



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**  
**Alexandre CHICHEPORTICHE**

le vendredi 5 septembre 2014

**Titre :**

DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES DE L'HÉLIUM ET  
DE L'ARGON POUR L'OPTIMISATION DES JETS DE PLASMAS FROIDS UTILISÉS  
DANS LE DOMAINE BIOMÉDICAL

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

**Unité de recherche :**

Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), UMR 5213

**Directeur(s) de Thèse :**

M. Benhenni, Maître de Conférence HDR à l'Université de Toulouse, LAPLACE

M. Yousfi, Directeur de Recherche au CNRS, LAPLACE Toulouse

**Jury :**

P. Blaise	Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, LAMPS	Rapporteur
A. Rhallabi	Professeur à l'Université de Nantes, IMN	Rapporteur
N. Bonifaci	Chargée de Recherche au CNRS, G2Elab Grenoble	Examinatrice
O. Eichwald	Professeur à l'Université de Toulouse, LAPLACE	Examineur
M. Benhenni	Maître de Conférence HDR à l'Université de Toulouse	Directrice de Thèse
M. Yousfi	Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse	Directeur de Thèse
R. Kalus	Professeur à l'Université d'Ostrava, République Tchèque	Invité
B. Lepetit	Chargé de Recherche au CNRS, LCAR Toulouse	Invité
F.X. Gadéa	Directeur de Recherche au CNRS, LCPO Toulouse	Invité









Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**  
**Alexandre CHICHEPORTICHE**

le vendredi 5 septembre 2014

**Titre :**

DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES DE L'HÉLIUM ET  
DE L'ARGON POUR L'OPTIMISATION DES JETS DE PLASMAS FROIDS UTILISÉS  
DANS LE DOMAINE BIOMÉDICAL

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

**Unité de recherche :**

Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), UMR 5213

**Directeur(s) de Thèse :**

M. Benhenni, Maître de Conférence HDR à l'Université de Toulouse, LAPLACE

M. Yousfi, Directeur de Recherche au CNRS, LAPLACE Toulouse

**Jury :**

P. Blaise	Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, LAMPS	Rapporteur
A. Rhallabi	Professeur à l'Université de Nantes, IMN	Rapporteur
N. Bonifaci	Chargée de Recherche au CNRS, G2Elab Grenoble	Examinatrice
O. Eichwald	Professeur à l'Université de Toulouse, LAPLACE	Examineur
M. Benhenni	Maître de Conférence HDR à l'Université de Toulouse	Directrice de Thèse
M. Yousfi	Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse	Directeur de Thèse
R. Kalus	Professeur à l'Université d'Ostrava, République Tchèque	Invité
B. Lepetit	Chargé de Recherche au CNRS, LCAR Toulouse	Invité
F.X. Gadéa	Directeur de Recherche au CNRS, LCPO Toulouse	Invité



*Ce travail de recherche a été effectué au sein du laboratoire LAPLACE (Laboratoire de PLasma et Conversion d'Énergie) de Toulouse sous la direction de Monsieur Mohammed Yousfi, Directeur de recherche au C.N.R.S, et de Madame Malika Benhenni, Maître de Conférence HDR à l'Université Paul Sabatier. Je souhaite leur exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein du groupe de recherche P.R.H.E (Plasmas réactifs Hors-Équilibre) et pour le soutien et les précieux conseils qu'ils ont pu m'apporter tout au long de ces trois années de thèse. Ils ont su encadrer et diriger mes travaux de recherche tout en me laissant maître de mon travail. Je les remercie énormément pour cela et pour l'agréable expérience qu'a été cette thèse à leur côté.*

*Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Bruno Lepetit, Chargé de Recherche au C.N.R.S, et Monsieur Florent Xavier Gadéa, Directeur de recherche au C.N.R.S, des laboratoires LCAR (Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité) et LCPQ (Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques) de Toulouse respectivement, pour s'être impliqués activement dès la première année dans cette thèse, et sans qui, le présent travail ne présenterait pas les aspects théoriques qu'il contient. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils m'ont appris et je les remercie énormément pour le temps qu'ils ont investi et pour leur grande patience.*

*Ma reconnaissance va aussi à Monsieur René Kalus, Professeur des Universités à l'Université d'Ostrava en République Tchèque, qui dès la deuxième année de thèse s'est également investi dans ce travail de recherche et a permis son avancement.*

*Egalement, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Paul Blaise, Professeur des Universités à l'Université de Perpignan Via Domitia, ainsi qu'à Monsieur Ahmed Rhallabi, Professeur des Universités à l'Université de Nantes, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse et pour le temps qu'ils auront pris à le juger et à l'analyser.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à Madame Nelly Bonifaci, Chargée de Recherche au C.N.R.S, et à Monsieur Olivier Eichwald, Professeur des Universités à l'Université de Toulouse Paul Sabatier, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en consentant à examiner ces travaux et pour se rendre disponible pour ma soutenance.*

*Enfin, je souhaite exprimer mes plus profonds remerciements à ma famille : ma femme et ma fille Shalva, mes parents et mes sœurs, pour leur soutien et l'énorme motivation qu'ils m'ont apporté tout au long de ces trois années de thèse afin de mener ces travaux de recherche à bien.*



---

## TITRE

---

**DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES DE L'HÉLIUM ET DE L'ARGON POUR L'OPTIMISATION DES JETS DE PLASMAS FROIDS UTILISÉS DANS LE DOMAINE BIOMÉDICAL.**

---

## RÉSUMÉ

---

L'utilisation des jets de plasmas froids à pression atmosphérique (PA) pour des applications biomédicales est un sujet de recherche relativement nouveau, et en plein essor. De nombreuses espèces actives (photons, radicaux, particules chargées, champ électrique etc.) sont produites par ces dispositifs et sont à l'origine des effets biologiques observés. Un des défis principaux est alors de pouvoir en contrôler la production. Pour cela, des modèles physico-chimiques ont été développés mais requièrent, en données d'entrée, les coefficients de transport, souvent indisponibles dans la littérature, des ions affectant la cinétique du jet de plasma. Ce travail de thèse se concentre sur les jets de plasma à base d'hélium ou d'argon. Ainsi, les coefficients de transport des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{He}_2^+$  ainsi que  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  ont été calculés dans leur gaz parent. La nouveauté concerne les ions moléculaires ( $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ), déterminant dans la dynamique des jets car très majoritairement présents à la PA.

Les coefficients de transport sont intimement liés aux sections efficaces de collision et donc aux courbes de potentiel d'interaction ion-neutre. Pour le système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$ , une méthode quantique 1D sans approximation a été utilisée pour le calcul des sections efficaces de collision puis, une simulation Monte Carlo a permis d'obtenir les coefficients de transport dans les barres d'erreur expérimentale. Par contre, pour les ions moléculaires  $\text{He}_2^+$ , deux méthodes de calcul ont été utilisées : une méthode quantique 1D et une méthode, qualifiée d'*hybride*, associant formulations classique et quantique. Un compromis entre les deux méthodes a finalement permis d'obtenir des mobilités réduites avec un écart relatif moyen de 5% par rapport aux mesures, puis de les étendre aux champs élevés. Les coefficients de diffusion et les constantes de réaction, non-disponibles dans la littérature, ont également été calculés. Pour les jets de plasmas à base d'argon, les coefficients de transport des ions atomiques à l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  et métastable  $^2\text{P}_{1/2}$  ont été calculés, à l'aide des sections efficaces quantiques, jusqu'à 1500 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$ ) avec un écart relatif moyen inférieur à 0.2% par rapport aux mesures. Enfin, pour les ions  $\text{Ar}_2^+$ , la méthode *hybride* a permis d'obtenir les sections efficaces de collision menant à des mobilités réduites avec un écart relatif moyen de 2% par rapport aux mesures et de calculer les coefficients de diffusion et constantes de réaction.

---

## MOTS CLÉS

---

Jets de plasmas froids à la pression atmosphérique, applications biomédicales, modélisation physico-chimique, données de base, ions atomiques et diatomiques ( $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ), interaction ion-neutre, potentiel d'interaction, section efficace de collision, méthode quantique, méthode semi-classique JWKB, méthode *hybride*, simulation Monte-Carlo, coefficients de transport, taux de réaction.



# TABLES DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **CHAPITRE I : CONTEXTE DE L'ÉTUDE**

<b>I.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>9</b>
<b>I.2. LES PLASMAS FROIDS POUR LES APPLICATIONS BIOMÉDICALES... 10</b>	
I.2.1. Dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique .....	11
I.2.2. Espèces actives et applications biomédicales.....	14
I.2.2.1. Effets biologiques des espèces actives produites par le plasma .....	14
I.2.2.2. Applications biomédicales.....	16
I.2.3. Nécessité d'optimiser les sources de jets de plasmas froids de manière à obtenir des plasmas « sur mesure » .....	23
<b>I.3. ÉTUDE EXPERIMENTALE &amp; MODÉLISATION PHYSICO-CHIMIQUE. 24</b>	
I.3.1. Etude expérimentale .....	24
I.3.1.1. Description du dispositif expérimental.....	24
I.3.1.2. Quelques résultats expérimentaux .....	25
I.3.2. Modélisation physico-chimique .....	28
<b>I.4. CONCLUSION .....</b>	<b>33</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>35</b>

## CHAPITRE II : SECTIONS EFFICACES ION-ATOME ET COEFFICIENTS DE TRANSPORT

<b>II.1. INTRODUCTION</b> .....	39
<b>II.2. SECTIONS EFFICACES DE COLLISION</b> .....	41
II.2.1. Définitions .....	41
II.2.2. Les différentes méthodes de calcul .....	43
II.2.2.1. Collisions atome-atome .....	43
II.2.2.2. Collisions molécule-atome : Méthode <i>hybride</i> .....	57
<b>II.3. COEFFICIENTS DE TRANSPORT DES IONS : METHODE MONTE CARLO</b> .....	59
II.3.1. Principe de la méthode Monte-Carlo .....	60
II.3.1.1. Calcul de temps de vol libre de l'ion .....	60
II.3.1.2. Equations du mouvement libre de l'ion .....	62
II.3.1.3. Détermination de la nature de la collision .....	63
II.3.1.4. Vitesses après la collision .....	65
II.3.2. Coefficients de transport .....	69
II.3.3. Organigramme de la méthode Monte-Carlo .....	71
<b>II.4. CONCLUSION</b> .....	72
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	73

## CHAPITRE III : SYSTÈMES D'INTERACTION $\text{He}^+/\text{He}$ et $\text{He}_2^+/\text{He}$

<b>III.1. INTRODUCTION</b> .....	75
<b>III.2. SYSTÈME D'INTERACTION <math>\text{He}^+/\text{He}</math></b> .....	77
III.2.1. Potentiels d'interaction $\text{He}_2^+$ .....	77
III.2.2. Sections efficaces du système d'interaction $\text{He}^+/\text{He}$ .....	80
III.2.2.1. Partenaires de collision supposés discernables .....	81
III.2.2.2. Cas physique pour le calcul Monte-Carlo : partenaires de collision indiscernables .....	83
III.2.2.3. Résultats semi-classiques JWKB .....	86
III.2.3. Coefficients de transport des ions $\text{He}^+$ dans l'hélium .....	87

III.2.3.1. Calcul des coefficients de transport à l'aide de différents potentiels d'interaction .....	88
III.2.3.2. Evaluation de l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement $Q_1$ pour le calcul des coefficients de transport .....	92
<b>III.3. SYSTÈME D'INTERACTION <math>\text{He}_2^+/\text{He}</math></b> .....	96
III.3.1. Potentiels d'interaction $\text{He}_3^+$ .....	96
III.3.1.1. Modèle « diatomics-in-molecules » (DIM) .....	96
III.3.1.2. Surfaces de potentiel DIM et calcul quantique/semi-classique .....	99
III.3.2. Sections efficaces de collision et coefficients de transport des ions $\text{He}_2^+$ dans l'hélium .....	102
III.3.2.1. Résultats quantiques et semi-classique JWKB .....	103
III.3.2.2. Résultats <i>hybrides</i> .....	108
III.3.2.3. Extrapolation des coefficients de transport à partir d'un potentiel effectif : méthode <i>inverse</i> .....	115
<b>III.4. CONCLUSION</b> .....	118
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	121

## CHAPITRE IV : SYSTÈMES D'INTERACTION $\text{Ar}^+/\text{Ar}$ et $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$

<b>IV.1. INTRODUCTION</b> .....	123
<b>IV.2. SYSTÈME D'INTERACTION <math>\text{Ar}^+/\text{Ar}</math></b> .....	125
IV.2.1. Potentiels d'interaction $\text{Ar}_2^+$ .....	125
IV.2.1.1. Potentiel d'interaction $\text{Ar}_2^+$ adiabatique sans prise en compte des interactions spin-orbite .....	125
IV.2.1.2. Prise en compte du couplage spin-orbite: base adiabatique.....	130
IV.2.1.3. Passage dans la base diabatique localisée .....	134
IV.2.2. Sections efficaces de collision du système d'interaction $\text{Ar}^+/\text{Ar}$ .....	136
IV.2.2.1. Précisions sur les sections efficaces de collision .....	136
IV.2.2.2. Sections efficaces de collision quantiques des systèmes d'interaction $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})/\text{Ar}$ et $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})/\text{Ar}$ .....	139
IV.2.3. Coefficients de transport des ions $\text{Ar}^+$ dans l'argon.....	145
<b>IV.3. SYSTÈME D'INTERACTION <math>\text{Ar}_2^+/\text{Ar}</math></b> .....	153
IV.3.1. Calcul <i>hybride</i> .....	153
IV.3.1.1. Surfaces de potentiels DIM $\text{Ar}_3^+$ .....	153

IV.3.1.2. Sections efficaces de collision <i>hybrides</i> et coefficients de transport.....	157
IV.3.2. Extrapolation des données de base : utilisation de la méthode <i>inverse</i> .....	165
<b>IV.4. CONCLUSION</b> .....	166
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	169
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	171
<b>ANNEXE A</b> .....	177
<b>ANNEXE B</b> .....	181
<b>ANNEXE C</b> .....	185
<b>ANNEXE D</b> .....	189
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES</b> .....	194

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les plasmas désignent en physique le quatrième état de la matière, faisant suite aux trois états classiques : solide, liquide et gaz. Ils sont définis comme un gaz partiellement ou totalement ionisé et forment alors un milieu constitué d'un mélange de particules neutres, d'ions positifs (atomes ou molécules) et d'électrons négatifs. Dans sa globalité, un plasma est électriquement neutre et ses particules interagissent les unes avec les autres. S'y ajoutent un grand nombre de molécules excitées qui retombent dans leur état initial en émettant un rayonnement électromagnétique. La lueur caractéristique du plasma est due à ce phénomène. Les décharges électriques générant des plasmas peuvent être créées sous différentes conditions. On en trouve dans la nature sous différentes formes comme les éclairs, les aurores boréales ou même sur le soleil et l'on considère d'ailleurs que 99% de l'univers est constitué de matière à l'état plasma. En dehors des plasmas interstellaires ou de fusion, deux types principaux de plasma, dits froids, se distinguent : les plasmas thermiques, ou plasma d'arc, et les plasmas non-thermiques ou hors-équilibre. D'une manière générale, dans le plasma les électrons, du fait de leur plus faible masse, emmagasinent l'énergie externe fournie par un champ électrique par exemple beaucoup plus rapidement que les ions. Les électrons atteignent alors des températures de quelques milliers de degrés avant que l'environnement global ne chauffe. Dans les plasmas d'arc, la température des ions et des électrons devient très élevée et le plasma atteint l'équilibre thermodynamique. Un environnement en contact avec ce type de plasmas s'en trouverait fortement endommagé. Ils sont utilisés notamment pour des applications médicales en chirurgie ambulatoire pour couper des tissus mais engendrent cependant de nombreux dommages à la matière environnante. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur les applications biomédicales par l'utilisation de plasmas qui

---

n'ont pas (ou très peu) d'effets thermiques sur les tissus à traiter : les plasmas froids hors-équilibre. En effet, dans ces plasmas non-thermiques la température des électrons est très supérieure à celle des ions et le plasma reste macroscopiquement à la température ambiante (300 K). Ce domaine de recherches est relativement nouveau (depuis les années 2000 environ) et en plein essor. De nombreux dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique (PA) alors vu le jour et ont permis de nombreuses applications biomédicales. Ces applications biomédicales sont diverses et variées et vont du traitement de la plaque dentaire aux traitements de maladies de la peau, en passant par l'inactivation de bactéries, le traitement de cellules malignes ou de la cicatrisation rapide par régénération cellulaire par exemple. Les différentes études de recherches menées dans ce domaine, tant sur les aspects de la physique des plasmas que sur ses aspects biologiques, ont permis de mettre en évidence la production d'espèces actives par le plasma qui sont à l'origine des applications biomédicales. En effet, différentes espèces telles que des photons ultraviolets, des radicaux (NO, OH), des particules chargées (ions et électrons) sont créées au cours de la décharge suite aux impacts électroniques puis ioniques sur les principales molécules présentes dans le plasma. Un des challenges actuel de la communauté scientifique est alors de pouvoir contrôler la production de ces espèces actives de manière à mettre en place des dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique sur mesures pour chaque type d'applications biomédicales. Pour cela, en complément des études expérimentales, diverses équipes de recherches ont également développé des modèles numériques permettant de reproduire la phase décharge dans le but d'en comprendre les mécanismes physiques sous-jacents menant à la production des espèces actives, notamment en ce qui concerne le rôle des ions sur la formation et la propagation des ondes d'ionisation. Cependant, le manque de données sur les coefficients de transport et de réaction des ions moléculaires majoritaires, dont le rôle important dans la production d'espèces actives a été démontré, constitue un obstacle important aux modèles physico-chimiques. Les présents travaux de modélisation électrique de la phase décharge se restreignent donc à une étude simplifiée par la non-prise en compte des données de base relatives aux ions moléculaires pourtant très majoritaires à la pression atmosphérique.

C'est dans cette dynamique de recherche que s'effectue le présent travail de thèse, effectué au sein du groupe « Plasma Réactif Hors-Equilibre » dans le laboratoire LAPLACE (Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie) de Toulouse sous la direction de M. Yousfi et M. Benhenni. En effet, le groupe PRHE a fait des plasmas froids à pression atmosphérique utilisés dans le domaine biomédical une de ses thématiques principales de recherches. Au cours des dernières années, différents dispositifs, dits de jets de plasmas froids à pression atmosphérique, ont été

développés pour permettre ce type d'applications. En bref, ces dispositifs sont constitués d'un tube de quartz à travers lequel passe un flux de gaz (hélium ou argon) et sur lequel sont apposés des électrodes permettant d'initier la décharge plasma. Il en résulte alors un jet de plasma froid qui se propage dans l'air à la pression atmosphérique de quelques centimètres en dehors du tube et qui permet alors d'atteindre une zone de traitement. Les études expérimentales menées au sein du groupe ont pu, par exemple, confirmer que le jet de plasma froids se propage dans l'air en donnant l'impression visuelle d'être continu mais est en fait constitué d'une succession de « balles » plasma (ou ondes d'ionisation) qui se propagent à environ 100 km/h. De plus, les travaux de modélisation effectués jusqu'à ce jour ont pu mettre en évidence l'importance qu'ont les ions moléculaires (d'hélium ou d'argon) sur l'amplitude du champ électrique de charge d'espace dans le plasma et donc sur la formation et la propagation des ondes d'ionisation et la production des espèces actives. Ainsi, l'objectif de ma thèse sera de déterminer les coefficients de transport et de réaction des ions diatomiques  $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans leur gaz parent (ions majoritaires à la PA) dont les données ne sont souvent pas disponibles dans la littérature (ou restreinte sur une faible gamme de champs électriques réduits). En plus des ions diatomiques, nous serons également intéressés à un calcul précis des coefficients de transport des ions atomiques  $\text{He}^+$  et  $\text{Ar}^+$ , dont les données expérimentales sont disponibles mais diffèrent parfois de 10%. Les coefficients de transport et réaction sont intimement liés aux sections efficaces de collision, elles-mêmes liées au potentiel d'interaction ion-atome du système collisionnel étudié. Les potentiels d'interaction ainsi que les sections efficaces de collision vont alors devoir être déterminés pour les systèmes d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$  et  $\text{He}_2^+/\text{He}$  ainsi que  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  et  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$ . Ces données de base seront alors d'un grand intérêt pour modéliser correctement la dynamique de propagation des jets à base d'hélium ou d'argon, notamment en permettant d'obtenir une estimation plus réelle du champ électrique de charge d'espace présent au sein du plasma.

En vue d'atteindre les différents objectifs visés, ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le Chapitre I, intitulé ***Contexte de l'étude***, sera tout d'abord consacré à une courte synthèse bibliographique des différents dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique, dits *directs*, *indirects* ou *hybrides*, utilisés dans le domaine biomédical. Les différentes applications de ces dispositifs de plasmas froids seront présentées et le rôle que jouent les espèces actives sur les systèmes biologiques sera discuté. Par la suite, nous montrerons qu'il reste à optimiser ces dispositifs plasmas pour qu'ils soient plus adaptés aux applications biomédicales en leur donnant un caractère sélectif, par exemple. Nous ferons alors une courte présentation des dispositifs de

---

jets de plasmas froids à pression atmosphérique développés au sein groupe de recherche PRHE en présentant brièvement les dispositifs expérimentaux mis en place ainsi que quelques résultats importants. Enfin, dans le but d'optimiser ces sources plasmas, le modèle physico-chimique développé par l'équipe pour décharge plasma sera présenté et nous insisterons sur l'importance de la prise en compte des ions dans le modèle. Ceci permettra de comprendre la motivation de mes présents travaux de recherches, à savoir le calcul des données de base des ions atomiques et diatomiques de l'hélium et de l'argon dans leur gaz parent respectif.

Le deuxième chapitre, *Sections efficaces de collision ion-atome et coefficients de transport*, sera consacré aux méthodes permettant de déterminer les données de base d'un système d'interaction ion-atome. Dans une première partie, un bref rappel sur les sections efficaces de collision sera fait, suivi d'une description des différentes méthodes utilisées pour leur calcul. Au cours de ce travail de thèse, trois méthodes de calcul des sections efficaces de collision ont été utilisées: la méthode semi-classique JWKB (Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin), la méthode quantique 1D et la méthode *hybride*. L'approche semi-classique JWKB est une méthode de calcul relativement simple et rapide, permettant de résoudre l'équation de Schrödinger à l'aide d'approximations, mais qui ne permet de déterminer que la section efficace de collision élastique. Cependant, en raison des énergies de collision considérées au cours de cette étude (de 1 meV et jusqu'à 30 eV au maximum), les processus de collision inélastiques doivent être considérés car ils peuvent avoir une influence importante sur le transport des ions aux énergies intermédiaires et élevées. Ainsi, nous décrirons la méthode quantique 1D qui résout l'équation de Schrödinger sans approximation et permet ainsi d'obtenir des sections efficaces de collision *ab initio* non seulement élastique et mais aussi inélastiques lors de l'étude d'un système de collision ion atomique-atome. Cependant, cette méthode trouve ses limites pour les systèmes d'interaction où un ion moléculaire entre en jeu. Ainsi, nous présenterons, la méthode *hybride* (qui mélange formalismes quantique et classique) qui, contrairement à la méthode quantique 1D, permet de prendre en compte les mouvements de rotation et de vibration d'une molécule. Elle est donc la mieux adaptée pour le calcul des données de base des ions  $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans leur gaz parent respectif.

Dans une seconde partie, ce chapitre s'intéressera au calcul des coefficients de transport des ions dans un gaz à l'aide de la méthode Monte Carlo. Pour un nombre d'ions germes suffisamment grand, cette méthode probabiliste permet la simulation du transport d'un nuage d'ions dans un gaz sous l'action d'un champ électrique. Le principe de la méthode Monte Carlo sera alors décrit avec, dans un premier temps, une présentation des équations permettant de calculer le temps de

---

vol libre de l'ion ainsi que sa vitesse et sa position entre deux collisions. Les méthodes probabilistes utilisées pour déterminer le type de collision que subit l'ion ainsi que sa trajectoire après la collision seront explicitées. Nous comprendrons alors en quoi la connaissance des sections efficaces de collision différentielles est indispensable au calcul précis des coefficients de transport. Egalement, une méthode d'approximation permettant le calcul des coefficients de transport Monte Carlo à partir des sections efficaces de quantité de mouvement sera discutée brièvement au cours de ce chapitre.

Après avoir mis en place les formalismes et les méthodes de calcul dans le Chapitre II, le troisième, intitulé *Systèmes d'interaction He<sup>+</sup>/He et He<sub>2</sub><sup>+</sup>/He*, s'intéressera quant à lui aux données de base des ions atomique et diatomique de l'hélium. Il commencera, dans une première partie, par l'étude des collisions entre les ions He<sup>+</sup> et leur atome parent. Tout d'abord, le potentiel d'interaction He<sub>2</sub><sup>+</sup> permettant de décrire le système d'interaction He<sup>+</sup>/He sera décrit et différents potentiels d'interaction *ab initio* récents issus de la littérature seront utilisés pour le calcul quantique exact des sections efficaces de collision. Une étude de comparaison sur ces différents potentiels sera alors menée pour déterminer l'influence de la précision des potentiels d'interaction sur le calcul des coefficients de transport mais aussi pour obtenir des données de base précises par une comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Ainsi, le(s) potentiel(s) permettant d'aboutir aux coefficients de transport avec le plus de précision décriront alors au mieux le système d'interaction He<sup>+</sup>/He. Enfin, la méthode d'approximation du calcul des coefficients de transport qui utilise les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à la place des sections efficaces différentielles sera testée. Cette étude permettra d'estimer la validité de cette méthode d'approximation pour le calcul des coefficients de transport, dont aucune comparaison avec des résultats Monte Carlo exacts n'est proposée dans la littérature, mais qui y est pourtant déjà utilisée.

Dans un deuxième temps, ce chapitre sera consacré à l'étude des coefficients de transport et de réaction des ions diatomiques He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans l'He. Un modèle issu de la chimie quantique, le modèle *diatomics-in-molecules* (DIM), qui permet d'obtenir les surfaces de potentiel d'un agrégat à  $n$  atomes, sera décrit. Dans cette partie, trois méthodes de calcul des sections efficaces de collision (quantique, semi-classique et *hybride*) seront utilisées pour permettre d'étendre les coefficients de transport mesurés (disponibles dans la littérature pour des champs électriques réduits en dessous de 25 Td seulement). Nous commencerons avec la méthode quantique 1D pour qui une approximation sera faite de manière à réduire le nombre de degrés de liberté trop important dans le cas diatomique. En bref, cette approximation permettra d'étudier l'interaction atome-molécule

---

en se ramenant simplement à des potentiels d'interaction du type atome-atome et qui par conséquent suppose l'ion diatomique gelé. De plus, toujours dans le cadre de cette approximation, un calcul semi-classique JWKB sera effectué et les résultats de mobilités seront comparés à ceux obtenus avec le calcul quantique. Ainsi, l'importance des processus inélastiques sur le transport des ions sera testée. Puis, la méthode *hybride*, décrivant la trajectoire des ions  $\text{He}_2^+$  à l'aide de la mécanique classique, sera utilisée pour le calcul des sections efficaces de collision. Un compromis entre les méthodes quantique 1D et *hybride* permettra finalement d'obtenir les coefficients de transport (mobilités réduites et coefficients de diffusion) et de réaction des ions  $\text{He}_2^+$  dans l'He. Finalement, une méthode d'extrapolation des coefficients de transport à partir de ceux disponibles expérimentalement sera utilisée. Cette méthode, qualifiée d'*inverse*, est basée sur un potentiel sphérique pour le calcul des sections efficaces de collision permettant un accord entre les coefficients de transport mesurés et calculés. Une comparaison avec les résultats obtenus par la méthode *hybride* sera effectuée.

Le dernier chapitre, ***Systèmes d'interaction  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  et  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$*** , commencera tout d'abord par le calcul des coefficients de transport des ions atomiques  $\text{Ar}^+$ , dans leur état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  et excité  $^2\text{P}_{1/2}$ , dans l'argon pur. Plusieurs potentiels d'interaction *ab initio* issus de la littérature seront considérés pour le calcul quantique des sections efficaces (élastique et inélastiques) différentielles du système d'interaction  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$ . Les couplages spin-orbite seront pris en compte à l'aide d'un modèle semi-empirique permettant de les décrire à l'aide des courbes de potentiel électrostatiques. Les sections efficaces différentielles pour les ions  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$  et  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$  permettront alors, à l'aide d'un calcul Monte Carlo, d'obtenir les coefficients de transport *ab initio* de ces ions dans leur gaz parent. Une comparaison avec différentes données expérimentales disponibles dans la littérature nous permettra d'estimer la proportion d'ions excités lors des mesures expérimentales faites à température ambiante. De plus, le(s) potentiel(s) *ab initio* décrivant le mieux le système  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  pourront être déterminés. Aussi, nous analyserons l'effet des processus inélastiques de changement de spin sur le transport des ions  $\text{Ar}^+$  dans Ar. Enfin, de la même manière que dans le Chapitre III, une étude comparative des coefficients de transport Monte Carlo calculés à partir des sections efficaces différentielles d'une part et de transfert de quantité de mouvement d'autre part, sera menée.

Finalement, mes travaux de thèse se termineront sur l'étude du système collisionnel  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$ . Le modèle DIM sera à nouveau utilisé pour déterminer les surfaces de potentiel  $\text{Ar}_3^+$  et la méthode *hybride* permettra le calcul des sections efficaces de collision nécessaires au calcul des coefficients de transport et de réaction des ions  $\text{Ar}_2^+$  dans Ar. Une comparaison, avec les seuls

résultats expérimentaux disponibles que sont les mobilités réduites à champs électriques réduits inférieurs à 170 Td, permettra de valider les calculs théoriques *hybrides* et d'étendre les coefficients de transport et de réaction à des champs électriques réduits supérieurs. Pour finir, la méthode d'extrapolation des coefficients de transport, utilisant un potentiel sphérique pour décrire le système d'interaction, sera à nouveau utilisée dans ce chapitre pour être confrontée aux résultats expérimentaux et théoriques.



# CHAPITRE I

## CONTEXTE DE L'ÉTUDE

### I.1. INTRODUCTION

L'utilisation des plasmas froids à pression atmosphérique pour les applications biomédicales est un domaine de recherche relativement nouveau et en plein essor. Les plasmas froids ont en effet l'avantage de permettre diverses applications biomédicales allant de la cicatrisation des tissus, de la coagulation ou de l'anticoagulation sanguine aux traitements antibactériens en passant par des traitements anti-tumoraux, par exemple. En outre, du fait de leur faible température, généralement inférieure à 40 °C, ils permettent un contact direct avec des matériaux sensibles à la température sans les endommager. A partir des années 2000, les dispositifs générant des plasmas froids à pression atmosphérique pour des traitements biomédicaux ont commencé à voir le jour sous différentes formes. De nombreuses études de recherche dans de nombreux domaines tels que la physique des plasmas, la microbiologie ou la médecine, ont été menées pour comprendre les effets physiques sous-jacents aux applications biomédicales ainsi que les mécanismes biologiques qui en sont à l'origine. Par exemple, il a été mis en évidence que les effets biologiques observés prennent pour origine les espèces actives (photons, radicaux, particules chargées, champ électrique, etc.) produites par ces dispositifs plasmas. Cependant, la biochimie menant à ce type d'application est encore mal comprise et toujours en cours d'investigation. A travers le temps, il a été constaté qu'en fonction du dispositif de plasmas froids à pression atmosphérique utilisé ainsi que du gaz permettant d'initier la décharge, différentes espèces actives sont produites et mènent alors à diverses applications biomédicales. Un des challenges actuel est alors de pouvoir contrôler la production des espèces actives de manière à maximaliser l'efficacité biologique pour une certaine application ou pour

obtenir l'effet biomédical souhaité. Ainsi, pour optimiser les dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique, différents modèles physico-chimiques ont été développés dans le but de modéliser la formation et la production des espèces actives. Cependant, ces modèles se trouvent limités notamment par un manque de données dans la littérature qui décrivent le transport des espèces ioniques produites par le plasma. Ces dernières jouent, en effet, un rôle déterminant dans la propagation de la décharge plasma dans l'air libre et donc la production des espèces actives à l'origine de l'application biomédicale.

L'objectif de ce premier chapitre sera, dans une première partie, de faire une courte synthèse bibliographique des différents dispositifs de plasmas froids fonctionnant à pression atmosphérique, développés et utilisés dans le domaine biomédical. Par la suite, les espèces actives produites par le plasma seront explicitées et les effets biologiques qu'engendrent les UV, les radicaux et le champ électrique seront discutés brièvement. Quelques travaux actuels de différents auteurs utilisant les plasmas froids à pression atmosphérique pour différentes applications, comme le traitement de la matière végétale par exemple, seront exposés ici. Enfin, nous insisterons sur la nécessité qu'il reste à optimiser ces plasmas froids à pression atmosphérique pour de nombreuses applications biomédicales.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous nous concentrerons sur les dispositifs de plasmas froids développés au sein du groupe PRHE : les jets de plasmas froids à pression atmosphérique utilisant l'hélium ou l'argon comme gaz porteur. Nous présenterons alors le dispositif expérimental mis en place, suivi de quelques résultats importants. Par la suite, le modèle physico-chimique, développé au sein de l'équipe pour l'optimisation de ces jets de plasma, sera décrit brièvement. Nous montrerons en quoi la connaissance des coefficients de transport des espèces ioniques joue un rôle important dans la modélisation de la décharge et donc dans l'optimisation de ces dispositifs. A travers tout cela, nous comprendrons ainsi la motivation du présent travail de thèse.

## **I.2. LES PLASMAS FROIDS POUR LES APPLICATIONS BIOMÉDICALES**

Les plasmas froids hors équilibre ont le potentiel d'initier, de contrôler et de catalyser de nombreuses réponses de systèmes biologiques. En effet, il sera montré au cours de cette section que différents dispositifs de plasmas froids fonctionnant à pression atmosphérique peuvent être envisagés pour les applications biomédicales. Ils ont l'avantage de ne pas endommager les tissus

à traiter et d'être plus ou moins efficaces pour l'inactivation de nombreux parasites et organismes étrangers. Différentes applications biomédicales utilisant les plasmas froids à pression atmosphérique seront présentées dans ce chapitre. Par ailleurs nous comprendrons que le plasma a le potentiel d'être adapté (tuning ou tailoring), dans une certaine mesure à l'heure actuelle, pour obtenir des effets biologiques différents. Nous insisterons ensuite sur le fait qu'il reste aujourd'hui à optimiser ces sources plasmas dans de nombreux cas de manière à ce qu'elles soient le plus adaptées à l'application biomédicale souhaitée. Nous donnerons quelques exemples.

### **I.2.1. Dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique**

Dans la littérature, de nombreux dispositifs sont présentés pour générer des plasmas froids à pression atmosphérique et être bien adaptés aux applications biomédicales. D'une manière générale, ces dispositifs doivent permettre au plasma d'atteindre la zone de traitement en se propageant dans l'air à la pression atmosphérique. Ce dernier doit avoir une température relativement faible pour ne pas endommager le tissu à traiter mais également générer différentes espèces actives qui lui confèrent son caractère bactéricide par exemple. Les différents dispositifs de plasma froids développés pour les applications biomédicales peuvent être regroupés en trois catégories:

La première contient les plasmas dits *indirects*, qui sont produits entre deux électrodes et sont ensuite transportés vers la zone de traitement à l'aide d'un flux gazeux. Ces dispositifs permettent un traitement à distance ce qui, par exemple, s'avère être très pratique pour des traitements *in vivo* où il reste dangereux d'insérer le tissu biologique à traiter dans la zone inter-électrode du fait de la haute tension qui y est appliquée. Il existe de nombreuses configurations de sources de plasmas *indirects*, pouvant aller des jets de plasmas aux torches plasmas [1–4], et pour lesquels la taille du dispositif et l'alimentation utilisée (DC, AC, RF ou source micro-onde) change d'une source à l'autre. En outre, de tels dispositifs utilisent généralement une composition gazeuse ainsi que des configurations d'électrodes spécifiques. Il en résulte alors, en fonction du mélange gazeux utilisé, la production d'un « cocktail » de différentes espèces chimiques, telles que des ions atomiques ou diatomiques et des espèces neutres, typiquement de l'ozone (O<sub>3</sub>) et des radicaux (NO, OH, etc.) mais aussi du rayonnement ultraviolet (UV). Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons aux dispositifs de jets de plasmas à base d'hélium et d'argon. La Figure I.1 montre un jet de plasma, utilisant l'hélium comme gaz porteur, en action. Comme le

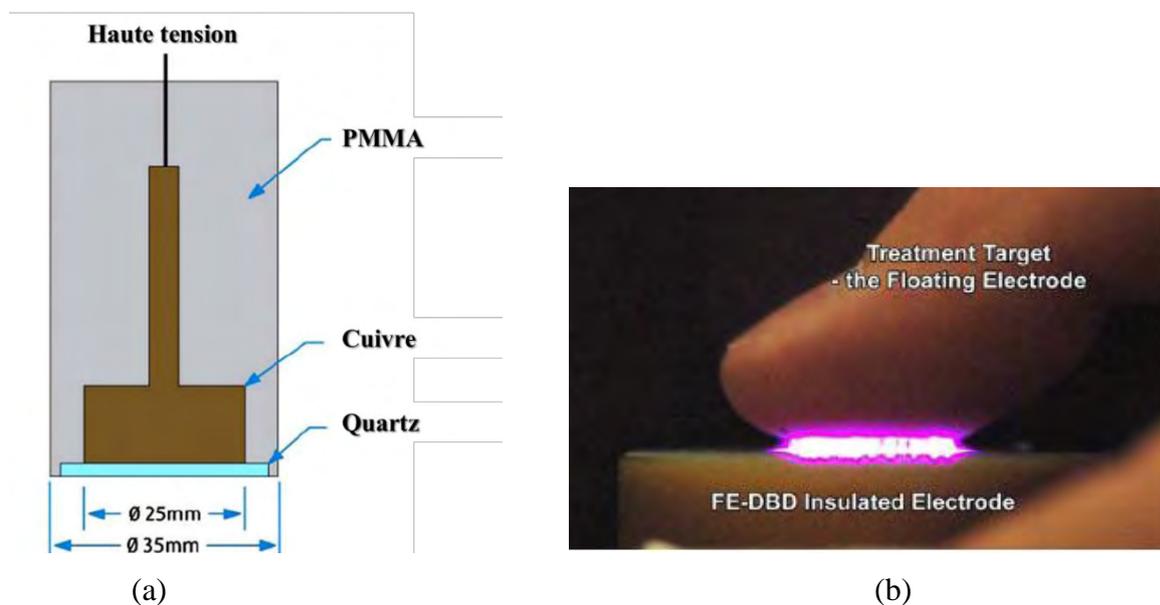
montre cette figure, la plasma peut être mis en contact avec des tissus biologiques sans causer de brûlure ou d'effets indésirables. La configuration expérimentale de ce jet de plasma sera présentée au paragraphe I.3.1.1. En bref, ce dispositif est fait d'un tube de quartz à travers lequel passe un flux d'hélium à faible débit et sur lequel sont apposées des électrodes permettant d'initier la décharge plasma. Cette dernière se propage ensuite en dehors du tube de quelques centimètres à l'air libre à la pression atmosphérique.



**Figure I.1.** Image d'un jet de plasma froid utilisant l'hélium comme gaz porteur.

Les plasmas dits *directs* utilisent quant à eux la surface de traitement en tant qu'électrode, cette dernière participant alors activement aux processus de décharges plasmas. La tension n'est pas directement reliée au tissu, mais un courant y passe quand même à travers, sous la forme d'un faible courant déplacement et/ou de conduction. Ce dernier est limité de manière à ne pas engendrer d'effets thermiques ou de stimulations musculaires électriques sur le tissu concerné. Par ailleurs, contrairement aux plasmas *indirects*, ces dispositifs ne requièrent aucun gaz porteur pour amener la décharge plasma vers la zone de traitement (puisque la décharge se fait directement entre le dispositif et le tissu). Les traitements à plasmas *directs* permettent alors aux différentes espèces produites, neutres et chargées mais aussi à du rayonnement UV, d'entrer directement en contact avec la surface de traitement. De ce fait, cette dernière est alors exposé à un champ électrique et un flux de particules chargées (électrons, ions positifs et négatifs) beaucoup plus grand que dans le cas de traitements *indirects* où le tissu se trouve loin des électrodes haute tension (i.e., traitement à distance avec les plasmas *indirects*). Le plasma généré à l'air libre à la pression atmosphérique couvre ainsi une large partie de la surface de traitement. Cependant, une distance de l'ordre du millimètre seulement est requise entre cette dernière et la surface du dispositif. Les plasmas *directs* sont basés sur la technologie des décharges à barrière diélectriques à électrodes flottantes (FE-DBD) où l'électrode haute tension (alimentation AC ou pulsée avec une fréquence de quelques kHz) est protégée par un diélectrique et la seconde est la surface biologique à traiter (sans la présence de cette dernière la décharge ne s'allume pas. Elle

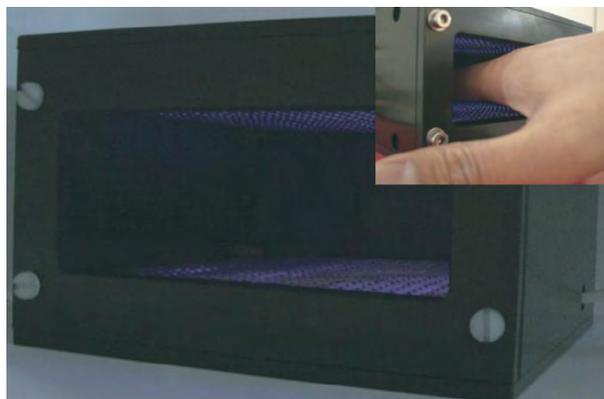
est alors soumise à un potentiel flottant, ce qui lui assure ainsi sa protection. Ces dispositifs ont été initialement développés par Fridman *et al* [5–7]. La Figure I.2 (a) montre un exemple de FE-DBD où l'électrode haute tension et son isolant PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) y sont représentés ; la décharge se créant ensuite entre un second diélectrique et la surface de traitement (cf. Figure I.2 (b)).



