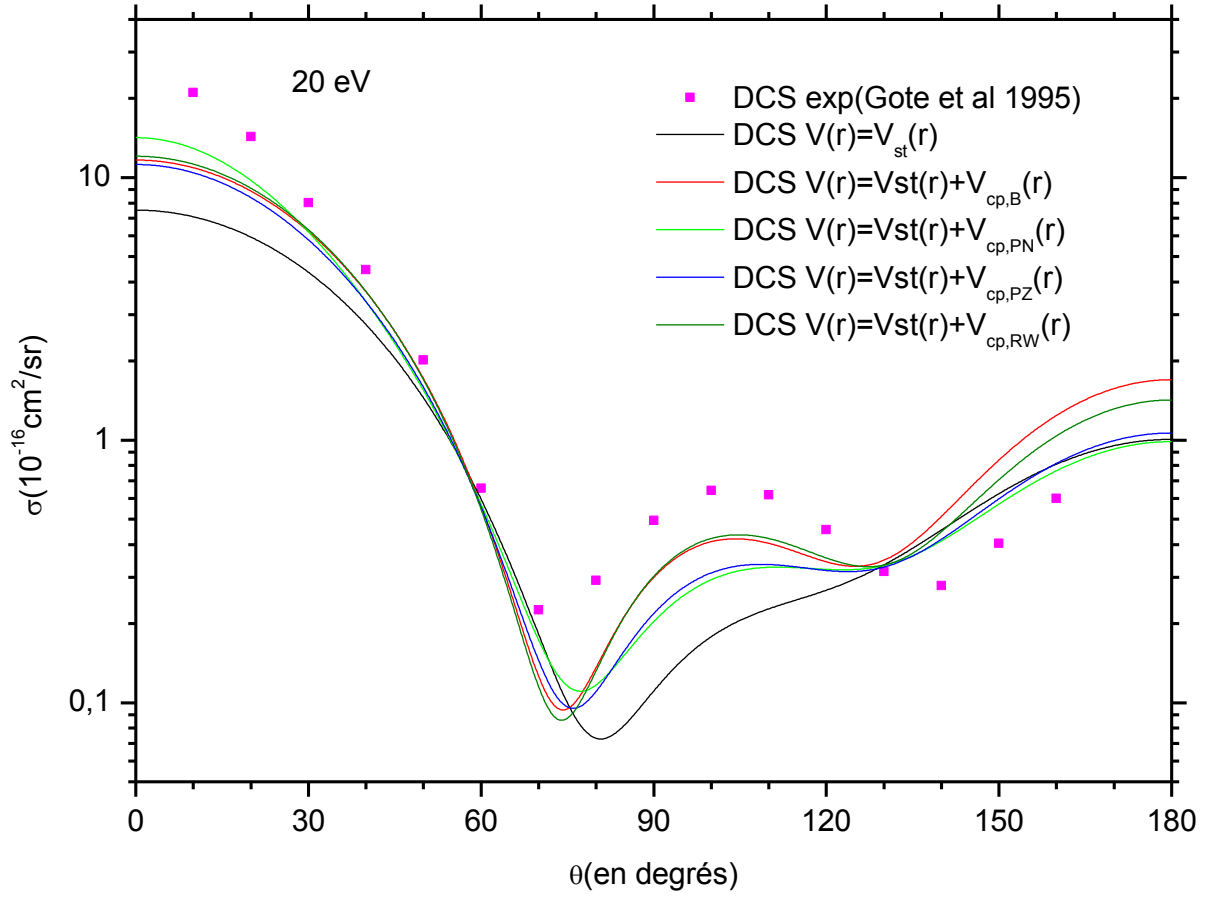


Figure II.1. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets de corrélation-polarisation pour une énergie de 20 eV.

La figure II.1 représente les SEDDs obtenues uniquement avec le potentiel d'échange proposé par Thomas-Fermi [10] et Furness-McCarthy [11] notés respectivement $V_{TF}(r)$ et $V_{FM}(r)$. Sur cette figure sont portées également la section efficace doublement différentielle calculée uniquement avec le potentiel statique (trait noir) et les mesures rapportées par Goteet *al* [8] pour comparaison. Dans ce cas aussi, les effets d'échanges sont évidents et les améliorations sont perceptibles. Nous constatons particulièrement que l'allure des SEDDs calculées est identique à celle des mesures dans les intervalles $20^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ et $80^\circ \leq \theta \leq 140^\circ$. De plus, notons l'apparition d'un deuxième minimum à l'endroit indiqué par l'expérience.

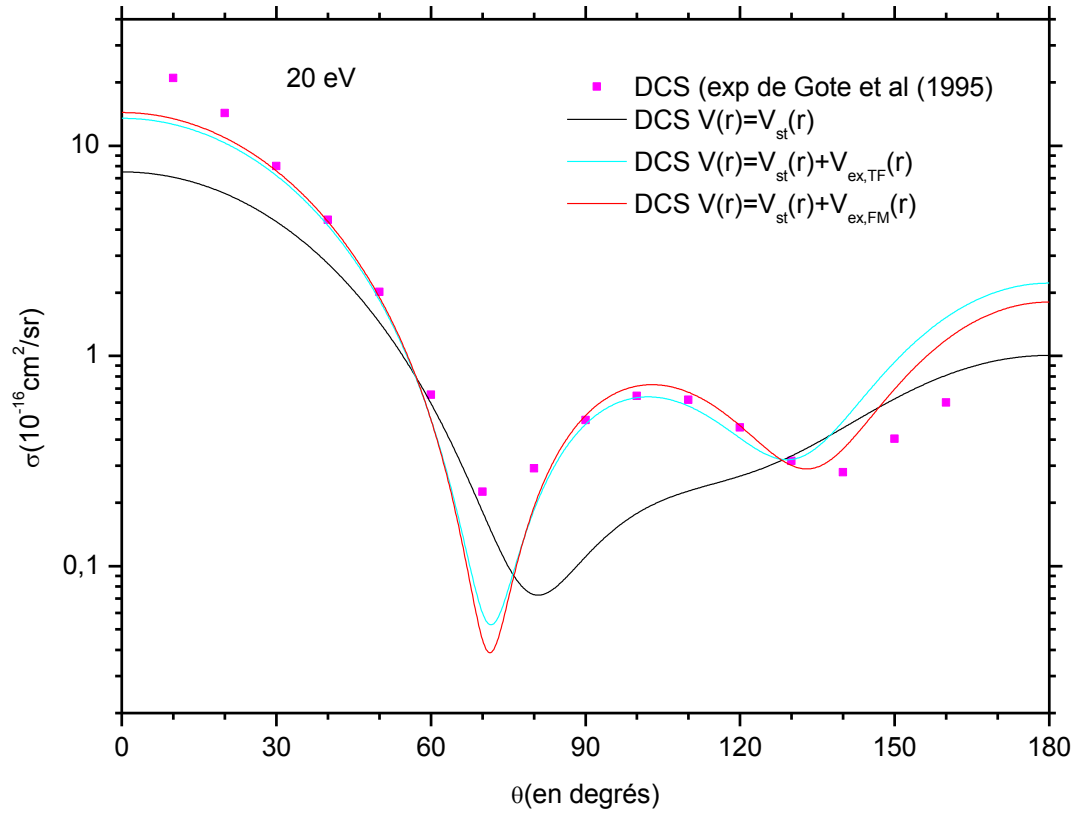


Figure II.2. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets d'échange pour une énergie de 20 eV.

Quand on considère les différentes combinaisons des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange simultanément, nous constatons une nette amélioration. La figure II.3 montre les sections efficaces doublement différentielles calculées à partir de ces différentes combinaisons ; la partie (a) représente les SEDDs issues de la combinaison des quatre potentiels de polarisation avec le potentiel d'échange de Thomas-Fermi : $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,B}(r) + V_{TF}(r)$ (trait rouge), $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,PN}(r) + V_{TF}(r)$ (trait vert), $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,PZ}(r) + V_{TF}(r)$ (trait bleu), $V(r) = V_{st}(r) + V_{cp,RW}(r) + V_{TF}(r)$ (trait jaune) et sur la partie (b) de la figure sont représentées les SEDDs calculées à partir de ces mêmes potentiels de polarisation combinés au potentiel d'échange de Furnes-McCarthy [11]. Ainsi, nous notons un accord excellent entre les différentes sections efficaces doublement différentielles calculées et les résultats expérimentaux. L'allure et l'ordre de grandeur sont reproduits, les minimums sont retrouvés aux bonnes valeurs de l'angle de diffusion $\theta \approx$

71° et $\theta \approx 135^\circ$. La profondeur du deuxième minimum est bien reproduite, cependant une différence a été observée pour celle du premier minimum. En effet, cette profondeur est plus importante pour le potentiel d'échange de Furness-McCarthy [11] associé au potentiel de corrélation-polarisation de Bukingham [3] (trait rouge). Notons que la section efficace différentielle reproduisant plus la profondeur expérimentale est celle évaluée à partir du potentiel de corrélation-polarisation de Reid et Wadehra [2] combiné au potentiel d'échange de Thomas-Fermi [10] (trait jaune).

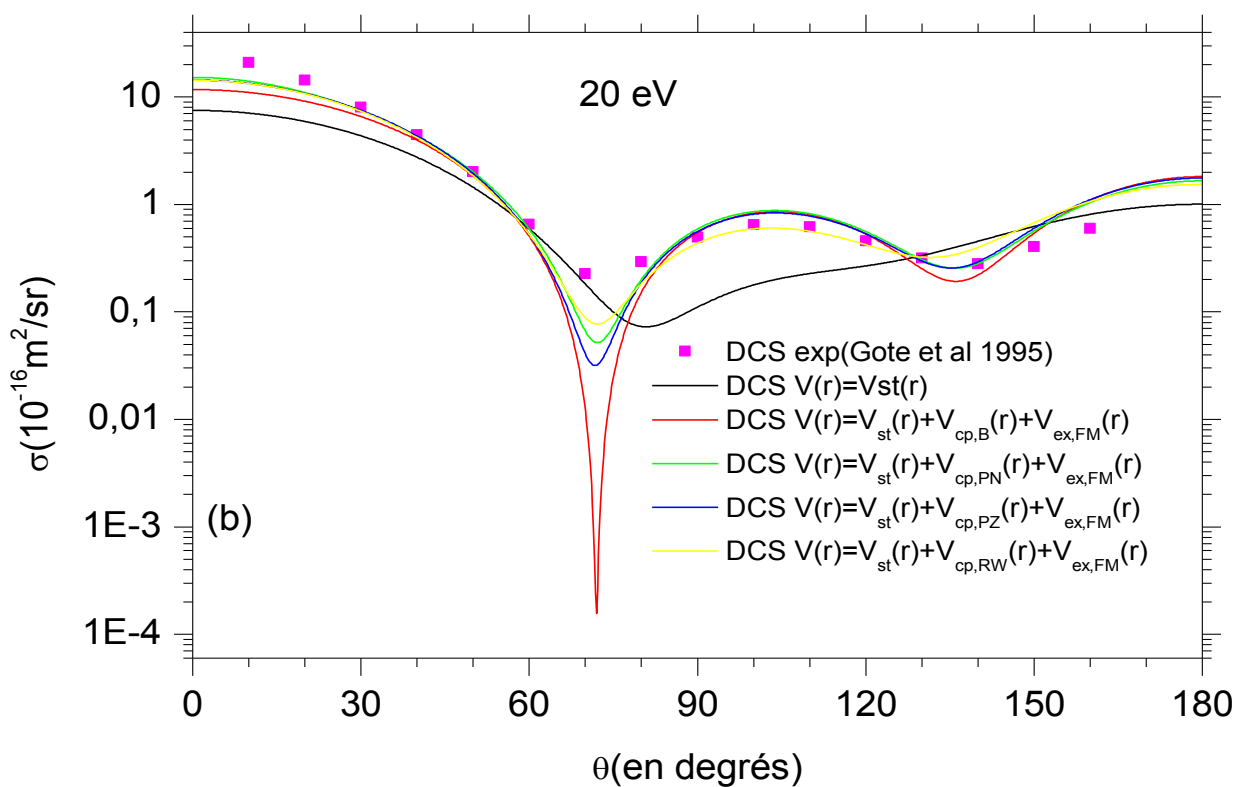
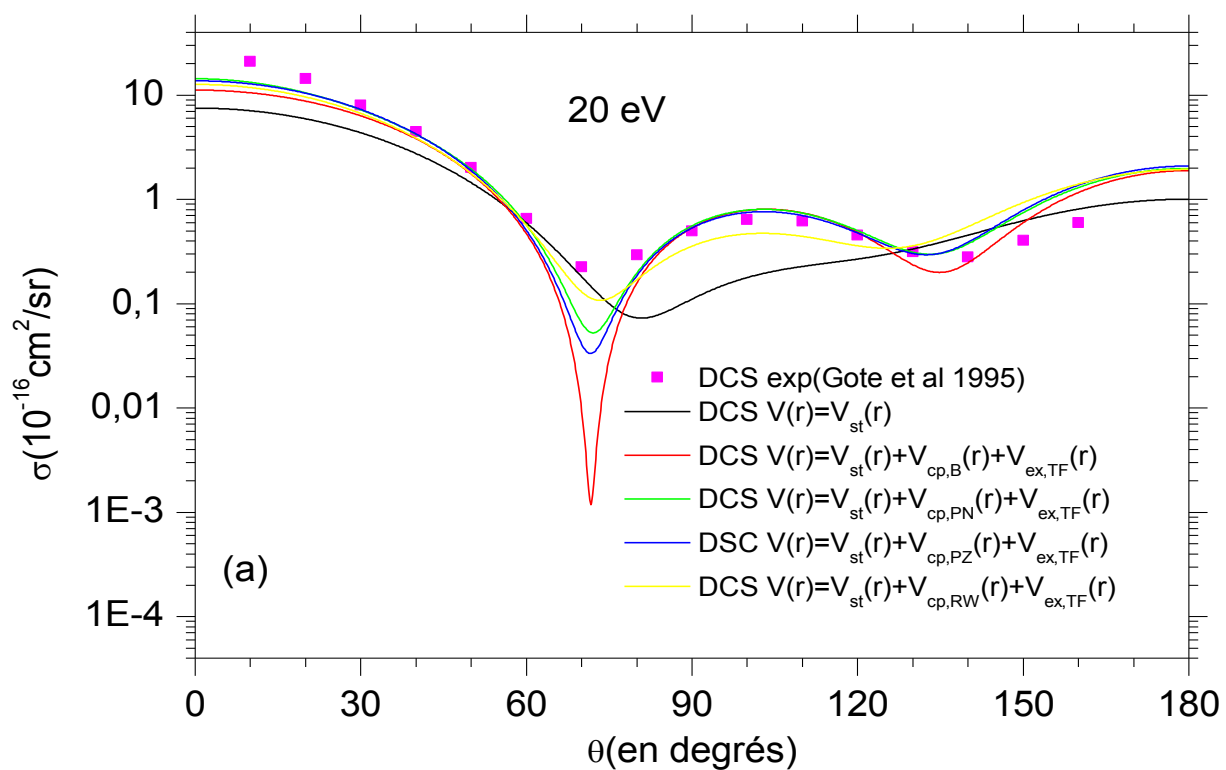


Figure II.3. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 20 eV.

ii) L'énergie incidente $E_i = 50$ eV

La section efficace doublement différentielle, obtenue avec le potentiel statique (trait noir) à une énergie incidente de 50 eV montre une allure générale identique à la SED expérimentale [8] (Fig.II.4). Les deux minimums observés expérimentalement sont reproduits à des positions très proches mais avec des profondeurs plus importantes. En effet, le premier minimum est situé à $\theta = 61.5^\circ$; le deuxième repéré à $\theta = 133^\circ$ est légèrement décalé par rapport à la position expérimentale (140°). La comparaison avec les SEDDs à 20 eV donnés par la Fig.II.1 montre clairement que lorsque l'énergie incidente passe de 20 eV à 50 eV, la SEDD calculée à partir du potentiel statique s'approche plus de la SEDD expérimentale [8]. L'introduction des potentiels de corrélation-polarisation confirme l'allure générale de la section efficace différentielle et réduit la profondeur du premier minimum, notamment celle utilisant le potentiel de Perdew et Zinger (trait bleu). Notons que, malgré le fait que les différentes combinaisons des potentiels conduisent à des sections efficaces différentielles identiques à celles obtenues avec le potentiel statique aux alentours du deuxième minimum, leur rôle reste important aux faibles angles de diffusion et aux alentours du premier minimum.

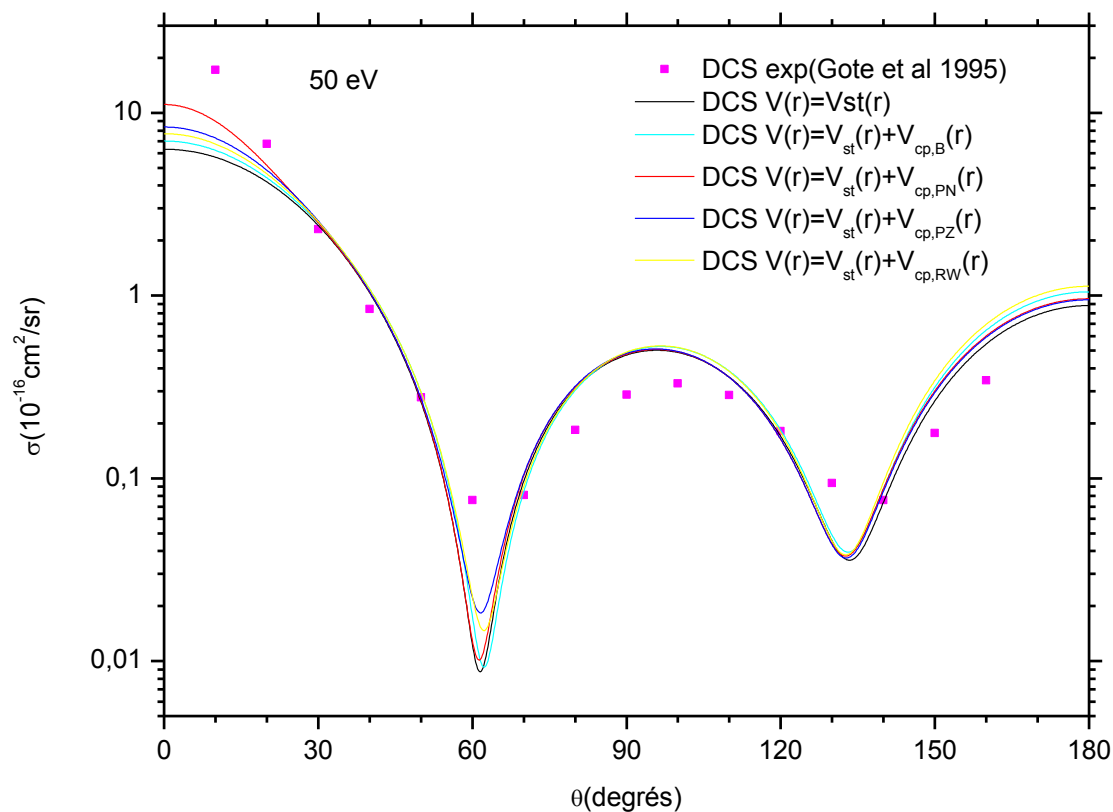


Figure II.4. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets de corrélation-polarisation pour une énergie de 50 eV.