**Figure I.2.** (a) Exemple d'un dispositif FE-DBD où les diélectriques PMMA et quartz permettent d'isoler de la haute tension. (b) Image représentant la décharge plasma se créant entre le diélectrique et un pouce utilisé en tant qu'électrode flottante [7].

Enfin, la troisième catégorie contient les plasmas dits *hybrides* qui combinent la technique de production des plasmas *directs* (i.e. ne nécessitant aucun flux gazeux pour être amenés vers la zone de traitement) avec celle des plasmas *indirects* (i.e., peu de courant passe à travers la surface biologique à traiter). Pour ce faire, une électrode en forme de grille, mise à la terre et ayant une résistance inférieure à celle de la peau ( $<10\text{ k}\Omega$ ), est utilisée de manière à ce que tout le courant (en majorité) passe à travers la grille. De telles sources plasmas sont appelées « dispositifs à décharges couronnes » ou Barrier Corona Discharge en anglais (BCD). Différents exemples de BCD sont proposés dans la littérature comme le HandPlaSter, un prototype développé par Morfill *et al* [8] et qui pourrait être utilisé pour la désinfection des mains par exemple (cf. Figure I.3). D'autres dispositifs corona [9] ont été utilisés pour diverses applications biomédicales comme le traitement de collagène [10], de bactéries [11] ou de biofilms [12]. Une température plasma inférieure à  $30^\circ\text{C}$  a été mesurée dans différents cas ce qui est essentiel pour le traitement de matières biologiques. Les espèces produites par les plasmas

*hybrides* et plasmas *directs* sont similaires ; le lecteur qui voudrait plus de détails peut consulter la Ref. [13].



**Figure I.3.** Prototype HandPlaSter fonctionnant avec une alimentation de 18 kV et 12.5 kHz. L'image en haut à droite montre l'application possible à la désinfection des mains [8].

## I.2.2. Espèces actives et applications biomédicales

Les mécanismes biologiques par lesquels les plasmas froids inactivent les bactéries, les virus ou les cellules eucaryotes (cellules qui possèdent un noyau contenant l'ADN et qui est séparé du reste du contenu cellulaire) sont basés sur les effets des espèces actives qu'ils produisent. Les plus importantes d'entre elles sont les rayonnements UV, les radicaux (qui peuvent inclure des molécules neutres telles que les peroxydes ou l'ozone) et les particules chargées ainsi que le champ électrique généralement généré par les charges d'espace. Nous présentons dans ce qui suit, les effets que peuvent avoir ces espèces sur les systèmes biologiques puis quelques applications biomédicales.

### I.2.2.1. Effets biologiques des espèces actives produites par le plasma

#### *Effets biologiques des UV*

Les effets des rayonnements UV sur les systèmes biologiques dépendent bien évidemment de la dose appliquée. En outre, les effets engendrés dépendent également de la longueur d'onde des rayonnements mis en jeu. En effet, les rayonnements UV se distinguent en trois catégories : les UVA (320-400 nm), les UVB (290-320 nm) et les UVC (200-290 nm). Les UVA sont responsables du contrôle de la biosynthèse d'hormones chez les mammifères [14] alors que les

UVB sont un prérequis à la synthèse de vitamine D [15] indispensable pour fixer le calcium dont la carence est responsable du rachitisme par exemple. Ces rayonnements peuvent en contrepartie endommager les cellules biologiques si une dose trop importante atteint un système biologique et mener à des cataractes ou cancers par exemple. Cependant, les rayonnements les plus dangereux restent les UVC qui sont les plus énergétiques. Ils ont principalement pour action d'initier une réaction chimique entre deux molécules azotées adjacentes de l'ADN : les pyrimidines T et C (respectivement thymine et cytosine). Ces dernières vont alors former un dimère qui engendre des dégâts importants aux cellules. Les « sondes d'erreurs » de l'ADN vont être capables de détecter spécifiquement les différentes altérations causées et le système de réparation de l'ADN va alors se mettre en marche [16]. Cependant, ce dernier fait parfois des erreurs. Une exposition à de fortes doses UV va alors engendrer une accumulation d'erreurs (ou mutations) et conduire ainsi à la mort cellulaire [17]. C'est ainsi que les UVC sont alors très efficaces pour des applications liées à l'inactivation de bactéries.

### ***Effets biologiques des radicaux libres***

Les radicaux libres produits par le corps humain sont connus depuis longtemps pour jouer un rôle fondamental dans la régulation des fonctions cellulaires. En effet, comme les hormones et les neuromédiateurs, les radicaux sont spécifiquement reconnus par certains récepteurs présents à la surface de « cellules cibles » ou dans leur cytoplasme. Une fois les radicaux fixés aux récepteurs cellulaires, ils modifient l'activité de la cellule cible en activant au moins une voie de signalisation, mécanisme qui peut ou non impliquer des messagers secondaires. Si les radicaux pénètrent dans la cellule, ils se lient à un récepteur cytoplasmique qui agira généralement au niveau du noyau en tant que facteur de transcription [18]. Les radicaux se trouvent alors impliqués dans la plupart des processus physiologiques comme dans la coagulation sanguine [19] ou dans la transmission d'un signal nerveux [20] par exemple. Au niveau cellulaire, ils sont des facteurs de régulation de la différenciation, de la division et de la migration cellulaire mais aussi de l'apoptose (mort cellulaire programmée). En fait, la réponse des cellules aux radicaux dépend de la concentration de ces derniers. Par exemple, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) peut, en fonction de sa concentration, soit stimuler la prolifération cellulaire soit au contraire l'inhiber voire même mener à la mort cellulaire [18]. D'autre part, l'oxyde d'azote (NO) à faible concentration agit comme un agent anti-inflammatoire [21] mais à forte concentration, nuit à la cellule [22]. Il peut aussi y avoir une interaction entre plusieurs radicaux ce qui rend la chose encore plus complexe. Par exemple, en ce qui concerne la régulation des enzymes liés à la

coagulation sanguine, les radicaux NO et O<sub>2</sub><sup>-</sup> sont impliqués [19]. Le premier est connu pour être un facteur anticoagulant alors que le second affecte indirectement l'activité des plaquettes en inhibant la fonction des NO ce qui mène alors à la coagulation sanguine. Le lecteur qui serait intéressé par plus de détails et d'autres exemples peut se rapporter aux Ref. [23–26].

### ***Effets du champ électrique***

Différents auteurs ont également soulevé les effets biologiques que peut avoir un champ électrique au niveau cellulaire. Différents articles (voir par exemple [27,28]) résument certains de ces phénomènes. Par exemple, une des observations soulevées est que l'épithélium (tissu fondamental auquel les cellules sont étroitement juxtaposées et solidaires) produit un champ électrique qui contrôle le processus de cicatrisation. En outre, les champs électriques seraient impliqués dans la guérison de cancer. Par ailleurs, il est bien connu que si une cellule est soumise à un champ électrique - la différence de potentiel entre sa membrane et son milieu intracellulaire s'en trouvant modifié - sa perméabilité et les phénomènes de transport membranaire sont affectés. Ainsi, lors d'expériences pour le traitement de microbes à l'aide d'un plasma froid, Laroussi *et al* [29] attribuent les effets observés aux particules chargées, entre autres. Ces dernières engendreraient une perturbation électrostatique, créant ainsi un environnement létal pour les microorganismes.

L'utilisation du champ électrique produit dans le plasma est alors à envisager pour les applications biomédicales. Plus particulièrement, la synergie des particules chargées produites par le plasma entrant en interaction avec les cellules biologiques est à étudier.

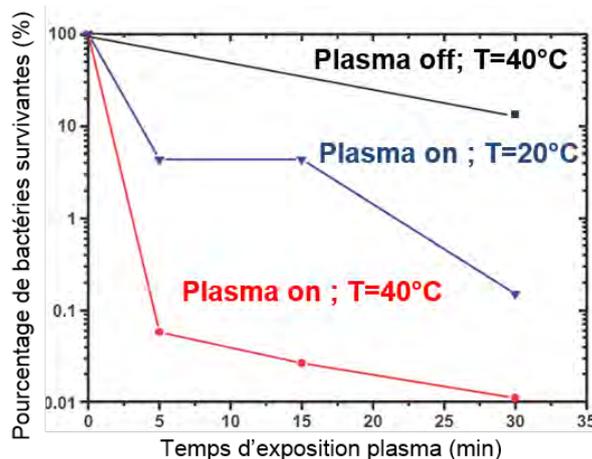
### **I.2.2.2. Applications biomédicales**

Les plasmas froids à pression atmosphérique produisent de nombreuses espèces actives et permettent alors d'envisager des applications biomédicales diverses et variées. Ces applications peuvent aller du traitement de maladies de la peau [30] au traitement de plaies chroniques [31] en passant par des aspects esthétiques comme le blanchiment de dents [32] par exemple. Cependant les mécanismes biologiques mis en jeu sont complexes, mal compris et toujours en cours d'investigation. Dans cette section, quatre applications biomédicales vont être présentées : l'inactivation de bactéries, la coagulation sanguine, l'effet anti-tumoral et enfin une application liée au traitement de la matière végétale par plasmas froids.

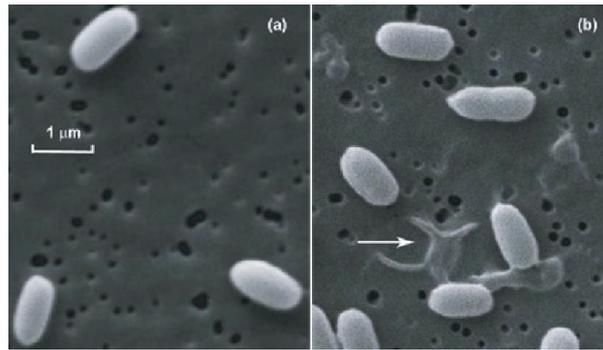
### Inactivation de bactéries

Les plasmas froids à pression atmosphérique ont été utilisés par différents groupes de recherche pour l'inactivation de bactéries (dans un milieu planctonique ou en biofilm) et se sont montrés très efficaces. D'une manière générale, les effets des plasmas froids sur les microorganismes sont bien connus [11,12,33–37]. Il a pu être démontré que les agents d'inactivation (UV, radicaux, particules chargées...) sont à l'origine des effets bactéricides mais les mécanismes biologiques mis en jeu sont encore mal connus.

La Figure I.4 montre un exemple de l'inactivation de bactéries *Escherichia coli* (*E. coli*) à l'aide d'un jet de plasma corona. Il apparaît clairement que le plasma froid, associé à un effet thermique (la température du support microbien est de  $T=40^{\circ}\text{C}$ ), permet d'éliminer 99.99% des bactéries en une demi-heure contre 90% avec un seul effet thermique. Des résultats similaires de taux d'inactivation ont également été obtenus avec d'autres dispositifs [11]. En effet, un jet de plasma He- $\text{O}_2$  a permis de détruire des bactéries *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) [38]. Dans cette étude, il a été mis en évidence que le plasma cause deux sortes de dommages à la membrane cellulaire de ce type de microorganismes. La première est liée aux perforations (peu nombreuses) dans la membrane cellulaire induites par le plasma et qui conduisent à des dommages irréversibles sans pour autant en altérer son apparence physique. La seconde, plus sévère, endommage la structure physique du microorganisme et mène à une mort rapide certaine. La Figure I.5 montre des images des bactéries *B. subtilis* avant et après traitement par jet de plasma He- $\text{O}_2$ .



**Figure I.4.** Pourcentage de bactéries *E. coli* survivantes en fonction du temps d'exposition plasma pour deux températures  $T$  du support microbien. La distance entre la pointe de la décharge corona et le biofilm est de 5 mm [11].



**Figure I.5.** (a) Bactéries *B. subtilis* non traitées comparées à (b) des bactéries traitées par jet de plasma He-O<sub>2</sub>. La flèche montre les spores rompus [38].

Il devient alors évident que les espèces actives produites par les plasmas froids à pression atmosphérique ont des effets bactéricides et germicides qui peuvent alors être exploités pour différentes applications biomédicales. Par exemple, des applications telles que, la stérilisation de matériel médical, le traitement de maladies fongiques ou celui de plaies chroniques, peuvent être envisagées. En effet, les plasmas froids seraient une alternative aux antibiotiques pour réduire la charge bactérienne parfois résistante sur les plaies. Il n'a effectivement pas été observé jusqu'ici de résistance bactérienne aux plasmas froids à pression atmosphérique.

### *Coagulation sanguine*

L'utilisation des plasmas quasi-thermiques d'argon [39] en électrochirurgie s'est normalisée depuis plusieurs années. Les mécanismes de coagulation de ce type de dispositif sont basés sur des effets thermiques ce qui a pour conséquence d'endommager les tissus environnants et mener ainsi à des temps de cicatrisation plus long. Des études récentes de Fridman *et al* [7] et de Kalghatgi *et al* [40] ont montré que les plasmas froids à pression atmosphérique peuvent également aider à la coagulation sanguine. En effet, ils ont pu mettre en évidence qu'une température élevée n'est pas requise mais que le plasma permet plutôt d'activer les catalyseurs de coagulation. Des essais *in vitro*, dans lesquels du sang a été exposé à un plasma froid créé à partir d'un dispositif FE-DBD, ont montré des temps de coagulation jusqu'à 15 fois plus rapide que le temps de coagulation naturel (échantillon de contrôle). Des études *in vivo* ont également confirmé ces observations [38]. Les auteurs ont, d'autre part, pu mettre en avant que le champ électrique, les photons, la température, la modification de pH ou l'augmentation de la concentration en ions calcium induits par le plasma ne sont pas responsables de ces effets. En fait, il a été montré que le plasma active la chaîne de processus de coagulation naturelle qui transforme le fibrinogène (facteur de coagulation) en fibrine et va ainsi activer d'autres facteurs

de coagulation. Aussi, l'albumine (constituée d'un groupe de protéines) n'a pas été altérée ce qui met en avant le caractère sélectif du plasma. La Figure I.6 montre un échantillon de sang coagulé après une exposition à un jet de plasma froid à pression atmosphérique à base d'hélium.



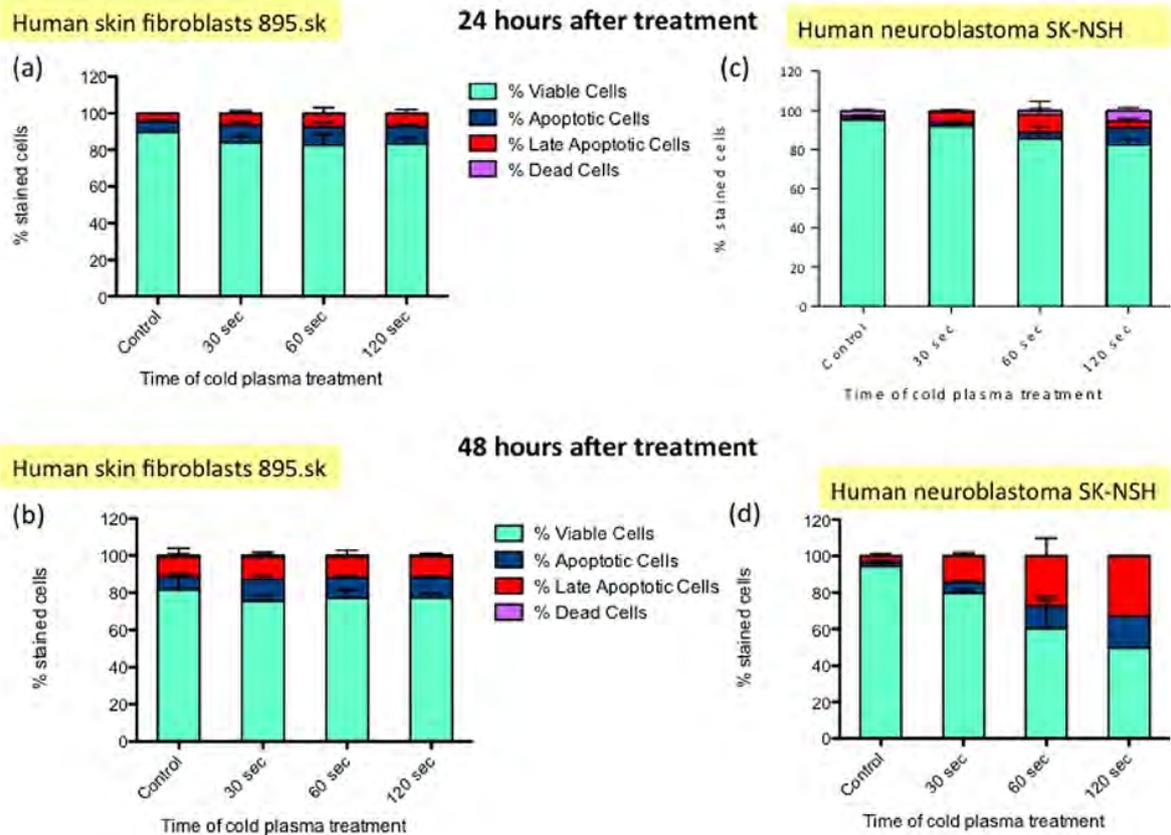
**Figure I.6.** Echantillon de sang coagulé (flèche jaune) après une exposition à un jet de plasma froid à pression atmosphérique à base d'hélium [13].

### **Traitement de cellules malignes**

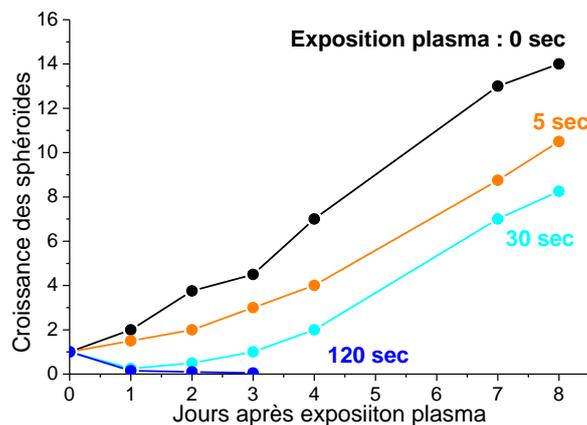
L'utilisation des plasmas non-thermiques pour le traitement de cellules malignes est l'une des applications les plus prometteuses. De nombreuses études de recherches ont montré le potentiel anti-tumoral des plasmas froids à pression atmosphérique [41–43].

Par exemple, Keidar *et al* [42] ont réalisé des traitements *in vivo* et *in vitro* sur des tumeurs à l'aide d'un jet de plasma froid utilisant l'hélium comme gaz porteur. Les traitements *in vivo* ont été menés pendant 2 à 5 min sur des souris auxquelles ont préalablement été injectées des cellules cancéreuses de la vessie sous la peau. Les résultats obtenus ont montré que les petites tumeurs (présentant un diamètre inférieur à 5 mm) ont été éliminées après un seul traitement plasma de 2 min alors que les plus grosses ont diminué en taille. Il est intéressant de noter que les tumeurs éliminées n'ont pas resurgi alors que celles qui ont été partiellement affectées se sont redéveloppées après une semaine de traitement. Cependant, elles n'ont pas atteint leur taille initiale même trois semaines après le traitement. Le plasma a donc un réel effet anti-tumoral. Notons de plus qu'aucun effet indésirable aux tissus environnants n'a été observé. Par ailleurs, lors des essais *in vitro*, réalisés sur une lignée de cellules cancéreuses (poumon, vessie, peau, cerveau...) et de cellules normales (fibroblastes), il a été observé une décroissance des cellules malignes alors que les cellules normales sont pratiquement restées intactes sous les mêmes conditions de traitement. La Figure I.7 montre la réponse de neuroblastomes (cellules cancéreuses) à différents temps de traitement plasma (30 à 120 sec), un et deux jours après le traitement, comparée à la réponse de fibroblastes (cellules normales). Cette figure montre bien le caractère sélectif du plasma aux cellules cancéreuses. Dans cette étude Keidar *et al* attribuent

cette propriété au fait que les cellules malignes sont en majorité dans la phase S du cycle cellulaire (synthèse de l'ADN) ce qui les rend plus vulnérables. Différentes études ont montré que le plasma entraîne en effet l'apoptose des cellules cancéreuses [44,45]. Cela présente quelques avantages par rapport aux traitements classiques qui engendrent la nécrose entraînant ainsi des inflammations qui atteignent les tissus environnants. L'apoptose serait due, selon différents auteurs, aux radicaux créés par le plasma. Une autre étude [43], plus récente, a voulu analyser ces aspects, i.e., confirmer l'effet anti-tumoral d'un jet de plasma froid d'hélium ainsi que l'importance des radicaux produits. Cette étude a l'originalité de se baser sur un modèle de culture 3D (sphéroïdes composées de cellules cancéreuses) qui permet d'analyser les effets de pénétration en profondeur des espèces actives. Les traitements plasma effectués, d'une durée comprise entre 0 à 120 sec, ont permis de mettre en évidence une inhibition de la croissance des sphéroïdes en fonction de la dose plasma reçue par ces dernières. La Figure I.8 montre l'évolution du volume des sphéroïdes sur 8 jours suite à un traitement plasma sous différentes doses (différentes durées d'exposition). Comme nous pouvons le voir, cette figure décrit le pouvoir antiprolifératif du plasma. Lors de l'analyse des résultats, il n'a pas été détecté de traceur témoignant de l'apoptose des cellules cancéreuses. Par contre, il a pu être mis en évidence que l'ADN des cellules cancéreuses est atteint par l'exposition plasma. Par la suite, des tests sur l'importance des radicaux ont été menés. Il a été montré qu'en présence d'un inhibiteur des espèces actives (N-Acetyl Cystéine) la croissance des cellules cancéreuses a continué de manière naturelle quelle que soit la dose plasma reçue. De plus, lorsque le milieu de culture est traité séparément, les mêmes effets anti-tumoraux s'observent une fois les cellules cancéreuses ajoutées au milieu. Les espèces actives s'accumulent donc dans le milieu de culture pour ensuite agir sur les tumeurs. Cela ouvre de nouvelles perspectives, comme le traitement de micro-tumeurs à l'aide de l'injection de liquides prétraités avec un jet de plasma froid, par exemple. Cependant, plusieurs questions restent en suspens et de nombreuses études sont encore en cours pour comprendre les mécanismes biologiques mis en jeu. Leur compréhension permettrait d'optimiser les sources de plasmas pour les applications anti-tumorales.



**Figure I.7.** Sélectivité des effets d'un traitement plasma froid de 0, 30, 60 et 120 sec sur des cellules normales (fibroblastes) et des cellules cancéreuse (neuroblastomes) [42]. Les résultats présentés correspondent à 24 heures et 48 heures après le traitement.



**Figure I.8.** Volume des sphéroïdes constituées de cellules cancéreuses durant 8 jours après un traitement plasma de 5, 30 et 120 sec. Le volume d'un échantillon témoin est également présenté (sans exposition) [43].

***Traitement de la matière végétale***

L'utilisation de différents moyens physiques tels que les lasers, les champs électromagnétiques ou les rayonnement ionisants pour le traitement de la matière végétale a révolutionné la recherche dans le domaine des sciences de l'agriculture [46]. Depuis les années 2000 environ, les recherches se sont également tournées vers l'utilisation de plasmas froids à la pression atmosphérique, notamment pour le traitement de différentes graines comme par exemple celles de maïs, de tomates ou de radis. De nombreux résultats montrent les effets positifs du plasma sur la matière végétale tant au niveau de la germination des graines (en augmentant leur pouvoir germinatif et en diminuant le temps de germination) que sur le développement de la plante, le rendement et l'activité enzymatique de la plante [47–49].

Une étude récente [50] s'est intéressée au traitement de graines de maïs à l'aide d'un plasma froid à pression atmosphérique et a étudié l'évolution de ces dernières. Deux durées de traitement ont été testées : 60 sec et 120 sec. Les résultats obtenus indiquent que le plasma joue effectivement un rôle sur la croissance des racines de maïs, mais que l'effet obtenu dépend de la durée du traitement. Un traitement plasma de 60 sec a pour effet d'augmenter la longueur de la racine et d'en améliorer sa fraîcheur alors, qu'au contraire, un traitement deux fois plus long inhibe les paramètres de croissance. De manière générale, les études menées par différentes équipes ont permis de démontrer que le plasma peut avoir des effets positifs menant à des gains de croissance de 20-25%. D'autre part, le plasma peut être utilisé à des fins de stérilisation, notamment pour la destruction de microflore présentes sur la surface des graines [51,52]. Le plasma présente en effet l'avantage de produire des espèces actives capables d'atteindre des spores microscopiques où des agents pathogènes pourraient s'y loger.

Trois axes principaux de recherche se détachent alors :

- Effets des plasmas froids sur la germination des graines.
- Effets sur la croissance des plantes.
- Effets contre des agents pathogènes.

Il reste cependant à mener des études méthodiques (effets de la source plasma, temps de traitement plus long et effets obtenus...) afin d'optimiser des sources plasmas pour des applications dans le domaine de l'agriculture durable. En outre, un couplage avec des études de biochimie végétale permettrait de comprendre les mécanismes biochimiques mis en jeu.

### **I.2.3. Nécessité d'optimiser les sources de jets de plasmas froids de manière à obtenir des plasmas « sur mesure »**

Comme nous venons de le voir, les plasmas froids à pression atmosphérique permettent de nombreuses et diverses applications biomédicales. Les effets sont prometteurs mais il reste cependant à optimiser ces sources plasmas pour un traitement encore plus efficace et contrôlé. Selon le type d'effet biologique observé (bactéricide, cicatrisant, coagulant ou anti-tumoral), certaines espèces du plasma (UV, OH, O<sub>3</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, ions, électrons...) sont plus actives que d'autres. Il serait alors intéressant de rendre le plasma de plus en plus spécifique pour pouvoir produire sélectivement et/ou majoritairement les espèces les plus actives pour l'application recherchée.

D'autre part, comme nous l'avons souligné plus haut, le plasma a l'avantage de pouvoir atteindre des ouvertures microscopiques. Ceci permet par exemple d'envisager des applications telles que l'administration de « médicaments » à l'échelle microscopique. Bien sûr, ce type d'applications dépend de la capacité à concevoir des plasmas chimiquement « sur mesure » par rapport à l'application visée.

Enfin, les différentes applications biomédicales envisagées demandent pour le moment différentes géométries, tailles, gaz porteurs etc. et donc un nombre varié de dispositifs. Un des défis important pour la communauté de physique des plasmas est actuellement de développer un nombre limité de dispositifs pour un maximum d'applications. Pour cela, il faut alors mener des études caractéristiques qui vont permettre de comprendre la formation et la propagation des espèces actives. Il faut aussi être capable de les quantifier en fonction du dispositif utilisé. Le but ultime serait de pouvoir contrôler la production de ces espèces et ainsi de concevoir des dispositifs plasma « sur mesure ».

Dans la suite de cette thèse, nous nous concentrerons sur les plasmas *indirects* et plus particulièrement sur les jets de plasmas froids utilisant l'hélium ou l'argon comme gaz porteur. Ces dispositifs permettent, en effet, différentes applications biomédicales telles que le traitement de cellules cancéreuses ou la cicatrisation de plaies (qui a été démontrée cliniquement). Les sources de jets de plasmas mises en place au sein du groupe PRHE vont maintenant alors être décrites et nous donnerons quelques résultats expérimentaux notables. De plus, en parallèle, une modélisation physico-chimique des jets de plasma a été mise en place au sein de l'équipe pour comprendre les processus importants de production et de propagation du jet de plasma qui

entraîne la production de différentes espèces actives. Ce modèle sera décrit avec quelques résultats puis les limites et besoins actuels de ce modèle seront finalement exposés.

## **I.3. ÉTUDE EXPERIMENTALE & MODÉLISATION PHYSICO-CHIMIQUE**

### **I.3.1. Etude expérimentale**

#### **I.3.1.1. Description du dispositif expérimental**

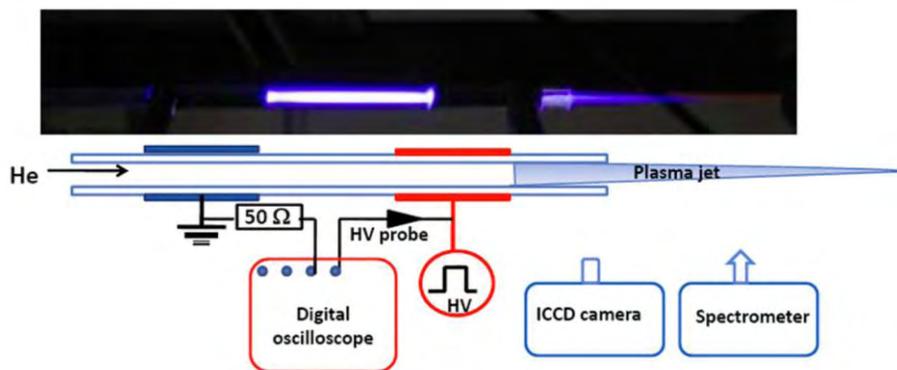
Les dispositifs expérimentaux mis en place au sein de l'équipe PRHE, permettant de générer des jets de plasmas froids d'hélium ou d'argon à la pression atmosphérique, sont des sources plasmas *indirectes* de type DBD (Décharge à Barrière Diélectrique). Leur mise en place a pour but d'analyser et de comprendre les propriétés physiques à l'origine de la production des espèces actives pour les applications biomédicales.

Le dispositif utilisant l'hélium comme gaz porteur est fait d'un tube de quartz (avec par exemple un diamètre intérieur de 2 mm et extérieur de 4 mm) à travers lequel passe le flux gazeux à un débit relativement faible de quelques litre/min (cf. Figure I.9) et sur lequel sont apposées deux bandes d'aluminium, séparées de 10 mm, qui jouent le rôle d'électrodes. Sur ces dernières, sont appliqués des impulsions carrées de haute tension avec des amplitudes, des fréquences et des durées d'impulsion variables. Le générateur haute tension utilisé est capable de délivrer des pulses carrées avec des amplitudes jusqu'à 10 kV sur des durées de 500 ns à 500  $\mu$ s et des temps de montée et de descente autour de 80 ns à 100 ns. Il en résulte la formation d'une décharge entre les électrodes d'aluminium qui se propage ensuite à l'extérieur du tube de quelques centimètres dans l'air libre à la pression atmosphérique : le jet de plasma d'hélium est alors lancé.

En ce qui concerne le jet de plasma à base d'argon, la configuration du dispositif est quelque peu différente pour générer des champs électriques plus importants à proximité des électrodes et être ainsi capable d'allumer la décharge électrique dans l'argon. En effet, il peut être fait d'un tube de Pyrex (avec un diamètre intérieur de 10 mm et extérieur de 12 mm) à travers lequel passe un flux d'argon à un débit de quelques litre/min et à l'intérieur duquel se trouve un fil de tungstène concentrique de faible diamètre (0.6 mm) (voir par exemple [53]). L'électrode de tungstène est alors alimentée par des impulsions de haute tension pulsée (quelques kV et kHz) qui génèrent

ainsi un champ électrique élevé (une centaine de Td avec  $1 \text{ Td} = 10^{17} \text{ V.cm}^2$ ) autour de l'extrémité du fil anodique à l'intérieur du tube de verre, ce qui initie propagation du jet de plasma le long de l'axe du tube.

Pour des raisons de clarté et pour comprendre les motivations du présent travail de thèse, nous nous concentrerons dans la suite de ce chapitre sur les jets de plasma à base d'hélium seulement, les conclusions pour l'argon étant similaires. Une étude expérimentale des caractéristiques électriques et optiques du jet de plasma d'hélium a alors été effectuée à l'aide de différents moyens de mesure (cf. Figure I.9). Tout d'abord, la tension appliquée est mesurée à l'aide d'une sonde haute tension (avec une tension admissible maximale de 20 kV) et le courant instantané est quant à lui obtenu par la mesure de la tension à travers une résistance de  $50 \Omega$ . Un oscilloscope numérique permet de les visualiser. D'autre part, de manière à analyser la propagation du jet de plasma dans l'air à la pression atmosphérique à l'échelle de la nanoseconde, une caméra rapide ICCD a été disposée en regard du jet de plasma à la sortie du tube. Enfin, un spectrophotomètre a permis d'analyser les rayonnements UV-visible produits par les espèces générées par le jet de plasma, et ainsi de les identifier.

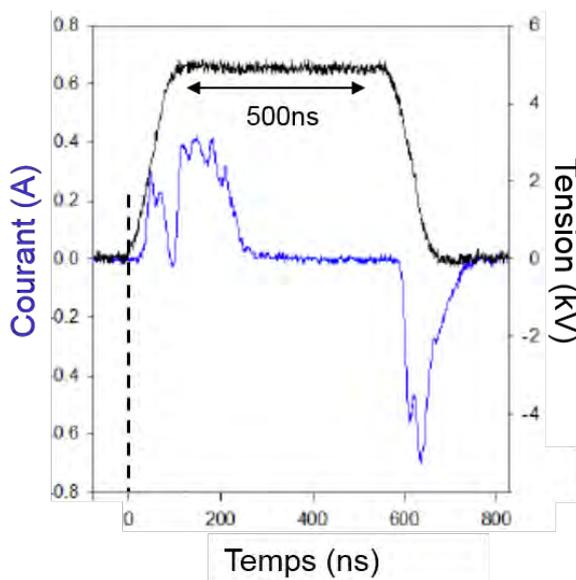


**Figure I.9.** Photo et vue schématique du dispositif expérimental *indirect* de type DBD de jet plasma à base d'hélium mis en place au sein du groupe PRHE(image issue de la Ref. [54]).

### I.3.1.2. Quelques résultats expérimentaux

Certains résultats expérimentaux, obtenus à l'aide des différents moyens de mesures présentés au paragraphe précédent, vont maintenant être décrits. Ces résultats permettront d'introduire le modèle physico-chimique du jet de plasma, développé dans le but de mieux comprendre les observations expérimentales dont la formation et la propagation du jet, ce dernier impliquant de nombreuses espèces actives importantes pour les applications biomédicales.

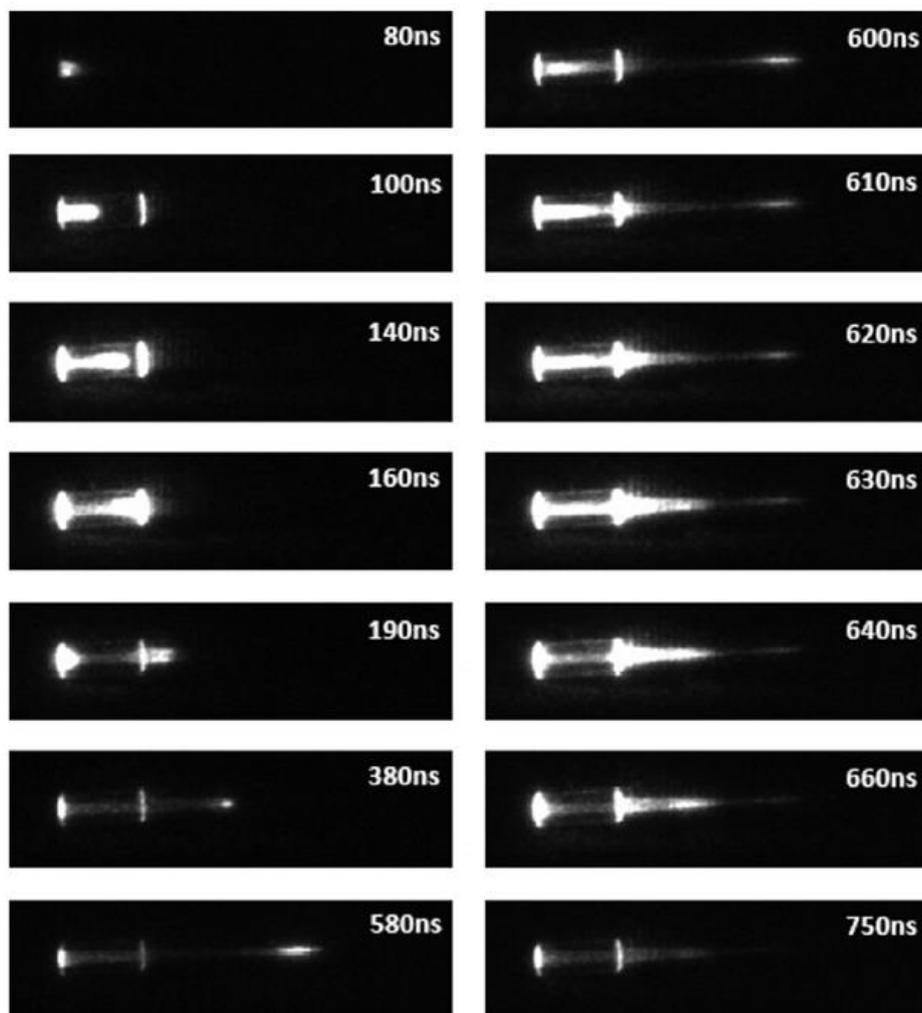
De précédentes études [55–58] ont montré que le jet de plasma, qui semble continu à l’œil nu, correspond en fait à une succession d’ondes d’ionisation se propageant dans l’air libre à la pression atmosphérique. Les images rapides ICCD du jet de plasma, acquises toutes les 10 ns, ont permis, en effet, de montrer le caractère discontinu du jet de plasma (cf. Figure I.11), c’est-à-dire, la propagation de « balles plasma » guidées par des ondes d’ionisation. En couplant les images ICCD avec les mesures de courant-tension (cf. Figure I.10) il a pu être montré qu’à chaque pulse de tension, deux ondes d’ionisation se forment le long de l’axe du tube. La première est initiée lors du front montant de haute tension avec le courant de décharge DBD (correspondant au second pic positif de courant sur la Figure I.10; le premier étant le courant de déplacement). Elle se propage sur la durée du plateau de tension (entre 80 ns et 580 ns sur la Figure I.11), après quoi la seconde onde d’ionisation apparaît alors. Cette dernière, quant à elle plus lumineuse que la première, est formée durant le front descendant de tension (images à partir 600 ns).



**Figure I.10.** Tension appliquée et courant instantané mesurés en fonction du temps pour une amplitude de pulses carrées de 5 kV à une fréquence de 9.69 kHz et des durées de pulse de 500 ns [54].

Dans ce cas, les courants de déplacement et de décharge (négatifs cette fois car  $dV(t)/dt < 0$ ) se trouvent superposés dans un courant effectif (cf. Figure I.10) qui présente une amplitude supérieure au courant du front montant. La luminosité supérieure de la seconde onde d’ionisation est alors certainement liée à l’amplitude supérieure du champ électrique dans l’ensemble du canal ionisé sur le front descendant de la tension. En effet, il est clair qu’un champ électrique plus important mènera à des processus de photoémission plus importants et donc à une décharge plus

lumineuse. Nous commençons donc à comprendre l'importance des espèces chargées produites par le plasma qui vont « gérer » les charges d'espace (différence entre le nombre de charge des ions et celui des électrons) dans le jet de plasma et donc le champ électrique qui y est présent. Ce dernier (et donc les espèces chargées) auront donc forcément des conséquences sur les propriétés du jet de plasma comme sur la propagation de ce dernier et surtout sur la formation des espèces actives. Pour comprendre les mécanismes physiques sous-jacents à l'origine de la formation et de la propagation des ondes d'ionisation ainsi que la production et la quantification des espèces actives, un modèle fluide, modélisant la décharge plasma, a été développé au sein du groupe PRHE. Présentons alors brièvement ce modèle.



**Figure I.11.** Images ICCD du jet de plasma prises sur à partir de la fin du front montant de tension (80 ns) [54].

### I.3.2. Modélisation physico-chimique

Différents modèles fluides consacrés à la modélisation des jets de plasma ont été développés au cours des dernières années. Le modèle développé par Naidis [59] (2010), par exemple, concerne la propagation d'un streamer (i.e. ondes d'ionisation ou « balles plasma ») à la pression atmosphérique d'un jet d'hélium. Il donne de bons résultats qualitatifs mais se limite cependant à l'étude d'un jet de plasma de rayon constant le long de l'axe de propagation et ne considère pas la dilution de l'hélium dans l'air. En outre, ce modèle [59] suppose un champ électrique externe (i.e., en l'absence de charges d'espace) constant au cours du temps, produit par une sphère de charge positive. Par ailleurs, Breden *et al* [60] proposent quant à eux un modèle plus récent (2011) qui incorpore de nombreuses interactions entre l'air (azote et oxygène) et l'hélium dans la description de la décharge. Ils s'intéressent également à la photo-ionisation dont le rôle sur les processus de décharge a été montré expérimentalement [55]. Le modèle chimique intègre 14 espèces chargées et 40 réactions chimiques. Breden *et al* [60] ont pu montrer que le champ électrique auto-généré (grâce aux charges d'espace) joue un rôle important sur la propagation du streamer alors que la photo-ionisation n'en sera pas déterminante. Cependant, les résultats obtenus montrent des densités de particules chargées bien supérieures (2 ordres de grandeur environ) à ce qu'on pu montrer les expériences. C'est pour cela qu'au sein du groupe PRHE, Yousfi *et al* [54] ont développé un modèle fluide reprenant les mêmes conditions expérimentales présentées plus haut sur la Figure I.9 (tension pulsée, composition du gaz, géométrie des électrodes and taille du tube). Ce modèle, que nous allons décrire dans le prochain paragraphe, a été utilisé pour analyser les processus collisionnels jouant un rôle important dans la dynamique des ondes d'ionisation et pour reproduire les caractéristiques du plasma (vitesse, longueur, densité des espèces chargées, champ électrique de charge d'espace) sous différentes conditions de débit de gaz ou de durée de pulse haute tension par exemple.