Par ailleurs, nous avons reporté sur la figure II.5 les sections efficaces différentielles obtenues en introduisant les potentiels d'échange de Thomas-Fermi (courbe en rouge) et Furnes-McCarthy (courbe en vert). Nous constatons immédiatement que le premier potentiel déplace la position du minimum à 135° pour s'approcher de la position expérimentale et le deuxième réduit la profondeur du premier minimum pour mieux s'approcher aussi de la profondeur expérimentale.

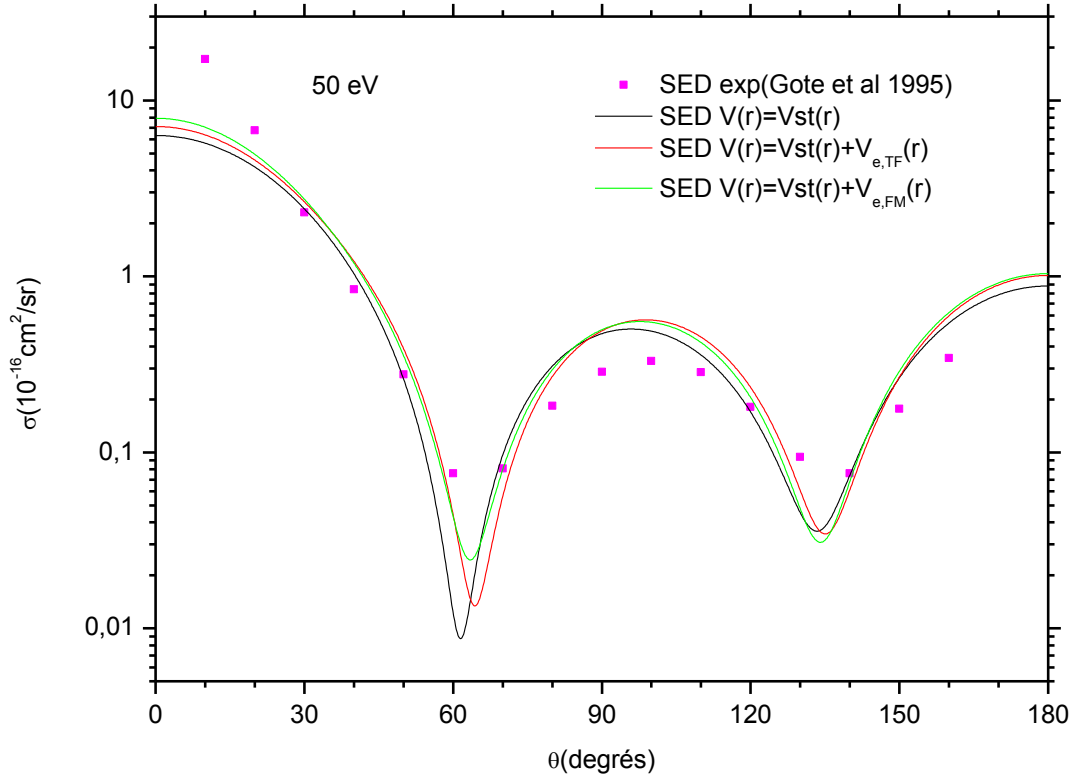


Figure II.5. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets d'échange pour une énergie de 50 eV.

Nous avons aussi calculé les SEDDs pour les quatre combinaisons des potentiels de corrélation et d'échange. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure II.6. Comme dit plus haut, la section efficace obtenue à partir du potentiel statique, montre que le premier puits obtenu est trop profond par rapport à celui mesuré. L'introduction des potentiels d'échange et de corrélation-polarisation réduit sa profondeur et déplace la position du deuxième minimum pour les rapprocher des observations expérimentales. En effet, le potentiel de corrélation-polarisation de Perdew et Zinger [12] combiné au potentiel d'échange de Furness-McCarthy [11] donne la meilleure SEDD. Notons que de façon générale, les différentes sections efficaces différentielles reproduisent correctement les observations expérimentales. Toutefois de légers écarts sont relevés pour des angles de diffusion faibles ; nos prédictions sont légèrement inférieures et légèrement dispersées. Ceux-ci notent de façon évidente, les effets de corrélation-polarisation et d'échange à des faibles énergies et faibles déviations. Notons que la meilleure combinaison de potentiels rapprochant le plus nos prédictions des

observations expérimentales est celle du potentiel de Padial et Norcross [9] combinée au potentiel d'échange de Furness-McCarthy [11] (trait bleu).

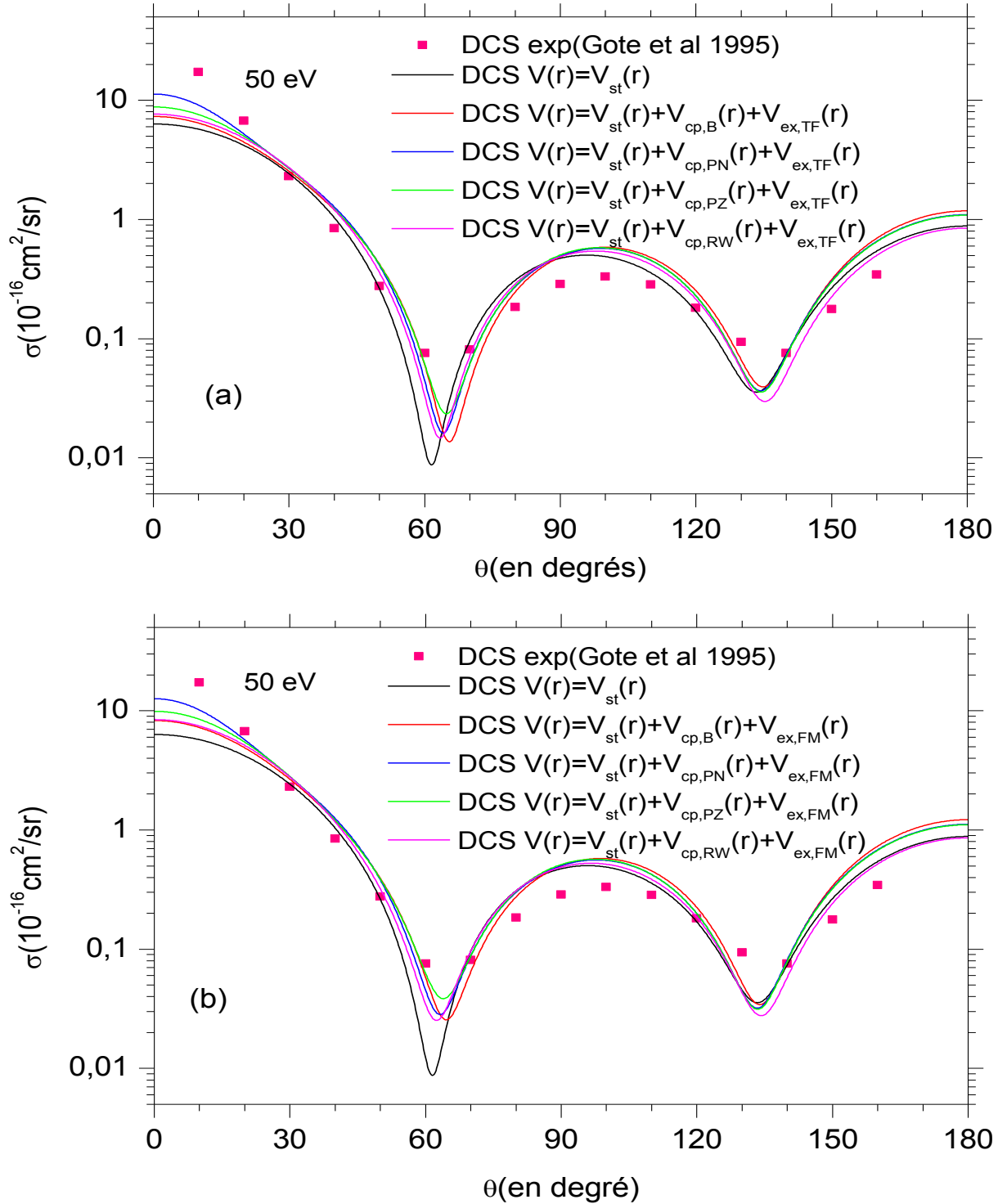


Figure II.6. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCL. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 50 eV.

ii) l'énergie incidente $E_i = 100 \text{ eV}$

Les SEDDs obtenues avec une énergie incidente de 100 eV sont reportées sur la figure II.7. La SEDD en trait noir est obtenue avec le potentiel statique seul. De façon générale, la section efficace différentielle est suffisamment bien reproduite. Les deux minimums sont observés aux alentours correctes de l'angle de diffusion $\theta_1=50^\circ$ et $\theta_2=120^\circ$. Toutefois, la profondeur du deuxième minimum prédit par nos calculs est plus importante que celle de la réalité expérimentale. De plus vers les faibles angles de diffusion, l'amplitude théorique est légèrement inférieure à celle prouvée expérimentalement. Ainsi, nous introduisons les différents potentiels de corrélation-polarisation afin d'améliorer les résultats théoriques. Les différentes SEDDs obtenues avec ces potentiels sont aussi reportés sur la figure II.7. En effet, nous constatons que le potentiel de Reid et Wadehra [2] (couleur olive) réduit bien la profondeur du puits sus-cité. Alors que celui de Padial et Norcross [9] (trait rouge) augmente légèrement l'amplitude de la SEDD pour les faibles angles de diffusion ($\theta \leq 20^\circ$).

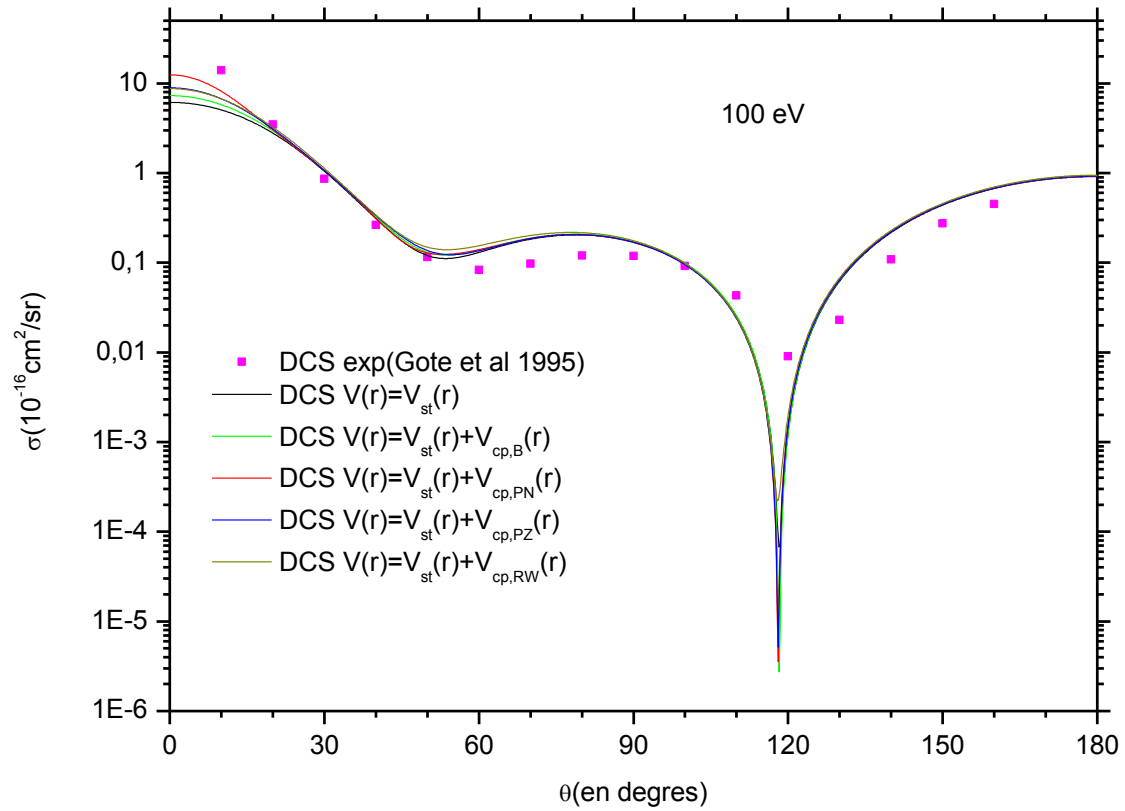


Figure II.7. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets de corrélation-polarisation pour une énergie de 100 eV.

Par ailleurs, la figure II.8 montre que l'introduction des potentiels d'échange de Thomas-Fermi [10] (trait bleu) et de Furnes McCarthy [11] (trait vert) améliore les résultats par rapport à ceux obtenus par le potentiel statique. Particulièrement, le potentiel d'échange de Thomas-Fermi (trait bleu) diminue de manière importante la profondeur du deuxième minimum tout en améliorant sa position. Cependant, quelques insuffisances persistent particulièrement aux faibles angles de diffusion. Nous introduisons ainsi les différentes combinaisons de potentiels de corrélation-polarisation et d'échange.

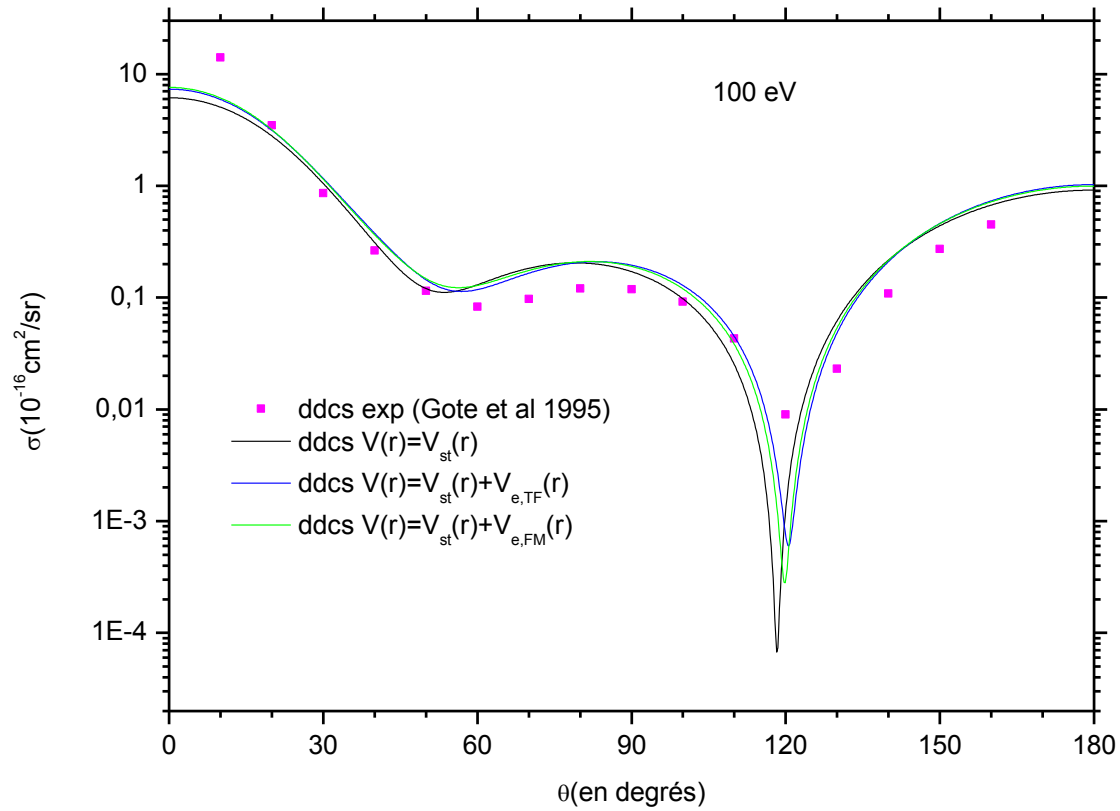


Figure II.8. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl. Effets d'échange pour une énergie de 100 eV.

Les SEDDs obtenues sont reportées sur la figure II.9. Nous constatons que la position du minimum se déplace de $\theta = 118^\circ$ à $\theta = 120^\circ$ et la profondeur du puits diminue de manière très remarquable. En particulier le potentiel de Reid et Wadehra combiné au potentiel d'échange de Thomas-Fermi (trait bleu) donne le meilleur résultat. Notons que les effets de corrélation-polarisation et d'échange diminuent progressivement en passant d'une énergie incidente de 20 eV à 50 eV et puis à 100 eV.