#### ***Brève description du modèle développé au sein du groupe PRHE***

Le modèle fluide utilisé pour la modélisation des jets de plasma a déjà été utilisé pour l'étude de la dynamique des décharges streamer couronnes et est décrit en détail dans les Ref. [61,62]. En bref, ce modèle se base sur le modèle fluide d'ordre 1 qui se compose :

- a. d'un système d'équations de conservation de la densité des espèces chargées du plasma,
- b. de l'approximation de dérive diffusion pour le calcul des flux de transport
- c. de l'équation de Poisson pour le calcul du champ électrique de charge d'espace,

- d. et de l'hypothèse du champ local correspondant à un équilibre énergétique des espèces chargées avec le champ électrique.

A titre d'exemple, si l'on ne considère que deux espèces dans le plasma (les électrons «  $e$  » et une espèce d'ions positifs «  $p$  ») ainsi que 2 réactions prédominantes (ionisation et recombinaison), le modèle d'ordre 1 s'écrit :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot n_e \vec{v}_e(E/N) = k_i(E/N) N n_e - k_r(E/N) n_p n_e \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot n_p \vec{v}_p(E/N) = k_i(E/N) N n_e - k_r(E/N) n_p n_e \quad (1.2)$$

$$n_e \vec{v}_e(E/N) = K_e(E/N) \vec{E} - D_e(E/N) \vec{\nabla} n_e \quad (1.3)$$

$$n_p \vec{v}_p(E/N) = K_p(E/N) \vec{E} - D_p(E/N) \vec{\nabla} n_p \quad (1.4)$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V \quad (1.5)$$

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{q_e n_e + q_p n_p}{\epsilon_0} \quad (1.6)$$

où  $n$ ,  $\vec{v}$ ,  $K$ ,  $D$  et  $k_r$  représentent respectivement la densité, la vitesse moyenne (incluant vitesse de dérive et de diffusion) la mobilité, les coefficients de diffusion et la constante de réaction qui modélise la création ou la perte d'espèces chargées due, par exemple, aux processus d'ionisation ou de dissociation. La dernière relation (1.6) exprime le potentiel électrique  $V$  en fonction de la charge d'espace  $\rho$  (qui se calcule à partir des densités  $n$  et charges  $q$  des électrons «  $e$  » et des ions positifs «  $p$  ») et de la permittivité du vide  $\epsilon_0$ . Les équations (1.1) et (1.2) sont les équations de conservation de la densité des électrons et des ions et les équations (1.3) et (1.4) sont les approximations de dérive-diffusion utilisées pour calculer les flux de transport dans les équations (1.1) et (1.2). Les équations (1.5) et (1.6) permettent, quant à elles, de calculer le vecteur champ électrique  $\vec{E}$ . L'approximation d'équilibre avec le champ permet de tabuler toutes les grandeurs (mobilité, coefficient de diffusion  $D$  et constantes de réaction  $k_r$ ) en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  ( $N$  étant la densité du gaz).

Ces équations du modèle fluide d'ordre 1 (cf. Eq. (1.1) à (1.6)) peuvent être discrétisées et résolues en 1D, 1.5D, 2D et 3D. Dans le modèle utilisé, dit 1.5D, les équations (1.1) à (1.5) sont résolues en 1D le long de la direction privilégiée de propagation de l'onde d'ionisation (axe principal du tube dans un jet de plasma) tandis que l'équation de Poisson (1.6) est résolue en 2D (en coordonnées cylindriques car le système présente une symétrie de révolution autour de l'axe de propagation). En effet, la résolution 2D s'impose dans ce cas pour prendre en compte l'extension limitée de la charge d'espace qui reste confinée dans une petite sphère. Résoudre l'équation (1.6) en 1D reviendrait à considérer que la charge d'espace  $\rho = q_e n_e + q_p n_p$  est d'extension infinie dans les directions perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde d'ionisation ce qui n'est bien sûr pas le cas.

Le système d'équations (1.1) à (1.6) est très fortement couplé. En effet, toute variation de concentration d'électrons et/ou d'ions ( $n_e$  et/ou  $n_p$ ) induit une variation du potentiel électrique  $V$  et du champ électrique  $\vec{E}$  (par l'intermédiaire des équations (1.6) et (1.5) respectivement). Cette variation se répercute instantanément sur les équations de transport (1.3) et (1.4) et de conservation de la densité (1.1) et (1.2) dans la mesure où tous les coefficients de réaction ( $k_r$ ) et de transport ( $K_0$  et  $D$ ) sont fonction du champ réduit  $E/N$ .

En plus du modèle fluide, un modèle hydrodynamique a été utilisé pour estimer la dilution de l'hélium dans l'air [54,63]. Il est basé sur les équations de Navier-Stokes et suppose un écoulement stationnaire et laminaire. Il a pu être montré par ce modèle, comme attendu, que la dilution de l'hélium se fait à une distance plus grande de la sortie du tube lorsque le débit augmente. De plus, ce modèle a permis de déterminer, pour la simulation fluide, le rayon de l'onde d'ionisation en fonction de sa distance de la sortie du tube. En effet, pour prendre en compte numériquement l'effet de la constriction du jet de plasma dans les calculs numériques, il est supposé que la charge d'espace se comporte radialement comme une Gaussienne avec une largeur qui suit le rayon de concentration élevée de gaz porteur (hélium) en fonction de la distance  $z$  par rapport à la sortie du tube (déterminée par le modèle hydrodynamique). Une telle hypothèse est cohérente avec les observations expérimentales qui ont montré que les ondes d'ionisation se propagent dans les zones à forte concentration d'hélium.

Comme nous l'avons précisé plus haut, le modèle fluide prend en compte les électrons et ions formés dans le mélange gazeux dans lequel se propage le plasma pour la modélisation de la dynamique de l'onde d'ionisation. En fait, à une certaine distance  $z$  à la sortie du tube, le mélange gazeux met en jeu une certaine proportion d'ions He déterminée par les calculs hydrodynamiques du flux de gaz ainsi qu'une proportion d'air. Comme l'air est en majorité composé d'azote (78%)

et d'oxygène (21%), les molécules principales  $N_2$  et  $O_2$  ont été considérées dans le modèle fluide. Les ions parents ( $He^+$ ,  $N_2^+$  et  $O_2^+$ ) ainsi que  $O^-$  produit par attachement dissociatif ( $O_2 + e \rightarrow O_2^- \rightarrow O^- + O$ ) y sont également pris en compte. Les données de base ( $K_0$ ,  $D$  et  $k_f$ ) de ces ions et des électrons interagissant avec He,  $N_2$  et  $O_2$  ont été déterminés à partir de travaux précédents [18-20] et de la littérature [21-23]. En outre, les processus d'ionisation des atomes He à l'état fondamental et métastable sont pris en compte pour permettre aux ondes d'ionisation de se propager car le champ électrique axial se trouve être trop faible sous les conditions testées ( $E/N < 15$  Td). Le Tableau I.1 résume les différentes réactions prises en compte dans la Ref. [54].

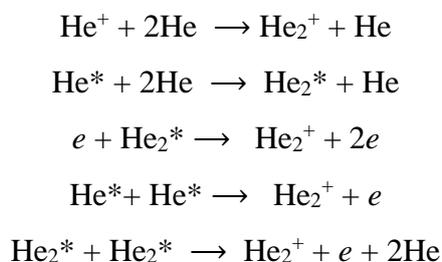
**Tableau I.1.** Réactions (élastiques et inélastiques) prises en compte pour le modèle fluide dans la Ref. [54].

<b><i>Processus d'interaction</i></b>
$e + He \rightarrow produits$
$e + He(2^{1,3}S) \rightarrow produits$
$e + air \rightarrow produits$
$He^+ + He \rightarrow produits$
$He^+ + air \rightarrow produits$
$N_2^+ + He \rightarrow produits$
$N_2^+ + air \rightarrow produits$
$O_2^+ + He \rightarrow produits$
$O_2^+ + air \rightarrow produits$
$O^- + He \rightarrow produits$
$O^- + air \rightarrow produits$

### ***Rôle des espèces chargées et manque de données***

Les calculs physico-chimiques, avec la considération des espèces neutres et chargées présentées au paragraphe précédent, ont mené à de bons résultats qualitatifs mais pas quantitatifs. En effet, il a pu être mis en évidence que le développement des ondes d'ionisation requiert tout d'abord un champ électrique suffisamment élevé pour pouvoir ioniser le milieu gazeux mais aussi la présence d'électrons germes (créées par ionisation Penning) en avant de l'onde d'ionisation. En fait, après que le milieu gazeux ait été ionisé par l'intermédiaire du champ électrique, les électrons ayant une mobilité supérieure à celle des ions positifs présents dans le jet de plasma, une charge d'espace se crée et entraîne alors le déplacement du champ électrique de charge d'espace et donc de l'onde de ionisation. Ce processus se répète tant que la concentration en ions reste suffisamment grande et plus particulièrement lorsque la concentration

d'hélium l'est. De ce fait, sachant qu'à pression atmosphérique, après la formation d'ions atomiques  $\text{He}^+$  et de métastables  $\text{He}^*$  dans la décharge plasma par impact avec des électrons énergétiques, des ions moléculaires  $\text{He}_2^+$  se forment très rapidement (devenant même très majoritaires) par les processus à deux ou trois corps ci-après,



ces ions moléculaires  $\text{He}_2^+$  doivent alors être considérés dans le modèle fluide. En effet, dans le modèle fluide d'ordre 1, la cinétique et le transport des ions joue un rôle primordial pour deux raisons essentielles :

1. Les ions interviennent dans le calcul de la charge d'espace  $\rho$ . Dans le cas plus général d'un nombre important d'espèces chargées négatives «  $n$  » (incluant les électrons et les ions négatifs) et positives «  $p$  », l'expression de la charge d'espace devient :

$$\rho = \sum_n q_n n_n + \sum_p q_p n_p . \quad (1.7)$$

Ne pas tenir compte d'une espèce ionique modifie nécessairement la solution globale du modèle vue la forte influence de l'équation de Poisson sur le transport et les données de base ( $K_0$ ,  $D$  et  $k_r$ ) du modèle. Il faut, de plus, rajouter autant d'équations de transport qu'il y a d'espèces chargées.

2. Les ions jouent un rôle prédominant dans les phénomènes d'émission secondaires notamment au niveau de la cathode qu'elle soit ou non recouverte d'un diélectrique. Lors d'une collision, plus l'ion est énergétique (vitesse et masse), plus sa probabilité d'extraire un électron de la matière sera forte.

Une prise en compte des interactions des ions diatomiques de l'hélium  $\text{He}_2^+$  principalement avec He est alors indispensable afin d'améliorer le modèle et d'obtenir de bons résultats quantitatifs comme par exemple la longueur du jet observée expérimentalement qui n'a pu être reproduite numériquement jusque-là et surtout un ordre de grandeur du champ électrique plus réaliste. Cependant, les données de bases des ions  $\text{He}_2^+$ , indispensables au modèle fluide, ne sont pas toutes disponibles dans la littérature. En effet, les mobilités réduites des ions  $\text{He}_2^+$  dans l'He sont données pour des champs électriques réduits allant jusqu'à 25 Td seulement alors que les coefficients de transport et de réaction ne sont quant à eux pas proposés. Il faut alors les calculer de manière à améliorer le modèle. C'est ce qui a motivé le présent travail de thèse.

Dans ce travail, en ce qui concerne le jet à base d'hélium, nous nous concentrerons alors sur les interactions entre les ions diatomiques  $\text{He}_2^+$  et leur atomes parents pour obtenir les mobilités, les coefficients de diffusion et les constantes de réaction du système d'interaction  $\text{He}_2^+/\text{He}$ . Mais avant cela, une étude sur le calcul des coefficients de transport des ions  $\text{He}^+$  dans l'He sera menée pour permettre au modèle fluide d'utiliser des données de base les plus précises possibles. En effet, des calculs *ab initio* de coefficients de transport seront effectués et montreront (Chapitre III et IV) que les méthodes d'approximations utilisées jusque-là pour leur calcul ne permettent pas toujours d'obtenir des résultats d'une grande précision. En ce qui concerne l'étude sur le jet de plasma à base d'argon, par analogie avec les conclusions faites dans l'hélium, les coefficients de transport et de réaction des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans l'Ar devront être calculés.

## I.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la potentialité des plasmas froids générés à la pression atmosphérique pour les applications biomédicales. Nous avons vu, que d'une manière générale, les dispositifs de plasma froids pour les applications biomédicales doivent répondre à différents critères comme de pouvoir atteindre la zone de traitement par une propagation dans l'air à la pression atmosphérique ou ne pas endommager la surface de traitement. Pour répondre à cela, différents types de dispositifs ont vu le jour dans la littérature : les plasmas *indirects*, *directs* et *hybrides*. Leur potentiel biomédical a été abordé au cours de ce chapitre en s'intéressant à différentes applications telles que l'inactivation de bactéries, la coagulation sanguine ou encore le traitement de cellules cancéreuses par plasmas froids. Nous avons pu également comprendre que l'effet biologique du plasma est dû aux interactions entre les espèces actives produites par le plasma et la matière biologique. Par un contrôle de la

production de ces espèces actives, il serait alors possible de développer des dispositifs de plasmas froids à pression atmosphérique « sur mesure », i.e., des dispositifs qui permettraient d'obtenir des effets biologiques encore plus efficaces et contrôlés qu'ils ne le sont à l'heure actuelle. En effet, il reste à optimiser les sources de plasmas froids pour qu'elles puissent produire sélectivement et/ou majoritairement les espèces actives recherchées.

Dans ce but, l'équipe de recherche PRHE, a développé un jet de plasma de type *indirect*, utilisant l'hélium ou l'argon comme gaz porteur, de manière à en étudier les propriétés physico-chimiques. Des études d'imagerie rapide sur la propagation du jet plasma dans l'air ont pu montrer que le jet de plasma correspond en fait à une succession discontinue de « balles plasmas », contrairement à ce que l'on pouvait voir à l'œil nu. Ces « balles plasmas » ou ondes d'ionisation se propagent dans l'air à la pression atmosphérique. Pour en comprendre la formation et la propagation, un modèle physico-chimique du jet de plasma a été développé au sein de l'équipe. Ce modèle prend en compte, la dilution du gaz porteur du jet dans l'air ainsi que l'interaction entre différents ions ( $\text{He}^+$  ou  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ) entre le gaz porteur et l'air. Cependant, il reste à considérer d'autres espèces chargées très importantes comme les ions diatomiques moléculaires  $\text{He}_2^+$  ou  $\text{Ar}_2^+$  (lorsque le gaz porteur est respectivement l'hélium ou l'argon) qui se trouvent être très majoritaires à pression atmosphérique – ces derniers n'étant pas considérés pas un manque de données de base dans la littérature. En effet, le modèle a pu montrer que la propagation des ondes d'ionisation est « gérée » par les ions présents dans le mélange gazeux constituant le plasma qui imposent l'ordre de grandeur du champ électrique de charge d'espace qui auto-transporte le plasma jusqu'à la cible. Ne pas considérer les ions majoritaires entraîne alors forcément un calcul erroné de la charge d'espace et ne permet donc pas d'obtenir de bons résultats quantitatifs du champ électrique présent dans le jet de plasma par exemple, ce qui introduit nécessairement des erreurs sur la quantification des espèces actives.

Ainsi, de manière à reproduire quantitativement les résultats expérimentaux, ce travail de thèse va s'intéresser au calcul des données de base (mobilités réduites, coefficients de diffusion et constantes de réaction) des ions moléculaires  $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans leur gaz parent respectif. Nous serons aussi intéressés au calcul des données de base des ions atomiques  $\text{He}^+$  et  $\text{Ar}^+$  dans leur gaz parent de manière à obtenir des résultats de coefficients les plus précis possibles. Leur calcul sera fait à l'aide d'une méthode Monte Carlo pour simuler le transport de ces ions dans leur gaz parent et ainsi obtenir les précieuses données de base. Cependant la méthode Monte Carlo nécessite, en données d'entrée, les sections efficaces de collision du système d'interaction concerné ( $\text{He}^+/\text{He}$ ,  $\text{He}_2^+/\text{He}$ ,  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  et  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$ ). Le prochain chapitre décrira alors les méthodes utilisées pour le calcul de ces dernières (méthodes quantique, semi-classique ou *hybride*) ainsi que la méthode

Monte Carlo permettant d'obtenir les coefficients de transport et de réaction nécessaires à la modélisation fluide des jets de plasmas froids.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Laroussi, W. Hynes, T. Akan, X. Lu, and C. Tendero, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36**, 1298 (2008).
- [2] N. Georgescu and A. R. Lupu, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38**, 1949 (2010).
- [3] G. Isbary, G. Morfill, H.U. Schmidt, M. Georgi, K. Ramrath, J. Heinlin, S. Karrer, M. Landthaler, T. Shimizu, B. Steffes, W. Bunk, R. Monetti, J. I. Zimmermann, R. Pompl, and W. Stolz, *Br. J. Dermatol.* **163**, 78 (2010).
- [4] G. Wattieaux, M. Yousfi and, N. Merbahi, *Spectrochim. Acta Part B* **89**, 66 (2013).
- [5] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, and, A. Fridman, *Plasma Process. Polym.* **5**, 503 (2008).
- [6] G. Fridman, A. D. Brooks, M. Balasubramanian, A. Fridman, A. Gutsol, V. N. Vasilets, H. Ayan, and G. Friedman, *Plasma Process. Polym.* **4**, 370 (2007).
- [7] G. Fridman, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, H. Ayan, A. Fridman, A. Gutsol, and A. Brooks, *Plasma Chem. Plasma Process.* **26**, 425 (2006).
- [8] G. E. Morfill, T. Shimizu, B. Steffes, and H.-U. Schmidt, *New J. Phys.* **11**, 115019 (2009).
- [9] N. Merbahi, M. Yousfi, and O. Eichwald, *Device for emitting a plasma jet from the atmospheric pressure air at ambient temperature and pressure, and use of said device*, WO 2011/00170 A1 (6 January 2011).
- [10] V. Samouillan, N. Merbahi, M. Yousfi, J. Gardou, F. Delaunay, J. Dandurand, and C. Lacabanne, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40**, 1688 (2012).
- [11] J.P. Sarrette, S. Cousty, N. Merbahi, A. Nègre-Salvayre, and F. Clément, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **49**, null (2010).
- [12] F. Marchal, H. Robert, N. Merbahi, C. Fontagné-Faucher, M. Yousfi, C. E. Romain, O. Eichwald, C. Rondel, and B. Gabriel, *J. Phys. Appl. Phys.* **45**, 345202 (2012).
- [13] M. Yousfi, N. Merbahi, A. Pathak, and O. Eichwald, *Fundamental & Clinical Pharmacology* **27**, 1 (2013).
- [14] J. B. Zawilska, J. Rosiak, and J. Z. Nowak, *Neurosignals* **8**, 64 (1999).
- [15] J. A. MacLaughlin, R. R. Anderson, and M. F. Holick, *Science* **216**, 1001 (1982).
- [16] E. C. Friedberg, *Nat. Rev. Cancer* **1**, 22 (2001).

- 
- [17] S. T. Durant, K. S. Paffett, M. Shrivastav, G. S. Timmins, W. F. Morgan, and J. A. Nickoloff, *Mol. Cell. Biol.* **26**, 6047 (2006).
- [18] V. J. Thannickal and B. L. Fanburg, *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.* **279**, L1005 (2000).
- [19] F. Krötz, H. Y. Sohn, and U. Pohl, *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* **24**, 1988 (2004).
- [20] J. Jacintho and P. Kovacic, *Curr. Med. Chem.* **10**, 2693 (2003).
- [21] D. N. Granger and P. Kubes, *Methods Enzymol.*, edited by Lester Packer (Academic Press, 1996), pp. 434–442.
- [22] G. C. Brown and V. Borutaite, *Free Radic. Biol. Med.* **33**, 1440 (2002).
- [23] Y. Yoshioka, T. Kitao, T. Kishino, A. Yamamuro, and S. Maeda, *J. Immunol.* **176**, 4675 (2006).
- [24] S. Kotamraju, Y. Tampo, A. Keszler, C. R. Chitambar, J. Joseph, A. L. Haas, and B. Kalyanaraman, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 10653 (2003).
- [25] R. Farias-Eisner, G. Chaudhuri, E. Aeberhard, and J. M. Fukuto, *J. Biol. Chem.* **271**, 6144 (1996).
- [26] H. J. Chae, H. R. Kim, Y. G. Kwak, J. K. Ko, C. U. Joo, S. W. Chae, and S.-W. Chae, *Immunopharmacol. Immunotoxicol.* **23**, 187 (2001).
- [27] C. D. McCaig, A. M. Rajnicek, B. Song, and M. Zhao, *Physiol. Rev.* **85**, 943 (2005).
- [28] I. Titushkin and M. Cho, *Biophys. J.* **96**, 717 (2009).
- [29] M. Laroussi, D. A. Mendis, and M. Rosenberg, *New J. Phys.* **5**, 41 (2003).
- [30] J. Heinlin, G. Morfill, M. Landthaler, W. Stolz, G. Isbary, J. L. Zimmermann, T. Shimizu, and S. Karrer, *JDDG J. Dtsch. Dermatol. Ges.* **8**, 968 (2010).
- [31] T. Nosenko, T. Shimizu, and G. E. Morfill, *New J. Phys.* **11**, 115013 (2009).
- [32] H. W. Lee, G. J. Kim, J. M. Kim, J. K. Park, J. K. Lee, and G. C. Kim, *J. Endod.* **35**, 587 (2009).
- [33] M. Laroussi, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 1409 (2002).
- [34] S. Villeger, J. P. Sarrette, and A. Ricard, *Plasma Process. Polym.* **2**, 709 (2005).
- [35] A. M. Pointu, A. Ricard, B. Dodet, E. Odic, J. Larbre, and M. Ganciu, *J. Phys. Appl. Phys.* **38**, 1905 (2005).
- [36] N. Abramzon, J. C. Joaquin, J. Bray, and G. Brelles-Marino, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34**, 1304 (2006).
- [37] S. Salamiou, M. J. Kirkpatrick, H. M. Ly, G. Leblon, E. Odic, and M. S. DuBow, *Biotechnology* **8**, 228 (2009).
- [38] X. Deng, J. Shi, and M. G. Kong, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34**, 1310 (2006).
-

- [39] J. Raiser and M. Zenker, *J. Phys. Appl. Phys.* **39**, 3520 (2006).
- [40] S.U. Kalghatgi, G. Fridman, M. Cooper, G. Nagaraj, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, V. N. Vasilets, A. F. Gutsol, A. Fridman, and G. Friedman, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **35**, 1559 (2007).
- [41] M. Vandamme, E. Robert, S. Lerondel, V. Sarron, D. Ries, S. Dozias, J. Sobilo, D. Gosset, C. Kieda, B. Legrain, J.-M. Pouvesle, and A. L. Pape, *Int. J. Cancer* **130**, 2185 (2012).
- [42] M. Keidar, A. Shashurin, O. Volotskova, M. A. Stepp, P. Srinivasan, A. Sandler, and B. Trink, *Phys. Plasmas* **20**, 057101 (2013).
- [43] J. M. Plewa, M. Yousfi, C. Frongia, O. Eichwald, B. Ducommun, N. Merbahi, and V. Lobjois, *New J. Phys.* **16**, 043027 (2014).
- [44] G. Fridman, A. Shereshevsky, M. M. Jost, A. D. Brooks, A. Fridman, A. Gutsol, V. Vasilets, and G. Friedman, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27**, 163 (2007).
- [45] G. C. Kim, H. J. Lee, and C.-H. Shon, *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 628 (2009).
- [46] M. L. Bari, E. Nazuka, Y. Sabina, S. Todoriki, and K. Isshiki, *J. Food Prot.* **66**, 767 (2003).
- [47] H. H. Yin, Y. Zejie, M. Weitao, and Z. Daming, *Plasma Sci. Technol.* **7**, 3062 (2005).
- [48] B. Será, V. Stranák, M. Sery, M. Tichý, and P. Spatenka, *Plasma Sci. Technol.* **10**, 506 (2008).
- [49] J. C. Volin, F. S. Denes, R. A. Young, and S. M. T. Park, *Crop Sci.* **40**, 1706 (2000).
- [50] M. Henselová, L. Slováková, M. Martinka, and A. Zahoranová, *Biologia* **67**, 490 (2012).
- [51] H. Jung, D. B. Kim, B. Gweon, S. Y. Moon, and W. Choe, *Appl. Catal. B Environ.* **93**, 212 (2010).
- [52] P. Basaran, N. Basaran-Akgul, and L. Oksuz, *Food Microbiol.* **25**, 626 (2008).
- [53] S. J. Kim, T. H. Chung, and S. H. Bae, *Phys. Plasmas* **17**, 053504 (2010).
- [54] M. Yousfi, O. Eichwald, N. Merbahi, and N. Jomaa, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 045003 (2012).
- [55] X. Lu and M. Laroussi, *J. Appl. Phys.* **100**, 063302 (2006).
- [56] B. L. Sands, B. N. Ganguly, and K. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 151503 (2008).
- [57] J. Shi, F. Zhong, J. Zhang, D. W. Liu, and M. G. Kong, *Phys. Plasmas* **15**, 013504 (2008).
- [58] J. Jarrige, M. Laroussi, and E. Karakas, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 065005 (2010).
- [59] G. V. Naidis, *J. Phys. Appl. Phys.* **43**, 402001 (2010).
- [60] D. Breden, K. Miki, and L. L. Raja, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111501 (2011).
- [61] Z. Kanzari, M. Yousfi, and A. Hamani, *J. Appl. Phys.* **84**, 4161 (1998).
- [62] O. Eichwald, O. Ducasse, N. Merbahi, M. Yousfi, and D. Dubois, *J. Phys. Appl. Phys.* **39**, 99 (2006).

[63] E. Karakas, M. Koklu, and M. Laroussi, *J. Phys. Appl. Phys.* **43**, 155202 (2010).

# CHAPITRE II

## SECTIONS EFFICACES DE COLLISION ION-ATOME ET COEFFICIENTS DE TRANSPORT

### II.1. INTRODUCTION

La modélisation du transport des ions dans les jets de plasmas froids, nécessite en particulier la connaissance des sections efficaces de collision. En effet, ce sont les sections efficaces de collision qui conditionnent à l'échelle atomique les échanges de quantité de mouvement et d'énergie entre partenaires de collision, la répartition des ions, dont leur disparition par des processus inélastiques. Ces derniers auront alors une influence sur la charge d'espace et ainsi sur la formation des espèces actives dans le jet de plasma. Le phénomène physique sur lequel repose les collisions entre particules est dit de diffusion car l'état final contient les mêmes particules que l'état initial. Décrire ce phénomène de manière classique, revient à décrire la déviation d'une particule incidente sur une particule cible sous l'effet de forces exercées par cette dernière. Ces processus se produisant à l'échelle atomique ou moléculaire, la mécanique classique ne peut cependant pas être utilisée pour traiter ce problème. Des approches semi-classiques ou quantiques, doivent donc être envisagées pour l'étude de collisions entre particules. Comme précisé dans le chapitre précédent, nous sommes intéressés ici à des collisions entre des ions  $Rg_n^+$  ( $n = 1, 2$ ) et leurs atomes parents Rg (Rg : He, Ar). Deux types de collisions se distinguent: les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Une collision élastique entre deux corps A et B est une collision au cours de laquelle l'énergie du système et la nature des corps sont conservées ( $A + B^+ \rightarrow A + B^+$ ). Les deux partenaires de

collision sont déviés et peuvent échanger de la quantité de mouvement mais l'énergie cinétique (et non pas totale) du système reste conservée. D'autre part, une collision inélastique est une collision au cours de laquelle l'énergie cinétique des corps qui entrent en collision est, totalement ou en partie, convertie en énergie interne dans au moins un des corps. L'énergie cinétique n'est alors pas conservée. Les processus inélastiques comme le transfert de charge non-résonant ( $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ ) par exemple, pouvant mener à la disparition des ions  $Rg_n^+$ , seront à considérer pour le calcul des coefficients de transport des ions. En effet, le transport des ions peut être plus ou moins affecté par les processus inélastiques en fonction de l'importance des sections efficaces associées.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons tout d'abord aux sections efficaces de collision en présentant, dans un premier temps, quelques généralités permettant de les définir. Différentes approches seront alors utilisées pour calculer les sections efficaces différentielles (donnant l'angle de déviation après le choc en fonction de l'énergie de collision) et intégrales (donnant une information sur la probabilité qu'un processus ait lieu). Les deux premières approches notamment, l'approche semi-classique JWKB (Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin) et l'approche quantique, permettront toutes deux un calcul des sections efficaces de collision pour les systèmes mettant en jeu un ion atomique  $A^+$  et un atome neutre B. L'approche JWKB permet un calcul relativement simple de la section efficace élastique de collision par le biais d'approximations. Nous justifierons alors des limites de ce modèle nous ayant contraint à nous tourner vers une méthode purement quantique permettant une résolution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Cependant, la méthode quantique utilisée ne permet pas de considérer les mouvements de rotation et de vibration d'un ion moléculaire. Nous présenterons alors un modèle semi-classique, que nous qualifierons d'*hybride* et qui permet une prise en compte totale des degrés de liberté du système d'interaction.

Ensuite, ce chapitre sera dévoué à la description de la méthode Monte Carlo utilisée pour simuler le transport des ions  $A^+$  dans un gaz B sous l'action d'un champ électrique  $E$ . Cette méthode statistique permettra alors d'obtenir les coefficients de transport des ions  $A^+$  tels que les mobilités réduites, les coefficients de diffusion longitudinale et transversale ainsi que les constantes de réaction en considérant initialement un nuage (de plusieurs millions) d'ions germes. Le principe de la méthode sera décrit avec dans un premier temps une présentation des équations permettant de calculer le temps de vol libre de l'ion ainsi que sa vitesse et sa position entre deux collisions. Nous montrerons alors que le calcul du temps de vol est basé sur le tirage d'un nombre aléatoire tout comme la détermination de la nature de la collision entre l'ion  $A^+$  et un atome B. Enfin, les équations permettant de calculer la trajectoire de l'ion après la collision

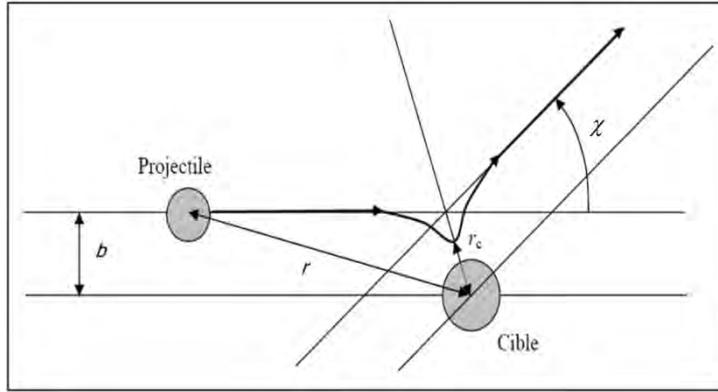
seront présentées. Pour un nombre d'ion germes suffisamment grand, l'ensemble des trajectoires reproduit le caractère statistiquement invariant du nuage d'ion  $A^+$  dans le gaz B sous l'action d'un champ électrique. Ceci mènera alors aux grandeurs macroscopiques que sont les coefficients de transport. Pour finir, un organigramme simplifié de la méthode Monte Carlo pour le transport des ions sera présenté.

## **II.2. SECTIONS EFFICACES DE COLLISION**

### **II.2.1. Définitions**

Tout d'abord, nous précisons que l'interaction entre un ion et son atome parent neutre dépend de la distance  $r$  entre les deux partenaires de collision. Elle est donc à la base du calcul des sections efficaces de collision ion-atome et des coefficients de transport des ions. Le potentiel d'interaction entre un ion et un atome est attractif à moyenne portée ( $r$  intermédiaires) et répulsif à courte portée. A titre d'illustration, plaçons-nous alors dans un référentiel où l'un des deux corps est immobile (la cible) et l'autre en mouvement (le projectile). Ce dernier se trouve être dévié d'un angle  $\chi$  (angle de diffusion) après la collision sous l'effet du potentiel  $V(r)$  (cf. Figure II.1). L'angle de diffusion  $\chi$  dépend de l'énergie relative de la collision ainsi que du paramètre d'impact  $b$  défini comme étant la distance perpendiculaire entre la trajectoire d'un projectile et la droite parallèle à cette dernière passant par la cible. De plus, notons qu'en nous plaçant dans le référentiel du centre de masse des deux particules, nous sommes ramenés à l'étude de la diffusion par  $V(r)$  d'une particule unique dont la masse est la masse réduite  $\mu$  des deux particules.

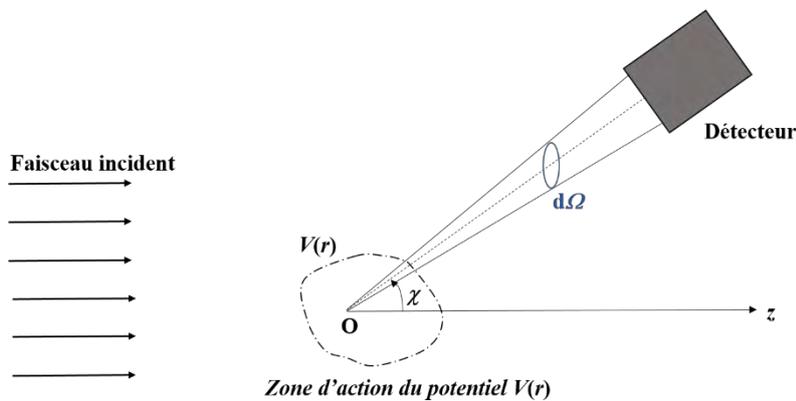
Il nous semble maintenant important de rappeler la définition de ce que représente la section efficace de collision d'un processus donné. Soit  $Oz$  la direction le long de laquelle arrivent des particules incidentes de masse  $\mu$ . Supposons alors un faisceau incident d'ions mono-énergétiques dont nous noterons  $F_i$  le flux de particules, i.e., le nombre de particules traversant par unité de temps une surface unité. Loin de la région où règne le potentiel, i.e., à grande portée, on dispose d'un détecteur avec un angle solide  $d\Omega$  dans la direction repérée par les angles polaires  $\chi$  et  $\Psi$ . Le nombre de particules  $dn$  diffusées par unité de temps dans l'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction  $(\chi, \Psi)$  est alors proportionnel à  $d\Omega$  mais également au flux incident  $F_i$ . Nous désignerons alors par  $\sigma(\varepsilon, \chi, \Psi)$  le coefficient de proportionnalité entre  $dn$ ,  $F_i$  et  $d\Omega$  qui dépend bien sûr de l'énergie relative de collision  $\varepsilon$ . Le nombre de particules diffusées vaut alors,



**Figure II.1.** Diffusion d'une particule sous l'effet d'un potentiel d'interaction  $V(r)$  attractif à moyenne portée et répulsif à courte portée  $r$ .

$$dn = F_i \sigma(\varepsilon, \chi, \Psi) d\Omega. \quad (2.1)$$

$\sigma(\varepsilon, \chi, \Psi)$  est la section efficace différentielle dans la direction  $(\chi, \Psi)$  et a la dimension d'une surface par unité d'angle solide. Cette dernière peut être reliée à un processus élastique ou inélastique. La relation (2.1) peut alors être interprétée de la manière suivante : le nombre de particules arrivant par unité de temps au détecteur est égal au nombre de particules qui traverseraient par unité de temps une surface  $\sigma(\varepsilon, \chi, \Psi)d\Omega$ . Pour le calcul des coefficients de transport des ions, la section efficace différentielle  $\sigma(\varepsilon, \chi, \Psi)$  doit être considérée pour calculer l'angle de déviation après chaque collision comme nous le verrons plus loin dans la partie consacrée à la simulation du transport des ions par méthode Monte Carlo.



**Figure II.2.** Déviation d'un faisceau d'ions détecté avec un angle solide  $d\Omega$  dans la direction repérée par les angles polaires  $\chi$  et  $\Psi$  (image tirée de la Ref. [1]).

Si l'on considère une collision isotrope, i.e., que la section efficace ne dépend pas de l'angle de déviation, nous utiliserons alors la section efficace intégrale  $Q_0(\varepsilon)$  obtenue par la formule,

$$Q_0(\varepsilon) \equiv \int \sigma(\varepsilon, \chi) d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\varepsilon, \chi) \sin\chi d\chi \quad (2.2)$$

Par ailleurs, comme nous le précisons également plus loin, la section efficace de transfert de quantité de mouvement, notée  $Q_1$  ou  $Q_m$ , peut être utilisée en tant qu'approximation pour obtenir les coefficients de transport des ions et ce, même dans le cas d'une forte anisotropie. Cette dernière se définit à partir de la section efficace différentielle élastique de la manière suivante,

$$Q_1(\varepsilon) = Q_m(\varepsilon) \equiv 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\chi) \sigma(\varepsilon, \chi) \sin\chi d\chi \quad (2.3)$$

Ce terme traduit la probabilité que de la quantité de mouvement soit échangée entre les particules au cours d'une collision élastique et dépend étroitement de la nature des particules et par conséquent, du potentiel d'interaction  $V(r)$ . Cependant, dans le cadre de notre étude cette définition sera étendue aux processus inélastiques pour le calcul des coefficients de transport comme nous le verrons dans les chapitres suivants où une étude sur la précision de cette méthode d'approximation sera menée.

Plusieurs approches (semi-classique JWKB, quantique ou *hybride*) vont alors permettre le calcul des sections efficaces. En fonction du système d'interaction étudié ainsi que de la précision de calcul exigée, le choix d'une méthode spécifique au détriment d'une autre sera fait. Les paragraphes suivants vont permettre au lecteur de comparer les différentes méthodes et ainsi de comprendre les différences majeures entre ces différentes approches.

## II.2.2. Les différentes méthodes de calcul

### II.2.2.1. Collisions atome-atome

Pour décrire de manière quantique le processus de diffusion d'une particule incidente sur une cible sous l'action d'un potentiel d'interaction  $V(r)$ , l'équation de Schrödinger stationnaire doit être résolue. Cette dernière s'écrit ainsi,

$$H \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{r}) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{r}) \quad (2.4)$$

où  $\mathbb{E} = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$  est l'énergie totale du système avec  $k$  le vecteur d'onde associé et  $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$ , et où  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{r})$  est la fonction d'onde totale du système avec  $\vec{r}_i$  les vecteurs de Jacobi associés aux  $N_e$  électrons du système et  $\vec{r}$  le vecteur de Jacobi associé aux noyaux (vecteur internucléaire). L'Hamiltonien total du système  $H$  est constitué de deux parties : une partie nucléaire et une partie électronique et s'écrit alors,

$$H = T_{\text{nucl}} + [T_{\text{elec}} + V_{\text{coulomb}}] = T_{\text{nucl}} + H_{\text{elec}} \quad (2.5)$$

avec  $T_{\text{nucl}}$  et  $T_{\text{elec}}$  les opérateurs cinétiques liés respectivement aux noyaux et aux électrons et  $V_{\text{coulomb}}$  l'opérateur lié aux forces coulombiennes entre les particules chargées (électrons et noyau). L'Hamiltonien électronique  $H_{\text{elec}}$  est défini comme la somme des opérateurs  $T_{\text{elec}}$  et  $V_{\text{coulomb}}$ . Il est donc composé d'une dérivée seconde sur les coordonnées électroniques ( $T_{\text{elec}}$ ) et de termes proportionnels à  $1/r_{ij}$  ( $V_{\text{coulomb}}$ ),  $r_{ij}$  étant les distances entre les différents couples de particules chargées.

L'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien électronique  $H_{\text{elec}}$  dans la base de fonctions d'onde adiabatiques  $\phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r})$  s'écrit,

$$H_{\text{elec}} \phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) = \epsilon_n(r) \phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) \quad (2.6)$$

où  $\epsilon_n$  sont les valeurs propres de l'Hamiltonien électronique et correspondent en fait aux différents potentiels d'interaction  $V_n(r)$ , i.e., aux différents niveaux électroniques du système. Elles sont calculées à partir de modèles de chimie quantique, que nous ne décrivons pas ici. La base utilisée est une base délocalisée (ou adiabatique), i.e., dans laquelle les couplages sont liés aux termes d'énergie cinétique des noyaux contrairement à la base diabatique où les couplages viennent du potentiel. En effet, selon (2.6), l'Hamiltonien électronique  $H_{\text{elec}}$  (et non total) est un opérateur diagonalisé. Les couplages cinétiques proviennent donc de la partie du Hamiltonien qui n'est pas incluse dans la diagonalisation.

Ecrivons maintenant la fonction d'onde totale du système  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{r})$  dans la base des fonctions d'onde adiabatiques  $\phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r})$ . Pour cela, considérons un nombre fini  $N_b$  d'états électroniques. Cette approximation se vérifie en fonction de l'énergie du système et donc des niveaux d'énergie qui peuvent être atteints. La fonction d'onde totale s'écrit alors,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_b} g_n(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) \quad (2.7)$$

où  $g_n(\vec{r})$  est une fonction dépendante de la distance internucléaire. L'équation (2.4) devient donc,

$$\sum_{n'=1}^{N_b} [T_{\text{nucl}} + H_{\text{elec}}] g_{n'}(\vec{r}) \phi_{n'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) = \mathbb{E} \sum_{n'=1}^{N_b} g_{n'}(\vec{r}) \phi_{n'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) \quad (2.8)$$

Sachant que les fonctions d'onde  $\phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r})$  sont orthonormales, i.e.,

$$\iint d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_e} \phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) \phi_{n'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r}) = \delta_{nn'} \quad (2.9)$$

en multipliant (2.8) par  $\phi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{r})$  puis en intégrant sur les différents  $\vec{r}_i$  associés aux électrons nous obtenons,

$$\sum_{n'} \langle \phi_n | T_{\text{nucl}} | g_{n'}(\vec{r}) \phi_{n'} \rangle + \epsilon_n(\vec{r}) g_n(\vec{r}) = \mathbb{E} g_n(\vec{r}) \quad (2.10)$$

qui se réduit finalement après développement à  $N_b$  équations à  $N_b$  inconnues  $g_n(\vec{r})$ . Notons qu'une fois développée, cette équation met en évidence des couplages cinétiques liés aux mouvements, que nous ne détaillerons pas ici, et qui sont connus si les différentes fonctions  $g_n(\vec{r})$  sont résolues. Pour simplifier ce système d'équations, introduisons alors l'approximation Born-Oppenheimer (BO) qui suppose que le système se décrit à l'aide d'une seule et unique courbe de potentiel. L'équation de Schrödinger se résume alors après développement et simplifications de (2.10) à,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} g(\vec{r}) + \epsilon(\vec{r}) g(\vec{r}) = \mathbb{E} g(\vec{r}). \quad (2.11)$$

où  $g(\vec{r})$  la fonction qui a permis un développement de la fonction d'onde totale du système à partir des fonctions d'onde adiabatiques. Il est important de noter que l'équation (2.11) ne dépend

plus maintenant des coordonnées électroniques mais seulement des coordonnées nucléaires ce qui facilite alors sa résolution. A grande portée  $r$ , avant la collision, les particules sont considérées comme libres et sont représentées par un paquet d'ondes planes: c'est l'état incident (i.e. les particules s'approchent l'une de l'autre). Par conséquent, la fonction d'onde stationnaire doit comporter un terme en  $e^{ikz}$  ( $z$  étant la direction des particules incidentes). Lorsque le paquet d'onde aborde la région où règne le potentiel d'interaction  $V(r)$ , sa structure est profondément modifiée. Cependant, suffisamment longtemps après la collision (i.e. lorsque les particules s'éloignent l'une de l'autre), cette onde présente à nouveau une forme simple: c'est une onde sphérique avec une amplitude dépendante de la direction  $\chi$  car la diffusion n'est pas isotrope. Par conséquent, la fonction d'onde qui s'obtient en superposant l'onde plane et l'onde diffusée est une solution de (2.11) et décrit donc le problème physique. Finalement, la forme asymptotique de la fonction d'onde  $g(\vec{r})$  s'écrit,

$$g(\vec{r}) \rightarrow e^{ikz} + f(\varepsilon, \chi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.12)$$

où  $f(\varepsilon, \chi)$  est l'amplitude de diffusion et dépend bien évidemment du potentiel d'interaction  $V(r)$ . Cette dernière permet de calculer la section efficace différentielle  $\sigma(\varepsilon, \chi)$  à partir de la relation suivante,

$$\sigma(\varepsilon, \chi) = |f(\varepsilon, \chi)|^2 \quad (2.13)$$

Dans le cas élastique, l'amplitude de diffusion s'exprime en fonction du déphasage  $\delta_l^{\varepsilon r}$  induit par le potentiel  $V(r)$  sur une onde de moment angulaire  $l$  telle que,

$$f(\varepsilon, \chi) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l^{\varepsilon}} \sin(\delta_l^{\varepsilon}) P_l(\cos \chi) \quad (2.14)$$

$P_l(\cos \chi)$  étant les polynômes de Legendre d'ordre  $l$ . De plus, les sections efficaces intégrales  $Q_0$  et transfert de quantité de mouvement  $Q_1$  élastiques peuvent aussi s'exprimer en fonction des déphasages  $\delta_l^{\varepsilon}$  sans l'introduction des sections efficaces différentielles (cf. (2.2) et (2.3)). Ainsi, la section efficace intégrale  $Q_0$  s'exprime en fonction des déphasages  $\delta_l^{\varepsilon}$  telle que,

$$Q_0(\varepsilon) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l + 1) \sin^2(\delta_l^\varepsilon). \quad (2.15)$$

La section efficace de transfert de quantité de mouvement  $Q_1$  s'exprime quant à elle à l'aide des déphasages successifs  $\delta_l^\varepsilon$  et  $\delta_{l+1}^\varepsilon$  telle que,

$$Q_1(\varepsilon) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (l + 1) \sin^2(\delta_{l+1}^\varepsilon - \delta_l^\varepsilon) \quad (2.16)$$

Toute la différence entre la méthode semi-classique JWKB et quantique, en ce qui concerne les collisions élastiques, repose alors sur la méthode de résolution des déphasages  $\delta_l^\varepsilon$ . En effet, la méthode JWKB résout l'équation de Schrödinger à l'aide d'approximations semi-classiques alors que la méthode quantique la résout de manière exacte.

### **Approche semi-classique JWKB**

La méthode JWKB est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger qui fonctionne dans le cadre de l'approximation BO, i.e., avec une seule courbe de potentiel électronique pour décrire le système. Le modèle JWKB est donc exclusivement utilisé dans la base adiabatique et ne pourra pas, sauf cas particulier, permettre un calcul des sections efficaces inélastiques. Ce modèle suppose que les déphasages  $\delta_l^\varepsilon$  peuvent s'écrire en fonction du paramètre d'impact  $b$  tels que,

$$\delta_l^\varepsilon \approx \delta(\varepsilon, b) \text{ avec } b = (l+1/2)/k \quad (2.17)$$

et,

$$\delta(\varepsilon, b) = k \int_{r_0}^{\infty} \left[ 1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{V(r)}{\varepsilon} \right] dr - k \int_b^{\infty} \left[ 1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 \right] dr \quad (2.18)$$

où  $r_0(\varepsilon, b)$  est la plus courte distance d'approche des deux corps. Il est alors possible à l'aide des relations (2.17) et (2.18) d'obtenir la section efficace différentielle élastique (cf. Eq. (2.14)). Par conséquent, les sections efficaces intégrales  $Q_0$  et transfert de quantité de mouvement  $Q_1$  élastiques sont obtenues à partir des équations (2.2) et (2.3) ou (2.15) et (2.16).

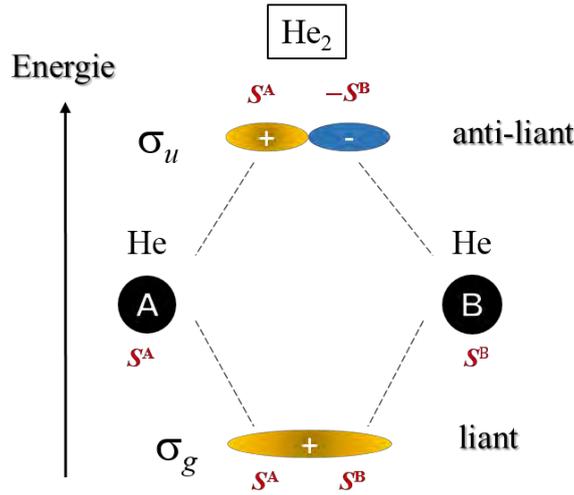
Comme le montre l'équation (2.18), une des limites principales de cette approche est qu'elle n'utilise qu'un seul canal (ou état électronique) pour le calcul des déphasages et ne permet donc

pas une étude des processus inélastiques. C'est pourquoi il a fallu nous tourner vers un calcul purement quantique qui permettra d'obtenir les sections efficaces de collision inélastiques (i.e., qui prend en compte les différents états électroniques du système) pouvant jouer un rôle important sur le transport des ions.

Cependant, dans le cas particulier d'un système collisionnel symétrique ion atome-atome, où les fonctions d'ondes des orbitales (probabilité de présence des électrons dans une région bien définie de l'espace) peuvent être de symétrie *gerade* (symétrique) notée  $g$ , ou *ungerade* (antisymétrique) notée  $u$ , la section efficace liée au processus inélastique de transfert de charge résonant peut être obtenue à partir d'un calcul dans la base adiabatique et donc d'un calcul semi-classique JWKB. En effet, la symétrie conduit alors à un découplage des états.

**Cas particulier : Système d'interaction présentant une symétrie  $g/u$**

Dans le cas de systèmes d'interaction  $A^+/A$  où les partenaires de collision sont identiques, il existe une symétrie supplémentaire qui est la permutation des deux atomes (symétrie  $g/u$ ). Étant de symétries différentes, chacun des deux états est découplé l'un de l'autre, et les couplages cinétiques découlant de l'Eq. (2.10) sont alors nuls. En effet, le couplage entre deux états est défini comme une intégrale sur la coordonnée électronique. La fonction  $g$  étant symétrique par rapport à l'origine et la fonction  $u$  antisymétrique, l'intégrale du produit de ces deux fonctions (et donc le couplage) est nulle. De ce fait, l'approximation Born-Oppenheimer dans la base adiabatique n'en est plus vraiment une, et on peut donc utiliser un calcul adiabatique sur les états  $u$  et  $g$  séparément (mais il y a d'autres états excités qui restent couplés). Prenons l'exemple de la configuration électronique de l'atome He qui s'écrit  $1s^2$ . La configuration moléculaire du dimère  $He_2$  se décrit alors à l'aide d'orbitales moléculaires  $\sigma$  et les états moléculaires associés sont donc  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$ . Lorsque les orbitales sont de mêmes parités ( $\sigma_g$ ), l'état est alors fortement liant et fortement anti-liant lorsque les orbitales sont de parités différentes ( $\sigma_u$ ). L'orbitale  $u$  est donc à un niveau d'énergie plus élevé que l'état  $\sigma_g$  (cf. Figure II.3). Si nous nous intéressons au système  $He^+/He$ , comme ce sera le cas dans le prochain chapitre, nous obtiendrons deux courbes de potentiel dont le comportement peut être prédit à l'aide d'un modèle mono-électronique. En effet, si on enlève un électron de l'orbitale fortement liante  $\sigma_g$ , l'état  $\Sigma_g^+ : (\sigma_g\sigma_u^2)$  se trouvera être fortement répulsif. Inversement, si on enlève un électron de l'orbitale fortement anti-liante  $\sigma_u$ ,  $\Sigma_u^+ : (\sigma_g^2\sigma_u)$  se trouvera être fortement attractif. L'allure des courbes de potentiel sera présentée au prochain chapitre.



**Figure II.3.** Etats moléculaires de la molécule diatomique He<sub>2</sub> composée de deux atomes notés A et B.

Mais revenons au calcul des sections efficaces de collision et introduisons la matrice de diffusion, notée  $S^l$ , qui dans ce cas, (i.e. en présence de deux états découplés  $g$  et  $u$ ) s'écrit,

$$S^l(\varepsilon) = \begin{pmatrix} e^{2i\delta_l^{\varepsilon,u}} & 0 \\ 0 & e^{2i\delta_l^{\varepsilon,g}} \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

où  $\delta_l^{\varepsilon,u}$  et  $\delta_l^{\varepsilon,g}$  sont les déphasages liés respectivement aux courbes de potentiel  $u$  et  $g$  et dépendent de l'énergie relative de collision  $\varepsilon$ . Nous montrerons, dans le prochain paragraphe II.2.2.1 0, lors de la description de l'approche quantique, comment est définie la matrice  $S^l$  dans le cas d'un système à une seule courbe de potentiel. Egalement, cette matrice de diffusion peut s'écrire en fonction d'une matrice dite de transition, notée  $T^l(\varepsilon)$  telle que,

$$S^l = 1 - iT^l \quad (2.20)$$

Ce qui donne au regard des équations (2.19) et (2.20),

$$T^l(\varepsilon) = \begin{pmatrix} -2e^{2i\delta_l^{\varepsilon,u}} \sin\delta_l^{\varepsilon,u} & 0 \\ 0 & -2e^{2i\delta_l^{\varepsilon,g}} \sin\delta_l^{\varepsilon,g} \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Enfin, à l'aide des équations (2.14) et (2.21), écrivons l'amplitude de diffusion  $f^{g,u}(\varepsilon, \chi)$  pour chaque état de symétrie  $g/u$ ,

$$f^{g,u}(\varepsilon, \chi) = -\frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) T_{g,u}^l(\varepsilon) P_l(\cos \chi) \quad (2.22)$$

avec  $T_g^l(\varepsilon) = -2e^{2i\delta_l^{\varepsilon,g}} \sin(\delta_l^{\varepsilon,g})$  et  $T_u^l(\varepsilon) = -2e^{2i\delta_l^{\varepsilon,u}} \sin(\delta_l^{\varepsilon,u})$ . Cependant, le calcul de l'amplitude de diffusion sur chaque état  $g$  et  $u$  ne permet pas d'obtenir les sections efficaces inélastiques de transfert de charge résonant. En effet, ces états Born-Oppenheimer de symétrie  $g/u$  pour l'ion  $\text{He}_2^+$  (composé de deux atomes A et B) qui s'expriment dans la base des  $\Sigma_{g,u}^+$  sont découplés. Il est cependant possible de relier la base atomique ( $S^A, S^B$ ), qualifiée également de diabatique, dans laquelle la charge se trouve être localisée sur un des deux atomes, à la base moléculaire  $\Sigma_{g,u}^+$ . En fait, dans le cas présent, le passage de la base délocalisée à localisée se fait de manière relativement simple puisque l'on a un système à un trou, équivalant à un système à un électron ( $\text{H}_2^+$  par exemple), et que les autres états sont très loin en énergie grâce à un fort potentiel d'ionisation. A l'aide de la Figure II.3, nous voyons que les états adiabatiques  $\Sigma_{g,u}^+$  s'écrivent en fonction des états atomiques  $S$  tels que,

$$\begin{aligned} \left| \Sigma_g^+ \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (S^A + S^B) \\ \left| \Sigma_u^+ \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (S^A - S^B) \end{aligned} \quad (2.23)$$

où le facteur  $1/\sqrt{2}$  est introduit dans un simple but de normalisation. Ces relations permettent alors de définir une matrice  $U_{AD}$  de passage de base moléculaire  $\Sigma_{g,u}^+$  vers la base atomique ( $S^A, S^B$ ) comme le montre le Tableau II.1, qui correspond en fait à une matrice de rotation de  $\pi/4$ .

**Tableau II.1.** Matrice de passage  $U_{AD}$  de la base adiabatique vers la base diabatique

...	$\Sigma_u^+$	$\Sigma_g^+$
$S^A$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
$S^B$	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

En appliquant  $U_{AD}$  à la matrice de transition  $T^l$  de l'Eq. (2.21), nous mélangeons alors les états  $g$  et  $u$  pour ainsi obtenir une matrice nouvelle de transition  $T_{ij}^l$  dans la base diabatique. Cette

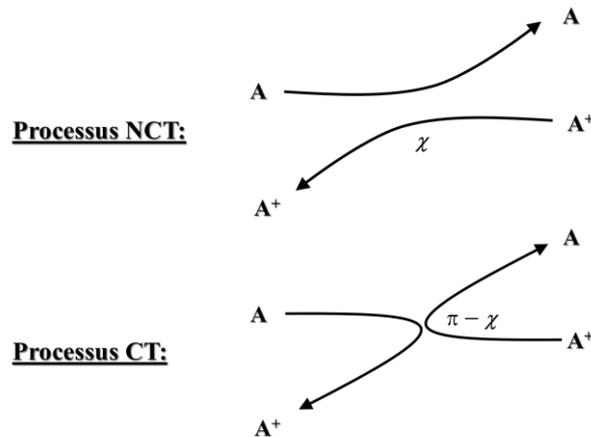
dernière qui décrit alors le passage d'une particule d'un canal (ou état interne) initial  $i$  à un canal final  $j$  s'écrit donc,

$$T_{ij}^l(\varepsilon) = U_{AD}^t T^l(\varepsilon) U_{AD} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} T_g^l(\varepsilon) + T_u^l(\varepsilon) & T_g^l(\varepsilon) - T_u^l(\varepsilon) \\ T_g^l(\varepsilon) - T_u^l(\varepsilon) & T_g^l(\varepsilon) + T_u^l(\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

où  $U_{AD}^t$  est la matrice transposée de  $U_{AD}$ . Ainsi, les éléments de matrice  $T_{11}^l(\varepsilon)$  (ou  $T_{22}^l(\varepsilon)$ ) et  $T_{12}^l(\varepsilon)$  (ou  $T_{21}^l(\varepsilon)$ ) sont liés respectivement aux processus élastique et inélastique de transfert de charge. Les amplitudes de diffusion associées  $f_{11}(\varepsilon, \chi)$  ou  $f_{12}(\varepsilon, \chi)$  s'obtiennent alors en remplaçant  $T_{g,u}^l(\varepsilon)$  dans la formule (2.22) par  $T_{11}^l(\varepsilon)$  ou  $T_{12}^l(\varepsilon)$  respectivement soit,

$$f_{ij}(\varepsilon, \chi) = -\frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) T_{ij}^l(\varepsilon) P_l(\cos \chi) \quad (2.25)$$

Par ailleurs, le système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$  est, comme nous l'avons souligné, composé de deux partenaires de collision identiques. De ce fait et de manière générale, les processus de non-transfert de charge (NCT :  $\text{A}^+ + \text{A} \rightarrow \text{A}^+ + \text{A}$ ) ayant lieu dans la direction  $\chi$  (qui peuvent être élastique ou inélastique) sont indiscernables des processus de transfert de charge résonnant (CT :  $\text{A}^+ + \text{A} \rightarrow \text{A} + \text{A}^+$ ) ayant lieu dans la direction  $(\pi - \chi)$ . La Figure II.4 illustre cette propriété.



**Figure II.4.** Indiscernabilité des processus de non-transfert de charge (NCT) et de transfert de charge (CT) pour un système d'interaction symétrique  $\text{A}^+/\text{A}$ .

Il en résulte donc que l'amplitude de diffusion pour un système d'interaction symétrique doit s'exprimer comme une combinaison de processus NCT et CT. Nous qualifierons cette nouvelle amplitude de diffusion de symétrisée qui s'écrit donc,

$$f_{\text{sym}}(\varepsilon, \chi) = f_{11}(\varepsilon, \chi) + f_{12}(\varepsilon, \pi - \chi) \quad (2.26)$$

et implique alors que la matrice de transition  $T_{ij}^l(\varepsilon)$  de l'Eq. (2.24) devienne,

$$T_{\text{sym}}^l(\varepsilon) = T_{11}^l(\varepsilon) + (-1)^l T_{12}^l(\varepsilon). \quad (2.27)$$

Finalement, une section efficace différentielle symétrisée regroupant les processus élastique et inélastique de transfert de charge est obtenue. Au vu des équations (2.13), (2.24) et (2.26) il en résulte alors que la section efficace différentielle symétrisée  $\sigma_{\text{sym}}(\varepsilon, \chi)$  s'écrit,

$$\sigma_{\text{sym}}(\varepsilon, \chi) = \frac{1}{4} |f^g(\varepsilon, \chi) + f^u(\varepsilon, \chi) + f^g(\varepsilon, \pi - \chi) - f^u(\varepsilon, \pi - \chi)|^2. \quad (2.28)$$

Les sections efficaces symétrisées intégrales  $Q_0^{\text{sym}}$  et de transfert de quantité de mouvement  $Q_1^{\text{sym}}$  s'obtiennent ensuite à l'aide des formules (2.2) et (2.3), respectivement. Nous qualifierons ces sections efficaces de « physiques » car elles représentent le cas physique d'indiscernabilité et permettront alors le calcul Monte Carlo des coefficients de transport. D'autre part, les sections efficaces différentielles élastiques et inélastiques de transfert de charge prises séparément ne représentent pas le cas physique mais sont toutefois une étape intermédiaire et essentielle au calcul des sections efficaces différentielles symétrisées.

### ***Approche quantique***

Comme noté plus haut, l'approche quantique résout l'équation de Schrödinger de manière exacte. En reprenant l'équation (2.12), nous comprenons que la connaissance de la forme asymptotique de la fonction d'onde  $g(\vec{r})$ , permettrait d'obtenir l'amplitude de diffusion  $f(\varepsilon, \chi)$  et donc les sections efficaces de collision. Restons alors pour le moment limités aux simples processus élastiques puis nous élargirons par la suite au cas général.

De manière à simplifier l'équation (2.11) établie au paragraphe précédent, introduisons le moment cinétique  $L$ . Son utilisation permet d'abaisser le nombre de degrés de liberté du système. Après développement en coordonnées sphériques, l'équation (2.11) devient,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} G_l(r) + \underbrace{\left[ \epsilon(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right]}_{V_{\text{eff}}(r)} G_l(r) = \mathbb{E} G_l(r) \quad (2.29)$$

où  $G_l(r)$  dépend du moment angulaire  $l$  et correspond aux coefficients du développement de la fonction d'onde  $g(\vec{r})$  dans la base des harmoniques sphériques. Nous nous retrouvons finalement avec une équation que nous qualifierons de « 1D » où le seul degré de liberté est la distance  $r$  entre les deux atomes A et B. Cette équation est appelée équation nucléaire radiale. Le second terme de cette équation (2.29) est défini comme le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$  qui se compose du potentiel physique  $\epsilon(r)$  et d'un potentiel  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$  dit centrifuge. Tout se passe donc comme si on avait affaire à un problème unidimensionnel, dans lequel une particule de masse  $\mu$  serait plongée dans le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$ . En posant  $\epsilon(r) = 0$  (interaction entre deux neutrons par exemple) l'équation admet des solutions analytiques bien connues que sont les fonctions de Bessel  $j_l(kr)$  et de Neumann  $n_l(kr)$  qui décrivent la fonction d'onde dans un potentiel centrifuge. En se référant aux propriétés de ces fonctions, la forme asymptotique de la solution générale  $G_l(r)$  peut se mettre sous la forme,

$$\begin{aligned} G_l(r) &\propto \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l^\epsilon\right) \propto \left[ e^{i\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l^\epsilon\right)} - e^{-i\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l^\epsilon\right)} \right] \\ &\propto \left[ -e^{i\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)} e^{2i\delta_l^\epsilon} + e^{-i\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)} \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Notons que lorsque le moment angulaire  $l \rightarrow \infty$ , ou qu'il devient assez grand, le potentiel centrifuge devient grand devant l'énergie du système et on se retrouve donc dans le cas  $\epsilon(r) = 0$ . Lorsque le moment angulaire devient suffisamment grand (plus l'énergie du système augmente plus il y aura une contribution des grands  $l$ ), les solutions de l'équation sont donc les fonctions de Bessel et Neumann. Nous remarquons dans l'expression (2.30) que la forme asymptotique de la fonction  $G_l(r)$  est composée d'une onde entrante  $e^{-i\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)}$  et d'une onde sortante  $-e^{i\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)}$  multipliée par un terme lié à l'amplitude de l'onde diffusée. La matrice de diffusion  $S^l$  présentée plus haut est définie à partir de ce terme dans le cas élastique (ou adiabatique) telle que

$S^l(\varepsilon) = e^{2i\delta_l^\varepsilon}$ . Pour calculer les déphasages  $\delta_l^\varepsilon$  pour une énergie relative de collision  $\varepsilon$  donnée (ou un produit  $kr$  donné), une intégration numérique de type Numerov est utilisée. Cette méthode numérique permet d'obtenir la fonction d'onde  $G_l(r)$  dans la zone asymptotique et de par sa forme d'en déduire le déphasage  $\delta_l^\varepsilon$  correspondant. Dans ce qui suit, nous présentons le principe de cet algorithme.

**a. Algorithme de Numerov**

L'algorithme de Numerov permet une résolution des fonctions d'onde  $G_l(r)$  sur un ensemble de points discrets  $r_i$  équidistants. Du fait que l'algorithme est répété pour chaque moment angulaire  $l$ , notons la fonction d'onde  $G(r)$ . De plus, notons  $p$  le pas d'intégration pour déterminer par méthode itérative la fonction  $G(r_i)$  sur une grille de  $r_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). Selon l'équation (2.29), le dérivée seconde de la fonction  $G(r_i)$  s'écrit:

$$\frac{d^2G(r_i)}{dr^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} [\mathbb{E} - V_{\text{eff}}(r)]G(r_i). \quad (2.31)$$

Nous noterons  $-2\mu/\hbar^2[\mathbb{E} - V_{\text{eff}}(r_i)] = W_i$  et,  $G_i$  la fonction d'onde  $G$  en un point  $r_i$ . En se basant sur un développement limité, nous pouvons écrire :

$$G_{i+1} = G_i + pG_i^{(1)} + \frac{p^2}{2!}G_i^{(2)} + \frac{p^3}{3!}G_i^{(3)} + \frac{p^4}{4!}G_i^{(4)} + \frac{p^5}{5!}G_i^{(5)} + O(p^6) \quad (2.32)$$

$$G_{i-1} = G_i - pG_i^{(1)} + \frac{p^2}{2!}G_i^{(2)} - \frac{p^3}{3!}G_i^{(3)} + \frac{p^4}{4!}G_i^{(4)} - \frac{p^5}{5!}G_i^{(5)} + O(p^6) \quad (2.33)$$

$$\Leftrightarrow G_{i+1} + G_{i-1} = 2G_i + p^2G_i^{(2)} + \frac{p^4}{12}G_i^{(4)} + O(p^6) \quad (2.34)$$

où  $G_i^{(q)}$  la  $q^{\text{ème}}$  dérivée de la fonction d'onde  $G_i$ . A partir de l'équation (2.34) utilisée avec  $G_i^{(2)}$  à la place de  $G_i$  nous obtenons,

$$p^2G_i^{(4)} = G_{i+1}^{(2)} + G_{i-1}^{(2)} - 2G_i^{(2)} + O(p^4) \quad (2.35)$$

Enfin, en utilisant le fait que  $G_i^{(2)} = W_i G_i$  et à l'aide de l'équation (2.34) et (2.35), l'algorithme de Numerov devient:

$$\left[1 - \frac{p^2}{12} W_{i+1}\right] G_{i+1} = \left[2 + \frac{5p^2}{6} W_i\right] G_i - \left[1 + \frac{p^2}{12} W_{i-1}\right] G_{i-1} + O(p^6) \quad (i > 2) \quad (2.36)$$

Pour déterminer la fonction d'onde  $G(r)$  et donc le déphasage  $\delta_l^\varepsilon$  il nous faut connaître les conditions limites  $G_1$  et  $G_2$ . Or, lorsque la distance internucléaire  $r \rightarrow 0$ , i.e., dans la région classiquement interdite, la fonction d'onde  $G_1$  s'estompe jusqu'à tendre vers 0. Par contre, la fonction d'onde  $G_2$  peut être choisie arbitrairement, ce qui modifiera la norme de la fonction d'onde  $G(r)$ , mais pas son déphasage  $\delta_l^\varepsilon$ . Bien entendu, comme nous le voyons dans la formule (2.36), les déphasages dépendent de  $W_i$  et donc du potentiel d'interaction. L'algorithme de Numerov permet donc d'obtenir les déphasages  $\delta_l^\varepsilon$  de la fonction d'onde pour différentes énergies relatives de collision et donc de calculer les sections efficaces de collision qui en sont l'observable physique.

### ***b. Cas général : collisions élastiques et inélastiques***

Présentons maintenant brièvement le calcul par la méthode quantique des sections efficaces de collisions élastiques et inélastiques. Pour cela, nous nous appuyerons sur ce qui a été défini dans les paragraphes précédents en présence d'un unique processus élastique, i.e., lorsque le problème ne comporte qu'un seul et unique canal.

Avant tout, rappelons que pour étudier les processus inélastiques, il va être nécessaire de travailler dans la base dite diabatique (ou localisée) prenant en compte les couplages entre les différents canaux du système. En effet, contrairement à la base adiabatique dans laquelle l'Hamiltonien électronique  $H_{\text{elec}}$  est diagonalisé (cf. Eq. (2.6)), l'Hamiltonien électronique dans la base atomique présente des termes non-diagonaux dits de couplages électroniques. Les fonctions d'onde  $\xi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$  associées ne dépendent alors plus du vecteur de Jacobi  $\vec{r}$  entre les deux atomes et ne sont plus des fonctions propres de l'Hamiltonien électronique i.e.,

$$\langle \xi_i | H_{\text{elec}} | \xi_j \rangle = H_{ij} \quad (2.37)$$

$H_{ij}$  est l'Hamiltonien électronique dans la base diabatique et se présente donc sous la forme d'une matrice pleine de dimension  $N_b \times N_b$  ( $i, j = 1, \dots, N_b$ ) avec  $N_b$  le nombre de canaux considérés en fonction de l'énergie du système.

La matrice de transition  $T_{ij}^l(\varepsilon, \chi)$  associée au passage de l'ion du canal  $i$  au canal  $j$  permet par analogie avec la formule (2.25) de déterminer l'amplitude de diffusion  $f_{ij}(\varepsilon, \chi)$  dans le cas général pour une particule passant canal  $i$  au canal  $j$  qui s'écrit,

$$f_{ij}(\varepsilon, \chi) = -\frac{1}{2i(k_i k_j)^{1/2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) T_{ij}^l(\varepsilon, \chi) P_l(\cos \chi). \quad (2.38)$$

où  $k_i$  et  $k_j$  correspondent respectivement aux vecteurs d'onde initial et final et  $P_l(\cos \chi)$  sont les polynômes de Legendre. L'élément de matrice  $T_{ii}(\varepsilon, \chi)$  sera alors utilisé pour s'intéresser aux collisions élastiques sur le canal  $i$ . Les éléments de matrice  $T_{ij}(\varepsilon, \chi)$  seront quant à eux utilisés pour calculer les sections efficaces différentielles inélastiques pour un passage du canal  $i$  au canal  $j$  de la particule. Pour calculer la matrice  $T_{ij}(\varepsilon, \chi)$ , l'équation de Schrödinger doit être résolue dans la base adiabatique. De même que dans le cas élastique, une intégration numérique de type Numerov est utilisée pour la résoudre numériquement sans approximation. Les sections efficaces de collision intégrale  $Q_0^{ij}(\varepsilon)$  et de quantité de mouvement  $Q_1^{ij}(\varepsilon)$  pour une particule passant du canal  $i$  au canal  $j$  peuvent également s'écrire à partir de la matrice de transition  $T_{ij}(\varepsilon, \chi)$  sans passer par les sections efficaces différentielles comme,

$$Q_0^{ij}(\varepsilon) = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_l (2l+1) |T_{ij}^l(\varepsilon)|^2 \quad (2.39)$$

$$Q_1^{ij}(\varepsilon) = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_l \left( (2l+1) |T_{ij}^l(\varepsilon)|^2 - 2(l+1) \text{Re} [T_{ij}^l(\varepsilon)^* T_{ij}^{l+1}(\varepsilon)] \right) \quad (2.40)$$

où  $\text{Re}$  réfère à la partie réelle du produit des éléments des deux matrices de transition.

### **Limites et choix des méthodes de calcul**

Comme précisé plus haut, la différence majeure entre les calculs quantique et semi-classique JWKB se situe au niveau de la résolution de l'équation de Schrödinger. En effet, l'approche semi-classique la résout de manière approchée alors que l'approche quantique permet une résolution exacte. De plus, dans la méthode semi-classique, contrairement à la méthode quantique, seule la base adiabatique peut être utilisée. De ce fait, cette dernière méthode ne sera

pas utilisée en présence de processus inélastiques importants ou lorsqu'une précision importante de calcul est demandée. En effet, les processus inélastiques jouent un rôle important sur le transport des ions et peuvent donc affecter de manière significative les résultats Monte Carlo de mobilités, des coefficients de diffusion, etc. (cf. §II.3.1.4). C'est pour cela que la méthode quantique sera préférentiellement utilisée. De plus, en utilisant des potentiels d'interaction *ab initio*, la méthode quantique permettra de calculer des coefficients de transport *ab initio* des ions  $A^+$  dans A (avec tous les processus collisionnels atome-atome pris en compte). Des calculs semi-classiques seront tout de même faits au cours de cette étude à titre de comparaison avec les résultats quantiques.

Par contre, l'approche quantique « 1D » n'est pas adaptée aux collisions entre un ion diatomique  $A_2^+$  et son atome parent A. En effet, dans ce cas, le système d'interaction ne peut pas être décrit par la seule distance  $r$  entre les centres de masse des partenaires de collision mais les mouvements de rotation et de vibration doivent également être pris en compte. La prise en compte quantique de tous ces mouvements, nécessiterait un code quantique 3D ce qui devient vite très laborieux et se trouve être en dehors du cadre de cette thèse. C'est pour cela que la méthode 1D sera tout d'abord utilisée avec une approximation faite pour contourner la non-prise en compte des mouvements rotationnels et vibrationnels (cf. Chapitre III) et ainsi permettre le calcul des sections efficaces élastique et inélastiques. Ensuite, une approche supplémentaire, qualifiée d'*hybride*, sera par la suite utilisée pour traiter les collisions  $A_n^+/A$  ( $n \geq 2$ ) par une prise en compte totale des degrés de liberté du système d'interaction. Décrivons alors brièvement cette méthode.

### II.2.2.2. Collisions molécule-atome : Méthode *hybride*

Dans le cadre de l'approche *hybride*, les noyaux suivent des trajectoires classiques alors que les électrons sont décrits par un formalisme quantique à l'aide de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Les conditions initiales sont choisies de manière appropriée et les équations sont alors intégrées numériquement de manière à obtenir les sections efficaces de collision. Ainsi, les collisions entre un ion diatomique et son atome parent ont donc été traitées semi-classiquement avec les équations du mouvement classiques pour les noyaux,

$$\dot{q}_I = \frac{p_I}{m_I} \quad ; \quad \dot{p}_I = - \left\langle \psi \left| \frac{\partial H_{\text{elec}}}{\partial q_I} \right| \psi \right\rangle \quad (2.41)$$

et l'équation de Schrödinger pour les électrons,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_{\text{elec}} \psi. \quad (2.42)$$

$q_I$  et  $p_I$  dénotent respectivement les coordonnées nucléaires et les quantités de mouvement de chaque atome de masse  $m_I$ . Le terme  $\psi$  est la fonction d'onde électronique et  $H_{\text{elec}}$  représente l'Hamiltonien électronique. Cette méthode a été qualifiée d'*hybride* puisqu'elle mélange formulations quantique et classique. L'approche du champ moyen d'Ehrenfest permettant un couplage entre les états classique et quantique est utilisée de manière à calculer les forces dans la direction  $q_I$  [2,3]. Pour une prise en compte des processus inélastiques, les fonctions d'onde  $\xi_j$  diabatiques (qui représentent états électroniques avec la charge positive localisée sur un atome particulier) sont utilisées. Les équations (2.41) et (2.42) deviennent alors,

$$\dot{q}_I = \frac{p_I}{m_I}; \quad \dot{p}_I = - \sum_{ij} a_i a_j \frac{\partial H_{ij}}{\partial q_I}; \quad i\hbar \dot{a}_i = \sum_j H_{ij} a_j \quad (2.43)$$

où  $a_i$  et  $a_j$  permettent le développement de la fonction d'onde  $\psi$  dans la base diabatique tel que,

$$\psi = \sum_i a_i \xi_i \quad (2.44)$$

et  $H_{ij} = \langle \xi_i | H_{\text{elec}} | \xi_j \rangle$ . Ces équations sont résolues numériquement dans le repère du centre de masse du système de collision en utilisant un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4. Bien entendu, le temps total d'intégration est suffisamment long pour que les fragments issus de la collision soient séparés d'une distance  $r$  suffisamment grande, là où les forces d'interaction sont négligeables devant l'énergie de collision.

D'autre part, il a été montré [4] que la décohérence quantique peut jouer un rôle important sur les calculs de dynamique si des états électroniques excités sont impliqués. En effet, du fait de l'approximation classique pour la description du mouvement des noyaux, la fonction d'onde se propage à l'infini et on obtient alors un mélange d'états non physiques (charges fractionnaires). Pour contourner ce problème, une seconde version de la méthode (1991) impose à la fonction d'onde, tous les  $x$  (100 environ ici) pas de temps, de repartir sur un état adiabatique donné

(Quenching). Pour déterminer sur quel état adiabatique la fonction d'onde  $\psi$  doit repartir, le recouvrement entre la fonction de propagation et les différents états adiabatiques est calculé. Ceci mène à une probabilité de quenching pour une transition de l'état électronique actuel vers un autre état accessible (où l'énergie asymptotique de l'état adiabatique doit être inférieure à l'énergie totale du système) qui permet alors de définir vers quel état adiabatique le saut est imposé. C'est la méthode Mean Field with Quenching-Amplitude/Scaling (MFQ-AMP/S) décrite dans la référence [4]. Un réajustement (Scaling) des vitesses est alors fait de manière à obtenir une conservation du moment linéaire après chaque transition ainsi que de l'énergie totale du système. Par contre, cette méthode, utilisée auparavant pour le calcul du spectre de photodissociation de l'ion  $\text{Ar}_3^+$  par exemple, ne conservait pas le moment angulaire  $l$  (sauf pour  $l=0$ ) lorsque l'on oblige la fonction d'onde à repartir sur un certain état adiabatique. La méthode MFQ-AMP/S a alors été modifiée au niveau du Scaling de manière à imposer sa conservation même lorsqu'il se trouve être différent de zéro car cela est indispensable pour les collisions. Cette dernière méthode sera notée MFQ-AMP/S' (2013).

Dans le présent travail, les conditions initiales choisies sont les coordonnées et moments initiaux de l'ion diatomique  $\text{A}_2^+$  et du neutre A ainsi que l'état électronique initial duquel part l'ion. Les configurations initiales du dimère sont générées via des simulations Monte Carlo utilisées pour modéliser les excitations vibrationnelles ou simplement en utilisant une distance interatomique fixe (cf. Chapitre III et IV). De plus, une rotation aléatoire du dimère assure son orientation isotrope dans l'espace. La méthode *hybride* permet alors la prise en compte des mouvements de rotation et de vibration contrairement à la méthode quantique 1D décrite précédemment. Cependant, les effets quantiques liés aux noyaux ne sont pas pris en compte et peuvent s'avérer être importants dans certains systèmes d'interaction.

## **II.3. COEFFICIENTS DE TRANSPORT DES IONS : MÉTHODE MONTE CARLO**

La méthode Monte Carlo est une méthode basée sur des lois probabilistes et statistiques [5]. Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme celui de la finance ou de la physique par exemple. De manière générale, elle consiste à simuler un phénomène comprenant différents événements en connaissant par avance leurs probabilités d'apparition. Elle se base sur le tirage de nombres aléatoires générés par des formules mathématiques simples et qui vont permettre de déterminer l'événement en cours à un temps  $t$ .

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à l'application de la méthode Monte Carlo pour simuler le transport d'ions dans un gaz sous l'action d'un champ électrique uniforme  $\vec{E}$  dans la direction  $z$ . Dans ce cas, la méthode Monte Carlo consiste à simuler, un par un, le mouvement d'un grand nombre (de plusieurs millions) d'ions germes  $N_{\text{ion}}$  qui suit une trajectoire libre bien déterminée et qui dépend de l'intensité et la direction du champ électrique  $\vec{E}$ . Le temps de vol libre de l'ion est déterminé dans la méthode Monte Carlo à l'aide de relations stochastiques. Ensuite, ces ions vont subir de nombreuses collisions, élastiques et inélastiques, avec des particules du milieu dont la probabilité d'occurrence va dépendre des sections efficaces de collision correspondantes. La méthode Monte Carlo consiste alors à suivre chaque ion germe jusqu'à sa disparition qui peut se faire soit par un processus inélastique (comme la dissociation de l'ion par exemple) soit lorsque les paramètres de convergence spatio-temporels sont dépassés (temps  $t_{\text{max}}$  de relaxation et à la distance  $z_{\text{max}}$  inter-électrodes d'un tube de dérive par exemple). En fait, pour simuler le transport des ions dans un gaz, la méthode Monte Carlo nécessite tout simplement la connaissance des vecteurs vitesses  $\vec{v}(t)$  et positions  $\vec{r}(x(t), y(t), z(t))$  des ions à chaque instant  $t$ . Ainsi, la méthode Monte Carlo permet d'obtenir la fonction de distribution et les paramètres de transport des ions dans un gaz sous l'action d'un champ électrique  $E$ . Nous décrirons alors dans ce paragraphe les différentes étapes permettant d'obtenir les coefficients de transport à l'aide de la méthode Monte Carlo. Finalement, un organigramme de cette méthode sera proposé.