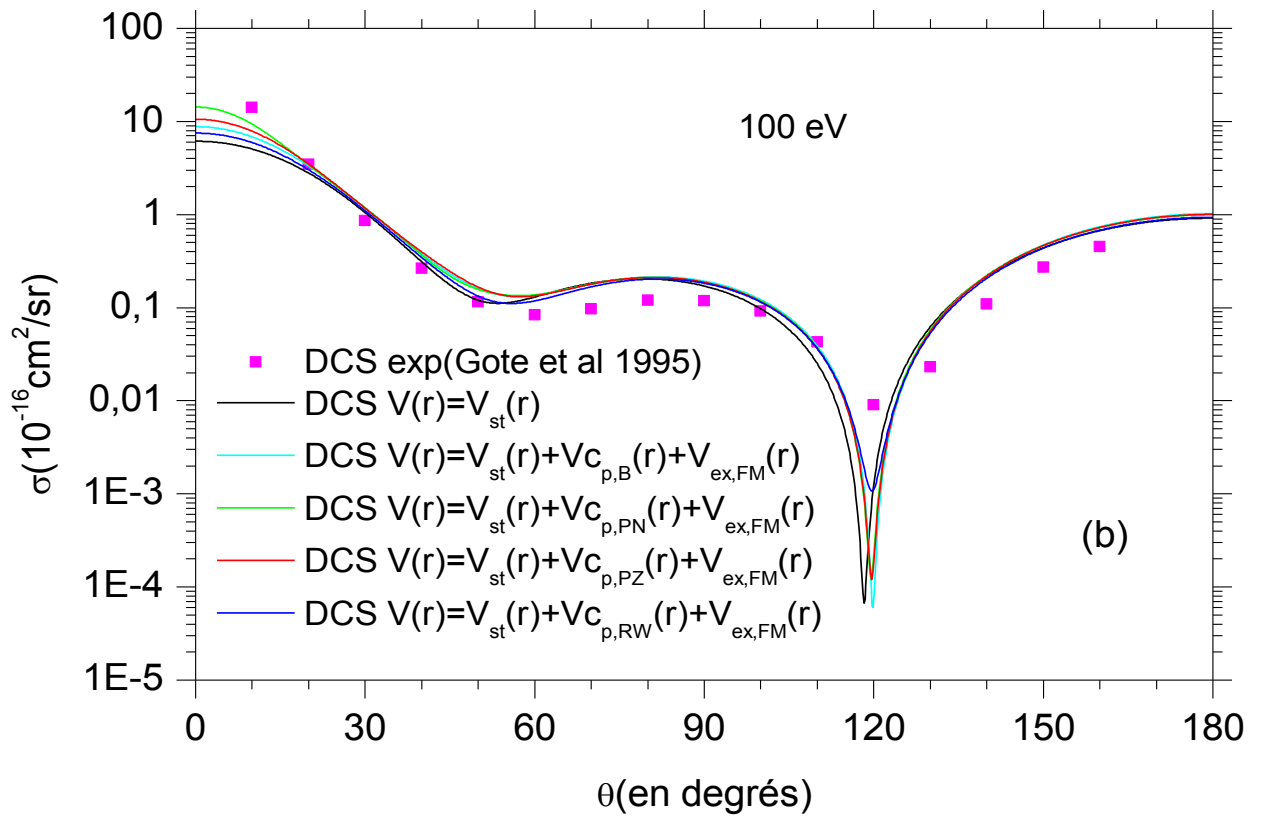
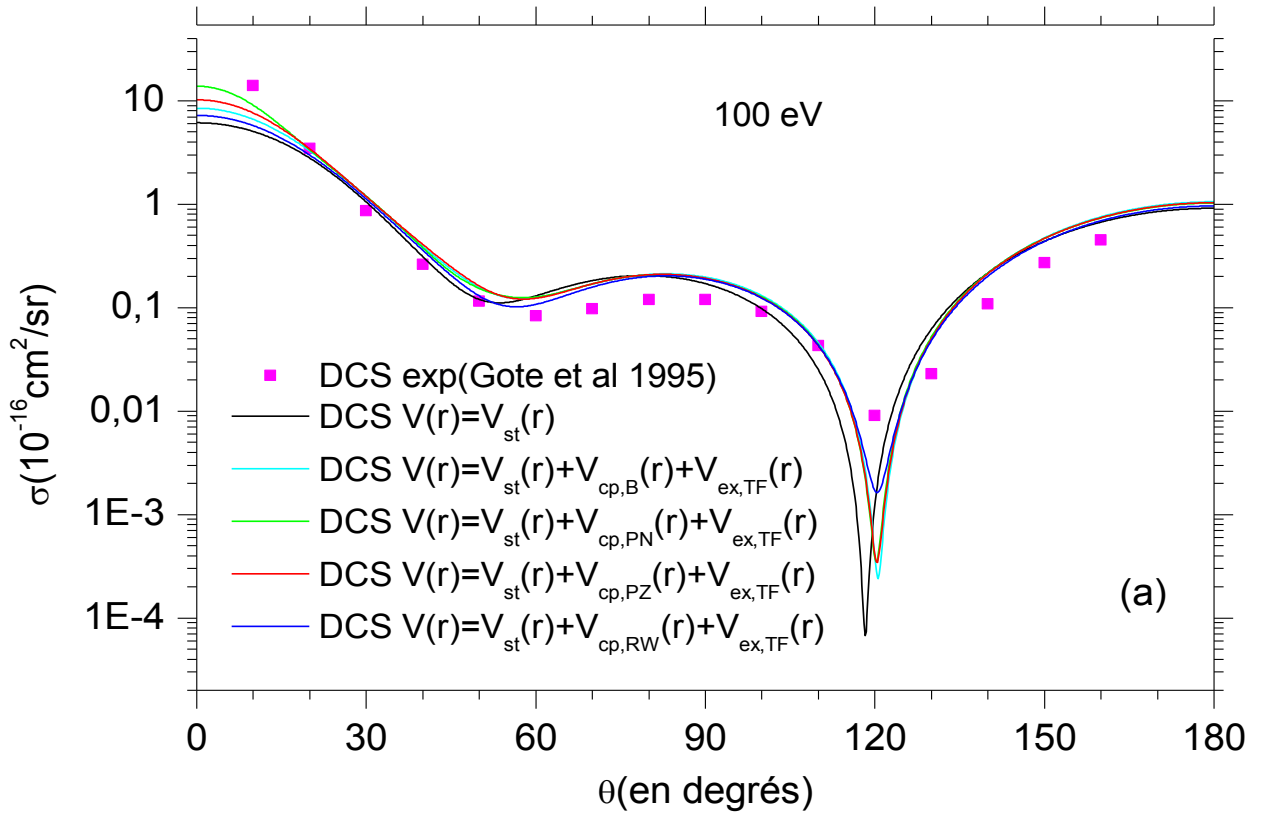


Figure II.9. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCL. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 100 eV.

II.A.2 – Sections efficaces différentielles aux énergies intermédiaires

i) L'énergie incidente $E_i = 200$ eV

De même que précédemment, nous avons calculé les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique à une énergie incidente de 200 eV. La SEDD calculée à partir du potentiel statique seul (trait noir) reproduit de manière satisfaisante les données expérimentales obtenues par Gote et *al* [8] voir (Fig.II.10). Toutefois, la profondeur du puits prédit théoriquement est légèrement plus importante et sa position est située à $\theta = 105^\circ$, au moment où la position expérimentale est située à l'angle $\theta = 110^\circ$. De plus, à des faibles angles de diffusion ($\theta \leq 20^\circ$), l'amplitude de la SEDD calculée est légèrement inférieure. Comme on l'a déjà fait précédemment, pour affiner nos calculs, nous avons introduit les effets fins représentés par les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. L'amélioration des résultats paraît évidente comme le montre la figure II.10 où les différentes SEDDs sont reportées. En effet, la position du minimum s'approche de celle obtenue expérimentalement pour la majorité des SEDDs calculées. De plus, l'amplitude de la SEDD à des faibles angles de diffusion ($\theta \leq 20^\circ$) se rapproche de celle déterminée expérimentalement par Gote et *al* [8], en particulier la SED obtenue à partir du potentiel de corrélation de Reid et Wadehra [2] combiné avec le potentiel d'échange de Thomas-Fermi [10] (trait bleu).

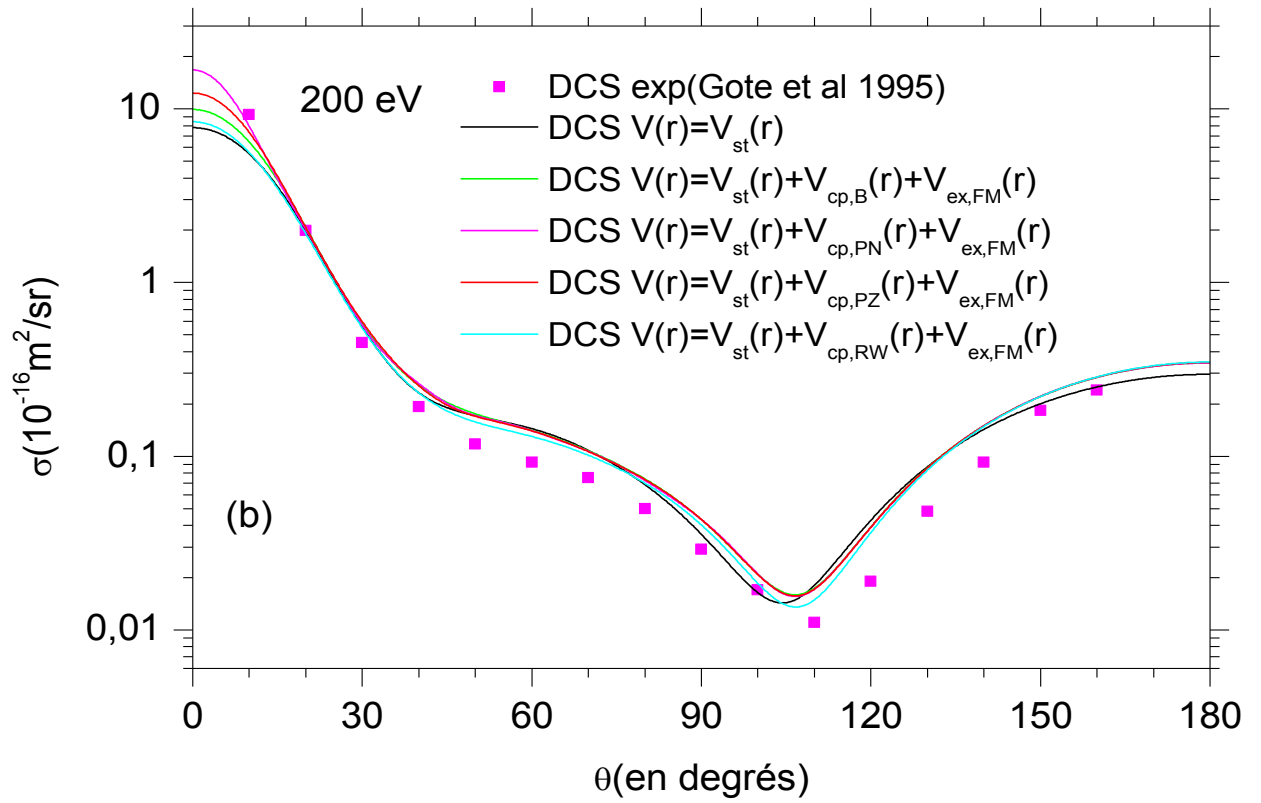
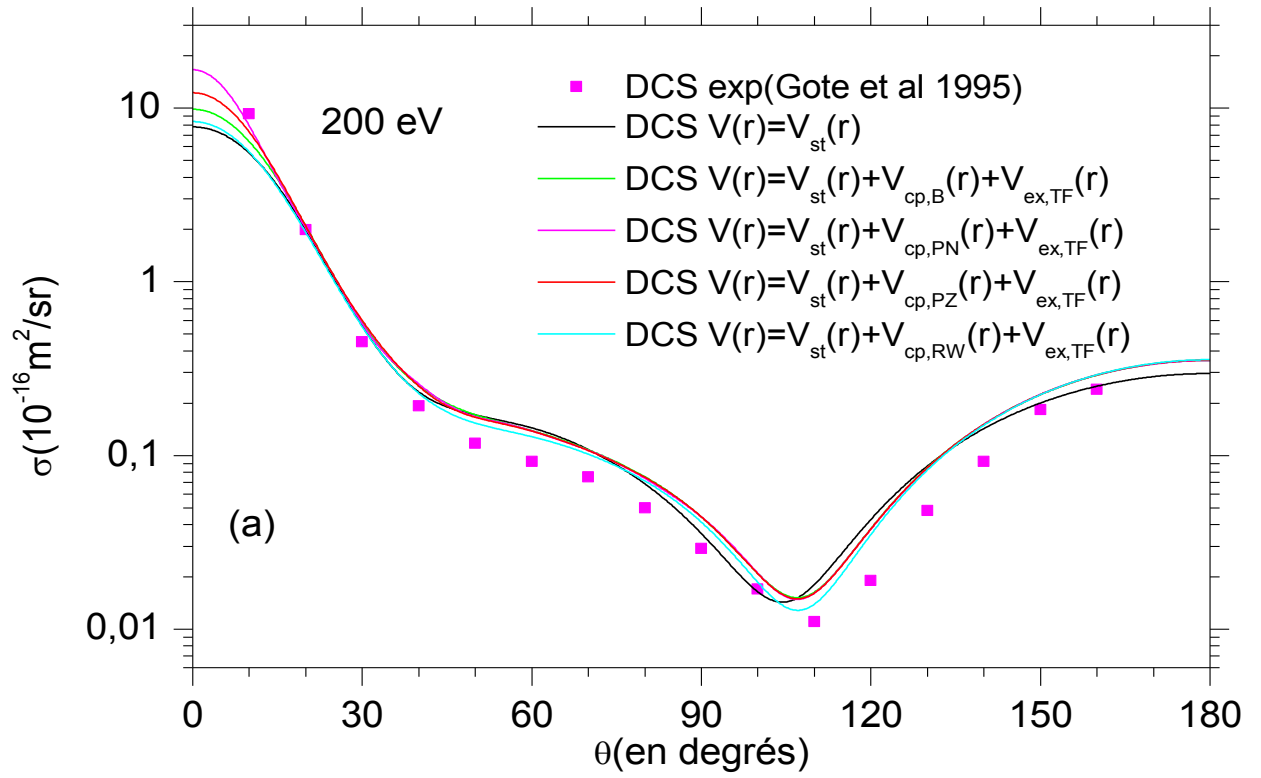


Figure II.10. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCL. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 200 eV.

ii) L'énergie incidente $E_i = 300 \text{ eV}$

Nous avons aussi calculé les SEDDs à une énergie incidente de 300 eV pour un potentiel statique seul d'abord et par la suite en introduisant les différentes combinaisons des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Les différents résultats obtenus sont représentés sur la figure II.11. De façon générale, le premier minimum observé à des énergies incidentes inférieures a disparu. Le deuxième minimum s'élargit et diminue de profondeur, les différentes SEDDs obtenues sont en très bon accord entre elles et aussi avec la SEDD (noir) calculée uniquement à l'aide du potentiel statique. Néanmoins, pour les faibles angles de diffusion, ces SEDDs sont un peu dispersées. Nous pouvons conclure finalement, que les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange n'ont d'effets à des énergies intermédiaires qu'à des angles de diffusion faibles. Notons pour finir, qu'à notre connaissance aucune donnée expérimentale n'existe pour cette valeur d'énergie pour pouvoir les comparer.

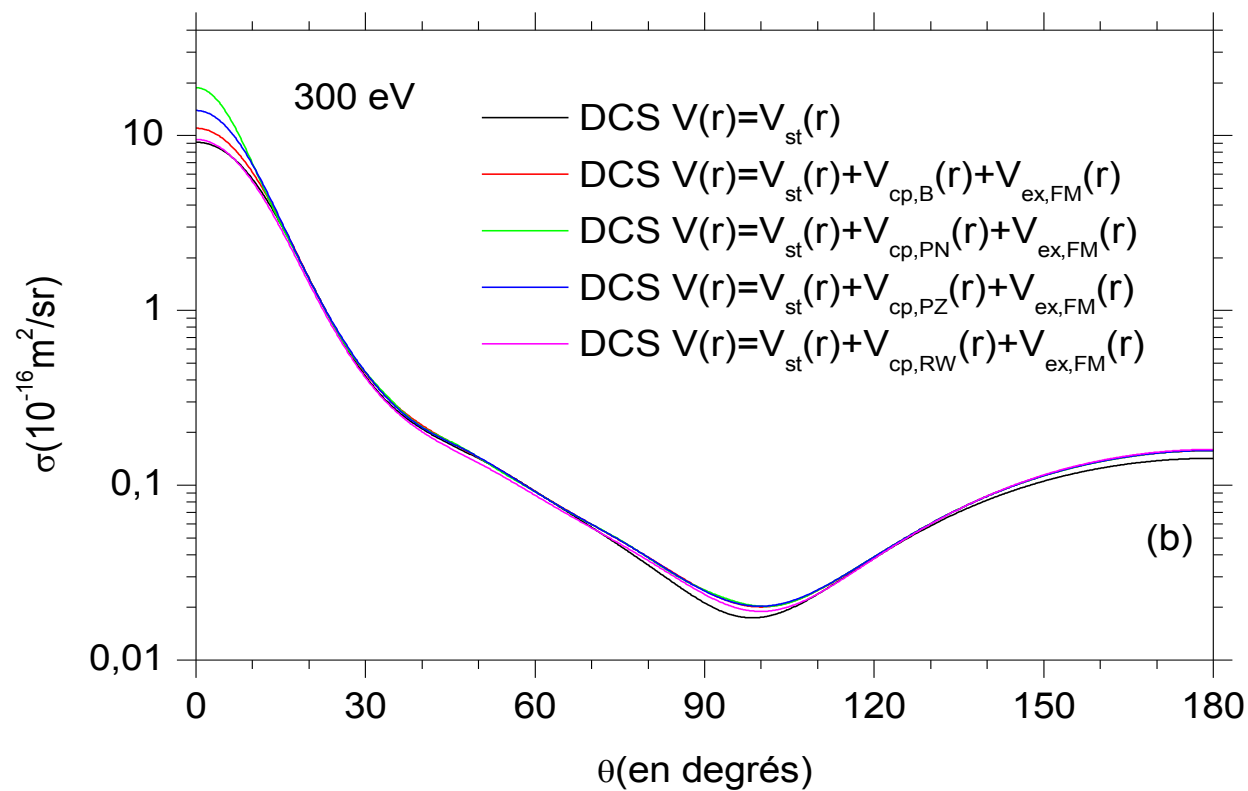
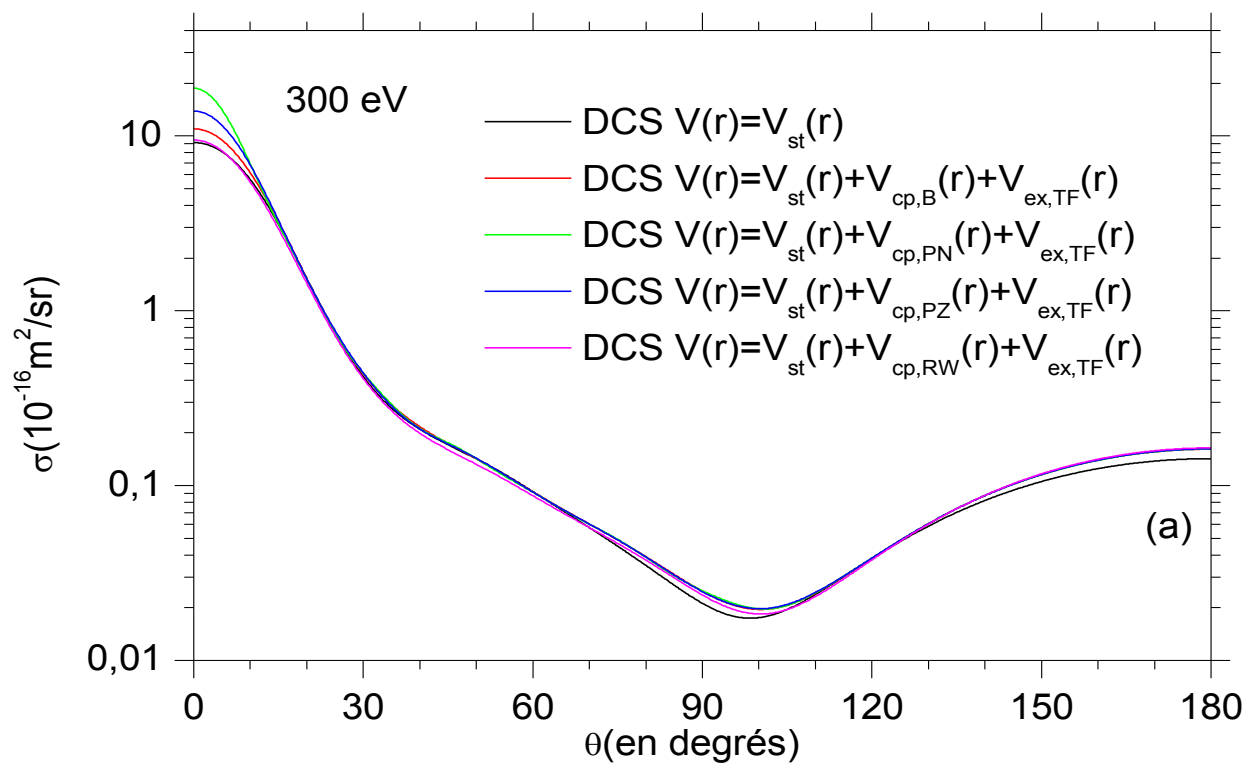