## II.3.1. Principe de la méthode Monte Carlo

### II.3.1.1. Calcul de temps de vol libre de l'ion

Soit  $P(t)$  la probabilité pour un ion ayant subi une collision au temps  $t_0$  de ne subir aucune autre collision jusqu'au temps  $t$  et  $v_{\text{tot}}(t)$  la fréquence totale de collision à ce même temps. La probabilité de collision dans un intervalle de temps  $dt$  vaut alors  $v_{\text{tot}}(t)dt$  et la probabilité de vol libre durant ce même temps est alors  $(1-v_{\text{tot}}(t)dt)$ . Par conséquent, la probabilité  $P(t_0; t+dt)$  de vol libre entre les instants  $t_0$  et  $t+dt$  peut s'exprimer en fonction des probabilités de vol libre  $P(t_0; t)$  entre les instants  $t_0$  et  $t$  et ensuite  $P(t; t+dt)$  entre  $t$  et  $t+dt$  tel que,

$$P(t_0; t+dt) = P(t_0; t) \cdot P(t; t+dt) = P(t_0; t) \cdot (1-v_{\text{tot}}(t)dt) \quad (2.45)$$

ce qui permet d'écrire,

$$dP(t_0; t) = P(t_0; t+dt) - P(t_0; t) = - P(t_0; t) \cdot v_{\text{tot}}(t)dt \quad (2.46)$$

soit,

$$dP(t_0; t) / P(t_0; t) = - v_{\text{tot}}(t)dt. \quad (2.47)$$

En intégrant l'équation (2.47) entre  $t_0$  et  $t$  la probabilité de collision  $P(t_0; t)$  que nous noterons  $P(t)$  vaut,

$$P(t) = \exp\left(- \int_{t_0}^t v_{\text{tot}}(t')dt'\right). \quad (2.48)$$

Nous avons pu déterminer une relation permettant d'obtenir le temps de vol  $t_{\text{flight}} = (t-t_0)$  à partir de la fréquence totale de collision  $v_{\text{tot}}(t)$  et donc des sections efficaces de collision. En effet, la fréquence totale de collision s'écrit telle que,

$$v_{\text{tot}}(t) = N \cdot v_r(t) \cdot Q_{0,\text{tot}}[\varepsilon(t)] \quad (2.49)$$

où  $N$  est la densité du gaz et,  $v_r(t)$  et  $Q_{0,\text{tot}}[\varepsilon(t)]$  représentent respectivement le module de la vitesse relative et de la section efficace intégrale totale de collision, toutes deux dépendantes du temps. Finalement, le temps de vol est calculé à partir d'un nombre aléatoire  $R_{\text{flight}}$  uniformément distribué entre 0 et 1 tel que [6],

$$\log(R_{\text{flight}}) = - \int_{t_0}^t v_{\text{tot}}(t')dt' \quad (2.50)$$

La résolution de cette équation consiste en fait à résoudre le temps de collision  $t$  à partir de la connaissance de l'instant de la précédente collision  $t_0$ , de la fréquence totale de collision  $v_{\text{tot}}(t)$ , et d'un nombre aléatoire  $R_{\text{flight}}$ . Cependant une résolution analytique d'une telle équation n'est pas envisageable car la fréquence de collision varie généralement de manière complexe. Une méthode proposée par Skullerud [7], à la fin des années 60, consistant à supposer que la fréquence

totale de collision est constante en introduisant des collisions dites « nulles », a permis de simplifier considérablement la résolution de l'équation (2.50). Au cours de telles collisions, la trajectoire et la vitesse de l'ion ne sont pas modifiées et la section efficace correspondante sert uniquement à obtenir une fréquence totale de collision constante à tout instant. De ce fait la fréquence des collisions dites « nulles »  $v_{\text{null}}(t)$  est définie en fonction des fréquences de collision élastique  $v_{\text{élas}}(t)$  et inélastiques  $v_{\text{inél}}^k(t)$  (pour différents processus  $k$ ) telle que,

$$v_{\text{null}}(t) = v_{\text{cst}} - v_{\text{élas}}(t) - \sum_k v_{\text{inél}}^k(t) \quad (2.51)$$

Ainsi, l'équation (2.50) devient alors,

$$\log(R_{\text{vol}}) = -v_{\text{cst}}(t) \cdot (t-t_0) = -v_{\text{cst}} \cdot t_{\text{flight}} \quad (2.52)$$

soit,

$$t_{\text{flight}} = -\log(R_{\text{flight}}) / v_{\text{cst}} \quad (2.53)$$

Finalement, le temps de vol se calcule simplement en ayant au préalable tiré un nombre aléatoire  $R_{\text{flight}}$  uniformément distribué entre 0 et 1.

### II.3.1.2. Equations du mouvement libre de l'ion

Maintenant que l'instant  $t_{\text{col}} = t$  auquel aura lieu la collision est connu, il reste à déterminer la vitesse et la trajectoire de l'ion durant son libre parcours. Ces dernières peuvent être décrites à partir d'équations de mécanique classique. En effet, entre deux collisions successives l'ion est soumis à la seule force du champ électrique  $\vec{E}$  (uniforme et appliqué dans la direction  $z$ ) qui s'écrit,

$$\vec{F} = q\vec{E} = m_{\text{ion}} \frac{d\vec{v}_{\text{ion}}}{dt} \quad (2.54)$$

où  $q$  est la charge de l'ion,  $m_{\text{ion}}$  sa masse et  $\vec{v}_{\text{ion}}$  sa vitesse. En écrivant les composantes de la force  $\vec{F}$  dans le repère cartésien  $(x, y, z)$ , nous accédons par leurs résolutions aux positions  $(x, y, z)$  et aux vitesses  $v_{\text{ion}}^x, v_{\text{ion}}^y, v_{\text{ion}}^z$  de l'ion pendant toute la durée de son libre parcours. Ainsi, à l'instant de collision  $t_{\text{col}}$ , les vitesses et positions de l'ion s'écrivent telles que,

$$\begin{aligned} v_{\text{ion}}^x(t_{\text{col}}) &= v_{\text{ion}}^x(t_0) \\ v_{\text{ion}}^y(t_{\text{col}}) &= v_{\text{ion}}^y(t_0) \\ v_{\text{ion}}^z(t_{\text{col}}) &= q \frac{E}{m_{\text{ion}}} \cdot t_{\text{flight}} + v_{\text{ion}}^z(t_0) \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} x(t_{\text{col}}) &= v_{\text{ion}}^x(t_0) \cdot t_{\text{flight}} + x(t_0) \\ y(t_{\text{col}}) &= v_{\text{ion}}^y(t_0) \cdot t_{\text{flight}} + y(t_0) \\ z(t_{\text{col}}) &= \frac{1}{2} q \frac{E}{m_{\text{ion}}} \cdot t_{\text{flight}}^2 + v_{\text{ion}}^z(t_0) \cdot t_{\text{flight}} + z(t_0) \end{aligned} \quad (2.56)$$

De manière à prendre en compte l'influence de la température du gaz neutre A sur la cinétique des ions, la vitesse de particules du gaz est définie comme une maxwellienne à la température  $T$  du gaz que nous prendrons égale à la température ambiante lors de nos calculs du fait de la faible température du jet de plasma (cf. Chapitre I).

### II.3.1.3. Détermination de la nature de la collision

Il faut maintenant déterminer quel type de collision va avoir lieu lors du choc entre l'ion  $A^+$  ou  $A_n^+$  ( $n > 1$ ) et son atome parent. En effet, pour déterminer la vitesse de l'ion après une collision, il faut connaître la nature de cette dernière. Comme nous le verrons dans les Chapitres III et IV, et au vue des énergies de collision mises en jeu pour l'étude des systèmes d'interaction qui nous intéressent, les processus collisionnels à prendre en compte pour le calcul Monte Carlo seront les suivants :

→ Collisions élastiques :



→ Collisions inélastiques de transfert de charge résonnant (dans le cas d'une collision entre un ion atomique  $A^+$  et son atome parent seulement):



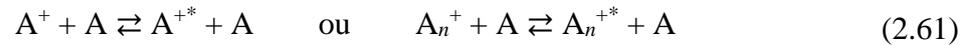
→ Collisions inélastiques de transfert de charge non-résonnant (dans le cas d'une collision entre un ion polyatomique  $A_n^+$  ( $n > 1$ ) et un atome du gaz):



→ Collisions inélastiques de dissociation de l'ion :



→ Collisions inélastiques de changement d'état interne de l'ion :



Les probabilités d'occurrence  $P_{\text{élas}}$ ,  $P_{\text{inel}}^k$  et  $P_{\text{null}}$  pour les processus élastique, inélastiques  $k$  et de collisions « nulles » respectivement, pour un ion projectile arrivant sur sa cible avec une énergie relative  $\varepsilon$  au temps  $t_{\text{col}}$ , s'expriment en fonction des fréquences de collision correspondantes. Elles dépendent donc des sections efficaces de collision comme le montre l'Eq. (2.49) et s'écrivent,

$$P_{\text{élas}} = v_{\text{élas}}(\varepsilon)/v_{\text{tot}}(\varepsilon) \quad (2.62)$$

$$P_{\text{inel}}^k = v_{\text{inel}}^k(\varepsilon)/v_{\text{tot}}(\varepsilon) \quad (2.63)$$

$$P_{\text{null}} = [v_{\text{tot}}(\varepsilon) - \sum_k v_{\text{inel}}^k(\varepsilon) - v_{\text{élas}}(\varepsilon)]/v_{\text{tot}}(\varepsilon) \quad (2.64)$$

avec,

$$P_{\text{élas}} + \sum_k P_{\text{inel}}^k + P_{\text{null}} = 1 \quad (2.65)$$

Les différentes probabilités d'occurrence forment alors des sous-ensembles de l'intervalle  $[0,1]$ . L'ordre dans lequel ces différentes probabilités sont rangées n'est pas important. Pour déterminer alors quel processus collisionnel a lieu lors d'une collision, un nombre aléatoire  $R_{col}$  uniformément distribué dans l'intervalle  $[0,1]$  est tiré. En fonction du sous-ensemble de probabilité d'occurrence dans lequel tombe le nombre aléatoire  $R_{col}$ , le processus collisionnel est déterminé.

### **II.3.1.4. Vitesses après la collision**

Dans la simulation Monte Carlo, il est supposé que la position de l'ion juste après la collision est la même que celle juste avant la collision (collision locale et instantanée). Seule la vitesse de l'ion en module et direction va alors être modifiée après une collision. D'une manière générale, les différents processus collisionnels vus au paragraphe précédent peuvent être rangés dans deux catégories qui sont traitées différemment par la méthode Monte Carlo :

- 1) **Processus sans disparition de l'ion** : Cette catégorie regroupent les processus élastique et inélastique de transfert de charge résonnant. En effet, après une collision de ce type (cf. Eq.(2.57) et (2.58)) l'ion étudié est toujours présent dans le mélange gazeux. La vitesse de l'ion après la collision doit être calculée.
- 2) **Processus menant à une disparition de l'ion de son état initial**: Cette seconde catégorie regroupent les processus inélastiques de transfert de charge non-résonnant, de dissociation et de changement d'état interne de l'ion lors desquels l'ion étudié disparaît pour laisser place soit à un neutre, à un ion dissocié ou à un ion dans un état interne différent (voir respectivement Eq. (2.59), (2.60) et (2.61)). Ils sont alors considérés par la méthode Monte Carlo comme une nouvelle espèce et la simulation en cours de l'ion est arrêtée. On passe alors au traitement d'un ion suivant.

Notons que lorsque les probabilités d'occurrence (et donc les sections efficaces de collision) des processus inélastiques menant à des disparitions d'ions sont élevées, des collisions dites « fictives » menant à la formation d'ions sont considérées dans la simulation pour garder une statistique suffisante. Une section efficace « fictive » est alors définie et ce processus peut être choisi comme tout autre par le nombre aléatoire  $R_{col}$ . Ces collisions, comme les collisions

« nulles » d'ailleurs, ne nécessitent pas de traitement particulier car dans les deux cas l'ion repart avec la même vitesse et direction qu'avant la collision [8].

Donc, seuls les processus élastiques et inélastiques de transfert de charge résonnant nécessiteront alors un traitement particulier pour déterminer la trajectoire de l'ion i.e., le module et la direction de sa vitesse, après la collision. Présentons alors les équations permettant leurs calculs.

### *Vitesses après une collision élastique*

Après une collision, la quantité de mouvement du système est conservée et nous permet de faire le lien entre les vitesses avant et après la collision. Nous noterons dans cette étude les vitesses après la collision par une apostrophe. Dans le repère du laboratoire, l'équation de conservation de la quantité de mouvement s'écrit,

$$m_{\text{ion}} \vec{v}_{\text{ion}} + m_c \vec{v}_c = m_{\text{ion}} \vec{v}'_{\text{ion}} + m_c \vec{v}'_c \quad (2.66)$$

où les indices « ion » et « c » réfèrent respectivement à l'ion et à la cible. La résolution de cette équation se fait de manière plus aisée en passant dans le repère du centre de masse des deux particules. Ainsi, en fonction de la vitesse du centre de masse,

$$\vec{v}_{\text{CM}} = \frac{m_{\text{ion}} \vec{v}_{\text{ion}} + m_c \vec{v}_c}{m_{\text{ion}} + m_c} \quad (2.67)$$

et de la vitesse relative  $\vec{v}_r = \vec{v}_{\text{ion}} - \vec{v}_c$  des particules, les vitesses de l'ion et de la cible avant la collision dans le repère du laboratoire s'écrivent respectivement,

$$\vec{v}_{\text{ion}} = \vec{v}_{\text{CM}} + \frac{m_c}{m_{\text{ion}} + m_c} \vec{v}_r \quad (2.68)$$

$$\vec{v}_c = \vec{v}_{\text{CM}} - \frac{m_{\text{ion}}}{m_{\text{ion}} + m_c} \vec{v}_r. \quad (2.69)$$

De même, après la collision,

$$\vec{v}'_{\text{ion}} = \vec{v}_{\text{CM}} + \frac{m_c}{m_{\text{ion}} + m_c} \vec{v}'_r \quad (2.70)$$

$$\vec{v}'_c = \vec{v}_{CM} - \frac{m_{ion}}{m_{ion} + m_c} \vec{v}'_r \quad (2.71)$$

avec  $\vec{v}'_r = \vec{v}'_{ion} - \vec{v}'_c$ . Comme nous pouvons le remarquer, les vitesses  $\vec{v}'_{ion}$  et  $\vec{v}'_c$  sont connues si le vecteur vitesse  $\vec{v}'_r$  après la collision est déterminé car en effet, la vitesse du centre de masse  $\vec{v}_{CM}$  est déterminée à partir de l'équation (2.67).

Par ailleurs, lors d'une collision élastique l'énergie cinétique totale est conservée. En énergie relative cela s'écrit,

$$\frac{1}{2} \mu v_r^2 = \frac{1}{2} \mu v'_r{}^2 \quad (2.72)$$

où  $\mu$  est la masse relative des deux particules. Cette équation permet alors d'écrire que le module des vitesses relatives avant et après la collision sont égales soit,  $|\vec{v}_r| = |\vec{v}'_r|$ .

Ainsi pour connaître le vecteur vitesse  $\vec{v}'_r$ , il nous reste à déterminer l'angle de déviation  $\chi$  de l'ion par rapport à sa direction initiale ainsi que l'angle azimutal  $\Psi$  (direction après le choc dans le repère de la collision). L'angle de déviation entre le vecteur de vitesse  $\vec{v}_r$  avant et  $\vec{v}'_r$  après la collision suit une distribution entre 0 et  $\pi$  qui dépend des caractéristiques de la collision, i.e., de la section efficace de collision différentielle  $\sigma(v_r, \chi)$ . Ce dernier est déterminé à l'aide d'un nombre aléatoire  $R_\chi$  uniformément distribué entre 0 et 1 à partir de la relation suivante,

$$R_\chi = \frac{\int_0^\chi \sigma(\varepsilon, \chi') \sin(\chi') d\chi'}{\int_0^\pi \sigma(\varepsilon, \chi') \sin(\chi') d\chi'} \quad (2.73)$$

Dans le cas d'une collision isotrope, l'angle de déviation est tout simplement déterminé par,

$$\cos(\chi) = 1 - 2 \cdot R_\chi \quad (2.74)$$

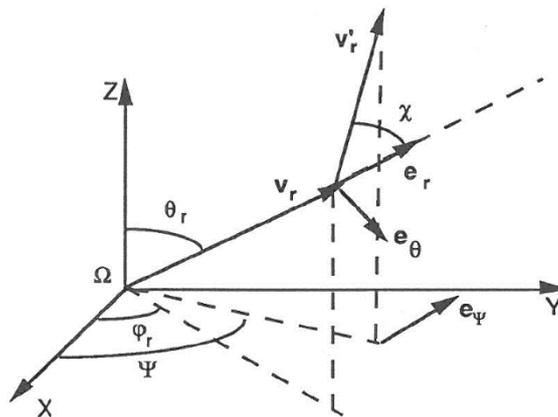
Nous verrons dans le chapitre suivant qu'une diffusion anisotrope peut être traitée par un calcul Monte Carlo isotrope (i.e. en utilisant (2.74) plutôt que (2.73)) si les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement  $Q_1$  sont utilisées en tant qu'approximation à la place des sections efficaces intégrales  $Q_0$  pour le calcul des fréquences de collision des différents processus (cf. Eq. (2.49)). L'angle azimutal  $\Psi$  est supposé quant à lui suivre une distribution isotrope dans

l'intervalle  $[0, 2\pi]$  et est déterminé à partir d'un nombre aléatoire tel que  $\Psi = 2\pi R_\Psi$ . Finalement, pour obtenir les composantes du vecteur vitesse dans le repère du laboratoire à partir du module et de sa direction dans le repère de la collision, les transformations classiques d'Euler sont utilisées (voir [9] pour plus de détails). La Figure II.5 illustre la collision dans le repère du laboratoire (avec les angles de déviation  $\theta_r$  et  $\varphi_r$  correspondant à ce repère) et dans le repère de la collision (angles  $\chi$  et  $\Psi$ ).

Pour conclure, après un tirage de nombres aléatoires  $R_\chi$  et  $R_\Psi$ , permettant de déterminer respectivement l'angle de déviation et l'angle azimutal dans le repère de la collision, les transformations d'Euler sont utilisées pour passer dans le repère du laboratoire. Les composantes ainsi calculées dans ce dernier repère permettent alors d'utiliser la relation (2.70) pour le calcul du vecteur vitesse de l'ion après la collision.

### *Vitesses après un transfert de charge résonnant*

Au moment où les nuages électroniques de l'ion atomique  $A^+$  et d'un atome parent  $A$  se chevauchent, il peut s'effectuer un transfert de charge qui va avoir pour action de neutraliser l'ion incident et de ioniser le neutre. A la fin de cette réaction, le neutre  $A$  (ancien  $A^+$ ) continue à la vitesse qu'avait l'ion incident alors que l'ion  $A^+$  (ancien neutre) reste quant à lui à la température du gaz.



**Figure II.5.** Représentation schématique de la collision dans le repère du laboratoire et le repère de la collision (image issue de la Ref. [6]).

Ce dernier se trouvera alors ensuite accéléré par le champ électrique  $E$ . Notons qu'à relativement faible énergie de collision (autour de la température du gaz) il n'y a alors aucune distinction entre ce processus et le processus élastique. De plus, le processus de transfert de charge résonnant peut

être considéré comme un processus élastique où les partenaires de collision ont été interchangés. Les équations de la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie (cf. Eq. (2.66) et (2.72)) écrites dans le cas élastique sont alors toujours valables dans ce cas. Le module de la vitesse relative après la collision est donc la même que dans le cas élastique.

Par contre, comme nous l'avons noté précédemment au §II.2.2.1 (voir aussi Eq. (2.26)), si le processus élastique se fait dans la direction  $\chi$ , le transfert de charge aura lieu dans la direction  $(\pi - \chi)$ . Le vecteur vitesse relative  $\vec{v}'_r$  après la collision défini précédemment comme  $\vec{v}'_r = \vec{v}'_{\text{ion}} - \vec{v}'_c$  dans le cadre élastique s'écrit alors maintenant dans le cas du transfert de charge tel que  $\vec{v}'_r = \vec{v}'_c - \vec{v}'_{\text{ion}}$ . Une fois ce vecteur défini (grâce à son module et aux angles de diffusion connus par les sections efficaces), le vecteur vitesse de l'ion créé après la collision dans le repère du laboratoire s'écrit donc,

$$\vec{v}'_{\text{ion}} = \vec{v}_{\text{CM}} + \frac{m_c}{m_{\text{ion}} + m_c} \vec{v}'_r \quad (2.75)$$

En fin de compte, nous nous retrouvons avec la même expression que dans le cas élastique et inélastique mis à part que la direction du vecteur relatif après la collision est différente ( $\chi$  contre  $(\pi - \chi)$ ). Cette différence est déjà prise en compte dans le calcul de l'amplitude de diffusion symétrisée (cf. Eq. (2.26)). Nous comprenons donc que la section efficace symétrisée (comprenant en elle les processus élastique et inélastique de transfert de charge) est à traiter avec la méthode Monte Carlo comme une section efficace élastique à part entière.

### II.3.2. Coefficients de transport

A partir de différentes données stockées pour chaque ion à chaque collision (vitesses  $v^x_{\text{ion}}(t)$ ,  $v^y_{\text{ion}}(t)$ ,  $v^z_{\text{ion}}(t)$ , positions  $x(t)$ ,  $y(t)$ ,  $z(t)$ ) lors de la simulation, les coefficients de transport macroscopiques (mobilité réduite, coefficients de diffusion, constantes de réaction) dits hydrodynamiques (i.e., lorsqu'ils ont atteint leur valeur d'équilibre) vont pouvoir être déterminés. En effet, en considérant une donnée stockée  $X_{ij}$  relié à l'ion numéro  $i$  lors de la collision numéro  $j$  au cours de sa dérive vers la cathode sous l'action du champ électrique  $\vec{E}$ , la quantité moyenne  $\langle X \rangle$  est calculée à partir de la moyenne statistique,

$$\langle X \rangle = \frac{1}{n_{\text{ion}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{ion}}} \frac{1}{n_{\text{col}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{col}}} X_{ij} \quad (2.76)$$

où  $n_{\text{ion}}$  correspond au nombre total de particules germes constituant le nuage d'ion et  $n_{\text{col}}$  est le nombre total de collisions qu'a subit l'ion numéro  $i$  de son émission à l'anode jusqu'à sa disparition. La mobilité réduite  $K_0$  décrit le déplacement du nuage d'ions dans le gaz et s'exprime à partir de la vitesse de dérive  $\langle v_{\text{ion}}^z \rangle$  telle que,

$$K_0 \cdot N = \frac{\langle v_{\text{ion}}^z \rangle}{E/N} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{gaz}}} \cdot \frac{P_{\text{gaz}}}{P_0} \quad (2.77)$$

où  $N$  est la densité du gaz,  $T_0 = 273.16$  K et  $T_{\text{gaz}}$  correspond à la température du gaz. Le terme  $P_0 = 760$  torr est la pression atmosphérique et  $P_{\text{gaz}}$  correspond à la pression du gaz.

Le nuage d'ions étant sous l'influence d'un champ électrique  $\vec{E}$ , l'étalement de ce dernier nuage, appelé diffusion, se fait de manière anisotrope contrairement à un nuage de particules neutres. Comme précisé plus haut, le champ électrique uniforme  $\vec{E}$  est orienté dans la direction  $z$  ce qui nous permet de définir les coefficients de diffusion longitudinale ( $D_L$ ) et transversale ( $D_T$ ) tels que,

$$D_L = \left\langle \frac{1}{2} \frac{d[z(t) - \langle z(t) \rangle]^2}{dt} \right\rangle \quad (2.78)$$

$$D_T = \left\langle \frac{1}{4} \frac{d[(x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 + (y(t) - \langle y(t) \rangle)^2]}{dt} \right\rangle \quad (2.79)$$

où les valeurs moyennes  $\langle x(t) \rangle$ ,  $\langle y(t) \rangle$  et  $\langle z(t) \rangle$  sont définies à partir de la formule (2.76).

Enfin, les constantes de réactions  $k_{\text{col}}$  pour une collision de type « col » (élastique ou inélastique) peuvent être obtenues à partir des fréquences de collision tel que  $k_{\text{col}} = \langle v_{\text{col}} \rangle / N$  et où,

$$\langle v_{\text{col}} \rangle = \frac{v_{\text{tot}}}{n_{\text{ion}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{ion}}} \frac{1}{n_{\text{col}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{col}}} N_{ij}^{\text{col}} \quad (2.80)$$

avec  $N_{ij}^{\text{col}}$  le nombre de collisions de type « col » effectuées par l'ion numéro  $i$  qui dépend donc de la section efficace de collision correspondantes.

### II.3.3. Organigramme de la méthode Monte Carlo

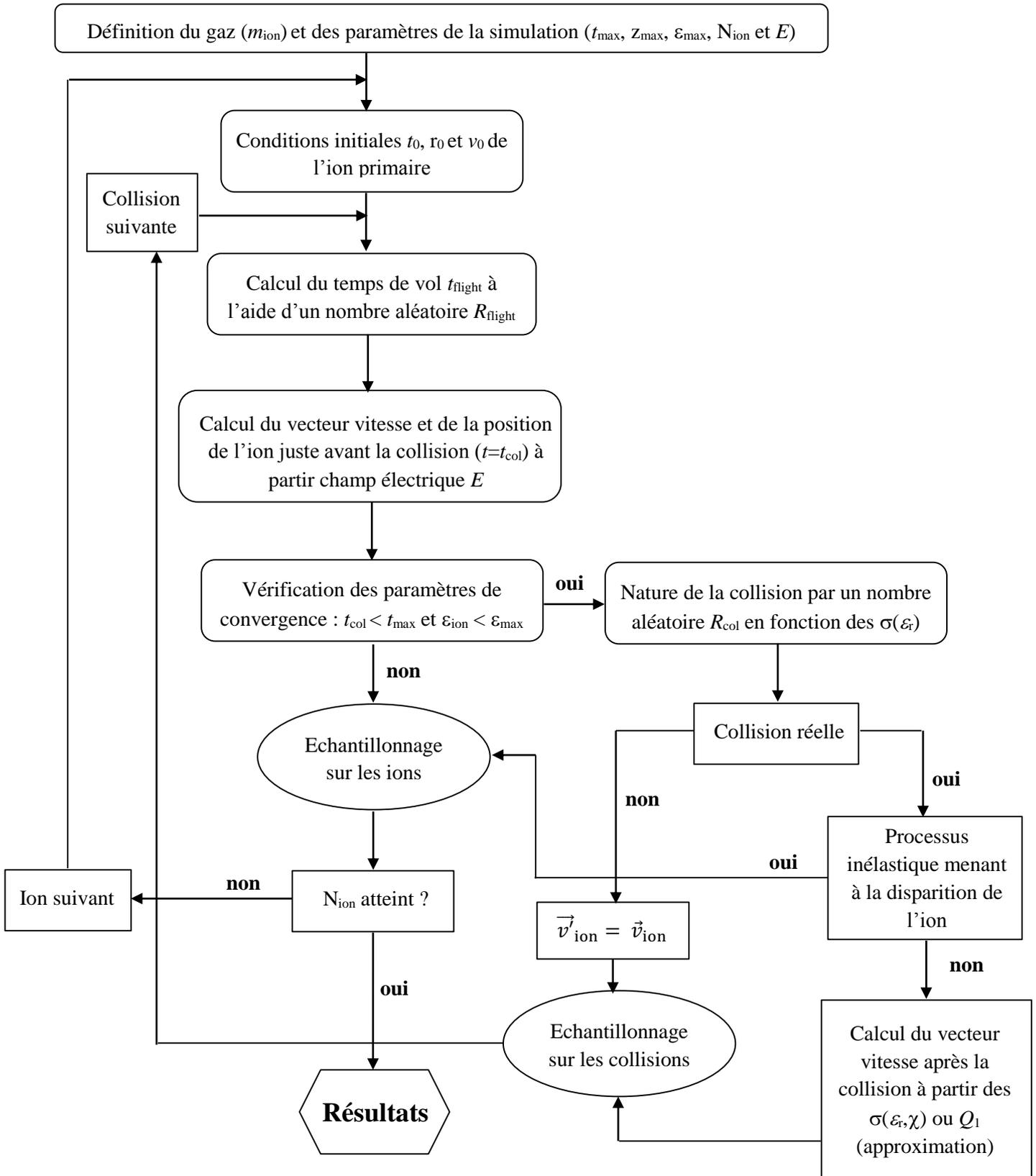


Figure II.6. Organigramme simplifié de la méthode Monte Carlo pour le calcul des coefficients de transport des ions dans un gaz B.

## II.4. CONCLUSION

Au cours de ce second chapitre les différentes méthodes permettant le calcul des coefficients de transport des ions dans un gaz ont été présentées. En effet, ce chapitre a tout d'abord été consacré aux différentes approches permettant le calcul des sections efficaces de collision indispensables pour la simulation Monte Carlo. Nous avons montré que dans le cas d'un système collisionnel atome-atome, comme  $\text{He}^+/\text{He}$  ou  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  par exemple, il sera préférable d'utiliser une méthode quantique, au détriment d'une approche semi-classique JWKB. En effet, la méthode quantique permet une résolution exacte de l'équation de Schrödinger et une prise en compte des processus inélastiques ce qui permettra d'obtenir des sections efficaces de collision élastique et inélastiques. De plus, si des potentiels d'interaction de précision (*ab initio*) sont considérés dans la méthode quantique, les sections efficaces de collision calculées seront *ab initio* et il en résultera alors des coefficients de transport de même précision. Cependant, la méthode JWKB, utilisée précédemment au sein du groupe, sera utilisée dans certains cas au cours de ce travail pour en démontrer sa puissance lorsqu'un calcul adiabatique est possible ou lorsque les processus inélastiques se trouvent être négligeables. Par ailleurs, pour les systèmes collisionnels mettant en jeu une molécule et un atome, comme cela sera le cas pour  $\text{He}_2^+/\text{He}$  et  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$ , les limites de la méthode quantique « 1D » ne permettant pas une prise en compte des mouvements de rotation et de vibration de la molécule ont été mises en avant. Des calculs quantiques « 1D » seront tout de même effectués afin d'obtenir les coefficients de transport des ions diatomiques à l'aide de quelques approximations que nous décrirons dans le chapitre suivant. Finalement, la méthode *hybride* décrite au cours de chapitre, mélangeant formalismes quantique et classique, permettant une prise en compte de ces degrés de liberté sera considérée pour les systèmes d'interaction ion diatomique-atome. Les différentes sections efficaces ainsi obtenues constituent une base de données d'entrée pour le code Monte Carlo. En effet, comme nous l'avons décrit, la méthode Monte Carlo est une méthode statistique permettant de simuler le transport des ions dans un gaz pour obtenir les coefficients de transport tels que la mobilité réduite, les coefficients de diffusion et les constantes de réaction. Deux méthodes ont été mises en avant. La première, exacte, consiste à utiliser les sections efficaces différentielles de collision pour obtenir les angles de diffusion de l'ion après une collision. Elle permet donc de décrire une collision anisotrope avec des fluctuations statistiques négligeables comme nous le verrons au prochain chapitre. La seconde méthode consiste à utiliser les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement en tant qu'approximation en considérant la collision isotrope à la place des sections efficaces

différentielles. Des études de comparaison entre les coefficients de transport calculés avec les deux méthodes seront menées aux chapitre III et IV.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, Paris, France, 1986).
- [2] M. Amarouche, F. X. Gadea, and J. Durup, *Chem. Phys.* **130**, 145 (1989).
- [3] F. X. Gadéa, *Z. Für Phys. At. Mol. Clust.* **20**, 25 (1991).
- [4] I. Janeček, S. Cintavá, D. Hrivňák, R. Kalus, M. Fárník, and F. X. Gadea, *J. Chem. Phys.* **131**, 114306 (2009).
- [5] J. M. Hammersley and D. C. Handscomb, *Monte Carlo Methods* (Methuen, 1964).
- [6] Abdelilah Himoudi, *Simulation Numérique de La Cinétique Des Ions Dans Les Gaz Rares Faiblement Ionisés: Détermination Des Données de Base*, Thèse de l'Université de Toulouse Paul Sabatier (1993).
- [7] H. R. Skullerud, *J. Phys. Appl. Phys.* **1**, 1567 (1968).
- [8] M. Yousfi, A. Hennad, and O. Eichwald, *J. Appl. Phys.* **84**, 107 (1998).
- [9] M. Yousfi, A. Hennad, and A. Alkaa, *Phys. Rev. E* **49**, 3264 (1994).



# CHAPITRE III

## SYSTÈMES D'INTERACTION $\text{He}^+/\text{He}$ ET $\text{He}_2^+/\text{He}$

### III.1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons précisé au Chapitre I, dans les jets de plasma utilisant l'hélium comme gaz porteur les ions  $\text{He}_2^+$  jouent un rôle important sur les propriétés chimiques et physiques du jet de plasma pour les applications biomédicales. En effet, après la formation d'ions atomiques  $\text{He}^+$  et de métastables  $\text{He}^*$  dans la décharge plasma par impact de ces derniers avec des électrons énergétiques, des ions moléculaires  $\text{He}_2^+$  se forment très rapidement (devenant même majoritaires) à la pression atmosphérique. Ces ions diatomiques majoritaires sont alors importants dans la formation d'espèces actives pour les applications biomédicales. En effet, ces ions jouent un rôle déterminant dans la formation et la propagation de l'onde d'ionisation ainsi que dans la formation des espèces actives. Le but de ce chapitre sera donc de calculer les coefficients de transport des ions atomiques  $\text{He}^+$  et diatomiques  $\text{He}_2^+$  dans l'hélium pur. Ces derniers sont d'une importance capitale pour modéliser le jet de plasma afin d'en quantifier les espèces actives à but d'optimisation et de contrôle du dispositif plasma. Les coefficients de transport étant fortement liés aux sections efficaces de collision, elles-mêmes liées au potentiel d'interaction, nous étudierons tout d'abord le potentiel d'interaction du système collisionnel concerné.

La première partie de ce chapitre sera consacrée au calcul des données de bases des ions atomiques  $\text{He}^+$  entrant en collision avec des atomes parents d'hélium. Pour cela, plusieurs potentiels d'interaction *ab initio* issus de la littérature, décrivant le système d'interaction  $\text{He}_2^+$ , vont être considérés et un calcul quantique va alors permettre de calculer les sections efficaces

de collision pour des énergies de collision dans le référentiel du centre de masse variant entre 1 meV et 10 eV. Aussi, une méthode semi-classique JWKB sera utilisée et les résultats obtenus seront comparés aux résultats quantiques exacts. Les coefficients de transport (mobilités réduites et coefficients de diffusion) seront alors calculés à l'aide d'une simulation Monte Carlo pour des champs électriques réduits variant entre 1 Td et 150 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$ ) à l'aide des sections efficaces différentielles obtenues à partir des différents potentiels d'interaction considérés. Les coefficients de transport sont donc obtenus à partir de sections efficaces de collision *ab initio*. Une comparaison avec les données expérimentales disponibles, nous permettra alors de choisir parmi les potentiels, celui qui décrit le mieux le système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$  et donc les sections efficaces de collision les plus exactes. D'autre part, nous testerons une méthode d'approximation permettant un calcul Monte Carlo des coefficients de transport à l'aide des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à la place des sections efficaces différentielles. Une étude comparative des coefficients de transport obtenus utilisant, d'une part, les sections efficaces différentielles et, d'autre part, les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement, sera menée dans ce chapitre.

La seconde partie s'intéressera au calcul des coefficients de transport des ions moléculaires  $\text{He}_2^+$  dans l'hélium pur. Le but de cette étude sera d'étendre les données expérimentales de mobilités disponibles sur une faible gamme de champs électriques réduits [1 Td, 25Td] et de calculer les coefficients de diffusion non disponibles dans la littérature. Pour cela, les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement seront calculées à partir des surfaces de potentiel  $\text{He}_3^+$  obtenues à l'aide d'un modèle issu de la chimie quantique, le modèle « diatomics-in-molecules » (DIM), puis utilisées pour un calcul Monte Carlo pour déterminer les coefficients de transport. Différentes méthodes pour le calcul des sections efficaces vont être utilisées. Tout d'abord, les méthodes quantique 1D et semi-classique JWKB permettront, dans le cadre d'une approximation permettant de contourner la non-prise en compte des mouvements de rotation et de vibration de la molécule  $\text{He}_2^+$ , de calculer les sections efficaces de collision pour des énergies relatives de collision variant entre 1 meV et 30 eV. Ensuite, la méthode *hybride*, utilisant une approche quantique sur les électrons et classique sur les noyaux, et permettant de prendre en compte les mouvements de rotation et de vibration de la molécule, sera utilisée pour le calcul des sections efficaces de collision. Les mobilités réduites seront alors calculées pour des champs électriques réduits variant entre 1 Td et 150 Td avec les différentes méthodes de calcul et seront ensuite comparées aux résultats expérimentaux disponibles. D'autres données de base importantes à la simulation fluide i.e., les coefficients de diffusion ainsi que les constantes de réaction liées à la disparition des ions  $\text{He}_2^+$  par des processus collisionnels inélastiques, seront

également calculées. Pour finir, une méthode d'extrapolation des coefficients de transport, appelée ici « méthode *inverse* », se basant sur un potentiel sphérique non-physique, sera utilisée pour extrapoler les résultats expérimentaux disponibles. Aussi, cette méthode permettra de calculer les coefficients de diffusion mais ne donnera cependant pas accès aux constantes de réaction des processus inélastiques. Enfin, la comparaison des calculs issus de cette dernière méthode avec ceux obtenus avec les calculs précédents permettra de donner plus de crédibilité à cette méthode utilisée au sein du groupe PRHE.

## III.2. SYSTÈME D'INTERACTION He<sup>+</sup>/He

### III.2.1. Potentiels d'interaction He<sub>2</sub><sup>+</sup>

Puisque les premiers états excités de l'hélium neutre et ionisé sont respectivement de 19.82 eV (He : 1s2s <sup>3</sup>S) et de 24.58 eV (He<sup>+</sup> : 2p <sup>2</sup>P) au-dessus de l'état fondamental du neutre (1s<sup>2</sup> <sup>1</sup>S) [1], le premier état excité de l'ion He<sub>2</sub><sup>+</sup> est asymptotiquement environ 20 eV au-dessus de l'état fondamental du dimère ionique. Donc, pour les faibles énergies de collision considérées ici ( $\varepsilon \leq 10$  eV), seule la paire d'états  $\Sigma_u^+$  (*ungerade*) et  $\Sigma_g^+$  (*gerade*), dissociant He<sub>2</sub><sup>+</sup> vers He<sup>+</sup> + He, est à considérer pour le calcul des sections efficaces de collision. De manière à obtenir des coefficients de transport précis, plusieurs potentiels d'interaction *ab initio* issus de la littérature ou de communications privées ont été utilisés dans cette étude. Ceci nous permettra également de tester la sensibilité des coefficients de transport à la précision du potentiel d'interaction.

Barata *et al* [2] donne une forme analytique des courbes de potentiel  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$  qui dépend de plusieurs paramètres, choisis de manière à reproduire précisément des points *ab initio* calculés par Gadéa et Paidarová [3]. Xie *et al* [4,5] ont déterminé des points de potentiel Born-Oppenheimer (BO) pour l'état électronique fondamental et le premier état excité en utilisant des techniques *ab initio*, qu'ils ajustent alors à l'aide de fonctions analytiques. Deguilhem *et al* [6,7] et Carrington *et al* [8] ont utilisé de grands ensembles de fonctions Gaussiennes et une interaction de configuration (CI) large (voir Ref. associées pour plus de détails) pour calculer les potentiels BO des états  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$  mais ne donne pas de fit analytique. Tung *et al* [9] et Cencek *et al* [10] ont calculé  $\Sigma_u^+$  seulement en utilisant des fonctions Gaussiennes corrélées exponentiellement. Lorsque les potentiels sont donnés sous forme de table de points *ab initio* [6–10], une

interpolation *spline-cubique* a été utilisée pour des distances internucléaires  $r$  intermédiaires. A courte portée, les potentiels ont été extrapolés par la forme exponentielle suivante,

$$V_{g,u}^s(r) = A_{g,u} e^{-B_{g,u}r} + C_{g,u} \quad (3.1)$$

où  $r$  est la distance internucléaire,  $V_{g,u}^s(r)$  est le potentiel d'interaction *gerade* ou *ungerade* à courte distance et  $A_{g,u}$ ,  $B_{g,u}$  et  $C_{g,u}$  sont trois constantes déterminées de manière à reproduire précisément les trois points *ab initio* de plus courte portée donnés par les différents auteurs. A grande portée  $r$ , les potentiels d'interaction ont été extrapolés selon la formule de polarisation standard du potentiel:

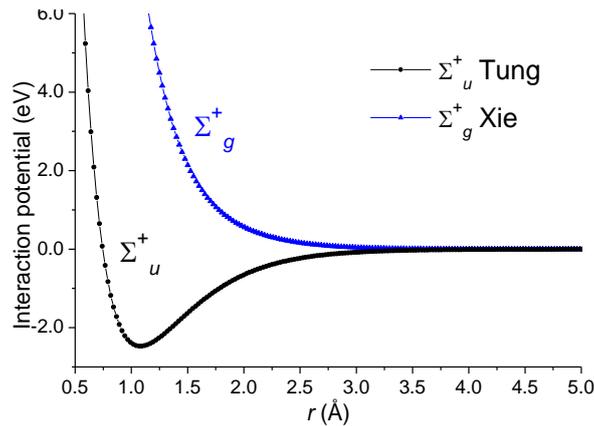
$$V_{g,u}^s(r) = -\frac{\alpha}{2 \cdot r^4} \quad (3.2)$$

où  $V_{g,u}^s(r)$  est le potentiel d'interaction *gerade* ou *ungerade* à grande distance et  $\alpha = 1.383$  eV est la polarisabilité de l'hélium [8]. De plus, les courbes de potentiel données par Calvo *et al* [11,12] ont aussi été considérées ici. Elles sont issues d'un modèle de chimie quantique, le modèle « diatomics-in-molecules » (DIM) que nous décrirons dans la partie suivante à l'occasion de l'étude du système d'interaction  $\text{He}_2^+/\text{He}$ . En bref, ce modèle permet de calculer les surfaces de potentiel des clusters  $\text{Rg}_n^+$  à partir de contribution atomiques et diatomiques. C'est la contribution diatomique  $\text{He}_2^+$  du modèle DIM de Calvo *et al* [11,12] qui a alors été considérée ici. La Figure III.1 présente les courbes de potentiel *ungerade* de Tung *et al* [9] et *gerade* de Xie *et al* [4,5] du système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$ . Le potentiel  $\Sigma_u^+$  de Tung a été pris comme référence car il présente le meilleur accord avec les résultats expérimentaux [9]. Pour l'état  $\Sigma_g^+$ , Xie *et al* [4,5] a été pris comme référence.

Le comportement typique des courbes de potentiel  $\text{He}_2^+$  peut s'expliquer en se basant tout simplement sur un modèle mono-électronique comme nous l'avons fait au Chapitre II. Rappelons que lorsqu'un électron est enlevé d'une orbitale fortement anti-liante, l'interaction devient fortement attractive ( $\Sigma_u^+$ ) et inversement ( $\Sigma_g^+$ ). Cela montre aussi que l'apparence plate du potentiel du dimère  $\text{He}_2$  est due à une compensation entre les interactions fortement liante et anti-liante à proximité du puits de potentiel.

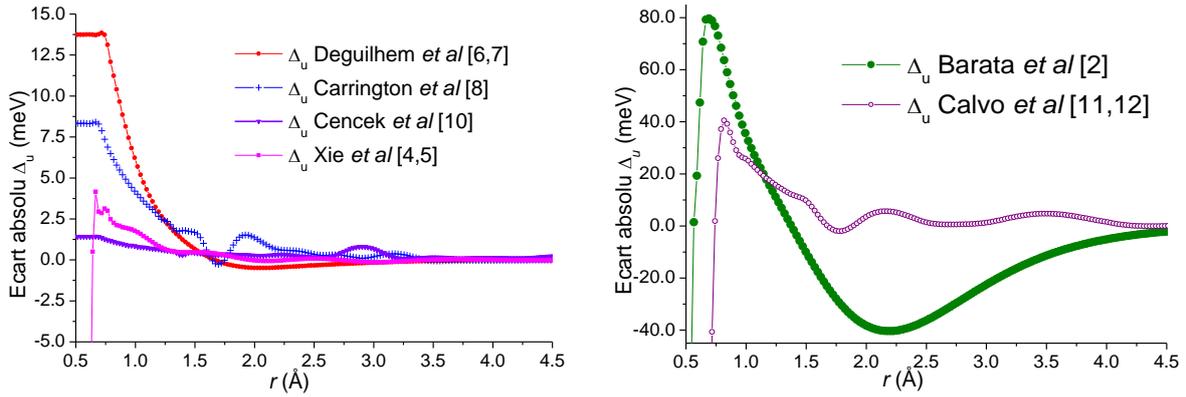
Pour comparer de manière quantitative les différents potentiels d'interaction, l'écart absolu  $\Delta_{u,g}$  en meV entre les potentiels des différents auteurs par rapport au potentiel de référence Tung-Xie [4,5,9] a été calculé. Les Figures III.2 et III.3 montrent respectivement les écarts  $\Delta$  obtenus

pour  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$ . Pour l'état  $u$ , les potentiels *ab initio* de Deguilhem *et al*, Carrington *et al* et Xie *et al* présentent un écart de l'ordre de  $10^{-2}$  eV par rapport au potentiel de référence pour une distance internucléaire de 0.5 Å. La courbe de potentiel  $\Sigma_u^+$  de Cencek *et al* présente l'écart le plus faible pour toutes les distances internucléaires. De manière générale, l'écart absolu augmente fortement à courte distance internucléaire que ce soit pour l'état *ungerade* ou *gerade* du potentiel d'interaction.

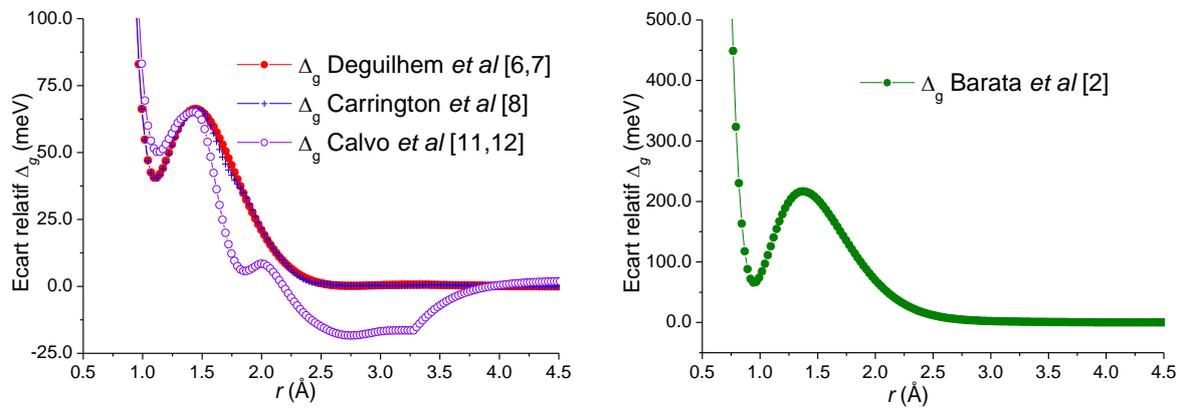


**Figure III.1.** Potentiel d'interaction  $He_2^+$  pour les deux plus bas états électroniques  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$ .

Parmi ces potentiels, cinq sont attendus à être très précis puisqu'ils proviennent de calculs *ab initio* récents (Tung *et al* [9], Cencek *et al* [10], Xie *et al* [4,5], Deguilhem *et al* [6,7] et Carrington *et al* [8]). Les deux autres potentiels (Barata *et al* [2] et Calvo *et al* [11,12]) ont été introduits à but de comparaison. En effet, le potentiel de Barata *et al* [2] est un fit analytique de points *ab initio*, ce qui en diminue la précision. D'autre part, Calvo *et al* se sont quant à eux concentrés sur le développement d'un modèle DIM (pour établir les potentiels d'interaction de clusters d'hélium) pas forcément précis pour les calculs de section efficaces des ions  $He^+$  dans He. Effectivement, Calvo *et al* ont modifiés les courbes de potentiels du dimère de manière à prendre en compte les effets à trois corps [11] pour le calcul des surfaces de potentiels des agrégats  $He_n^+$ . Comme attendu, les écarts pour Barata *et al* [2] et Calvo *et al* [11,12] sont alors plus grands que pour les autres potentiels (cf. Figures III.2 et III.3).



**Figure III.2.** Écart absolu  $\Delta_u$  entre les courbes de potentiel  $\Sigma_u^+$  de (a) [4–8,10] et (b) [2,11,12] et la courbe de potentiel *ungerade* de référence de Tung *et al* [9].



**Figure III.3.** Écart absolu  $\Delta_g$  entre les courbes de potentiel  $\Sigma_g^+$  de (a) [6–8,11,12] et (b) [2] et la courbe de potentiel *gerade* de référence de Xie *et al* [4,5].

### III.2.2. Sections efficaces du système d'interaction $\text{He}^+/\text{He}$

Les sections efficaces de collision du système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$  ont alors été calculées à l'aide des méthodes quantique et semi-classique JWKB (cf. paragraphe II.2.2.1) et à partir des différents potentiels d'interaction présentés au paragraphe précédent. Le problème collisionnel implique les deux canaux  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$ , qui présentent la même énergie asymptotique et qui correspondent aux deux localisations possibles de la charge sur l'un des deux atomes d'hélium notés A et B: le canal 1 correspond à  $\text{He}^+ + \text{He}$  (charge sur l'atome A) et le canal 2 à  $\text{He} + \text{He}^+$  (charge sur l'atome B). Comme expliqué au chapitre précédent, du fait de la symétrie du système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$ , la base délocalisée  $g/u$  (états découplés) peut être utilisée à la place de la base localisée ( $S^A$ ,  $S^B$ ) pour le calcul des sections efficaces de collision. Dans cette base adiabatique, la matrice de transition  $T$  est diagonale et de dimension  $2 \times 2$  (cf. Eq. (2.21)). Ses éléments  $T_u^l$  et  $T_g^l$  se calculent respectivement à partir des déphasages  $\delta_l^u$  et  $\delta_l^g$  qui s'obtiennent

à partir des courbes de potentiel  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$  séparément. Rappelons également, qu'en supposant les partenaires de collision discernables, les matrices de transition  $T'_{11}$  pour le processus élastique (transition canal 1  $\rightarrow$  canal 1) et  $T'_{12}$  pour le processus inélastique de transfert de charge (transition canal 1  $\rightarrow$  canal 2) s'obtiennent à partir d'une combinaison linéaire des matrices de transitions  $T_g^l$  et  $T_u^l$ . Finalement, afin de considérer l'indiscernabilité des deux partenaires de collision, un mélange sur les différentes transitions (mélange de  $T'_{11}$  et  $T'_{12}$  donc) est nécessaire (voir §II.2.2.1 Cas particulier. pour plus de détails)

Ce paragraphe commencera alors par présenter, dans une première partie, les sections efficaces non-symétrisées (particules supposées discernables) calculées à l'aide de la méthode quantique bien qu'elles ne permettent pas le calcul des coefficients de transport (car elles ne représentent pas le cas physique). La seconde partie s'intéressera au cas physique, i.e., au cas où l'indiscernabilité des particules est prise en compte. Les sections efficaces de collision symétrisées seront alors calculées pour les différents potentiels d'interaction considérés [2,4–12]. Enfin, un calcul semi-classique JWKB sera effectué puis comparé aux résultats quantiques obtenus auparavant.

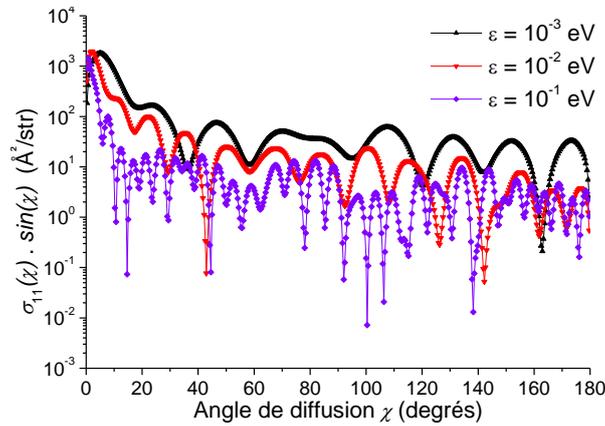
### **III.2.2.1. Partenaires de collision supposés discernables**

#### ***Sections efficaces différentielles***

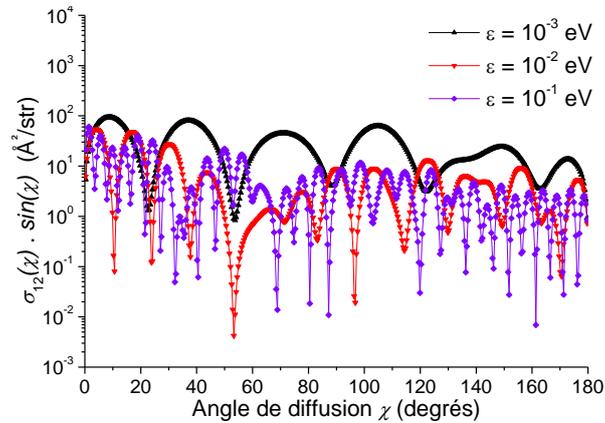
Les sections efficaces différentielles élastique  $\sigma_{11}(\varepsilon, \chi)$  et inélastique de transfert de charge résonant  $\sigma_{12}(\varepsilon, \chi)$  non-symétrisées ont respectivement été calculées à l'aide des matrices de transition  $T'_{11}$  et  $T'_{12}$  et de l'Eq. (2.25) pour les différents potentiels d'interaction issus des Refs. [2,4–12]. Les Figures III.4 et III.5 représentent respectivement les sections efficaces différentielles élastique  $\sigma_{11}(\varepsilon, \chi)$  et inélastique de transfert de charge résonant  $\sigma_{12}(\varepsilon, \chi)$  calculées à partir du potentiel d'interaction de référence Tung-Xie, c'est-à-dire lorsque de Tung *et al* [9] est utilisé pour l'état  $\Sigma_u^+$  et Xie *et al* [4,5] pour l'état  $\Sigma_g^+$ . Au vue de la Figure III.4, nous remarquons des oscillations piquées vers l'avant avec une fréquence qui augmente en fonction de l'énergie de collision. La période de ces oscillations peut s'obtenir à partir de la longueur d'onde de Broglie  $\lambda$ ,

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (3.3)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  la masse de la particule et  $v$  sa vitesse. Sachant que la période des oscillations est de l'ordre de  $\lambda/a$  où  $a$  est la portée du potentiel d'interaction [13], plus l'énergie de la particule est élevée (ou sa vitesse), plus  $\lambda$  est faible et donc, plus la section efficace différentielle oscille vite (cf. Figures III.4 et III.5).



**Figure III.4.** Section efficace différentielle élastique  $\sigma_{11}(\chi)$  multipliée par un facteur  $\sin(\chi)$  pour différentes énergies d'interaction obtenue à partir du potentiel de Tung-Xie [4,5,9].

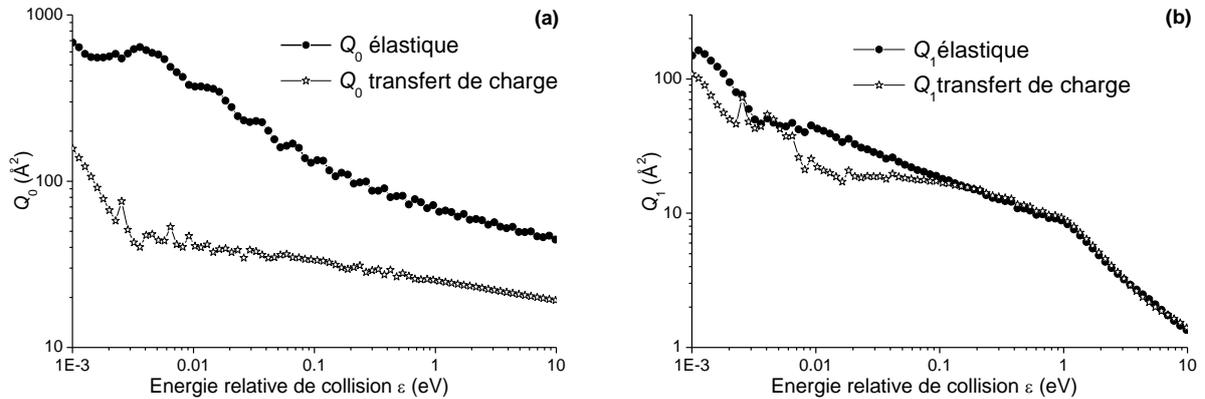


**Figure III.5.** Section efficace différentielle inélastique de transfert de charge  $\sigma_{12}(\chi) \cdot \sin(\chi)$  pour différentes énergies d'interaction obtenue à partir du potentiel de Tung-Xie [4,5,9].

### Sections efficaces intégrales

Montrons maintenant les sections efficaces intégrales  $Q_0(\epsilon)$  et de transfert de quantité de mouvement  $Q_1(\epsilon)$  non-symétrisées calculées par intégration des précédentes sections efficaces différentielles selon les équations (2.39) et (2.40) respectivement (cf. Figures III.6 (a) et (b)). Tout d'abord, nous voyons que la section efficace intégrale inélastique de transfert de charge est inférieure à la section efficace intégrale élastique. Ceci se comprend aisément au regard des

Figures III.4 et III.5. En effet, la section efficace différentielle inélastique se trouve être inférieure à l'élastique. De plus, nous remarquons des oscillations présentes sur toute la gamme d'énergie de la section efficace intégrale. Nous donnerons une explication à ces oscillations dans le prochain paragraphe lors de la présentation des sections efficaces symétrisées.



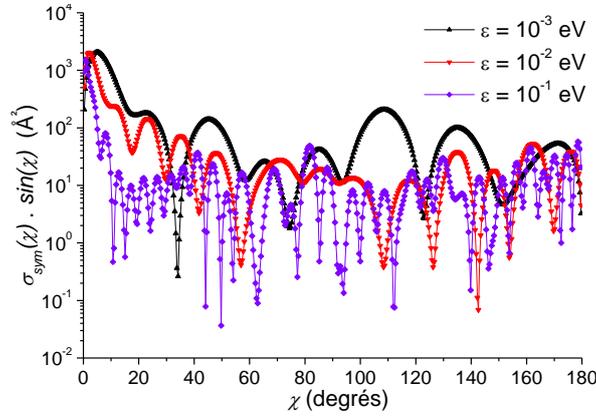
**Figure III.6.** Sections efficaces élastique et inélastique (transfert de charge résonnant) (a) intégrales  $Q_0(\varepsilon)$  et (b) de transfert de quantité de mouvement  $Q_1(\varepsilon)$ , obtenues par un calcul quantique dans le cas où les particules sont supposées discernables. Le potentiel de Tung *et al* [9] a été utilisé pour l'état  $\Sigma_u^+$  et celui de Xie *et al* [4,5] pour l'état  $\Sigma_g^+$ .

### III.2.2.2. Cas physique pour le calcul Monte Carlo : partenaires de collision indiscernables

#### *Sections efficaces différentielles*

Rappelons que pour un système d'interaction symétrique, le processus élastique ayant lieu dans la direction  $\chi$  est indiscernable du processus inélastique de transfert de charge ayant lieu dans la direction  $(\pi-\chi)$ . Ainsi, l'amplitude de diffusion dite symétrisée et définie comme une combinaison linéaire des amplitudes de diffusion de ces 2 processus doit alors être considérée (cf. Eq. (2.26)). La Figure III.7 présente la section efficace différentielle symétrisée  $\sigma_{\text{sym}}$  calculée à partir du potentiel d'interaction de Tung-Xie [4,5,9] et multipliée par  $\sin(\chi)$  pour différentes énergies relatives de collision  $\varepsilon$ . Ces sections efficaces représentant le cas physique, c'est-à-dire prenant en compte l'indiscernabilité des particules, seront utilisées dans le calcul Monte Carlo pour obtenir des coefficients de transport *ab initio* des ions  $He^+$  dans He. Nous pouvons remarquer la ressemblance entre les sections efficaces différentielles élastique symétrisée et non-symétrisée (cf. Figures III.4 et III.7), ce qui suggère alors que le processus inélastique de transfert

de charge ne joue pas un rôle dominant dans la détermination de la section efficace de collision du système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$ .



**Figure III.7.**  $\sigma_{\text{sym}}(\chi) \cdot \sin(\chi)$  pour différentes énergies d'interaction obtenue à partir du potentiel de Tung-Xie [4,5,9].

### Sections efficaces intégrales

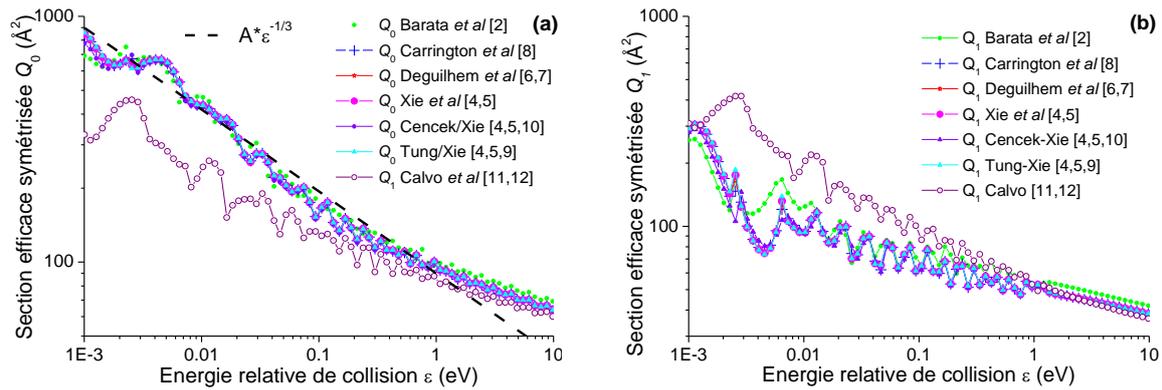
Nous présentons maintenant les sections efficaces symétrisées intégrales  $Q_0^{\text{sym}}(\varepsilon)$  et de transfert de quantité de mouvement  $Q_1^{\text{sym}}(\varepsilon)$  obtenues à partir des différents potentiels d'interaction considérés ici [2,4–12]. Les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement symétrisées permettront le calcul approché des coefficients de transport Monte Carlo des ions  $\text{He}^+$  dans He (voir §II.3.1.4). Les Figures III.8 (a) et (b) représentent respectivement les sections efficaces  $Q_0^{\text{sym}}$  et  $Q_1^{\text{sym}}$  symétrisées pour les potentiels d'interaction de Barata *et al* [2], Carrington *et al* [8], Deguilhem *et al* [6,7], Xie *et al* [4,5], Cencek-Xie [4,5,10], Tung-Xie [4,5,9] et Calvo *et al* [11,12]. Tout d'abord, nous voyons que les sections efficaces intégrales  $Q_0^{\text{sym}}$  calculées sont en accord avec l'approximation de Massey and Mohr [14]. En effet,  $Q_0^{\text{sym}}$  montre une dépendance en  $\varepsilon^{-1/3}$  pour des énergies de collision jusqu'à 1 eV environ ce qui est vrai dans le cas d'un système collisionnel ion-atome. Par ailleurs, nous remarquons sur ces figures que les sections efficaces de collision obtenues à partir des différents potentiels d'interaction [4–10] sont très similaires mises à part celles obtenues à partir des courbes de potentiel  $\Sigma_u^+$  et  $\Sigma_g^+$  de Barata *et al* [2] et Calvo *et al* [11,12] qui sont significativement différentes. Ceci se comprend aisément du fait que ces deux potentiels d'interaction présentent le plus grand écart avec le potentiel de référence de Tung-Xie (cf. §II.2.1). Sachant que la mobilité réduite diminue lorsque la section efficace de transfert de quantité de mouvement augmente et inversement, les mobilités réduites

calculées à partir des potentiels de Barata *et al* [2] et Calvo *et al* [11,12] devraient être inférieures à celles calculées à partir des autres potentiels d'interaction.

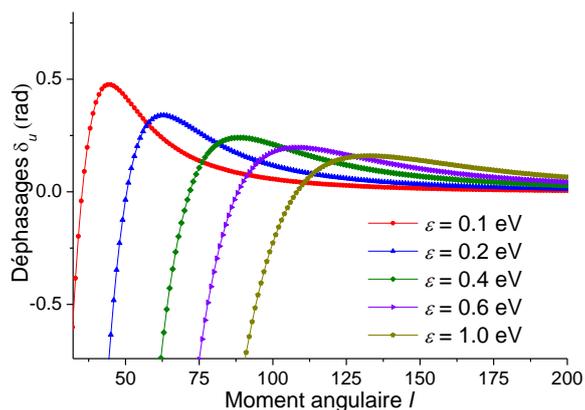
Enfin, comme nous avons pu le remarquer précédemment sur la section efficace intégrale non-symétrisée  $Q_0$ , des oscillations sont présentes sur toute la gamme d'énergie. L'origine de ces oscillations a pu être identifiée en analysant la variation de l'angle de déflexion  $\phi$  en fonction du paramètre d'impact  $b$  (ou du moment angulaire  $l$ ). L'angle de déflexion  $\phi$  est défini, par une approche semi-classique, comme la dérivée du déphasage par rapport au moment angulaire  $l$  [13] tel que,

$$\phi = 2 \cdot \frac{d\delta_l}{dl}. \quad (3.4)$$

L'angle de déflexion  $\phi(l)$  obtenu à partir du potentiel  $\Sigma^+u$ , montre que deux paramètres d'impact (ou moment angulaires) contribuent à une diffusion en avant, i.e., à un angle de déflexion  $\phi = 0^\circ$  (cf. Figure III.9). Le premier, évident, se trouve dans la région de grande portée où les particules présentent des interactions évanescentes et le second est quant à lui associé au caractère attractif du potentiel  $u$  à plus faible paramètre d'impact. Ces deux contributions vont interférer entre elles et entraîner des oscillations bien connues sous le nom d'oscillations Gloire [13].



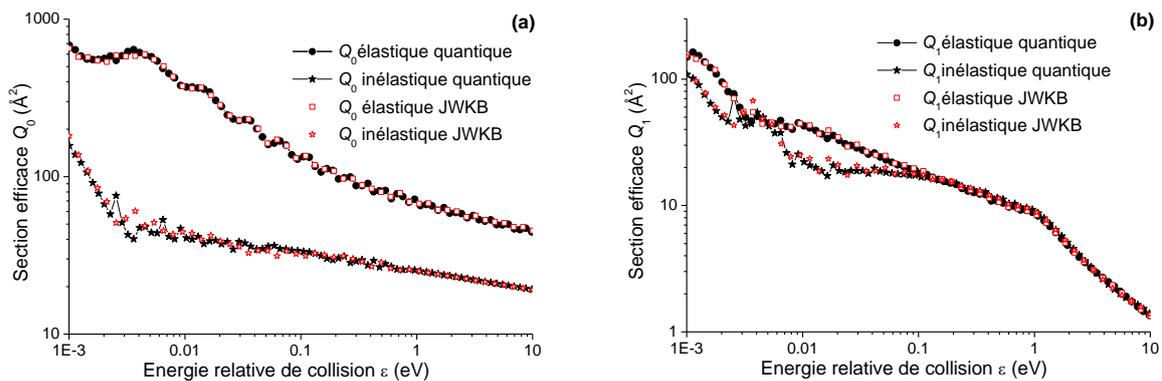
**Figure III.8.** Sections efficaces quantiques (a)  $Q_0^{\text{sym}}$  et (b)  $Q_1^{\text{sym}}$  calculées à partir des différents potentiels d'interaction [2,4–12].



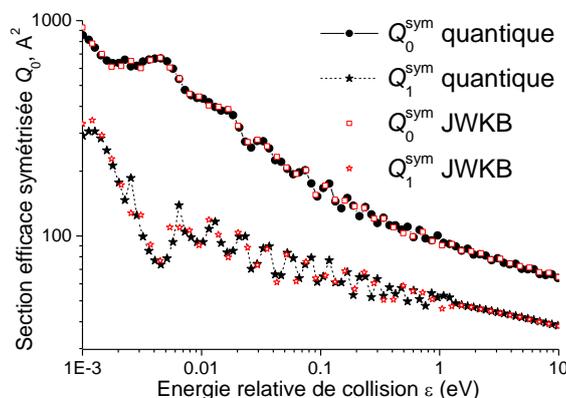
**Figure III.9.** Déphasage de l'état  $u$  en fonction du moment angulaire  $l$  pour différentes énergies d'interaction.

### III.2.2.3. Résultats semi-classiques JWKB

Comme noté précédemment, l'approximation semi-classique JWKB ne traitant qu'une courbe de potentiel à la fois peut être utilisée pour le calcul des sections efficaces du système d'interaction symétrique  $\text{He}^+/\text{He}$ . Comparons alors les sections efficaces de collision obtenues à partir du potentiel d'interaction de Tung-Xie [4,5,9] à l'aide de l'approximation JWKB à celles obtenues avec la méthode quantique 1D, avant et après symétrisation. La Figure III.10 présente les résultats JWKB obtenus dans le cas où les particules sont supposées discernables et les compare aux résultats quantiques obtenus précédemment. La Figure III.11 montre quant à elle les résultats obtenus dans le cas physique. Au regard de ces figures, il est à noter que les résultats semi-classiques JWKB sont très proches des résultats quantiques. Cette méthode d'approximation est donc une excellente approximation pour le calcul des sections efficaces de collision avec un gain temps de calcul non négligeable. Par contre, dans le cadre de cette étude, la méthode JWKB ne sera pas utilisée car nous souhaitons comparer les coefficients de transport obtenus à l'aide de différents potentiels d'interaction *ab initio*. Une grande précision est alors nécessaire. Dans la suite de ce travail, nous calculerons donc les coefficients de transport à partir des sections efficaces de collision symétrisées obtenues avec la méthode quantique 1D qui résout l'équation de Schrödinger sans approximation. En effet, rappelons que la méthode quantique donne des sections efficaces *ab initio* si des potentiels d'interaction *ab initio* sont considérés (système collisionnel ion atomique-atome).



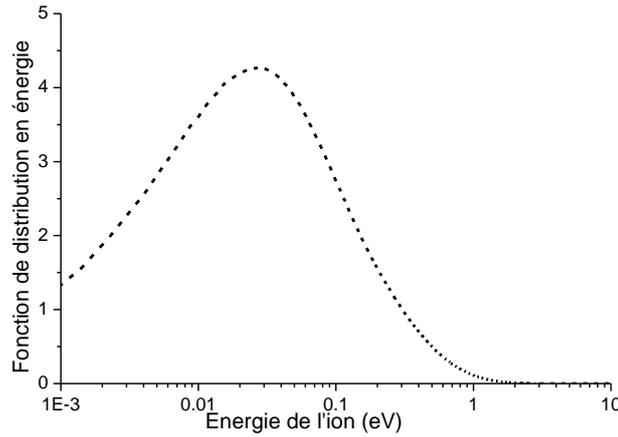
**Figure III.10.** Sections efficaces (a)  $Q_0$  (b)  $Q_1$  calculées avec une méthode semi-classique et quantique à partir du potentiel d'interaction Tung-Xie [4,5,9].



**Figure III.11.** Sections efficaces  $Q_0^{\text{sym}}$   $Q_1^{\text{sym}}$  calculées avec une méthode semi-classique et quantique à partir du potentiel d'interaction Tung-Xie [4,5,9].

### III.2.3. Coefficients de transport des ions $He^+$ dans l'hélium

La méthode Monte Carlo a alors été utilisée pour simuler la dérive des ions  $He^+$  sous l'influence d'un champ électrique uniforme  $E$  en prenant en compte les sections efficaces de collision différentielles symétrisées calculées avec la méthode quantique. Les calculs Monte Carlo ont été effectués pour une température de gaz  $T_{\text{gaz}} = 300$  K et pour des champs électriques réduits  $E/N$  variant de 1 Td à 150 Td. Les paramètres de convergence: l'énergie maximale  $\varepsilon_{\text{max}}$  et le temps maximum de simulation  $t_{\text{max}}$  varient respectivement entre 1.5 eV et 10 eV et entre 0.7  $\mu\text{sec}$  et 1  $\mu\text{sec}$ . La Figure III.12 présente la fonction de distribution en énergie des ions  $He^+$  soumis à un champ électrique réduit de 150 Td. Nous voyons sur cette figure que la queue de la fonction de distribution en énergie des ions devient négligeable à partir de 7 eV environ. Il n'y a donc pas ici de phénomène runaway [15] pour le champ maximal considéré. De plus, l'énergie des ions ne dépassant pas 10 eV les sections efficaces calculées précédemment (pour  $\varepsilon \leq 10$  eV) permettent un calcul des coefficients de transport jusqu'à 150 Td.

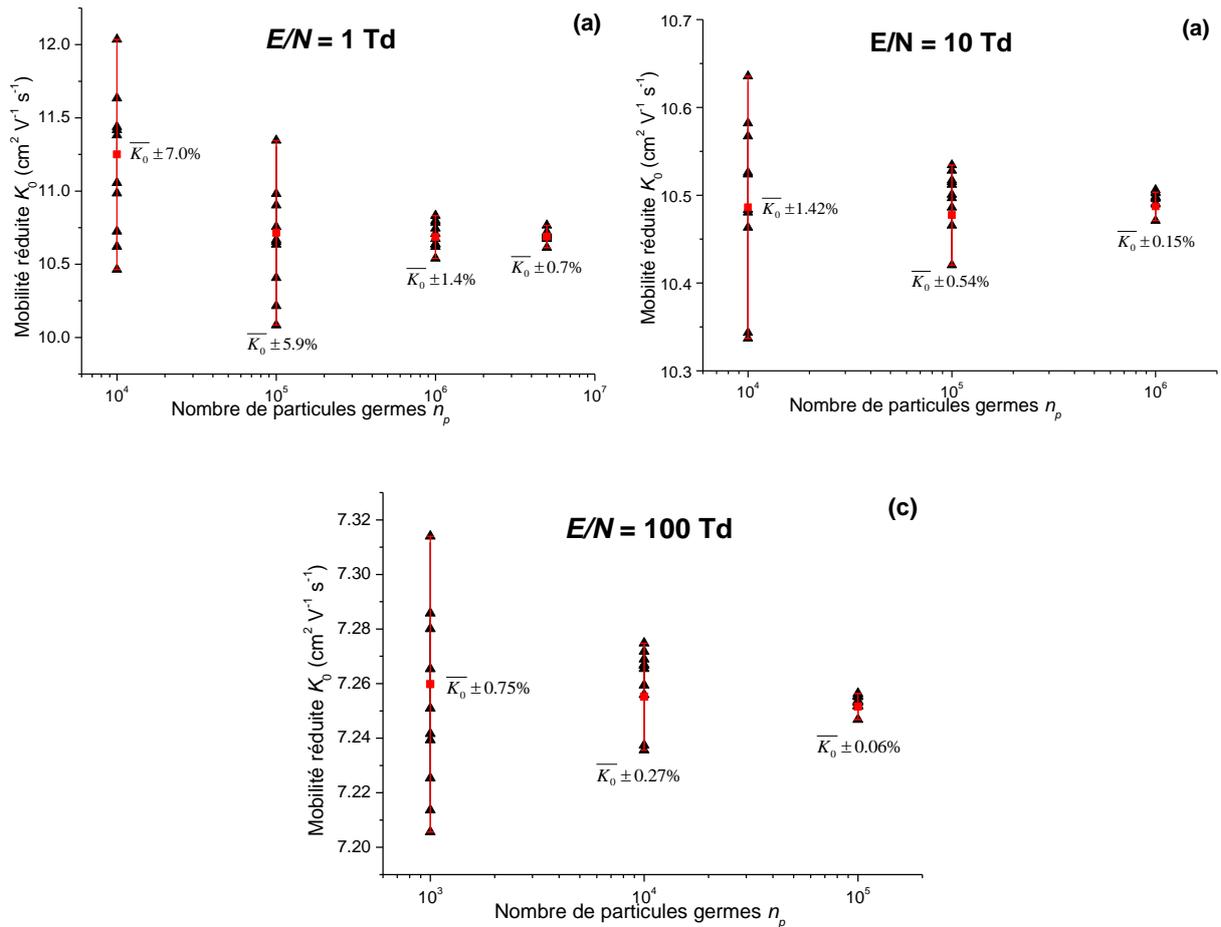


**Figure III.12.** Fonction de distribution en énergie des ions pour un champ électrique réduit  $E/N = 150$  Td.

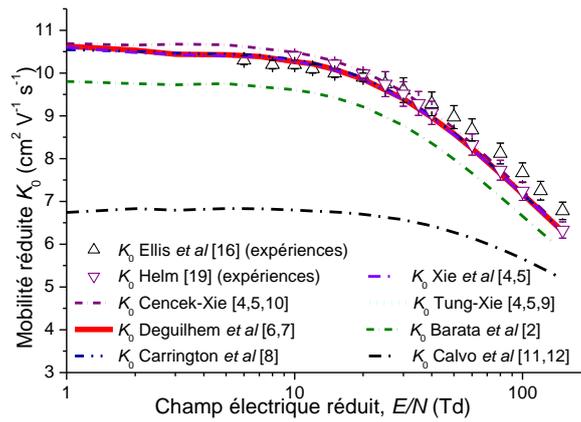
### III.2.3.1. Calcul des coefficients de transport à l'aide de différents potentiels d'interaction *ab initio*

Dans cette partie, les sections efficaces différentielles symétrisées obtenues à partir des différents potentiels d'interaction présentés plus haut vont être utilisées pour le calcul des coefficients de transport. Dans un premier temps, déterminons le nombre de particules germes  $n_p$  nécessaires au calcul des coefficients de transport de manière à obtenir des erreurs statistiques négligeables. Pour cela, trouvons un compromis entre l'erreur statistique et le temps de calcul. La Figure III.13 montre les mobilités réduites obtenues pour différents nombres de particules germes  $n_p$  à (a)  $E/N = 1$  Td, (b)  $E/N = 10$  Td et (c)  $E/N = 100$  Td en utilisant les sections efficaces différentielles obtenues à partir du potentiel de Cencek-Xie [4,5,10]. Cette figure montre des erreurs statistiques de 0.7 % sur la mobilité moyenne  $\overline{K_0}$  pour 5 000 000 de particules germes à 1 Td, de 0.15% pour 1 000 000 de particules germes à 10 Td et de 0.06% pour 100 000 particules germes à 100 Td. Au vue de la Figure III.13, il est clair que l'erreur statistique due à la simulation Monte Carlo décroît, comme nous pouvions nous y attendre, d'un facteur  $1/\sqrt{n_p}$ . De plus, cette erreur statistique se trouve être suffisamment faible pour permettre une analyse critique par la méthode Monte Carlo des différents potentiels d'interaction *ab initio*. Les mobilités réduites Monte Carlo  $K_0$  ont alors été calculées à partir des différentes sections efficaces différentielles symétrisées avec un nombre de particules germes choisi en fonction du champ  $E/N$  de manière à obtenir une erreur statistique négligeable ainsi qu'un temps de calcul raisonnable. La mobilité réduite  $K_0$  en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  est montré sur la Figure III.14 et est listée dans le Tableau A.1 de l'Annexe A pour les différents potentiels d'interaction [2,4–12]. Les

résultats expérimentaux de mobilité réduite compilés par Ellis *et al* [16] (à partir de Beaty *et al* [17] et Hornbeck [18]) ainsi que ceux mesurés par Helm *et al* [19] sont également présentés sur cette figure avec une erreur expérimentale de 1% pour des champs électriques réduits inférieurs à 20 Td et 3% au-dessus [16]. Sur la Figure III.14 nous pouvons remarquer qu'il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et les mobilités réduites calculées (pour des particules indiscernables) à partir des potentiels d'interaction *ab initio* des Ref. [4–9]. Notons que les mobilités obtenues à partir des sections efficaces symétrisées calculées en utilisant la paire de potentiels  $u$  de Cencek *et al* [10] et  $g$  de Xie *et al* [4,5] présentent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux de Ellis *et al* [16] et de Helm [19] avec une erreur standard (SE) respective de  $SE=0.0884 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $SE=0.0164 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . L'écart relatif maximal observé est de 6.2% à 150 Td par rapport aux mesures d'Ellis *et al* [16] et de 0.8% à 10 Td par rapport celles de Helm [19].



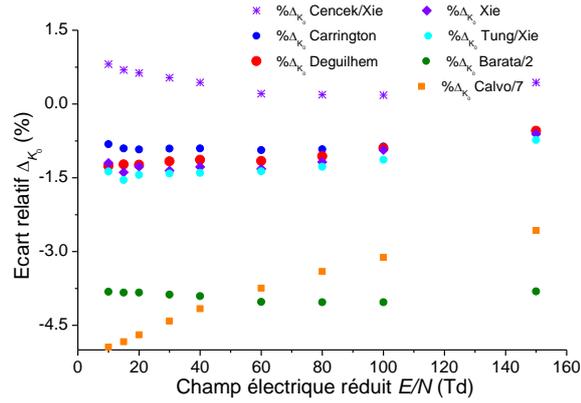
**Figure III.13.** Mobilités réduites calculées pour différents nombres de particules germes  $n_p$  à (a) 1 Td, (b) 10 Td et (c) 100 Td à partir des sections efficaces différentielles calculées en utilisant la paire de courbes de potentiel : *ungerade* de Cencek *et al* [10] et *gerade* de Xie *et al* [4,5].



**Figure III.14.** Mobilités réduites expérimentales [16,19] (triangles) comparées aux mobilités Monte Carlo calculées à partir des sections efficaces différentielles pour différents potentiels d'interaction [2,4–12] (voir données tabulées dans le Tableau A.1 de l'Annexe A).