Figure II.11. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCL. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 300 eV.

ii) L'énergie incidente $E_i=500$ eV

Pour des électrons d'énergie incidente de 500 eV, les sections efficaces doublement différentielles calculées toujours dans les mêmes conditions que précédemment et pour les différentes combinaisons de potentiels de corrélation-polarisation et d'échange sont quasi-identiques pour tous les angles de diffusion (Fig. II.12). On conclut que les effets d'échange ont disparu, et que les effets de corrélation-polarisation persistent aux très faibles angles de diffusion ($\theta < 7^\circ$). Il faut aussi noter que les SEDDs présentent un minimum de très faible profondeur sur un très large intervalle centré aux alentours de $\theta = 95^\circ$. Pour cette valeur d'énergie aussi, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature afin de comparer nos résultats théoriques et pouvoir conclure.

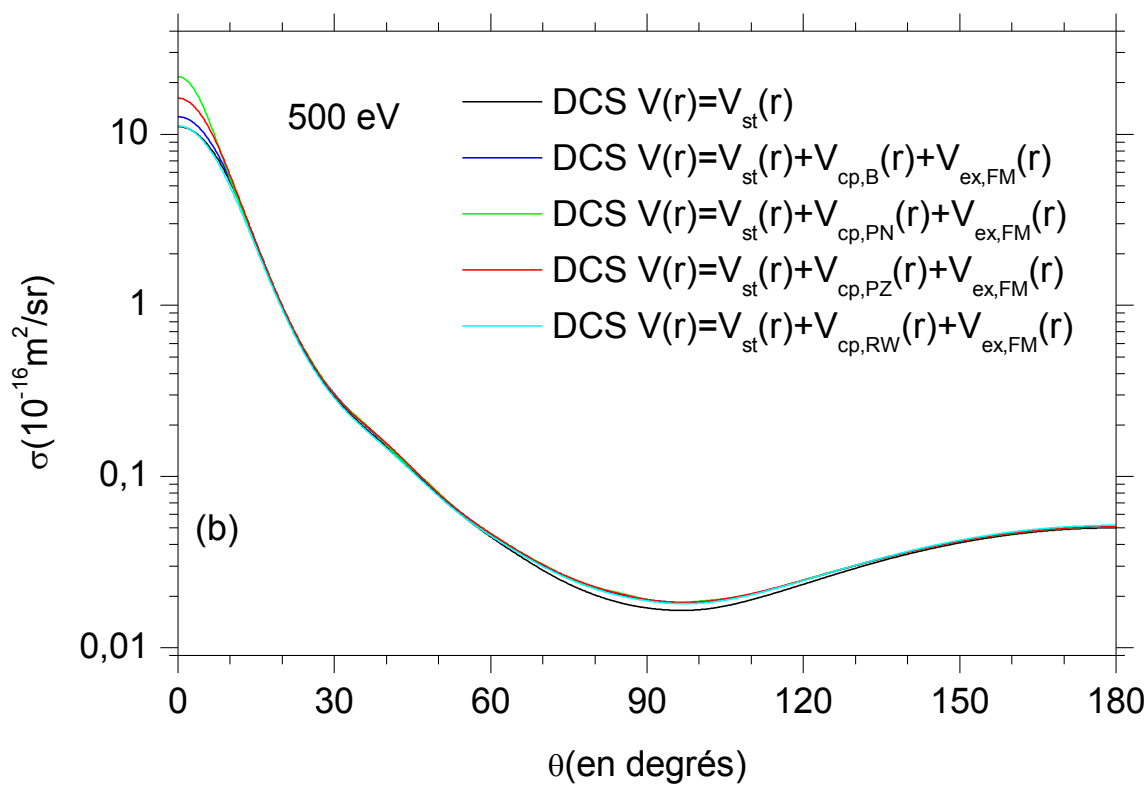
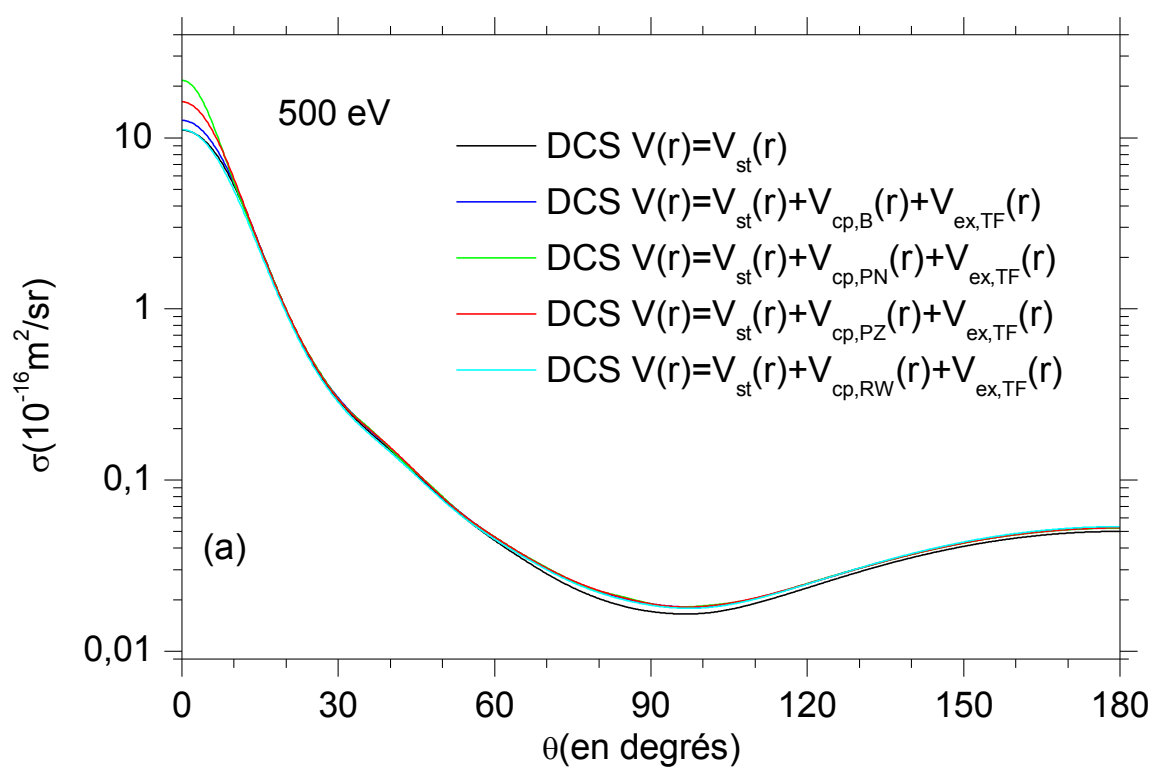


Figure II.12. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCL. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 500 eV.

II.A.3 – Sections efficaces différentielles aux hautes énergies

L'énergie incidente $E_i = 1000 \text{ eV}$

La figure II.13. représente les sections efficaces doublement différentielles pour une énergie incidente de 1000 eV. De même que précédemment, nous avons calculé les SEDDs avec le potentiel statique seul et en tenant compte des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Aucun effet d'échange n'est observé. Aux très faibles angles de diffusion, on remarque un léger décalage entre la section efficace issue du potentiel statique seul et les autres où les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation sont considérés. Ceci est une preuve que les effets de corrélation-polarisation persistent toujours jusqu'à 1000 eV pour des angles de diffusion très faibles. De plus les sections efficaces ont une forme quasi exponentielle décroissante pour des angles de diffusion allant de 10° jusqu'aux environs de 90° . Ce qui montre que la diffusion vers l'arrière, pour les grandes énergies incidentes sont presque négligeables.

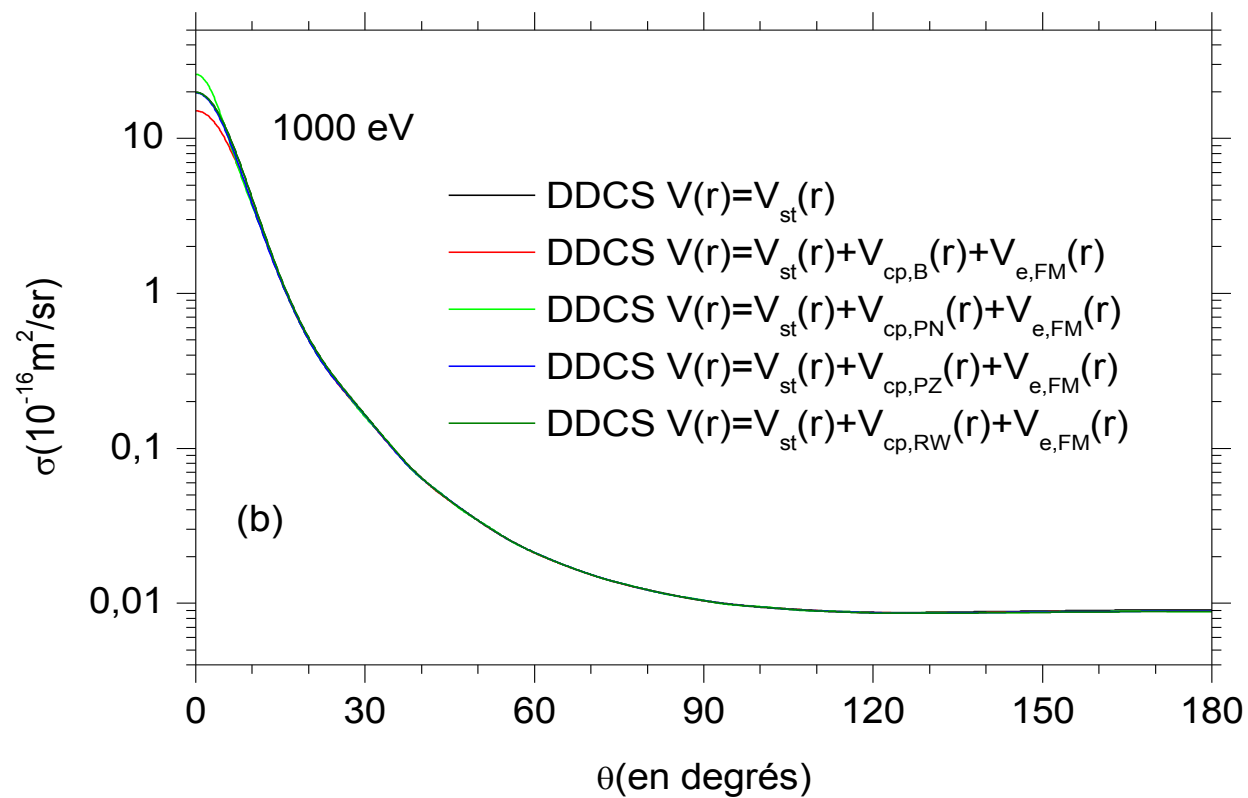
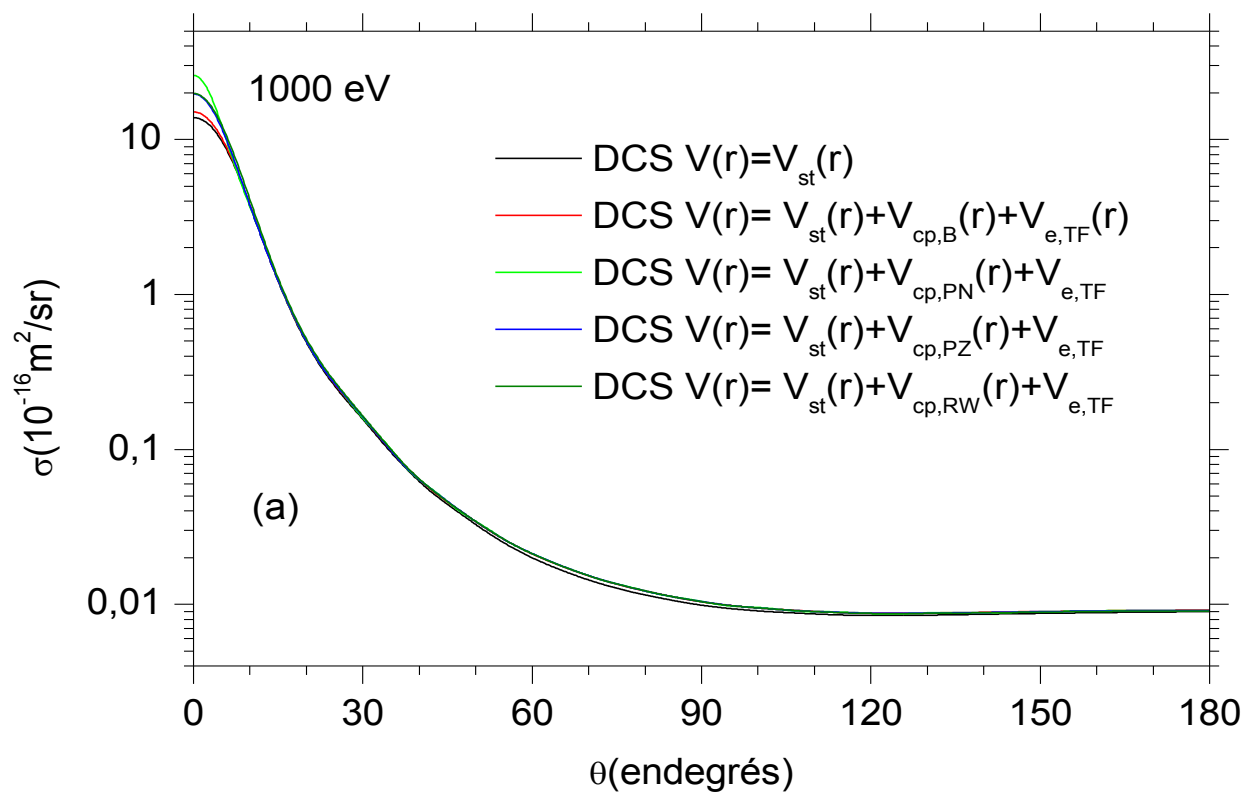


Figure II.13. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HCL. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 1000 eV.

II.B – Sections efficaces doublement différentielles pour la molécule HF

L'accord très satisfaisant entre les résultats que nous avons obtenu pour la molécule HCl, dans ce présent travail, et aussi pour la molécule H₂S, dans un travail précédent [6], avec ceux des différentes expériences, a bien montré la puissance de la méthode que nous avons développée. Ceci nous a fortement encouragé à calculer les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique des électrons par la molécule HF malgré la non-disponibilité de résultats expérimentaux et/ou théoriques dans la littérature. Ainsi, notre travail sur la diffusion élastique d'électrons par la molécule HF peut être considéré comme un travail pionnier. Il est toujours important d'analyser les effets de corrélation-polarisation et d'échange sur les sections efficaces doublement différentielles en comparant les résultats obtenus à partir du potentiel statique avec ceux obtenus en introduisant les différentes combinaisons de potentiel de corrélation-polarisation et d'échange pour vérifier les conclusions auxquelles nous sommes arrivées précédemment. Ainsi, pour différentes gammes d'énergie nous avons représenté sur les figures notées (a), la combinaison des quatre potentiels de corrélation-polarisation avec le potentiel d'échange de Thomas-Fermi [10] et sur les figures notées (b) les sections efficaces calculées à partir de la combinaison des même potentiels de corrélation-polarisation avec le potentiel d'échange de Furnes-McCarthy [11]

II.B.1 - Sections efficaces doublement différentielles aux basses énergies

i) L'énergie incidente $E_i = 20$ eV

Sur la figure II.14 nous avons représenté les sections efficaces doublement différentielles pour une énergie de 20 eV, calculées avec et sans les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. D'une part, nous remarquons que la section efficace différentielle issue du potentiel statique (courbe noir) donne un seul minimum assez profond au voisinage de 108°. D'autre part, nous observons que les courbes de sections efficaces calculées en tenant compte des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange minimisent la profondeur du puits et le déplace légèrement vers un angle

de diffusion supérieur à $\theta = 110^\circ$, en particulier, la combinaison du potentiel de Bukingham [3] et de Tomas-Fermis. Comme on peut le constater sur la figure II.14, toutes les SEDDs calculées en tenant compte des effets fins ont la même allure sur toute la gamme d'angle de diffusion à l'exception de celle obtenue avec le potentiel de polarisation de Padial et Norcross [9] (courbe bleu) qui indique un léger minimum aux environs de 35° . Nous devons aussi noter l'écart important entre ces sections efficaces différentielles et celle obtenue à partir du potentiel statique seul pour les angles de diffusion $\leq 70^\circ$. En effet ceci est justifié par le fait que nous sommes dans le cas d'une énergie incidente faible (20 eV), gamme d'énergie où les effets des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange sont importants, comme nous l'avons montré précédemment [5,6].

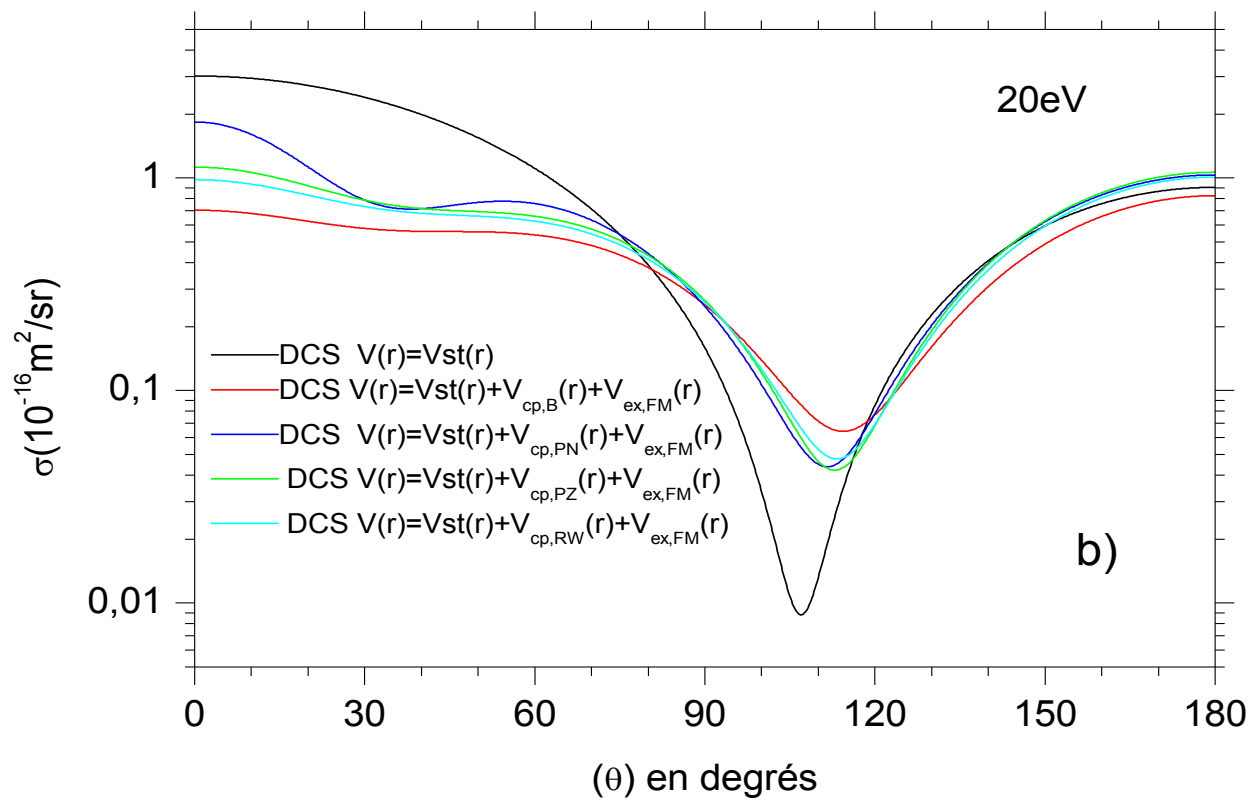
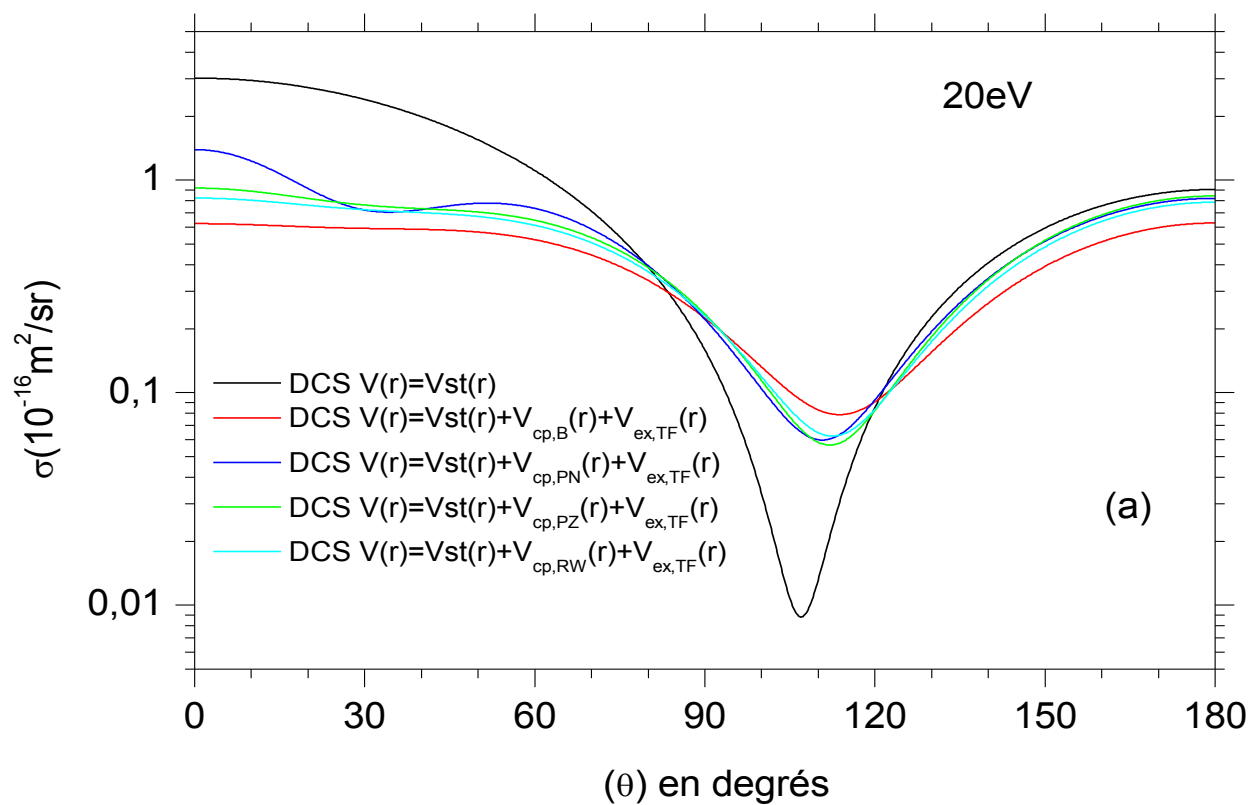


Figure II.14. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 20 eV.

ii) L'énergie incidente $E_i = 50$ eV

Pour cette énergie on voit aussi, que les sections efficaces doublement différentielles obtenues avec et sans les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange sont reportés sur la figure II.15. Les SEDDs présentent un seul minimum plus profond que celui observé à 20 eV (Fig.II.15.) La SEDD obtenue à partir du potentiel statique seul indique un minimum aux environs de l'angle de diffusion $\theta = 95^\circ$. L'introduction des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange déplace ce minimum vers un angle de diffusion supérieur ($\theta = 100^\circ$). De façon générale, pour cette énergie la majorité des combinaisons des potentiels utilisés indique que les profondeurs des puits sont identiques, contrairement au potentiel de polarisation de Buckingham combiné avec le potentiel d'échange de Thomas-Fermis qui diminue légèrement sa profondeur (figure.II.15). Le potentiel d'échange de Furnes-McCarthy [11] fait augmenter la profondeur du puits et ce quel que soit le potentiel de corrélation-polarisation adjoint. Hormis pour les valeurs de l'angle $\theta \leq 30^\circ$ où les sections efficaces montrent une dispersion dépendant des effets d'échange et de corrélation-polarisation, partout ailleurs les résultats obtenus montrent un accord très remarquable et ce quel que soit le potentiel mis en jeux. Nous devons aussi noter que l'utilisation du potentiel d'échange de Furnes-McCarthy a conduit à un minimum très profond (Fig.II.15). Ce phénomène a été observé dans notre travail précédent [6] sur H_2S où nous avons conclu que ce phénomène n'a aucun sens physique.

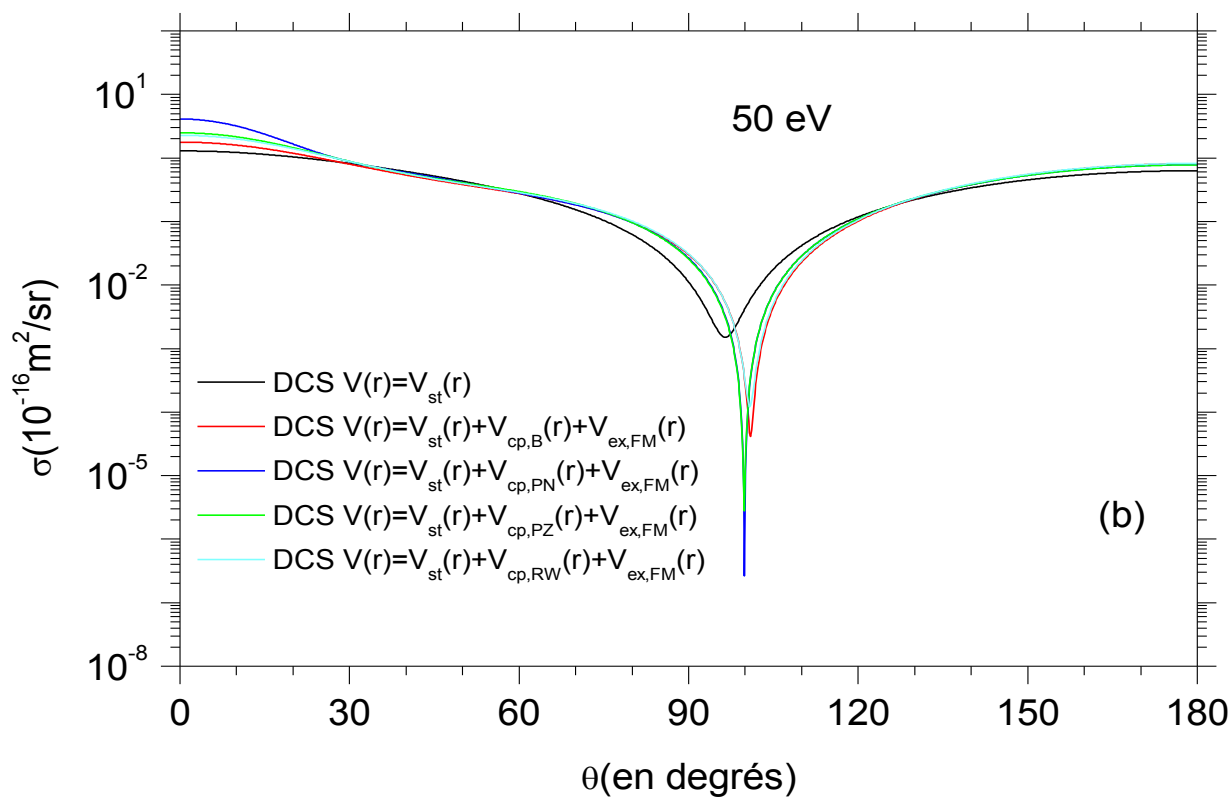
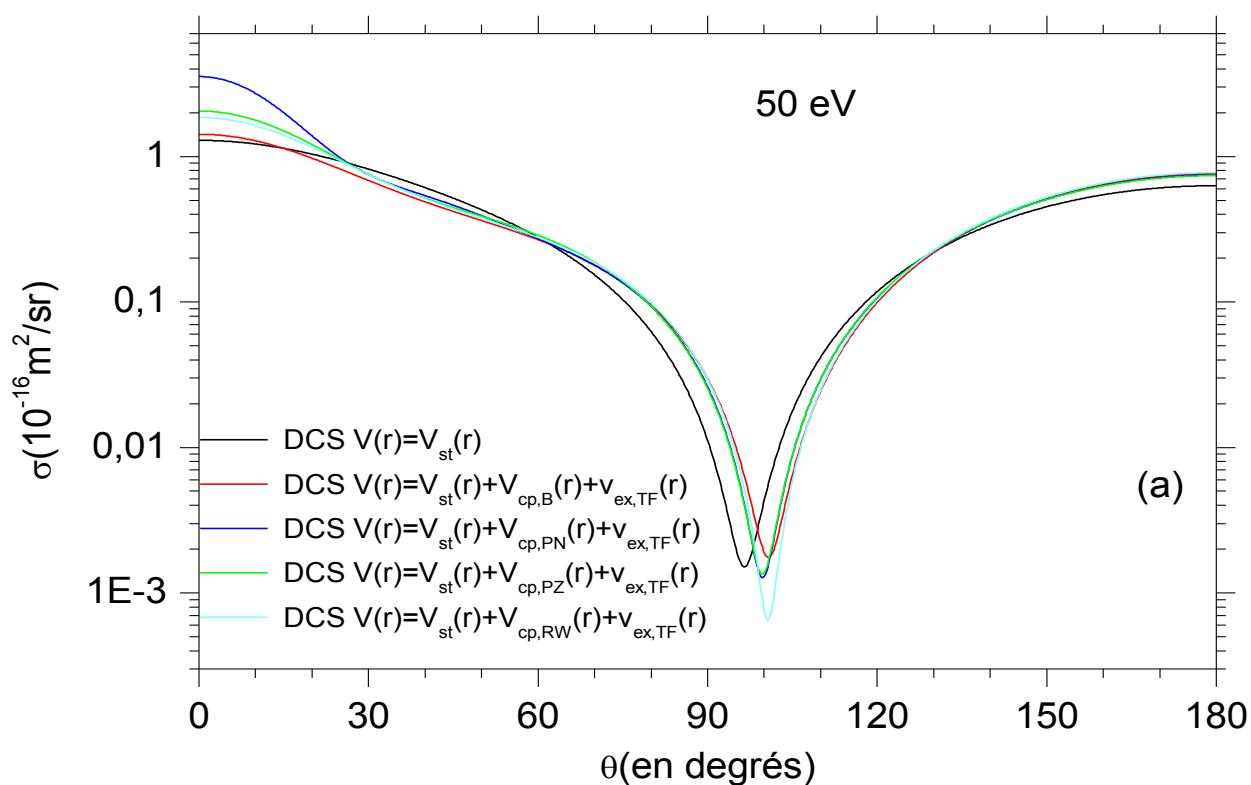


Figure II.15. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 50 eV.

iii) L'énergie incidente $E_i = 100 \text{ eV}$

Comme le montre la figure II.16, les sections efficaces doublement différentielles obtenues à une énergie de 100 eV présentent un puits très large dont le minimum est repéré aux environs de $\theta \approx 90^\circ$ pour le potentiel statique seul (trait noir continu). En tenant compte des potentiels d'échange et de corrélation-polarisation, le minimum se déplace vers l'angle de diffusion légèrement supérieur à $\theta \approx 92^\circ$. De plus sa profondeur diminue légèrement, en particulier, pour le potentiel d'échange de Furnes-McCarty [11]. Pour les angles de diffusion allant de 100° à 180° , les sections efficaces obtenues en considérant les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange de Thomas-Fermis sont identiques avec celle obtenue à partir du potentiel statique seul. Elles sont aussi identiques pour les deux potentiels d'échange entre 40° et 60° . Pour les angles de diffusion $\theta \leq 40^\circ$, les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange donnent des amplitudes de sections efficaces supérieures à celles calculées par le potentiel statique ce qui prouve que ces potentiels ont encore un grand effet sur les sections efficaces et on voit bien que dans ce cas, les plus grandes valeurs sont données par le potentiel de Padial et Norcross [9].