Les mobilités réduites calculées à partir des potentiels de Carrington *et al* [8], Deguilhem *et al* [6,7], Xie *et al* [4,5], et Tung-Xie *et al* [4,5,9] présentent également un bon accord avec les résultats expérimentaux avec une erreur standard respective de  $SE=0.0982 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $SE=0.0997 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $SE=0.102 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $SE=0.103 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport aux mesures d'Ellis *et al* et de  $SE=0.0261 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $SE=0.0338 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $SE=0.0366 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $SE=0.0403 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport à celles de Helm. Par contre, la mobilité réduite obtenue à partir du potentiel de Barata *et al* [2] présente une erreur standard supérieure avec  $SE=0.248 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport à Ellis *et al* et  $SE=0.230 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport aux mesures de Helm. Un accord encore moins satisfaisant est obtenu en utilisant le potentiel de Calvo *et al* [11,12] pour le calcul des sections efficaces de collision avec une erreur standard  $SE=0.786 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport aux mesures d'Ellis *et al* et  $SE=0.883 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport à celles de Helm. Ceci se trouve être une conséquence directe des écarts observés entre chacun de ces deux potentiels et le potentiel de référence Tung-Xie (cf. § 3.1.1). De manière à illustrer les écart entre les différents résultats Monte Carlo et les mesures, la Figure III.15 présente les écarts relatifs entre les mobilités calculées et les résultats expérimentaux de Helm [19].

Enfin, les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale,  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$  ( $K = K_0N$ ) respectivement, ont été calculées à partir du couple de courbes de potentiel Cencek-Xie [4,5,10] (donnant les meilleurs résultats de mobilités). La Figure III.16 montre les énergies caractéristiques,  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$ , en meV en fonction du champ électrique réduit  $E/N$ . Les résultats expérimentaux d'énergie caractéristique de diffusion transversale  $eD_T/K$  compilés par Viehland and Mason [20] à partir des résultats expérimentaux de Stefansson *et al* [21] y sont également représentés à titre de comparaison. Le Tableau A.2 de l'Annexe A liste également les

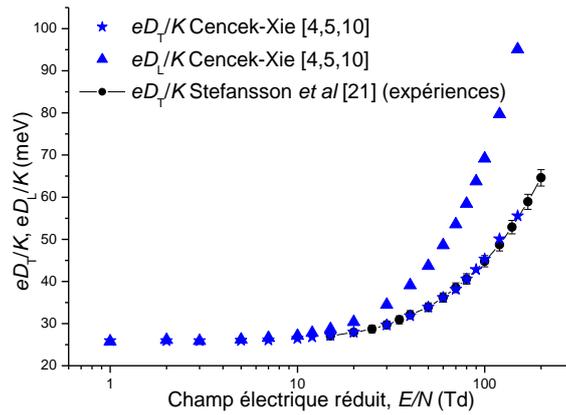


**Figure III.15.** Écart relatif entre les mobilités expérimentales [19] et celles calculées à partir des potentiels d'interaction [2,4–12]. Cencek-Xie ou Tung-Xie signifie respectivement que la courbe *ungerade* de Cencek *et al* [10] ou Tung *et al* [9] et la courbe *gerade* de Xie *et al* [4,5] ont été prises en compte. Les écarts obtenus en utilisant les courbes de potentiel de Barata *et al* [2] et Calvo *et al* [11,12] ont été divisés par 2 et 7 respectivement.

énergies caractéristiques de diffusion Monte Carlo qui montrent qu'à faible champ électrique réduit ( $E/N = 1$  Td), ces énergies caractéristiques tendent vers 25.85 meV en moyenne. Cette valeur est en accord avec la valeur prédite par la relation de Nernst–Townsend–Einstein [22] valable à faible champ :

$$eD/K = k_B T \quad (3.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $e$  la charge électrique de l'ion. De plus, les coefficients de diffusion transversale calculés à partir du potentiel d'interaction Cencek-Xie [4,5,10] sont en parfait accord avec les mesures expérimentales de  $eD_T/K$  de Stefansson *et al* [21] (obtenus dans les barres d'erreur de  $\pm 3\%$ ). Ce résultat montre une fois de plus la précision du potentiel d'interaction de Cencek-Xie et donne également une fiabilité aux résultats d'énergie caractéristique de diffusion longitudinale. Enfin, il est à noter que les coefficients de diffusion présentent un comportement typique avec un plateau à faibles champs électriques réduits  $E/N$  et une augmentation à plus hauts champs due à la chute de la section efficace totale.



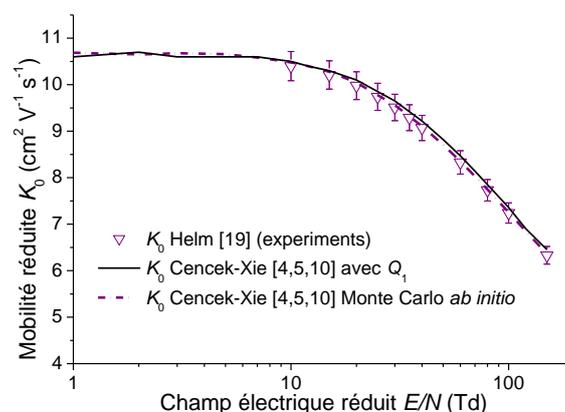
**Figure III.16.** Energies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale, respectivement  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$ , obtenues à partir du potentiel d'interaction Cencek-Xie *et al* [4,5,10] et comparées aux coefficients  $eD_L/K$  mesurés [20] avec une erreur expérimentale de  $\pm 3\%$  (données tabulées dans le Tableau A.2 de l'Annexe A).

### III.2.3.2. Evaluation de l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement $Q_1$ pour le calcul des coefficients de transport

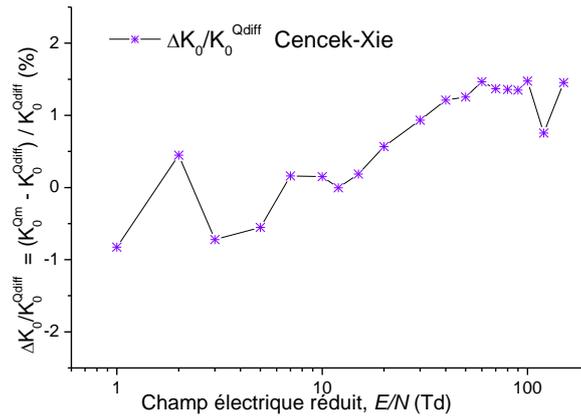
Comme nous l'avons vu au Chapitre II, la méthode usuelle (ou exacte) de calcul des coefficients de transport Monte Carlo nécessite la connaissance des sections efficaces différentielles de collision. En effet, ces dernières permettent de calculer l'angle de diffusion  $\chi$  après chaque collision et pour chaque particule germe. Ceci demande cependant un temps de calcul important car il faut interpoler les sections efficaces différentielles de collision à chaque collision, c'est-à-dire des millions de fois par simulation (cf. §II.3.1.4 a)). De manière à réduire ce temps de calcul, les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement peuvent être utilisées en tant qu'approximation pour prendre en compte indirectement l'anisotropie des collisions sans même passer par les sections efficaces différentielles. Dans ce cas, l'angle de déviation après chaque collision est déterminé par la formule (2.74) utilisée dans le cas d'une collision isotrope. Cette méthode d'approximation est bien connue dans la littérature (voir Refs. [23–25] par exemple) mais aucune étude comparative entre les résultats de mobilité et des coefficients de diffusion obtenus avec cette méthode et la méthode exacte n'est proposée. C'est alors ce que nous proposerons de faire maintenant.

Les sections efficaces  $Q_1^{\text{sym}}(\varepsilon)$  obtenues en supposant les particules indiscernables (cf. III.2.2.2) ont alors été utilisées pour le calcul des coefficients de transport. Le nombre de particules germes  $n_p$  déterminé dans le cas anisotrope a également été utilisé ici pour le calcul des coefficients de transport Monte Carlo (bien que dans le cas présent, où la collision est supposée isotrope, un

nombre de particules germes inférieur est nécessaire). Notons, qu'ici un facteur en temps de calcul au moins égal à 20 a pu être observé entre les calculs exacts i.e., en utilisant les sections efficaces différentielles, et les calculs approchés i.e., en utilisant les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement. La Figure III.17 montre la mobilité réduite  $K_0$  calculée par la méthode d'approximation à partir du couple de courbes de potentiel *ungerade* de Cencek *et al* [10] et *gerade* de Xie *et al* [4,5] et, la compare à la mobilité réduite *ab initio* obtenue au paragraphe précédent. Les résultats expérimentaux de Helm [19] y sont également représentés en tant que référence. Tout d'abord, nous pouvons noter l'excellent accord entre les deux calculs. Les erreurs relatives en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  entre les mobilités réduites calculées à partir des sections efficaces différentielles et celles à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement sont représentées sur la Figure III.18. Les résultats approchés de mobilité mènent alors à des erreurs relatives n'excédant pas les  $\pm 2\%$  par rapport aux résultats exacts. Cette méthode d'approximation est alors très intéressante puisqu'elle permet, avec un gain en temps de calcul considérable (facteur 20 pour le système d'interaction He<sup>+</sup>/He), d'utiliser les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à la place des sections efficaces différentielles pour le calcul des mobilités. De plus, lorsque les sections efficaces différentielles ne sont pas disponibles ou lorsqu'une précision de calcul inférieure à 2% n'est pas demandée, cette méthode d'approximation est donc à envisager pour le calcul Monte Carlo des mobilités réduites. De plus, rappelons que le système d'interaction présente une forte anisotropie observée à la Figure III.7, ce qui montre alors que les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement prennent bien en compte indirectement ces variations complexes. Des erreurs relatives similaires ont été observées pour tous les autres potentiels d'interaction.



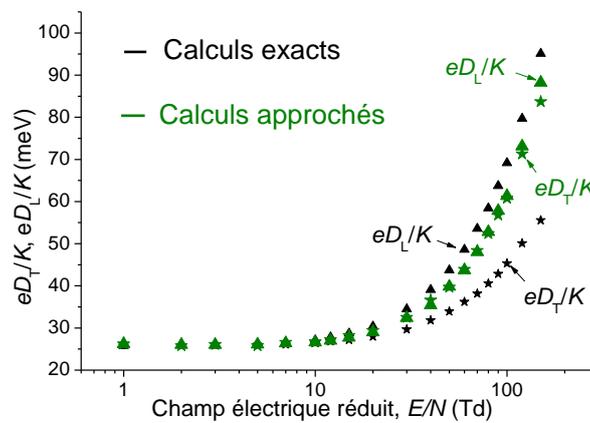
**Figure III.17.** Mobilités réduites calculées à partir de sections efficaces différentielles comparées aux mobilités réduites calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement. Les données expérimentales de Helm [19] y sont également représentées.



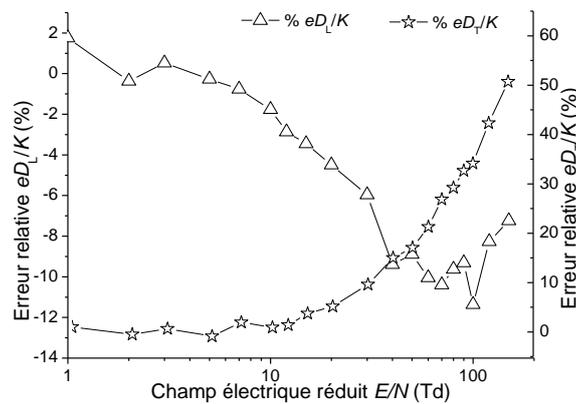
**Figure III.18.** Erreur relative entre les mobilités calculées à partir des sections efficaces différentielles celles calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à partir du potentiel d’interaction Cencek-Xie [4,5,10].

Intéressons-nous alors maintenant à la comparaison entre les coefficients de diffusion longitudinale et transversale exacts et ceux obtenus par la méthode d’approximation. La Figure III.19 représente les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale,  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$ , calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement et comparées aux résultats obtenus précédemment avec le calcul exact (prise en compte de la section efficace différentielle). Nous voyons que les résultats Monte Carlo approchés de coefficients de diffusion ne sont pas, contrairement aux mobilités réduites, si proches des résultats Monte Carlo exacts. Effectivement, alors que les résultats de diffusion longitudinale approchés se comportent comme les résultats exacts, les résultats approchés de diffusion transversale augmentent beaucoup plus vite. Les erreurs relatives entre les coefficients de diffusion exacts et approchés sont représentés à la Figure III.20 pour potentiel d’interaction Cencek-Xie [4,5,10]. L’erreur relative obtenue pour la diffusion transversale ( $eD_T/K$ ) atteint un maximum de 50% à 150 Td. De plus, il est à noter que l’écart relatif est toujours positif et que la diffusion transversale est, comme nous l’avons noté sur la Figure III.19, surestimée. Par contre, pour la diffusion longitudinale ( $eD_L/K$ ) l’erreur relative maximale est de 12% à 100 Td environ et semble ensuite se stabiliser. Des calculs avec tous les autres potentiels d’interaction confirment ces observations. En fait, il semblerait que le fait de considérer une collision isotrope, les diffusions longitudinale et transversale ne sont pas autant différenciées comme dans le cas anisotrope. De plus, les résultats montrent que la méthode d’approximation marche relativement bien pour une propagation sur l’axe longitudinal du champ  $z$  mais beaucoup moins bien sur la direction transversale  $x, y$  très sensible à l’anisotropie des sections efficaces. En effet, la mobilité  $K_0$  et les coefficients de diffusion longitudinale  $D_L/K$  se calculent à partir des vitesses et positions sur l’axe longitudinal

$z$  seulement alors que les coefficients de diffusion transversale  $D_T/K$  dépendent des directions  $x$  et  $y$ . Finalement, il semble que le calcul des coefficients de diffusion transversale  $D_T/K$  nécessite alors obligatoirement l'utilisation des sections efficaces différentielles. Une étude comparative similaire des résultats exacts et approchés sera menée au chapitre suivant lors de l'étude du système d'interaction  $Ar^+/Ar$  ce qui nous permettra de vérifier ou non les présentes observations. Cependant, notons que les coefficients de diffusion transversale  $D_T/K$  ne sont pas nécessaires à la modélisation fluide puisque les équations de diffusion sont résolues en 1D sur la seule direction longitudinale  $z$  (cf §I.3.2 a)).



**Figure III.19.** Energies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale calculées à partir de sections efficaces différentielles comparées à celles calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à partir du potentiel d'interaction Cencek-Xie *et al* [4,5,10].



**Figure III.20.** Erreur relative entre les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale calculées à partir des sections efficaces différentielles et celles calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à partir du potentiel d'interaction Cencek-Xie [4,5,10].

### III.3. SYSTÈME D'INTERACTION $\text{He}_2^+/\text{He}$

#### III.3.1. Potentiels d'interaction $\text{He}_3^+$

##### III.3.1.1. Modèle « diatomics-in-molecules » (DIM)

Pour calculer les coefficients de transport Monte Carlo des ions  $\text{He}_2^+$  dans l'He, les surfaces de potentiel  $\text{He}_3^+$  doivent être considérées pour le calcul des sections efficaces de collision. Les surfaces de potentiel *ab initio* étant disponible dans la littérature essentiellement pour l'état fondamental [3], un modèle de chimie quantique, le modèle « diatomics-in-molecules » (DIM) a dû être utilisé pour décrire les autres états. Le modèle DIM a des avantages par rapport à un calcul *ab initio* des surfaces de potentiel tant au niveau du temps de calcul qu'au niveau de la simplicité de la méthode tout en étant efficace. En effet, un calcul *ab initio* demanderait un calcul point par point des énergies qui devraient ensuite être ajustées analytiquement pour reproduire les surfaces de potentiel complexes (intersections coniques par exemple). Ce modèle s'applique bien aux gaz rares  $\text{Rg}$  : He, Ne, Ar, Kr, Xe et permet d'obtenir les surfaces de potentiel des agrégats  $\text{Rg}_n^+$  ( $n > 2$ ) donnant également des informations sur la localisation de la charge dans le système moléculaire. Introduit par Ellison *et al* [26], il est basé sur la décomposition de l'Hamiltonien en une somme de termes associés à des fragments atomiques et diatomiques de l'agrégat.

Considérons un agrégat  $\text{Rg}_n^+$  formé de  $n$  atomes et notons  $n_i$  l'atome  $i$  de cet agrégat. A partir d'un atome  $n_i$ , nous pouvons alors former  $(n-1)$  fragments diatomiques  $\text{Rg}_2$ . En sommant l'énergie de chacun de ces  $(n-1)$  fragments, l'énergie de l'atome  $n_i$  est alors comptée  $(n-1)$  fois au total. De ce fait, de manière à ne la compter qu'une seule fois, il faudra donc soustraire  $(n-2)$  fois l'énergie qui dépend de l'atome  $i$ . L'Hamiltonien électronique selon le modèle DIM s'écrit alors,

$$H_{\text{DIM}} = \sum_{A=1}^{n-1} \sum_{B=A+1}^n H_{AB} - (n-2) \sum_{A=1}^n H_A \quad (3.2)$$

où,  $n$  est le nombre total d'atomes du cluster,  $A$  et  $B$  sont deux atomes du système,  $H_{AB}$  est l'Hamiltonien électronique du fragment diatomique  $\text{Rg}_2^+$  ou  $\text{Rg}_2$  et  $H_A$  contient tous les opérateurs d'énergie cinétique électronique qui dépendent seulement de l'atome  $A$ . Ce modèle

nécessite donc la connaissance des courbes de potentiel de l'ion diatomique Rg<sub>2</sub><sup>+</sup> et du dimère Rg<sub>2</sub> dont des calculs *ab initio* sont généralement disponibles dans la littérature.

### ***Application au triatomique He<sub>3</sub><sup>+</sup>***

Appliquons alors le modèle DIM pour obtenir les surfaces de potentiel de la molécule triatomique He<sub>3</sub><sup>+</sup> composée de trois atomes d'hélium notés  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ . Les fragments associés sont donc les atomes He, He<sup>+</sup> et les dimères He<sub>2</sub> et He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans leur état fondamental et excité. Pour écrire l'Hamiltonien DIM, les contributions du diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> doivent, entre autres, être considérées. L'Hamiltonien électronique du dimère He<sub>2</sub><sup>+</sup> s'écrit en fonction des énergies associées à ses deux états électroniques adiabatiques  $\Sigma_g^+$  (*gerade*) et  $\Sigma_u^+$  (*ungerade*) tel que,

$$H_{AB}^{ad} = \begin{pmatrix} E_{\Sigma_u} & 0 \\ 0 & E_{\Sigma_g} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

où  $E_{\Sigma_u}$  et  $E_{\Sigma_g}$  sont respectivement les énergies des états  $g$  et  $u$  pour une distance internucléaire  $r$  entre deux atomes  $A$  et  $B$  de l'agrégat parmi  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ . Rappelons qu'afin de calculer les sections efficaces inélastiques du système d'interaction He<sub>2</sub><sup>+</sup>/He, la base diabatique doit être considérée (système He<sub>2</sub><sup>+</sup>/He ne comporte pas de symétrie  $g/u$ ). Pour cela écrivons tout d'abord l'Hamiltonien de He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans sa représentation diabatique ce qui se fait ici par une simple rotation de  $\pi/4$  comme nous l'avons montré au paragraphe II.2.2.1. Nous obtenons alors  $\hat{H}_{AB}$  dans la base localisée tel que,

$$H_{AB} = \begin{pmatrix} \frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} & \frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} \\ \frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} & \frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Le premier terme de l'Hamiltonien  $H_{DIM}$  de l'Eq. (3.2), i.e., la somme sur les énergies des diatomiques composants l'agrégat (couples  $n_1-n_2$ ,  $n_1-n_3$  et  $n_2-n_3$ ) s'écrit alors comme une matrice de dimension  $3 \times 3$  dans la base diabatique ( $S^{n1}, S^{n2}, S^{n3}$ ). Bien entendu, les valeurs prises par cette matrice dépendent de la distance entre les atomes  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ . Il reste alors le second terme de  $H_{DIM}$  qui correspond en fait aux interactions neutre-neutre. Ce terme s'écrit comme une matrice diagonale prenant pour terme  $ii$  ( $i=1, 2, 3$ ), la somme du potentiel d'ionisation de l'hélium  $PI_{(He)}$  et du potentiel  $V(r_j-r_k)$  du diatomique He<sub>2</sub> formé des atomes  $n_j$  et  $n_k$  ( $j, k = 1, 2, 3$  ;  $j \neq k \neq i$ ). Le

Tableau III.1 montre l'Hamiltonien électronique  $H_{\text{DIM}}$  de l'agrégat  $\text{He}_3^+$  dans sa présentation adiabatique.

Cet Hamiltonien permet donc de calculer les sections efficaces élastiques et inélastiques du système d'interaction  $\text{He}_2^+/\text{He}$ . Ainsi, en le diagonalisant, i.e., en passant dans la base délocalisée, les valeurs propres donnent les trois niveaux électroniques  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  de l'agrégat  $\text{He}_3^+$  dans la base adiabatique. Le problème inclus alors trois canaux électroniques avec des énergies asymptotiques et des distributions de charges différentes. Les canaux 1 et 2 correspondent respectivement aux deux localisations possibles de la charge positive:  $\text{He}_2^+(\Sigma^+_u) + \text{He}(^1\text{S})$  et  $\text{He}_2(\Sigma^+_g) + \text{He}(^2\text{S})$  et le canal 3 correspond quant à lui à l'excitation électronique de l'ion diatomique :  $\text{He}_2^+(\Sigma^+_g) + \text{He}(^1\text{S})$ .

Il est à noter, qu'il est bien connu dans la littérature que le modèle DIM est en défaut pour les agrégats d'hélium [3] par sa non-prise en compte totale des effets à trois corps. Pour améliorer le modèle, différentes approches ont donc été proposées dans la littérature : certaines proposent de modifier la matrice de l'Hamiltonien DIM [27,28] de manière à inclure des corrections à trois corps tandis que d'autres vont proposer de modifier la courbe de potentiel du diatomique  $\text{He}_2$  de manière empirique pour inclure ces effets [29]. Le très récent modèle DIM de Calvo *et al* [11,12] utilisant cette seconde approche va ici être utilisé pour le calcul des coefficients de transport des ions  $\text{He}_2^+$  dans l'hélium.

**Tableau III.1.** Hamiltonien électronique DIM de l'agrégat  $\text{He}_3^+$ .

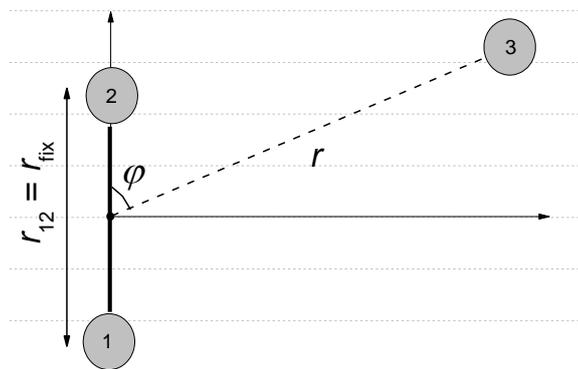
...	$S^{n1}$	$S^{n2}$	$S^{n3}$
$S^{n1}$	$\frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_2 + \frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_3$ + $\text{PI}_{(\text{He})} + V(r_2-r_3)$	$\frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_2$	$\frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_3$
$S^{n2}$	$\frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_2$	$\frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_2 + \frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} n_2 n_3$ + $\text{PI}_{(\text{He})} + V(r_1-r_3)$	$\frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} n_2 n_3$
$S^{n3}$	$\frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_3$	$\frac{E_{\Sigma_g} - E_{\Sigma_u}}{2} n_2 n_3$	$\frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} n_1 n_3 + \frac{E_{\Sigma_g} + E_{\Sigma_u}}{2} n_2 n_3$ + $\text{PI}_{(\text{He})} + V(r_1-r_2)$

### III.3.1.2. Surfaces de potentiel DIM et calcul quantique/semi-classique

De manière à calculer les sections efficaces de collision à partir du modèle quantique 1D ou semi-classique JWKB, le nombre de degrés de liberté du système doit être abaissé. En effet, nous nous trouvons ici en présence de  $n = 3$  atomes et donc avec  $(3n-6) = 3$  degrés de liberté internes. Ainsi, l'approximation Infinite Order Sudden (IOS) [30], permettant de contourner la non-prise en compte des mouvements de rotation et vibration de la molécule diatomique par un gel de ces derniers, a été utilisée. La distance  $r_{\text{fix}}$  entre les deux atomes  $n_1$  et  $n_2$  de l'ion diatomique  $He_2^+$  est donc gelé et l'orientation du trimère  $n_1-n_2-n_3$  dans l'espace est décrite à l'aide de :

- l'angle d'approche  $\varphi$ , i.e., l'angle entre l'axe internucléaire de  $He^+-He$  ( $n_1-n_2$ ) et l'axe passant par les centres de masse de l'ion diatomique  $He_2^+$  et du troisième atome ( $n_3$ ).
- la distance d'approche  $r$ , i.e., la distance entre le centre de masse de l'ion diatomique ( $n_1-n_2$ ) et celui de l'atome parent ( $n_3$ ).

La Figure III.21 montre les coordonnées utilisées pour le calcul des courbes de potentiel  $V(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  dans le cadre de l'approximation IOS (méthode quantique et semi-classique JWKB).



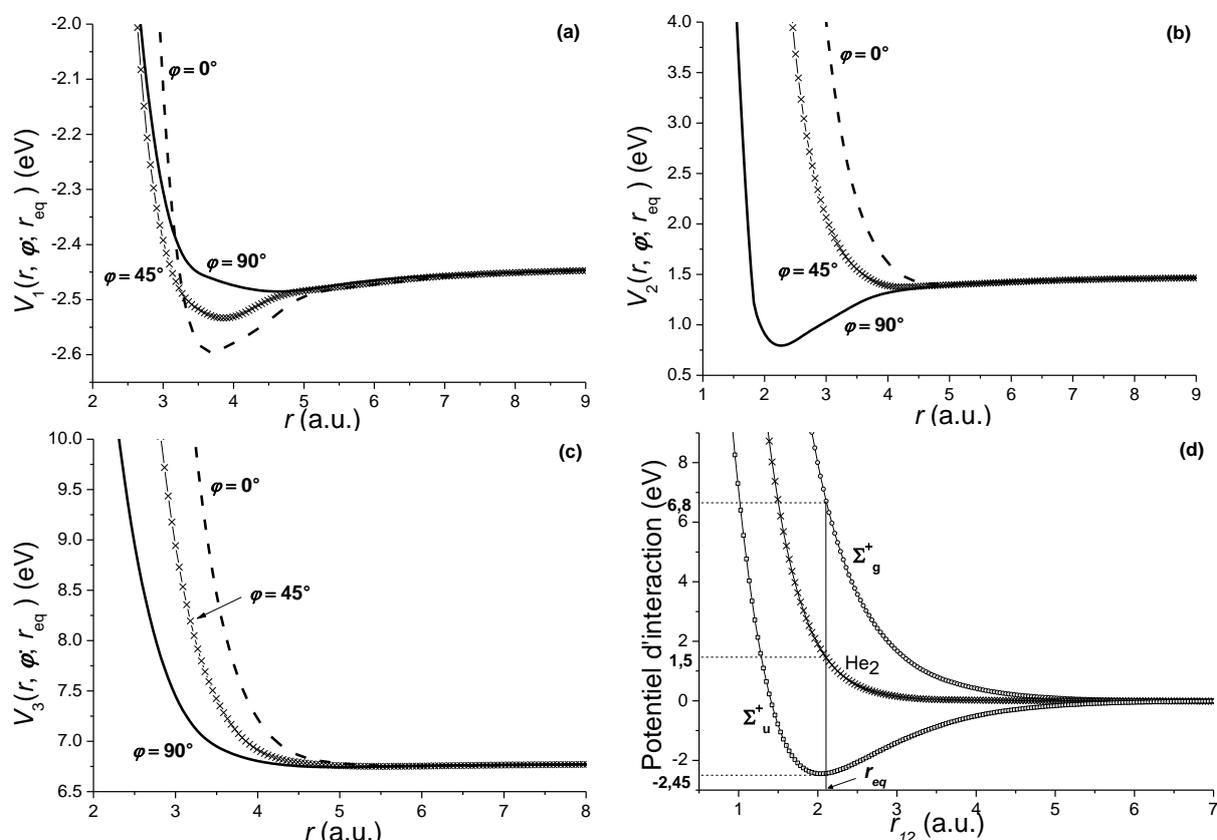
**Figure III.21.** Coordonnées utilisées pour les collisions entre le dimère  $n_1-n_2$  ( $He_2^+$ ) et l'atome  $n_3$  ( $He$ ).

Cette méthode permet donc d'abaisser le nombre de degrés de liberté à 1 (la seule distance  $r$ ) et ainsi de traiter le potentiel d'interaction anisotrope atome-molécule comme un potentiel atome-atome pour chaque angle d'approche  $\varphi$  pour une distance  $r_{\text{fix}}$  donnée. L'anisotropie atome-molécule est ensuite prise en compte par une simple moyenne sur l'angle d'approche  $\varphi$  sans aucune pondération [30]. Notons  $n_\varphi$  le nombre d'angles d'approche nécessaires de manière à ce que les calculs de sections efficaces de collision convergent. Avec les deux méthodes de calcul, i.e., la méthode quantique et la méthode semi-classique JWKB, un nombre  $n_\varphi = 21$  a été suffisant pour obtenir des résultats qui convergent. La Figure III.22 présente un aperçu (a) de l'état

électronique

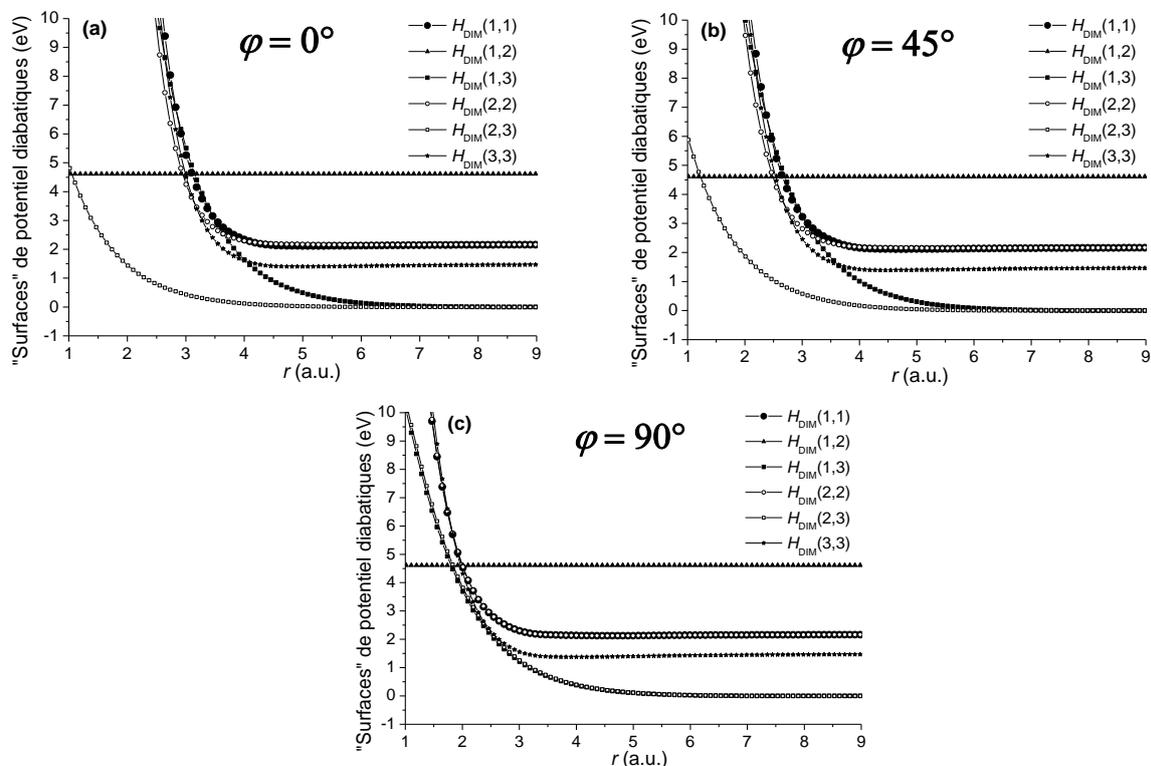
fondamental

$V_1(r; \varphi, r_{\text{fix}})$ , (b) du premier état excité  $V_2(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  et (c) du second état excité  $V_3(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  adiabatiques pour le système d'interaction  $\text{He}_2^+/\text{He}$  en fonction de la distance d'approche  $r$  pour des angles d'approche  $\varphi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  et pour une distance  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. (distance d'équilibre  $r_{\text{eq}}$  de la molécule  $\text{He}_2^+$ ; 1 a.u. = 0.52918 Å). La Figure III.22 (d) montre les potentiels d'interaction lorsque la distance  $r_{12}$  entre les atomes  $n_1$  et  $n_2$  varie et que l'atome  $n_3$  se trouve à l'infini. Dans ce cas, les courbes de potentiel à  $r_{12} = r_{\text{fix}} = r_{\text{eq}}$  donne les énergies asymptotiques de  $V_1(r; \varphi, r_{\text{fix}})$ ,  $V_2(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  et  $V_3(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  présentées aux Figure III.22(a)-(c), respectivement égales à  $E_{\text{asym1}} = -2.45$  eV,  $E_{\text{asym2}} = 1.5$  eV et  $E_{\text{asym3}} = 6.8$  eV environ (l'origine des énergies est prise à partir du plateau  $\text{He}^+ + \text{He}$ ). Donc, aucun processus inélastique d'excitation électronique ne prendra place pour des énergies de collision inférieures à 4 eV environ ( $E_{\text{asym2}} - E_{\text{asym1}}$ ). D'ailleurs, le processus inélastique de transfert de charge ( $\text{He}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$ ) n'interviendra qu'à partir de cette énergie seuil tandis que le processus d'excitation électronique de l'ion diatomique ( $\text{He}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^{2*} + \text{He}$ ) n'interviendra que pour des énergies supérieures à 9.3 eV environ ( $E_{\text{asym3}} - E_{\text{asym1}}$ ).



**Figure III.22.** (a) Etat fondamental, (b) premier état excité et (c) second état excité dans la base adiabatique pour le système d'interaction  $\text{He}_2^+/\text{He}$  pour différents angles d'approche  $\varphi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  et pour une distance entre les atomes de l'ion diatomique  $r_{\text{fix}} = r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u.

Les courbes ou surfaces de potentiel représentées aux Figures III.22 (a)-(c) le sont dans leur représentation adiabatique, et ne permettent donc pas de calculer les sections efficaces inélastiques. Pour ce faire, l'Hamiltonien DIM non-diagonalisé doit être considéré. Les surfaces de potentiel diabatiques ne seront pas au nombre de trois, comme c'est le cas dans la base délocalisée, mais au nombre de six. En effet,  $H_{DIM}$  est un opérateur symétrique de dimension  $3 \times 3$  et contient alors six éléments de matrice distincts. La Figure III.23 montre ces six éléments de matrice dans leur représentation diabatique pour des angles d'approche  $\varphi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ . Tout d'abord, nous remarquons que les valeurs asymptotiques de  $H_{DIM(2,3)}$  et  $H_{DIM(1,3)}$  sont égales et tendent vers 0 eV. En nous référant aux termes correspondants dans le Tableau III.1, nous comprenons que lorsque  $r \rightarrow \infty$ , la demi différence de  $\Sigma^+_u$  et  $\Sigma^+_g$  tend vers 0 eV ainsi que les autres termes. Aussi, les énergies asymptotiques de  $H_{DIM(1,1)}$  et  $H_{DIM(2,2)}$  sont égales et tendent vers 2.2 eV. Cette valeur correspondant à la demi somme des états  $\Sigma^+_u$  et  $\Sigma^+_g$  du l'ion diatomique à 2.1 a.u. En effet, une grande distance  $r$  correspond dans ce cas à ce que l'atome  $n_3$  se trouve à l'infini du dimère  $n_1-n_2$  alors que ce dernier est figé à 2.1 a.u. de par l'approximation IOS (cf. Tableau III.1). Le terme  $H_{DIM(1,2)}$  reste quant à lui constant pour tout  $r$  et tend vers la demi-différence des états de l'ion diatomique à 2.1 a.u. (dimère figé). Le terme  $H_{DIM(3,3)}$  correspond



**Figure III.23.** Surfaces de potentiel  $He_3^+$  diabatiques pour différents angles d'approche (a)  $\varphi = 0^\circ$ , (b)  $\varphi = 45^\circ$  et (c)  $\varphi = 90^\circ$ .

à l'état où la charge se trouve sur l'atome  $n_3$ . Lorsque la distance  $r$  entre ce dernier et le dimère neutre  $n_1-n_2$  est suffisamment grande, l'énergie tend alors vers l'énergie du potentiel neutre-neutre à  $r = 2.1$  a.u. égale à 1.5 eV (cf. Figure III.22 (d)).

Dans ce travail, les sections efficaces de collision ont été calculées pour des énergies relatives de collision maximales de 30 eV en considérant seulement les surfaces de potentiel DIM. En effet, pour l'hélium le premier état de Rydberg est asymptotiquement à environ 20 eV au-dessus de l'état fondamental du neutre. Considérer des énergies maximales de collision de 30 eV est alors raisonnable car les éventuels couplages non-adiabatiques vers des états Rydberg ne sont que de simples supputations.

### III.3.2. Sections efficaces de collision et coefficients de transport des ions $\text{He}_2^+$ dans l'hélium

Au cours de cette partie, nous présenterons les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement calculées à partir de trois méthodes différentes : la méthode quantique, l'approximation semi-classique JWKB et l'approche *hybride* (cf. Chapitre II). Les coefficients de transport Monte Carlo correspondants seront également présentés. Les sections efficaces différentielles n'ont pas été considérées ici car les méthodes quantiques et semi classiques utilisent toutes deux l'approximation IOS et une précision de calcul extrême n'est donc pas nécessaire. De plus, nous avons montré dans la partie précédente que l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement est une bonne approximation pour le calcul Monte Carlo des mobilités. Par ailleurs, lors du calcul des sections efficaces différentielles avec la méthode *hybride* nous avons été confronté à des problèmes de divergence à faibles angles de diffusion  $\chi$ . L'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement permet alors d'estomper ces divergences par le facteur  $(1-\cos\chi)$  utilisé pour leur calcul (cf. Eq. (2.3)). Donc, les sections efficaces de transfert quantité de mouvement seront utilisées pour le calcul des mobilités réduites, des coefficients de diffusion et des constantes de réaction associées aux processus inélastiques. Pour cela, les surfaces de potentiel DIM de Calvo *et al* [11,12] dans leur représentation diabatique seront considérées, dans la cadre de l'approximation IOS, pour le calcul quantique et semi-classique et, avec la prise en compte de tous les degrés de liberté, pour le calcul *hybride*. Pour le calcul semi-classique JWKB, seule la courbe de potentiel de l'état fondamental  $V_1(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  sera utilisée pour le calcul de la section efficace élastique de transfert de quantité de mouvement.

### III.3.2.1. Résultats quantiques et semi-classique JWKB

Pour le calcul des sections efficaces de collision, la méthode quantique considèrera un problème à trois canaux avec des énergies asymptotiques différentes (cf. §III.3.1.2). Notre plasma étant un plasma froid, l'ion diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> est considéré initialement à l'état fondamental. Nous obtiendrons alors trois sections efficaces de collision quantiques pour chaque angle d'approche  $\varphi$  :

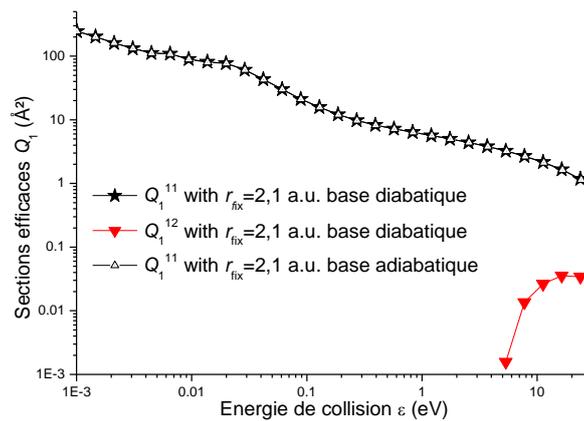
- $Q^{11}(\varepsilon ; r_{\text{fix}}, \varphi)$  pour le processus élastique : He<sub>2</sub><sup>+</sup> + He → He<sub>2</sub><sup>+</sup> + He
- $Q^{12}(\varepsilon ; r_{\text{fix}}, \varphi)$  pour le transfert de charge non-résonant : He<sub>2</sub><sup>+</sup> + He → He<sub>2</sub> + He<sup>+</sup>
- $Q^{13}(\varepsilon ; r_{\text{fix}}, \varphi)$  décrivant les excitations électroniques : He<sub>2</sub><sup>+</sup> + He → He<sub>2</sub><sup>+\*</sup> + He.

Les paramètres de calcul quantique, c'est-à-dire, la distance d'intégration  $r_{\text{min}}$  dans la région classiquement interdite et  $r_{\text{max}}$  dans la région où les fonctions d'onde peuvent être associées à des fonctions de Bessel ont été prises respectivement égales à 0.5 a.u. et 100 a.u.