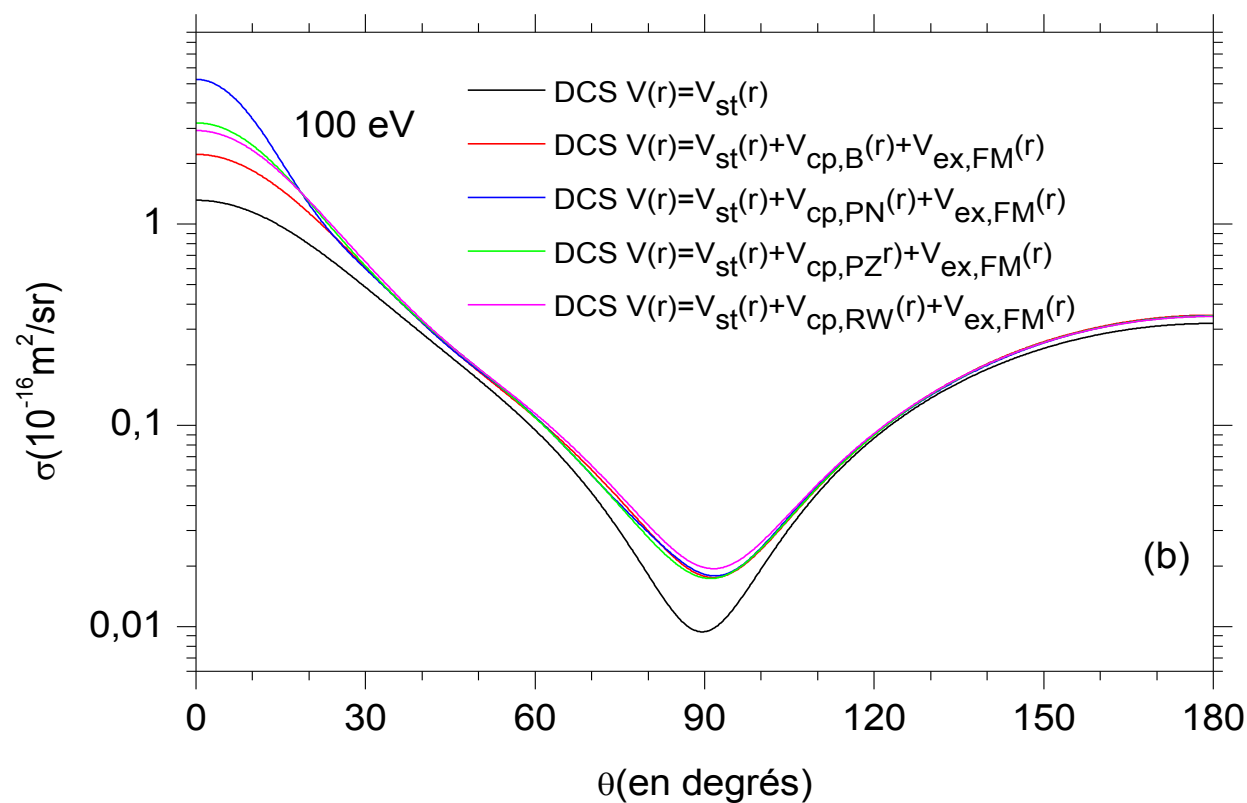
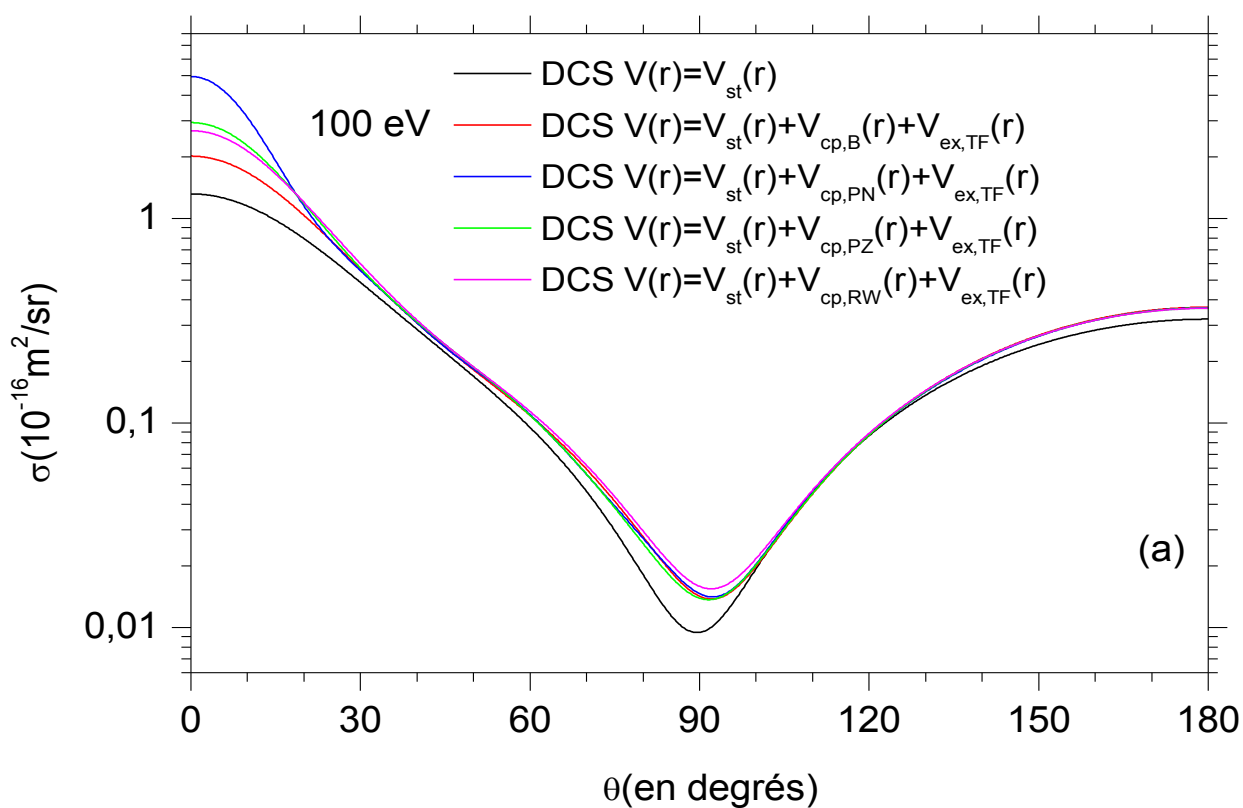


Figure II.16. Sections efficaces doublement différencielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 100 eV.

II.B.2 – Sections efficaces différentielles aux énergies intermédiaires

i) L'énergie incidente $E_i = 200$ eV

La figure II.17 montre toutes les sections efficaces doublement différentielles obtenues à une énergie de 200 eV avec et sans les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Les résultats obtenus montrent que les SEDDs se superposent dans la gamme des angles de diffusion $\theta > 20^\circ$. Ceci montre que les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange ne jouent aucun rôle dans cette région angulaire. Un minimum assez large et moins profond que celui obtenu à une énergie de 100 eV est observé aux environs de $\theta = 80^\circ$. Pour les faibles angles de diffusion ($\theta \leq 20^\circ$), les amplitudes des sections efficaces obtenues en tenant compte des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange sont supérieures à celles obtenues avec le potentiel statique seul. Ceci montre que les effets de corrélation-polarisation jouent toujours un rôle important aux faibles angles de diffusion. Par ailleurs, les effets d'échange ramenés par les deux différentes expressions données par Thomas-Fermi (Fig.II.17.a) et par Furness-McCarthy (Fig.II.17.b) sont confondues et ne présentent presque pas de disparité contrairement aux cas des faibles énergies incidentes où des différences importantes sont mises en évidence.

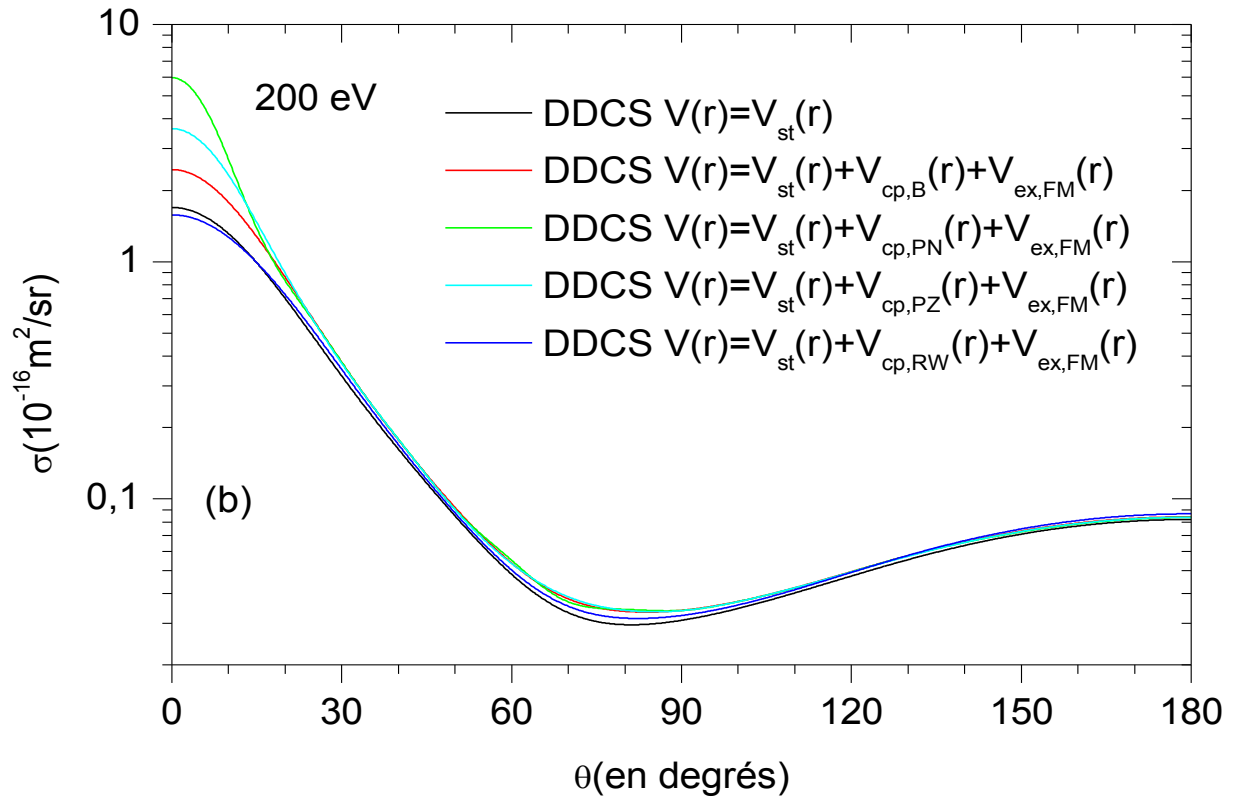
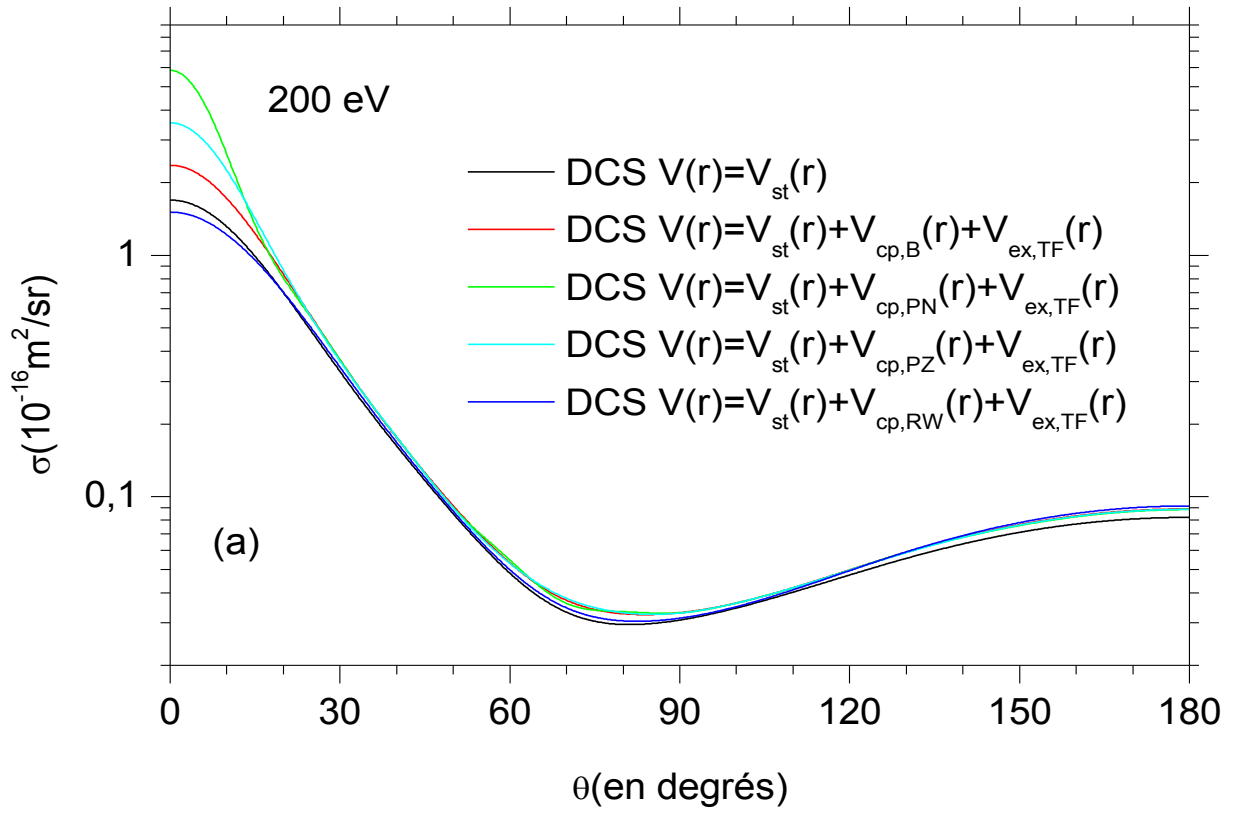


Figure II.17 Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 200 eV.

ii) L'énergie incidente $E_i = 300$ eV

De même que précédemment, nous avons calculé les sections efficaces doublement différentielles pour la diffusion élastique d'électrons par la molécule HF avec et sans les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange et ce pour une énergie incidente de 300 eV.

A cette valeur d'énergie le minimum précédemment observé, disparaît de toutes les sections efficaces indépendamment de la combinaison de potentiels utilisées comme le montre la Fig.II.18. Notons qu'au delà de $\theta = 10^\circ$, leurs allures épousent une forme quasi-exponentielle décroissante. De plus, les effets de corrélation-polarisation et d'échange persistent pour des angles faibles de diffusion ($\theta \leq 15^\circ$) tel qu'on le voit sur la figure (II.18).

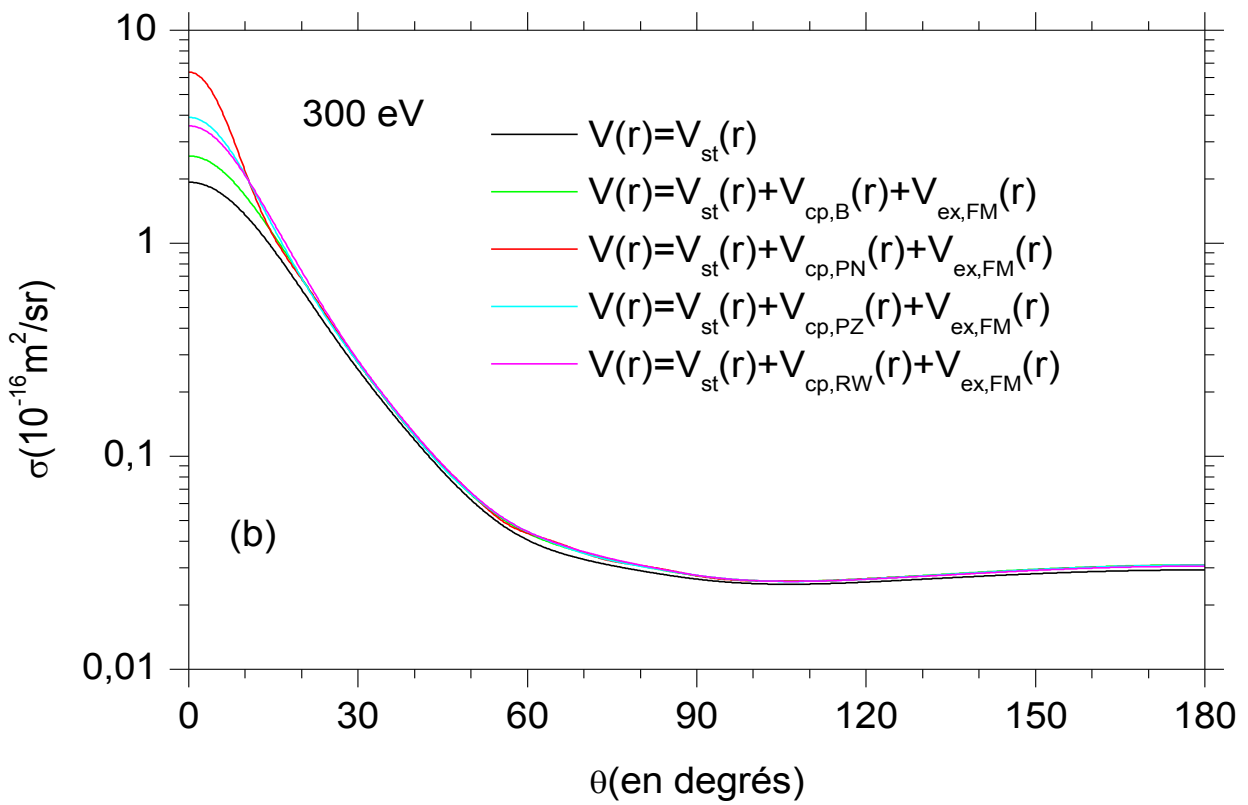
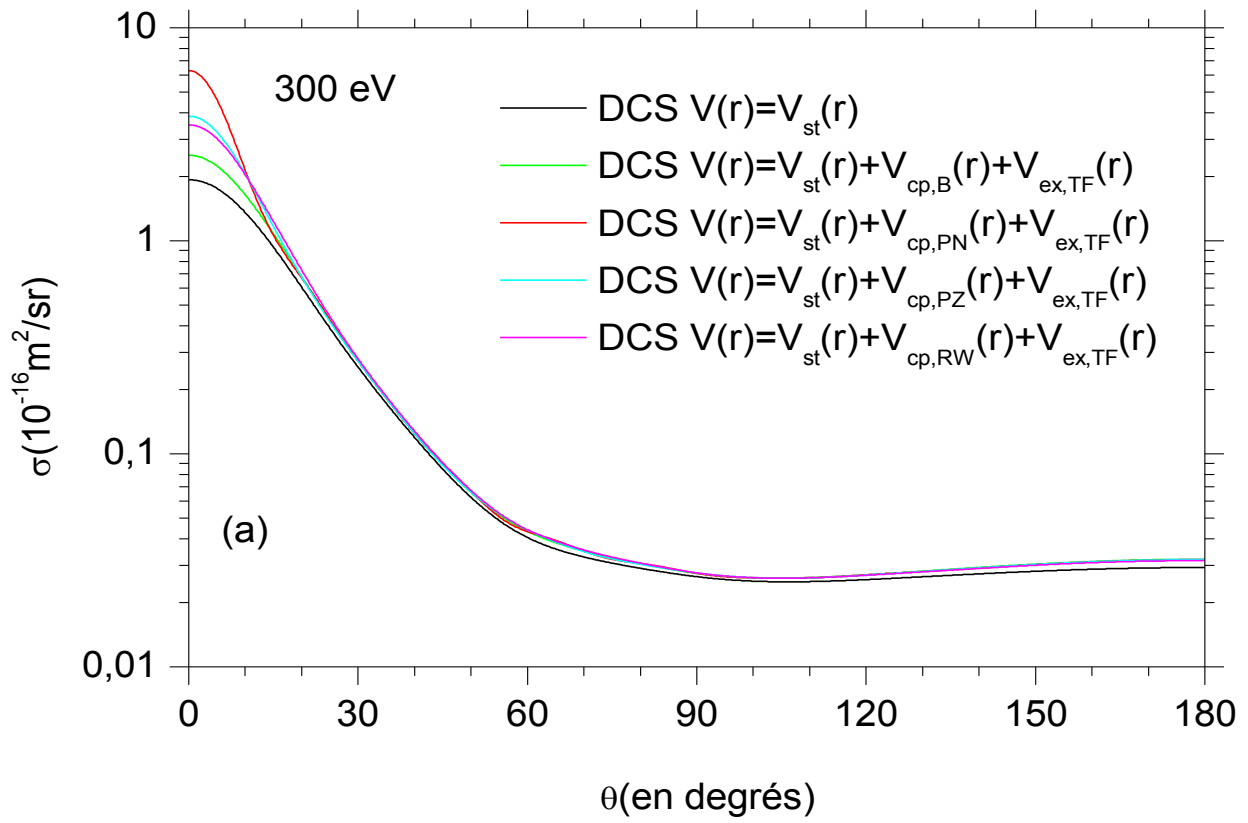


Figure II.18 Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 300 eV.

ii) L'énergie incidente $E_i = 500 \text{ eV}$

Les sections efficaces doublements différentielles de diffusion élastique d'électrons d'énergie incidente de 500 eV par la molécule HF sont représentées sur la figure II.19. La courbe en trait noir représente la SEDD obtenue avec le potentiel statique seul et les autres SEDDs sont obtenues en tenant compte des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Globalement nous remarquons un grand accord entre tous les résultats obtenus pour des angles de diffusion supérieurs ou égal à 10° . Au-delà de cet angle la décroissance est quasi-exponentielle. Pour des angles de diffusion inférieurs à 10° , les effets de corrélation-polarisation et d'échange persistent encore à cette énergie d'incidence.

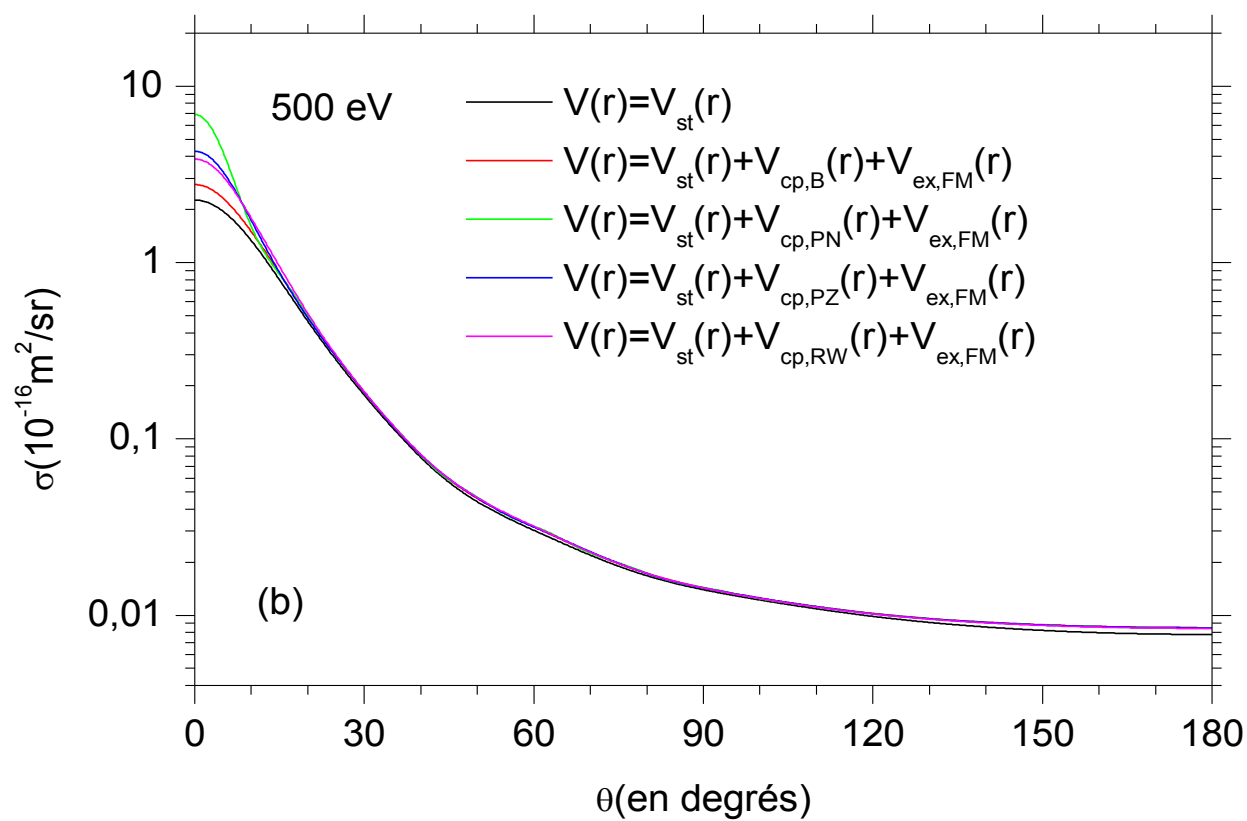
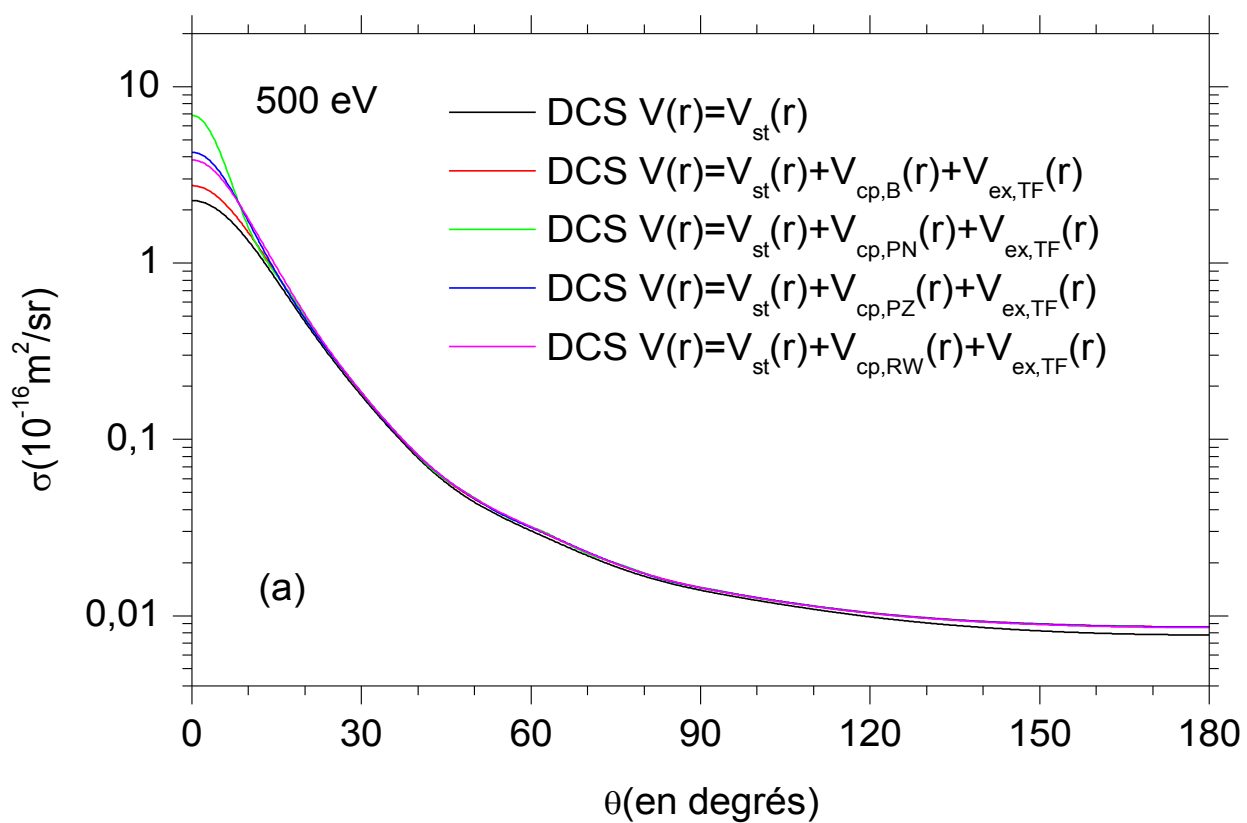


Figure II.19. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 500 eV.

II.B.3 – Sections efficaces aux hautes énergies

L'énergie incidente $E_i = 1000$ eV

Les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF à une énergie de 1 keV sont calculées et reportées sur la figure II.20. La SEDD calculée sans tenir compte des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange est représentée en trait noir. Notons d'abord la décroissance quasi-exponentielle des SEDDs pour les angles supérieurs à 6° . Les effets d'échange et de corrélation-polarisation diminuent progressivement et n'apparaissent que pour l'angle de diffusion $\theta \leq 6^\circ$. Ces observations confirment notre conclusion précédente qui consiste à dire que les effets de corrélation-polarisation et d'échange sont importants à des faibles énergies incidentes et diminuent progressivement au fur et à mesure que l'énergie incidente augmente pour n'apparaître qu'à des faibles angles de diffusion.

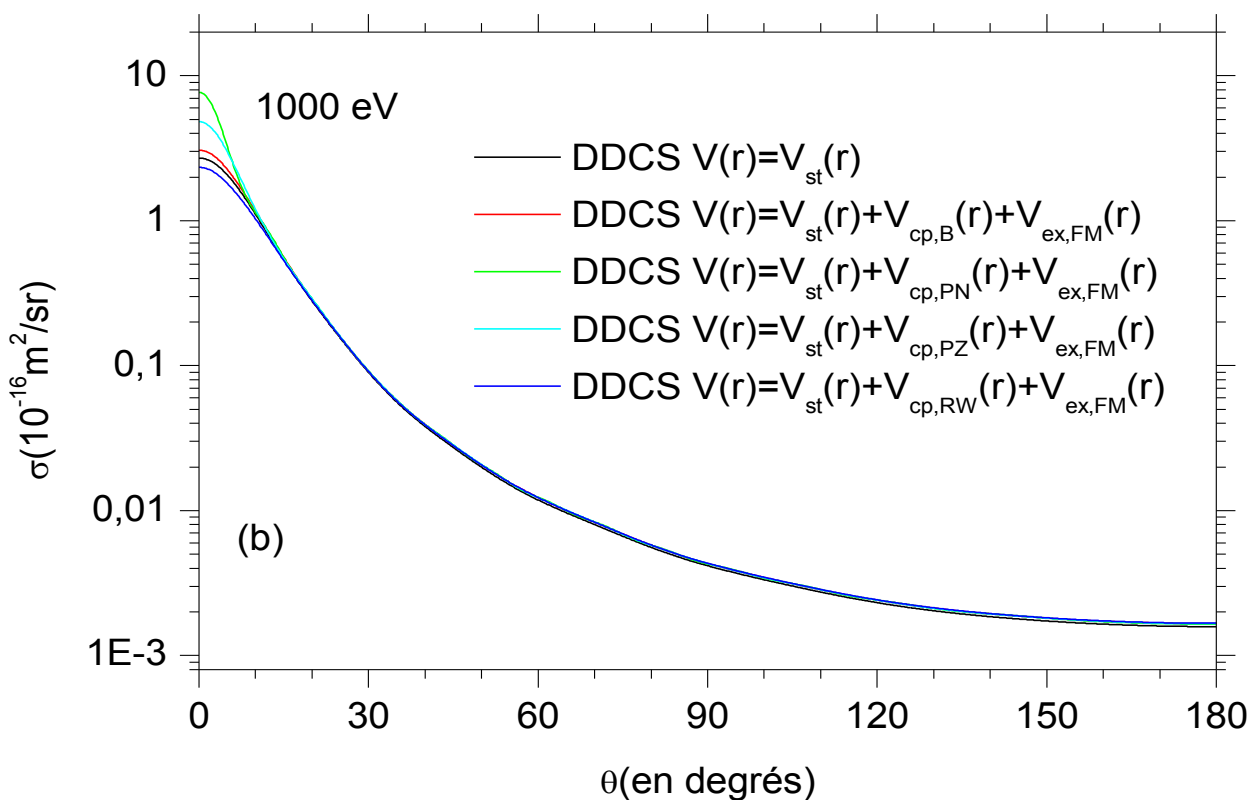
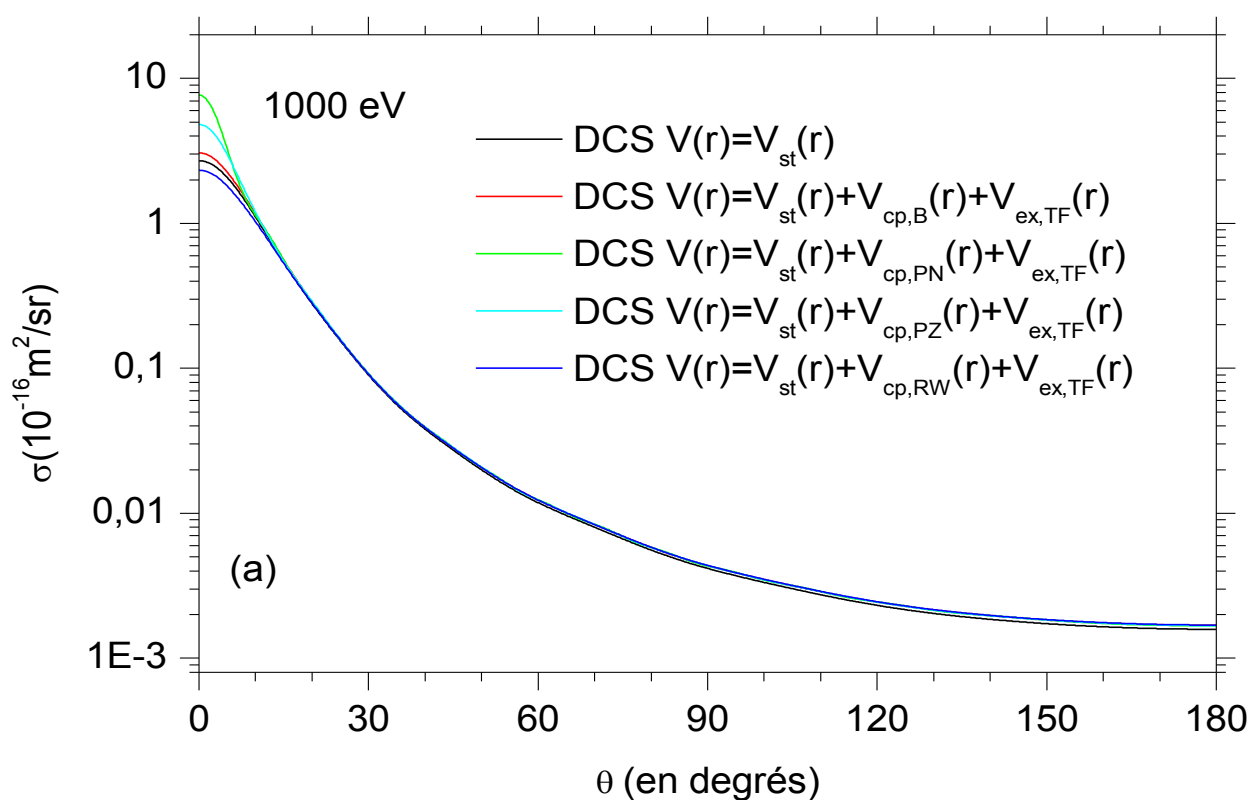


Figure II.20. Sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF. Effets de corrélation-polarisation et d'échange pour une énergie de 1000 eV.

II.C. Sections efficaces intégrales de diffusion élastique

Les sections efficaces intégrales de la diffusion élastique d'électrons sont calculées par intégration numérique des sections efficaces doublement différentielles $\sigma(E, \theta)$ (Eq.I.2 chapitre I) sur tous les angles de diffusion θ , et ce pour les énergies incidentes comprises entre 10 eV et 20 keV. Les calculs sont menés, comme précédemment, pour les deux molécules cibles HCl et HF.

Les résultats obtenus pour la molécule HCl sont représentés sur la figure II.3.a. D'abord, notons que les différentes sections efficaces, obtenues en tenant compte des différentes combinaisons des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange, sont toutes identiques entre elles et présentent une allure quasi-exponentielle. Par ailleurs, la SEI calculée avec le potentiel statique seul (trait noir) est aussi identique avec les autres SEI excepté à des faibles énergies incidentes (≤ 80 eV). En effet, pour des énergies comprises entre 10 et 15 eV l'amplitude de cette section efficace intégrale est inférieure aux autres et augmente légèrement son amplitude pour devenir identique à ces dernières au-delà d'une énergie d'impact de 80 eV. Ces observations, sur les sections efficaces intégrales, sont compatibles avec notre conclusion sur les SEDDs où on avait souligné que les effets de corrélation-polarisation et d'échange sont importants à des faibles énergies incidentes et disparaissent progressivement quand cette énergie d'impact augmente.

Par ailleurs, afin de valider nos résultats, nous avons reporté les sections efficaces mesurées par Hamada et Sueoka [13] dans la gamme d'énergie allant jusqu'à 400 eV. L'allure est parfaitement reproduite par les différentes SEI calculées dans ce travail. Cependant, la figure II.21 montre que les amplitudes des sections efficaces intégrales calculées dans ce travail sont légèrement inférieures. Ceci s'explique aisément par le fait que nos calculs portent uniquement sur les sections efficaces de diffusion élastique alors que les mesures de Hamada et Sueoka [13] représentent les sections efficaces totales (élastiques et inélastiques). Par ailleurs, nous avons aussi reporté les sections efficaces totales calculées par Jain et Baludja [15] dans le cadre d'un potentiel optique sphérique et par Vinodkumar et al [14] et nous avons observé que les sections

efficaces intégrales, calculées dans ce travail, sont aussi légèrement inférieures à celles de Refs. [14, 15]. En effet, les auteurs [14, 15] ont pris en considération les sections efficaces de diffusion inélastique contrairement à notre travail où seule la diffusion élastique est considéré. Toutefois, nous devons noter que nos résultats des sections efficaces intégrales sont identiques avec les résultats de Hamada et Vinodkumar pour des énergies incidentes inférieures ou égales à 30 eV et se rapprochent de manière assez bonne des calculs de Vinodkumar et de Jain pour des énergies supérieures à 300 eV.

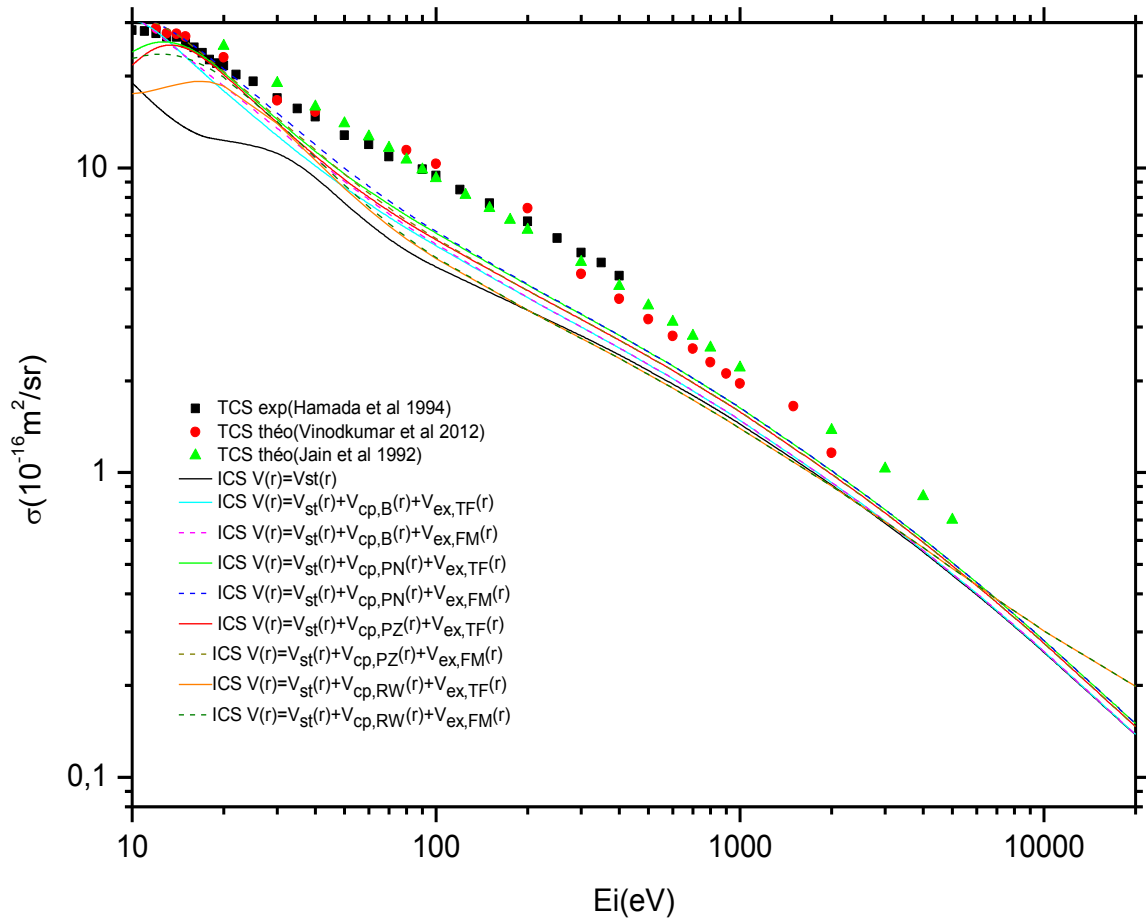


Figure II.21. Sections efficace intégrales de diffusion élastique des électrons par la molécule HCl en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Nous avons aussi calculé les sections efficaces intégrales de diffusion élastique d'électrons par la molécule HF dans les mêmes conditions que précédemment. À notre connaissance aucun résultat expérimental n'est disponible dans la littérature pour valider nos résultats, mais, le succès de notre travail, utilisant la même méthode sur les molécules H₂O [5], H₂S [6] et HCl (ce travail), nous a encouragé à prédire les sections efficaces intégrales pour la molécule HF. La figure II.22 montre les résultats obtenus avec et sans les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Les sections efficaces intégrales, calculées en tenant compte des effets fins des différentes combinaisons des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange, sont identiques entre elles et présentent une forme quasi-exponentielle. Comme dans le cas de HCl, nous observons que les effets, dus aux potentiels de corrélation-polarisation et d'échange, se manifestent uniquement à des faibles énergies incidentes et disparaissent progressivement quand l'énergie incidente augmente. Nous avons aussi reporté sur cette figure II.22 les prédictions de Jain et *al* [15] et de Joshipura et *al* [16] pour comparaison. Nous avons donc remarqué que nos sections efficaces intégrales sont légèrement inférieures aux sections efficaces intégrales calculées par Jain et *al* [15] et Joshipura et *al* [16], et ce sur toute la gamme d'énergie. Notons aussi que la section intégrale issue du potentiel statique présente un écart par rapport aux autres SEIs pour les énergies inférieures ou égales à 35 eV, ce qui illustre clairement les effets d'échange et de corrélation-polarisation pour les faibles énergies. D'autre part, pour la même gamme d'énergie ($E_i \leq 35$ eV), un accord parfait est observé entre nos calculs et le calcul isotropique (sans tenir compte de la contribution dipolaire et quadripolaire) de Jain et *al* [15] mais aussi un accord satisfaisant avec les calculs de Jain et *al* pour les énergies supérieures à 300 eV et un bon accord avec les résultats de Joshipura entre 35 eV et 60 eV. En fin, toutes ces observations prouvent qu'en générale, nos calculs ont abouti à des sections efficaces intégrales qui sont en bon accord avec les résultats de sections efficaces intégrales existant dans la littérature

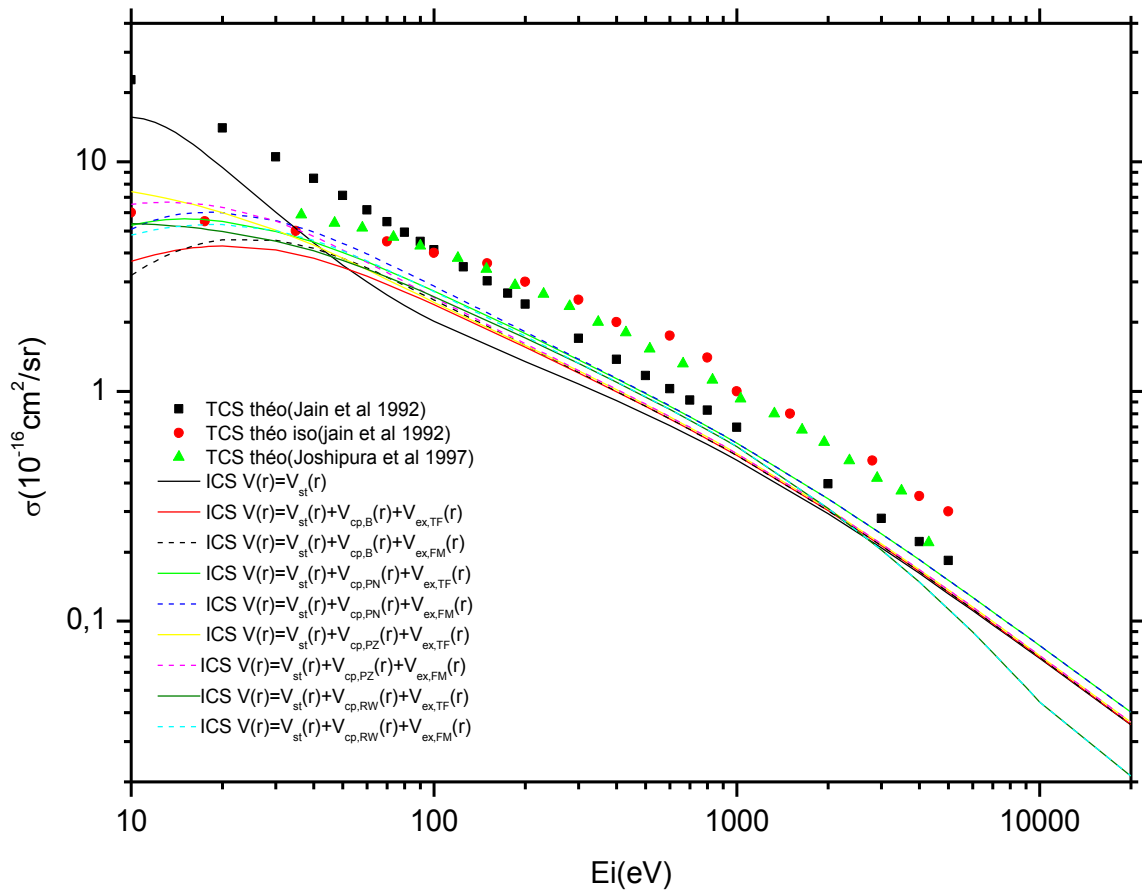


Figure II.22. Sections efficace intégrales de diffusion élastique des électrons par la molécule HF en fonction de l'énergie des électrons incidents.

III – conclusion

Dans ce chapitre, nous avons calculé les sections efficaces doublement différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par les molécules HCl et HF et ce pour des énergies incidentes allant de 10 eV à 20 keV. Nous avons utilisé dans une première étape un potentiel statique que nous avons calculé numériquement à partir des fonctions d'ondes moléculaire déterminées par Moccia. Après avoir constaté que ce potentiel ne suffisait pas, nous avons introduit les effets fins représentés par des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange bien choisis dans la littérature. Ainsi, huit combinaisons de potentiels ont été analysées. Les sections efficaces doublement différentielles et intégrales ainsi obtenues ont été comparé aux résultats

théoriques et/ou expérimentaux existant dans la littérature. De façon générale, un accord très satisfaisant a été observé.

Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré de manière générale que les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique d'électrons sont très sensibles aux effets de corrélation-polarisation et d'échange pour des faibles énergies incidentes et pour des faibles angles de diffusion. En effet, les effets des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange sont plus importants pour des énergies inférieures ou égales à 300 eV. Toutefois, ces effets continuent à subsister, même si de plus en plus faible jusqu'à des énergies supérieures à 500 eV mais pour des petits angles de diffusion ($\theta \leq 10^\circ$). Pour le cas de la diffusion élastique d'électrons par la molécule HF, nos résultats n'ont pas pu être confrontés à d'autres puisqu'en notre connaissance, aucune donnée n'est disponible dans la littérature. Toutefois, nous estimons que les sections efficaces doublement différentielles et intégrales obtenues dans ce cas peuvent être validées étant donné le succès de la méthode développée et appliquée sur différentes molécules [4,6].

Références

- [1] – R. Moccia, J. Chem. Phys. **40**, 2164 (1964).
- [2] - D. D. Reid and J. M. Wadehra, Phys. Rev. A **50**, 4859(1994).
- [3] - F. Salvat, Phys. Rev. A **68**, 012708 (2003).
- [4] – H. Aouchiche, C. Champion and D. Oubaziz, Rad. Phys. Chem. **77**, 107 (2008).
- [5] – Mémoire de magister de D. Oubaziz Université de Mouloud Mammeri (2008).
- [6] - H. Aouchiche, F. Medegga and C. Champion, Nucl. Instrum.and Meth. in Phys. Res. B **333**, 113 (2014).
- [7] – C. Champion thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz (2001).
- [8] – M. Gote and H. Ehrhardt, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 3957 (1995).
- [9] - N. T. Padial and D. W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
- [10] - S. Salvini and D. G. Thompson, J. Phys. B **14**, 3797 (1981).
- [11] – J. B. Furness and L. E. McCarthy, J. Phys. B : At. Mol. Phys. **6**, 2280 (1973).
- [12] – J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**,5048(1981).
- [13] – A. Hamada and O. Sueoka, J.Phys.B : At. Mol. Opt. Phys. **27** 5055 (1994).
- [14] – M. Vinodkumar, C. G. Limbachiya, M. Y. Barot and N. J. Mason, Eur. Phys. J. D **66**, 74 (2012).
- [15] – A. Jain and K. L. Baludja, Phys. Rev. A **45** 202 (1992).
- [16] – K. N. Joshipura, MinaxiVinodkumar, Phys. Let. A **224** 361 (1997).

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons calculé les sections efficaces différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par des molécules simples telles que le chlorure d'hydrogène et le fluorure d'hydrogène. Ces deux molécules sont connues pour leur symétrie quasi-sphérique et leur polarité électrique. Les calculs, que nous avons développés, ont porté sur une gamme d'énergie d'impact allant de 20 eV à 20000 eV, domaine où la mécanique non relativiste est toujours applicable.

Dans une première étape de notre travail, nous avons rappelé l'intérêt des deux molécules dans différents domaines d'application et aussi leurs propriétés physiques et chimiques (polarité, groupe de symétrie, géométrie, etc.). Par la suite, nous avons calculé les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique par la méthode des déphasages pour les faibles énergies incidentes et par l'approximation de Born pour les énergies élevées. Les principes des deux méthodes de calcul sont rappelés brièvement dans le chapitre I, paragraphe IV.1 et IV.2. Dans le troisième chapitre, nous avons abordé les calculs des sections efficaces doublement différentielles de la diffusion élastique pour les molécules HCl et HF en premier lieu, en utilisant d'abord le potentiel statique. Nous avons constaté des écarts importants avec les résultats expérimentaux, en particulier pour les basses énergies incidentes et aux alentours des minimums observés. Pour améliorer les résultats obtenus, nous avons considéré les effets de corrélation-polarisation et d'échange d'électrons entre le projectile rapide et la cible, considérée au repos. Nous avons, ainsi, introduit quatre potentiels de corrélation-polarisation et deux potentiels d'échange ; ce qui a conduit à huit expressions différentes de potentiels. L'accord observé entre les sections efficaces doublement différentielles de diffusion élastique calculées à l'aide de ces potentiels avec les mesures existantes dans la littérature montre de façon très claire la nécessité d'introduire les effets fins en particulier à des énergies basses et intermédiaires. Nous devons noter que certains potentiels de corrélation-polarisation tels que le potentiel de Perdew et Zinger et celui de Reid et Wadehra et d'échange de Thomas-Fermi conduisent à de meilleurs résultats. Nous devons retenir aussi que les résultats obtenus dans ce travail montrent que les phénomènes de polarisation et d'échange présentent

des effets plus importants à des énergies incidentes faibles. Particulièrement, nous avons constaté que la profondeur et la position des minimums obtenus dépendent des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange. Ces derniers les rapprochent plus des minimas obtenus expérimentalement. Par ailleurs, notons que les effets de ces potentiels (corrélation-polarisation et d'échange) sur les sections efficaces différentielles de diffusion élastique diminuent progressivement quand les énergies d'incidence augmentent. Finalement, les résultats obtenus ont montré clairement que les effets de corrélation-polarisation persistent même à des énergies importantes mais à des très faibles angles de diffusion ($\theta \leq 10^\circ$). Nous devons noter aussi que pour les faibles énergies d'impact électronique, nous avons pu mettre en évidence des minimas que nous avons identifiés à des effets Ramsauer-Townsend.

Les sections efficaces intégrales de diffusion élastique des électrons par les molécules HCl et HF sont aussi calculées pour la même gamme d'énergie allant de 10 eV à 20000 eV, d'abord avec le potentiel statique et par la suite en introduisant les huit combinaisons de potentiels déjà cités. L'introduction des effets fins a nettement amélioré les résultats, en particulier, pour des énergies faibles et intermédiaires. Ceci confirme notre première conclusion où nous avons souligné l'importance des potentiels de corrélation-polarisation et d'échange en particulier pour les énergies pas trop élevées.

De manière générale, nous pouvons conclure que nous avons pu retrouver, à l'aide du modèle développé, les allures des sections efficaces différentielles et intégrales données expérimentalement pour les molécules HCl, HF et H₂S dans un travail précédent. Ce qui prouve que le potentiel statique et les différents potentiels de corrélation-polarisation et d'échange utilisés ont été bien sélectionnés et jouent un rôle primordial.

Enfin, nous espérons avoir suffisamment analysé la diffusion élastique d'électrons par les molécules polaires et quasi-sphériques telles que le fluorure d'hydrogène et le chlorure d'hydrogène ainsi que les effets d'échange et de corrélation-polarisation sur les sections efficaces différentielles et intégrales dans une gamme d'énergie d'impact aussi importante (20 - 20000 eV).

Nous avons montré dans ce travail que la méthode de calcul utilisée donne des résultats très satisfaisants sur des molécules simples telles que HCL, HF, H₂S, H₂O, NH₃, ... etc. Mais cette méthode ne peut être appliquée à des molécules géantes, en particulier à des molécules ayant un intérêt primordial en biologie ou encore en médecine. Pour cela, nous nous sommes proposées dans notre équipe de recherche de développer le modèle d'atomes indépendants corrigé (corrected-IAM : pour corrected independent atom model). Ce modèle prend en considération non seulement les potentiels de corrélation-polarisation et d'échange mais aussi les effets de diffusions multiples et cohérentes. Les premiers calculs développés sont appliqués sur des molécules composant l'acide désoxyribonucléique (ADN), telles que l'adénine (C₅H₅N₅), la guanine (C₅H₅N₅O), Thymine (C₅H₆N₂O₂) et la cytosine (C₄H₅N₃O). Les premiers résultats obtenus ont été confrontés aux différentes mesures existantes dans la littérature et des accords très satisfaisants sont évidents.

Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé et reporté les sections efficaces doublement différentielles et intégrales de diffusion élastique d'électrons par la molécule de chlorure d'hydrogène et de fluorure d'hydrogène pour une gamme d'énergie allant de 10 eV à 20 KeV, domaine où les effets relativistes sont négligeables. Les calculs sont effectués dans le cadre de la première approximation de Born utilisant le formalisme des ondes partielles. L'état de la molécule cible est décrit par les ondes partielles mono-centriques. Le potentiel optique sphérique utilisé dont la composante principale dite potentiel statique est calculée en utilisant les fonctions d'ondes mono-centriques de Hartree-Fock déterminées par Moccia. Pour améliorer nos résultats, les effets de corrélation-polarisation et d'échange d'électrons sont considérés par un choix très minutieux de potentiels dans la littérature. Les sections efficaces doublement différentielles et intégrales obtenues pour la diffusion élastique d'électrons par la molécule HCl sont comparées aux données expérimentales disponibles ; un très bon accord est obtenu sur toute la gamme d'énergie considérée. Cet accord nous a encouragé à analyser la diffusion élastique d'électrons par la molécule HF et ce malgré l'absence de résultats théorique et expérimentaux dans la littérature. Les différents résultats obtenus sont, ainsi, suffisamment analysés. Le model utilisé a clairement mis en évidence le rôle joué par les potentiels d'échange et de corrélation-polarisation, notamment à des énergies incidentes faibles et aux alentours des minimas observés.

Abstract

Theoretical doubly differential and integral cross sections for elastic scattering of electrons by hydrogen chloride and hydrogen fluoride molecules are here investigated for impact energies ranging from 10 eV to 20keV, domain where the relativistic effects are negligible. The calculations are performed within the first Born approximation based on the partial-wave formalism. In the input channel, the target molecule is described by mono-centric partial waves. The spherical complex optical potential model taking into account a static contribution deduced from a single-center Hartree–Fock target description determined by Moccia is calculated and used. To improve our results, the fine effects like correlation–polarization and exchange potentials are rigorously selected in the literature. The differential and integral cross sections obtained for the HCl molecule are compared with the experimental and theoretical results existing in the literature and a good agreement is observed in all the energy range considered. This agreement encouraged us to analyze the case of HF molecule despite the absence of data in the literature. The model used point out, clearly, the role played by the correlation–polarization and exchange potentials in particular at low incident energies and around the observed minima.