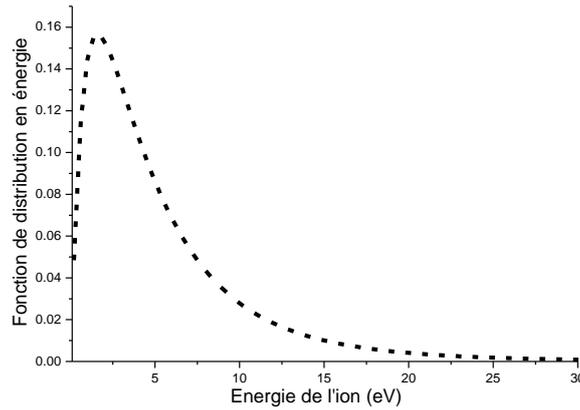
Par contre, la méthode semi-classique JWKB n'utilisera que l'état fondamental  $V_1(r; \varphi, r_{\text{fix}})$  et ne permettra d'obtenir que la section efficace élastique de transfert de quantité de mouvement. En effet, contrairement au système d'interaction symétrique He<sup>+</sup>/He présenté à la section précédente, la méthode JWKB ne permettra pas ici le calcul du transfert de charge non-résonnant dans le cas du système asymétrique He<sub>2</sub><sup>+</sup>/He car les courbes de potentiel ne sont pas découplées. D'autre part, un calcul quantique utilisant seulement l'état fondamental dans la base adiabatique a également été effectué de manière à analyser l'effet des processus inélastiques (transfert de charge et excitation électronique) sur la section efficace élastique ainsi que sur les mobilités réduites de l'ion He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans l'He. Les sections efficaces quantiques  $Q^{ij}(\varepsilon, r_{\text{fix}})$  ou semi-classiques  $Q_{\text{JWKB}}(\varepsilon, r_{\text{fix}})$  nécessaires pour le calcul des coefficients de transport ont été obtenues après intégration sur l'angle solide (qui correspond dans ce cas à une simple moyenne sur l'angle d'approche  $\varphi$ ) des  $Q^{ij}(\varepsilon ; r_{\text{fix}}, \varphi)$  ou des  $Q_{\text{JWKB}}(\varepsilon, r_{\text{fix}}, \varphi)$ , respectivement.

Commençons avec un calcul quantique utilisant les courbes de potentiel DIM de Calvo *et al* [11,12] présentées à la section III.3.1.2 dans le cadre de l'approximation IOS avec une distance internucléaire de l'ion diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> gelée à sa distance d'équilibre  $r_{\text{fix}} = r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u. La Figure III.24 montre les sections efficaces quantiques de transfert de quantité de mouvement élastique et inélastique de transfert de charge non-résonant,  $Q^{11}(\varepsilon; r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  et  $Q^{12}(\varepsilon; r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  respectivement, obtenues dans le cadre de l'approximation IOS et en utilisant le modèle DIM de Calvo *et al*. La section efficace pour l'ion passant du canal 1 au canal 3 (excitation électronique) n'est pas présentée ici car elle se trouve être négligeable par rapport aux

autres sections efficaces. En effet, les calculs Monte Carlo montrent que la constante de réaction  $k_{\text{exc}}$  associée à l'excitation électronique est nulle quel que soit le champ électrique réduit  $E/N$  considéré. Cette section efficace n'aura donc aucun effet sur la mobilité des ions  $\text{He}_2^+$ . Par ailleurs, comme nous l'avons précisé auparavant, les processus inélastiques n'interviennent pas pour des énergies inférieures à environ 4 eV. La Figure III.24, sur laquelle on voit la section efficace  $Q^{12}$  tendre vers cette valeur seuil, le confirme. Il en résulte alors que le calcul des coefficients de transport n'est pas affecté par les processus inélastiques à faibles champs électriques réduits  $E/N$ . En effet, la fonction de distribution en énergie des ions à faibles champs électriques réduits  $E/N$  est négligeable dans la région où les processus inélastiques interviennent. Par contre, à plus hauts champs  $E/N$ , la fonction de distribution n'est plus négligeable à ces énergies et les processus inélastiques devront donc bien être considérés pour le calcul des coefficients de transport. La Figure III.25 montre que la fonction distribution en énergie des ions  $\text{He}_2^+$  à  $E/N = 150$  Td, donnée par le calcul Monte Carlo, est centrée sur une énergie moyenne de 3 eV environ et ne devient négligeable qu'à partir de 27 eV environ. Pour le calcul des coefficients de transport, des paramètres de convergence  $\varepsilon_{\text{max}}$  et  $t_{\text{max}}$  respectivement compris entre 0.6 eV et 30 eV et entre 1.7  $\mu\text{sec}$  et 2.4  $\mu\text{sec}$  ont été utilisés. Un nombre variable de particules germes en fonction du champ électrique tel qu'il a été défini dans la section III.2.3.1 a été utilisé. Pour analyser les effets des processus inélastiques sur le calcul de la section efficace élastique ainsi que sur celui de la mobilité, un calcul a été effectué dans la base adiabatique, i.e. en utilisant l'état fondamental  $V_I(r; \varphi, r_{\text{fix}} = 2.1 \text{ a.u.})$  seulement pour chaque angle d'approche  $\varphi$ .



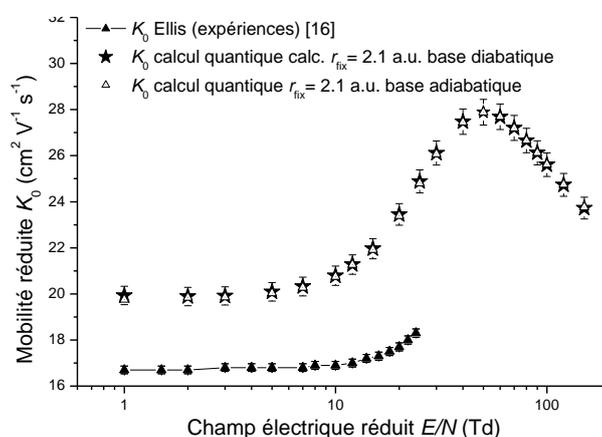
**Figure III.24.** Sections efficaces quantiques de transfert de quantité de mouvement  $Q^{11}(\varepsilon; r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  et  $Q^{12}(\varepsilon; r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  pour le système d'interaction  $\text{He}_2^+/\text{He}$  calculées à partir des courbes de potentiel diabatiques du modèle DIM de Calvo [11,12]. La section efficace élastique  $Q^{11}(\varepsilon; r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  a également été calculée dans la base adiabatique i.e. en utilisant  $V_I(r; \varphi, r_{\text{fix}} = 2.1 \text{ a.u.})$  seulement et ne montre pas de différence notable avec la section efficace calculée dans la base localisée.



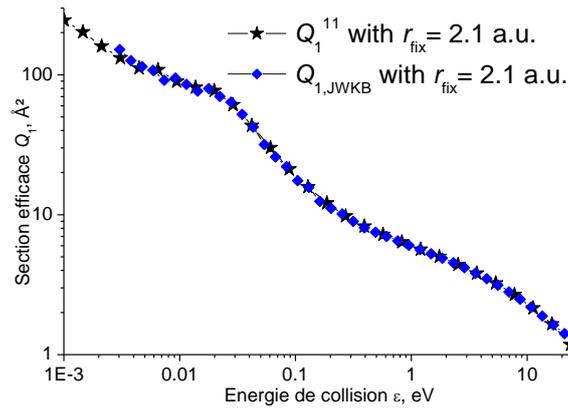
**Figure III.25.** Fonction de distribution en énergie des ions à  $E/N = 150$  Td.

La Figure III.24 montre qu'un calcul dans la base diabatique ou adiabatique donne des résultats de section efficace de transfert de quantité de mouvement très similaires. Cela signifie que les processus inélastiques ne jouent pas un rôle majeur dans le calcul de la section efficace élastique de collision. Ceci reste valable pour les différentes distances  $r_{\text{fix}}$  testées. Les mobilités réduites ont ensuite été calculées à partir d'un code Monte Carlo optimisé en utilisant les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement obtenues dans les deux bases. Pour le calcul de la mobilité des ions  $He_2^+$  dans l' $He$ , les sections efficaces élastiques et inélastiques ont été utilisées (base diabatique). Les sections efficaces inélastiques mènent à la disparition des ions dans la simulation Monte Carlo et des ionisations fictives ont dûes alors être considérées pour réduire les fluctuations statistiques [31]. La Figure III.26 présente les mobilités réduites obtenues en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  en utilisant les sections efficaces obtenues dans les deux bases : diabatique et adiabatique. Les mesures expérimentales de mobilités compilées par Ellis *et al* [16] y sont également représentées à titre de comparaison. La mobilité est clairement surestimée par l'utilisation de la méthode quantique avec l'approximation IOS. Cependant, il est à noter qu'un calcul dans la base adiabatique donne des résultats de mobilités similaires à ceux obtenues par l'utilisation de la base diabatique, i.e. en prenant en compte ou non les processus inélastiques de transfert de charge non-résonant et d'excitations électroniques. Ces processus inélastiques ont alors un effet négligeable dans le calcul des coefficients de transport aux champs électriques réduits considérés, i.e., jusqu'à 150 Td. D'ailleurs, la constante de réaction  $k_{\text{tr-nr}}$  associée au transfert de charge non-résonant est nulle pour tout  $E/N$  (comme pour  $k_{\text{exc}}$ ). La mobilité obtenue dans de telles conditions de calcul présente un maximum de  $27.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 50 Td et l'écart relatif par rapport aux résultats expérimentaux varie entre 18% à 1 Td et 32% à 20 Td.

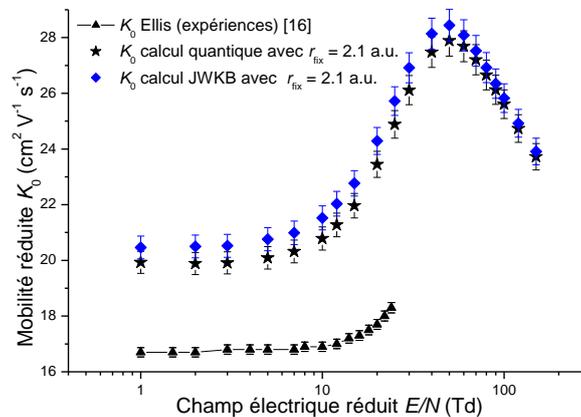
Ayant montré que les coefficients de transport peuvent être obtenus à partir d'un calcul dans la base adiabatique, i.e., en utilisant l'état fondamental  $V_I$  seulement et en ne considérant donc que le processus élastique, la méthode semi-classique JWKB dépendante de cette base peut être utilisée. Une étude comparative de la section efficace élastique obtenue avec les méthodes quantique et semi-classique a alors été menée. Rappelons que ces deux méthodes utilisent l'approximation IOS et que la molécule est gelée à sa distance d'équilibre (i.e. 2.1 a.u.). La Figure III.27 montre la section efficace semi-classique JWKB comparée à la section efficace élastique quantique. Les différences entre les résultats quantique et semi-classique ont été étudiées par une comparaison des sections efficaces non moyennées, i.e., en comparant  $Q^{11}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  et  $Q_{\text{JWKB}}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  pour différents angles d'approche  $\varphi$ . Comme noté par Munn *et al* [32], il existe des différences entre calculs quantiques et semi-classiques dues à l'approximation elle-même et observées à différentes énergies de collision. Ces énergies pour lesquelles il existe ces écarts varient en fonction de l'angle d'approche  $\varphi$ . Il en résulte alors des différences non significatives entre les mobilités quantiques et semi-classiques avec des écarts relatifs dans les barres d'erreur statistiques de  $\pm 2\%$  (cf. Figure III.28).



**Figure III.26.** Mobilités réduites calculées avec une erreur statistique de  $\pm 2\%$  en utilisant les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement quantiques calculées dans la base diabatique et adiabatique à partir des courbes de potentiel de Calvo *et al* [11,12]. Les mobilités obtenues expérimentalement [16] y sont aussi présentées à titre de comparaison.



**Figure III.27.** Section efficace quantique et semi-classique de transfert de quantité de mouvement pour le système d'interaction  $He_2^+/He$  calculée à partir des courbes de potentiel adiabatiques du modèle DIM de Calvo *et al* [11,12] pour une distance gelée  $r_{\text{fix}} = r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u.

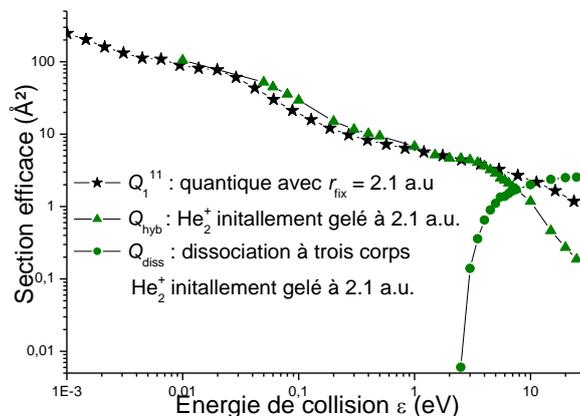


**Figure III.28.** Comparaison des mobilités réduites obtenues avec la méthode quantique et semi-classique à partir des courbes de potentiel adiabatiques du modèle DIM de Calvo *et al* [11,12] pour une distance gelée  $r_{\text{fix}} = r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u. Les mobilités expérimentales sont également présentées à titre de comparaison.

Les écarts de 18% à 32% obtenus entre les calculs et les résultats expérimentaux peuvent être attribués à l'approximation IOS abaissant la dimension du système et ne permettant pas la prise en compte des mouvements de rotation et de vibration de la molécule. Pour pallier cet effet, des calculs supplémentaires avec une distance internucléaire  $r_{\text{fix}}$  de l'ion diatomique  $He_2^+$  élargie à son élongation maximale ( $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u.) ont été effectués. Cependant, ces calculs ont également menés à des écarts encore trop importants par rapport aux résultats expérimentaux (entre 12% et 17%) pour nous en contenter (voir calculs dans l'Annexe B). Présentons alors les résultats obtenus avec la méthode *hybride* qui considère cette fois les mouvements de rotation et de vibration de l'ion diatomique  $He_2^+$ .

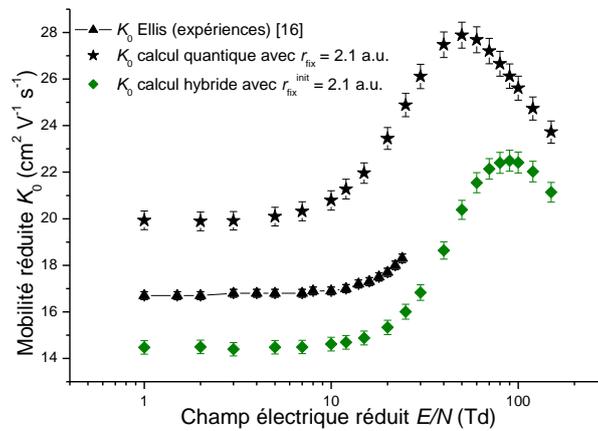
### III.3.2.2. Résultats hybrides

L'approche *hybride* prenant en compte les mouvements de rotation et de vibration de la molécule diatomique a également été utilisée avec le modèle DIM de Calvo *et al* [11,12]. Cette méthode fournit deux sections efficaces de collision: une première, notée  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$ , comprend les processus élastiques (électroniquement) et inélastiques d'excitation électronique (ces seconds étant négligeables) et, une seconde, notée  $Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$ , reliée à la dissociation à trois corps ( $\text{He}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + \text{He}$ ). Les premiers calculs *hybrides* ont été effectués en supposant la molécule diatomique  $\text{He}_2^+$  initialement gelée à sa position d'équilibre  $r_{\text{eq}}^{\text{init}} = 2.1$  a.u. puis flexible le long de la trajectoire de collision. La Figure III.29 présente la section efficace *hybride* de transfert de quantité de mouvement  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$  obtenue ainsi que celle de dissociation à trois corps  $Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$  et les compare à la section efficace élastique quantique  $Q^{11}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  calculée précédemment. En observant les sections efficaces présentées sur la Figure III.29, nous voyons que la section efficace *hybride*  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$  est supérieure à la section efficace quantique  $Q^{11}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  pour des énergies relatives qui s'étendent jusqu'à environ 3 eV. Au-dessus de cette énergie, l'existence de processus de dissociation entraîne une chute des sections efficaces non-dissociatives. Cependant, la chute de  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$  peut être compensée en incluant la section efficace de dissociation à trois corps  $Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$  dans le calcul Monte Carlo des coefficients de transport. De ce fait, nous remarquons que la somme des sections efficace *hybrides*  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon) + Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$  est supérieure à la section efficace quantique sur le domaine d'énergie considéré.



**Figure III.29.** Sections efficaces de collision *hybrides*  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$  et  $Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$  correspondant respectivement aux processus élastiques et excitations électroniques, et à la dissociation à trois corps lorsque l'ion diatomique  $\text{He}_2^+$  est initialement gelé à 2.1 a.u.. La section efficace quantique  $Q^{11}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  y est aussi présentée à titre de comparaison.

La mobilité *hybride* associée sera donc inférieure à celle obtenue dans le cas quantique lorsque la molécule était gelée à  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. (cf. Figure III.30). D'autre part, des calculs avec et sans inclusion de la section efficace inélastique de dissociation à trois corps  $Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$  ont montré que cette dernière permet la rechute de la mobilité aux champs électriques intermédiaires (autour de 90-100 Td), et qu'elle est donc à l'origine de la bosse observée sur la mobilité. Cependant, la mobilité *hybride* calculée dans ces conditions, i.e., lorsque l'ion  $\text{He}_2^+$  est initialement gelé à 2.1 a.u., se retrouve en dessous de mesures expérimentales avec une erreur relative constante de 13% environ. Un maximum de mobilité des ions  $\text{He}_2^+$  calculée avec la méthode *hybride* égal à  $K_0 = 22.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $E/N = 90$  Td est obtenu.



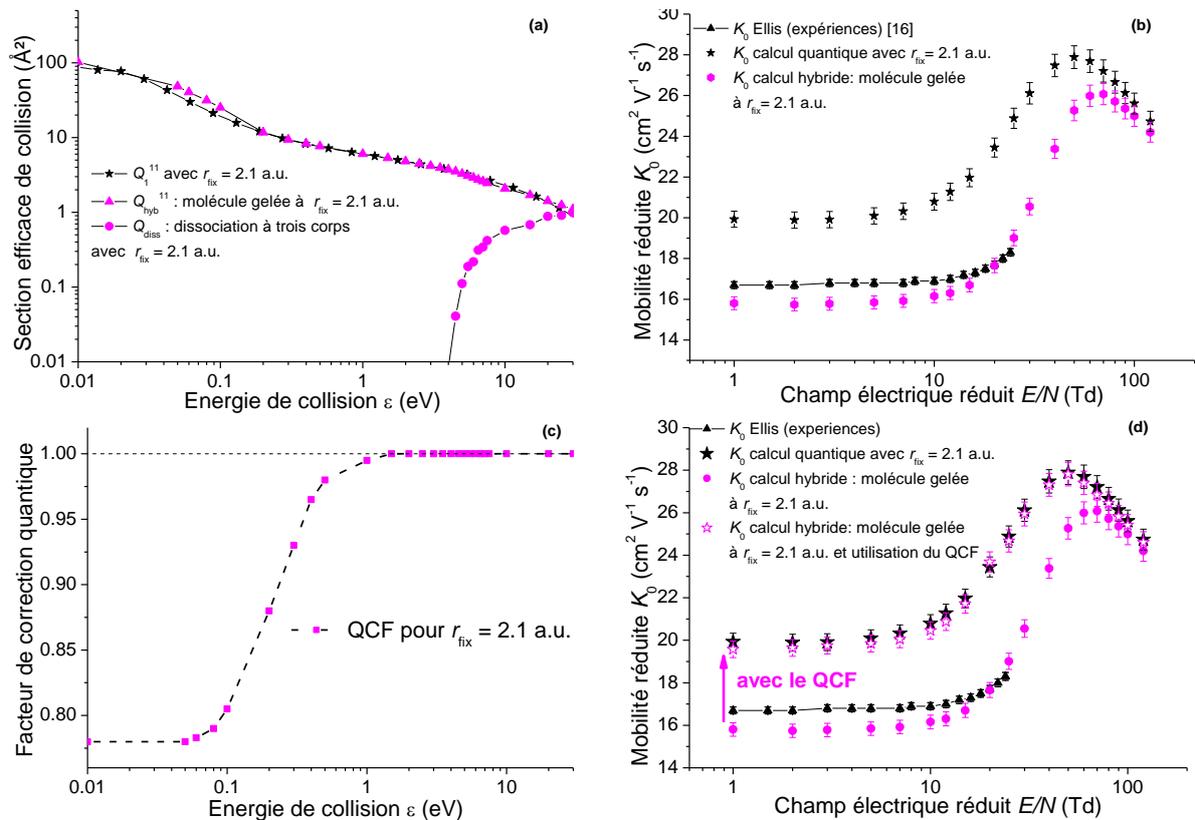
**Figure III.30.** Mobilités réduites calculées avec 2% d'erreur statistique à partir des sections efficaces *hybrides* pour l'ion diatomique  $\text{He}_2^+$  initialement gelé à 2.1 a.u. et à partir des sections efficaces quantiques avec  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. Les surfaces de potentiel DIM de Calvo *et al* [11,12] ont été utilisées pour les deux calculs respectivement sans et avec approximation IOS. Les résultats expérimentaux [16] y sont également présentés à but de comparaison.

Cet écart, assez important, entre calculs et données expérimentales peut être attribué à l'existence d'effets quantiques liés aux noyaux non pris en compte dans le calcul *hybride* et qui peuvent être assez importants de par la masse légère du système moléculaire étudié. De manière à estimer ces effets, un calcul *hybride* supplémentaire a été effectué, mais cette fois-ci, dans les mêmes conditions que le calcul quantique, i.e., avec l'ion diatomique gelée à  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. tout au long de la trajectoire de collision. Le calcul quantique étant la référence dans ce cas (car le système  $\text{He}_2^+/\text{He}$  est ramenée à un système atome-atome dans le cadre de l'approximation IOS où la méthode quantique 1D est exacte), une comparaison entre résultats quantiques et *hybrides* nous donnera des informations sur les effets non pris en compte dans la méthode *hybride*. L'unique différence entre les deux calculs réside dans le fait que, les calculs quantiques prennent en compte l'anisotropie de l'interaction atome-molécule par une moyenne sur l'angle d'approche

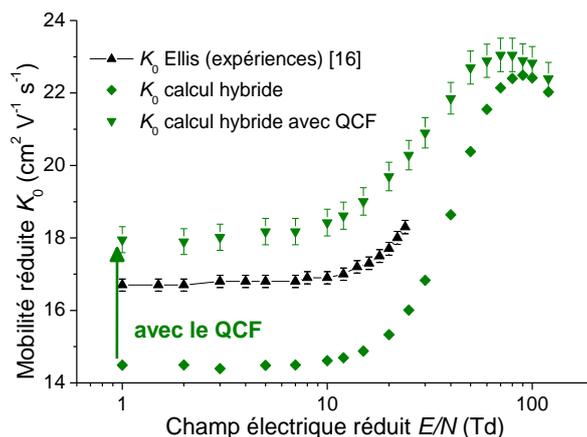
$\varphi$  (cf. § III.3.1.2) alors que dans les calculs *hybrides* la rotation de la molécule est permise. Un facteur de correction, que nous appellerons « facteur de correction quantique » (QCF), a été déterminé de manière à ce qu'une fois appliqué sur les sections efficaces *hybrides* « rigides », les mobilités obtenues via la simulation Monte Carlo soient le plus proche possible des mobilités quantiques obtenues dans ces conditions (i.e., He<sub>2</sub><sup>+</sup> gelé). Le facteur de correction QCF n'a pas été déterminé directement à partir du rapport des sections efficaces *hybrides* et quantiques du fait que la méthode quantique ne nous donne pas accès à la section efficace de dissociation à trois corps (car la molécule est gelée). Les sections efficaces *hybrides* rigides obtenues pour l'ion diatomique gelé à 2.1 a.u. sont présentées à la Figure III.31 (a) pour des énergies relatives de collision comprises entre 0.01 eV et 30 eV. La section efficace quantique élastique obtenue dans les mêmes conditions de calcul y est aussi présentée. Nous voyons sur cette figure qu'à faibles énergies de collision (environ 0.03 eV – 1 eV), correspondant aux faibles champs électriques réduits, la section efficace *hybride* est supérieure à la section efficace quantique tandis qu'à hautes énergies ces deux dernières sont similaires. Il en résulte, à faible  $E/N$ , des mobilités *hybrides* pour l'ion He<sub>2</sub><sup>+</sup> gelé à  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. avec au moins 20% d'écart relatif par rapport aux résultats quantiques, et à des résultats similaires à fort champ électrique réduit  $E/N$  (cf. Figure III.31 (b)). Un facteur de correction quantique, compris entre 0.78 et 1 (cf. Figure III.31 (c)) permet alors d'obtenir un accord entre résultats de mobilités quantiques et *hybrides* lorsque la molécule He<sub>2</sub><sup>+</sup> est gelée à  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. (cf. Figure III.31 (d)). Notons que le profil du facteur de correction présenté sur la Figure III.31 (c) (égal à 1 à hautes énergies) reflète bien le fait que la longueur d'onde de de Broglie et ainsi les effets quantiques deviennent faibles à hautes énergies. Ce facteur de correction peut donc maintenant être appliqué à la section efficace *hybride* pour l'ion diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> initialement gelé à 2.1 a.u. et où la rotation et la vibration sont prises en compte à chaque instant de la collision (cf. Figure III.29). Les mobilités réduites corrigées sont tracées en fonction de  $E/N$  sur la Figure III.32. Les mobilités *hybrides* non-corrigées, i.e., avant application du QCF, y sont également présentées à titre de comparaison. La mobilité ainsi obtenue présente un maximum de  $K_0 = 23.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour un champ électrique réduit  $E/N = 70\text{--}80$  Td avec des erreurs relatives par rapport aux résultats expérimentaux comprises entre 7% et 10%. Il en résulte donc une faible amélioration par rapport aux 13% précédemment obtenus avec les mobilités non-corrigées. Notons tout de même que les mobilités avec l'utilisation du QCF se trouvent maintenant au-dessus des résultats expérimentaux.

Cependant, ces calculs supposent l'ion diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> initialement figé dans sa position d'équilibre et négligent alors les effets de délocalisation des noyaux dans l'état initial du système qui se trouvent être importants en présence d'hélium. D'un point de vue classique, cet effet peut

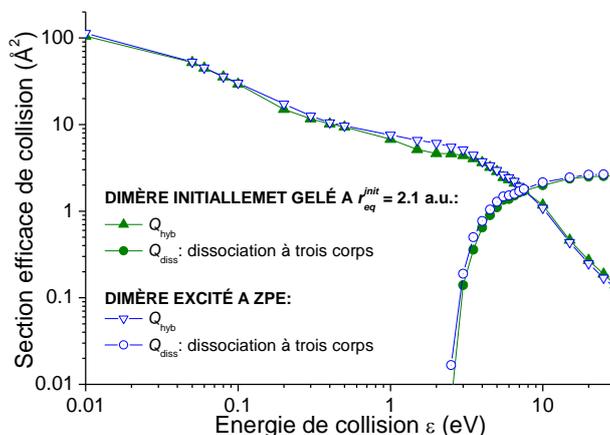
être pris en compte par une augmentation de l'énergie vibrationnelle du dimère. Procédons alors à un calcul *hybride* supplémentaire pour lequel l'ion diatomique est initialement excité à son premier état vibrationnel, l'énergie de point zéro (ZPE). La Figure III.33 montre les sections efficaces de collision *hybrides* obtenues dans ces conditions et comparées à celles obtenues dans le cas où le dimère est initialement figé à 2.1 a.u. Nous voyons que la section efficace  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$  pour  $\text{He}_2^+$  initialement excité à ZPE est plus grande que la section efficace obtenue lorsque l'ion  $\text{He}_2^+$  est figé initialement. Il en est de même pour la section efficace de dissociation à trois corps. La mobilité obtenue pour l'ion  $\text{He}_2^+$  initialement excité à ZPE sera alors inférieure à celle obtenue pour l'ion initialement figé. A l'aide du facteur de correction quantique QCF, nous obtenons alors les mobilités pour les ions initialement excités à ZPE avec inclusion des effets quantiques. Ces dernières sont listées dans le Tableau A.3 de l'Annexe A et sont présentées sur la Figure III.34 avec une erreur statistique de  $\pm 2\%$ . La mobilité ainsi obtenue présente un maximum de  $K_0 = 21.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $E/N = 60 \text{ Td}$  et des écarts relatifs très satisfaisants par rapport aux résultats expérimentaux compris entre 4.7% et 6.0%.



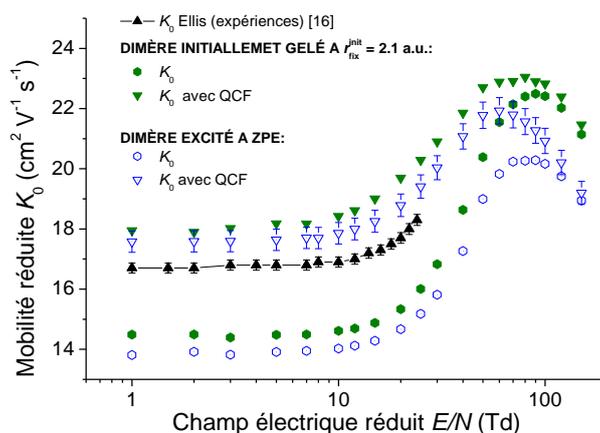
**Figure III.31.** (a) Sections efficaces *hybrides* et quantiques et (b) les mobilités associées pour l'ion diatomique  $\text{He}_2^+$  gelé à  $r_{\text{fix}} = 2.1 \text{ a.u.}$  Les mobilités obtenues avec et sans l'utilisation du (c) facteur de correction quantique QCF sont présentées à la figure (d).



**Figure III.32.** Mobilités *hybrides* calculées à partir des sections efficaces *hybrides* avant et après application du facteur de correction quantique QCF et où l’ion  $\text{He}_2^+$  est initialement gelé à 2.1 a.u.

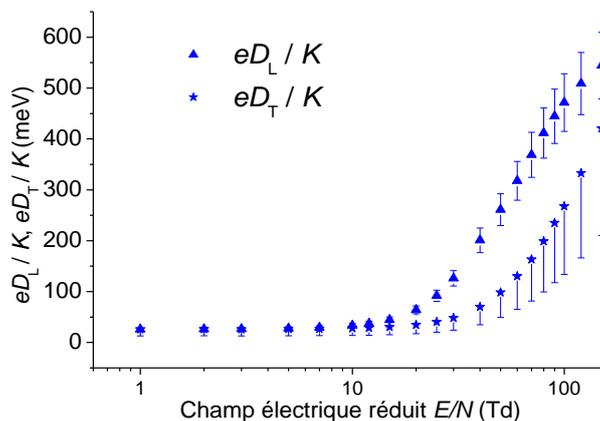


**Figure III.33.** Sections efficaces *hybrides* calculées dans le cas où l’ion diatomique  $\text{He}_2^+$  est initialement gelé à 2.1 a.u. (verts) et dans le cas où il est initialement excité à ZPE (bleus).



**Figure III.34.** Mobilités réduites *hybrides* calculées dans le cas où l’ion diatomique  $\text{He}_2^+$  est initialement gelé à 2.1 a.u. (verts) et dans le cas où il est initialement excité à ZPE (bleus) avant (ronds) et après (triangles) application du facteur de correction quantique QCF (voir données tabulées dans le Tableau A.3 de l’Annexe A).

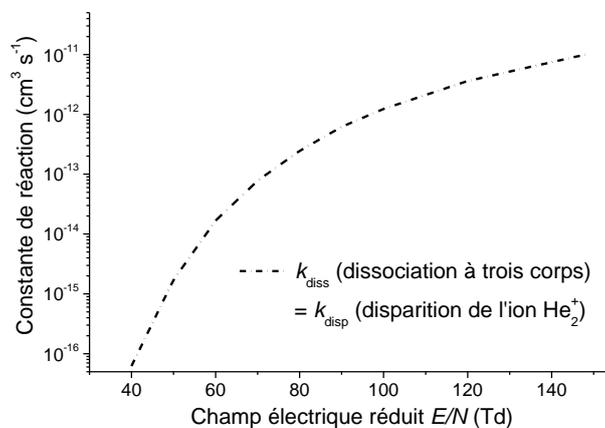
Aussi, les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale, respectivement  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$  ( $K = K_0N$ ), ont également été calculées dans ces conditions (i.e., pour l'ion initialement excité au niveau d'énergie vibrationnelle ZPE et avec application du QCF). La Figure III.35 montre ces énergies en meV en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  avec des erreurs statistiques maximales (définies au paragraphe III.2.3.2) de  $\pm 12\%$  pour  $eD_L/K$  et de  $-50\%$  pour  $eD_T/K$ . Elles sont également listées avec leurs erreurs correspondantes au Tableau A.4 qui montre qu'à  $E/N = 1$  Td, les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale sont en accord avec la valeur prédite par la relation de Nernst–Townsend–Einstein [22] (cf. Eq. (3.1)). De plus, les courbes d'énergies caractéristiques présentent le comportement typique des coefficients de diffusion avec un plateau à faible  $E/N$  et une augmentation de  $D_L$  et  $D_T$  à plus hauts champs due à la chute de la section efficace totale.



**Figure III.35.** Energies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale,  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$  tracées avec une erreur statistique de  $\pm 12\%$  et  $-50\%$  respectivement. Les ions sont initialement excités à ZPE et le facteur de correction QCF a été utilisé (voir données tabulées dans le Tableau A.4 de l'Annexe A).

Enfin, la constante de réaction  $k_{\text{diss}}$  pour le processus inélastique de dissociation à trois corps (menant à la disparition des ions  $He_2^+$ ) a été calculée en fonction du champ électrique réduit  $E/N$ . Comme nous l'avons précisé plus haut, la section efficace associée  $Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$  joue un rôle important sur le transport des ions  $He_2^+$  à partir d'un champ électrique intermédiaire en faisant chuter la mobilité de ces derniers. Ce processus est donc à considérer de manière adéquate dans la simulation fluide. La constante de réaction  $k_{\text{diss}}$ , calculée avec la méthode Monte Carlo en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  est présentée sur la Figure III.36 et listée dans le Tableau II.2. Au vue du Tableau II.2 et de la Figure III.36, nous remarquons que la dissociation joue un rôle à partir d'un champ seuil égal à  $E/N = 40$  Td ( $k_{\text{diss}}$  étant nulle pour  $E/N < 40$ ). La constante  $k_{\text{diss}}$  passe ainsi de  $10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  entre  $E/N = 40$  Td et  $E/N = 150$  Td respectivement

et son influence augmente donc fortement avec le champ électrique (et donc avec l'énergie relative de collision).



**Figure III.36.** Constantes de réaction  $k_{\text{diss}}$  pour la dissociation à trois corps et  $k_m$  pour le transfert de la quantité de mouvement. Les ions sont initialement excités à ZPE et le facteur de correction QCF a été utilisé.

**Tableau III.2.** Constante de réaction  $k_{\text{diss}}$  associée au processus de dissociation à trois corps.

$E/N$ (Td)	$k_{\text{disp}}$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) <sup>a</sup>
< 40	0
40	$6.21 \cdot 10^{-17}$
50	$1.71 \cdot 10^{-15}$
60	$1.68 \cdot 10^{-14}$
70	$7.78 \cdot 10^{-14}$
80	$2.46 \cdot 10^{-13}$
90	$6.16 \cdot 10^{-13}$
100	$1.23 \cdot 10^{-12}$
120	$3.62 \cdot 10^{-12}$
150	$1.07 \cdot 10^{-11}$

<sup>a</sup> Ions  $\text{He}_2^+$  initialement excités à ZPE + application du facteur de correction quantique QCF.

### III.3.2.3. Extrapolation des coefficients de transport à partir d'un potentiel effectif : méthode *inverse*

Pour finir, nous utilisons une méthode d'extrapolation des coefficients de transport basée sur l'utilisation d'un potentiel sphérique effectif (1 courbe de potentiel) et qui ne représente donc pas le système physique. Cette méthode se base sur les données de mobilités expérimentales disponibles à faibles champs électriques réduits pour ensuite les extrapoler à des champs supérieurs. Elle a déjà été utilisée au sein du groupe PRHE pour l'étude de différents systèmes d'interaction [23–25] mais une comparaison avec des calculs théoriques n'a pas été effectuée. Plusieurs modèles de potentiel d'interaction d'un ion polyatomique dans des gaz purs parents ont vu le jour de manière à décrire à la fois l'interaction de courte, moyenne et longue portée. De manière générale, l'utilisation de modèles de potentiel d'interaction comme ceux des références [33,34] permet d'obtenir des coefficients de transport en accord avec les résultats expérimentaux. Nous utiliserons ici un modèle ( $n-4$ ) core qui se trouve être le mieux adapté pour décrire l'interaction entre un ion polyatomique et un neutre. Dans ce cas, le potentiel  $V_{core}(r)$  s'écrit [23],

$$V_{core}(r) = \frac{n\varepsilon_p}{3n-12} \left\{ \frac{12}{n} \left( \frac{r_m - a}{r - a} \right)^n - 3 \left( \frac{r_m - a}{r - a} \right)^4 \right\} \quad (3.5)$$

où  $\varepsilon_p$  est la profondeur du puits de potentiel,  $r_m$  la distance où l'énergie d'interaction est minimale et  $r$  la distance internucléaire entre les centres de masse des partenaires de collision. Le terme  $a$  dit de déplacement est introduit pour tenir compte de la différence entre la position du barycentre des charges et celle du barycentre des masses. Cet écart de position est induit par le moment dipolaire créé par la charge du projectile sur la cible. En effet, sous l'effet du champ créé par la charge de l'ion, le neutre se polarise ; un moment dipolaire induit se crée et modifie la répartition des charges du système. Ce potentiel sphérique qui décrit de manière « effective » le système de collision  $He_3^+$ , présente bien une partie répulsive à faible portée et attractive à grande portée.

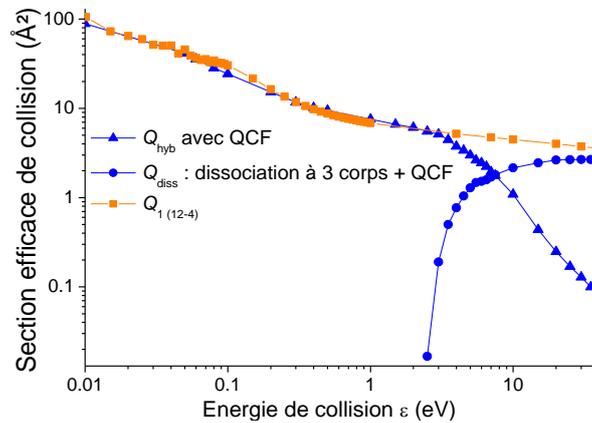
Dans le cadre de cette méthode, que nous qualifierons de méthode *inverse*, les paramètres  $n$ ,  $\varepsilon_p$ ,  $a$  et  $r_m$  ont été ajustés jusqu'à trouver un bon accord entre les mobilités calculées et les mobilités expérimentales disponibles à faibles champs  $E/N$  (entre 1 Td et 25 Td). Ces mobilités sont calculées à partir de la section efficace élastique obtenue à l'aide d'un calcul semi-classique JWKB utilisant le potentiel d'interaction  $V_{core}(r)$  défini à la relation (3.5). Une fois les paramètres bien déterminés, un calcul JWKB sur un domaine d'énergie plus large nous permet alors

d'obtenir, suite à un calcul Monte Carlo, les coefficients de transport à des champs électriques réduits supérieurs à ceux donnés par Ellis *et al* [16]. Plusieurs jeux de paramètres  $n$ ,  $\varepsilon_w$ ,  $a$  et  $r_m$  ont permis de fitter correctement les résultats expérimentaux au niveau du plateau mais un seul a permis de reproduire la pente de la montée correctement, c'est-à-dire les mesures autour de 20 Td. Ce jeu prend pour valeurs :  $n = 12$ ,  $\varepsilon_w = 0.168$  eV,  $a = 0.01$  Å,  $r_m = 1.55$  Å. La Figure III.37 montre la section efficace de transfert de quantité de mouvement obtenue à partir de ce potentiel d'interaction (12-4) core. Les sections efficaces *hybrides* obtenues pour les ions initialement excités à ZPE (après application du QCF) y sont également présentées à titre de comparaison. Nous voyons sur cette figure que la section efficace élastique calculée à partir du potentiel (12-4) core est proche de la section efficace *hybride* totale  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon) + Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$ , mis à part autour de 0.3 eV. La section efficace *inverse*, étant jusqu'à 20% supérieure à la section efficace *hybride* dans ce domaine d'énergie, mène alors à des mobilités calculées avec la méthode *inverse* inférieures aux mobilités *hybrides* à faibles champs électrique réduits  $E/N$  (cf. Figure III.38 et Tableau A.3 dans l'Annexe A). Par contre, à partir de  $E/N = 60$  Td, les mobilités calculées avec les deux méthodes sont similaires se trouvant même dans leurs barres d'erreur respectives. Cette méthode *inverse*, qui se base sur un potentiel sphérique non-physique pour décrire un système de collision ion polyatomique-neutre, donne de manière surprenante des résultats en excellent accord avec les résultats théoriques (*hybrides*) reproduisant précisément le maximum de la mobilité *hybride*.

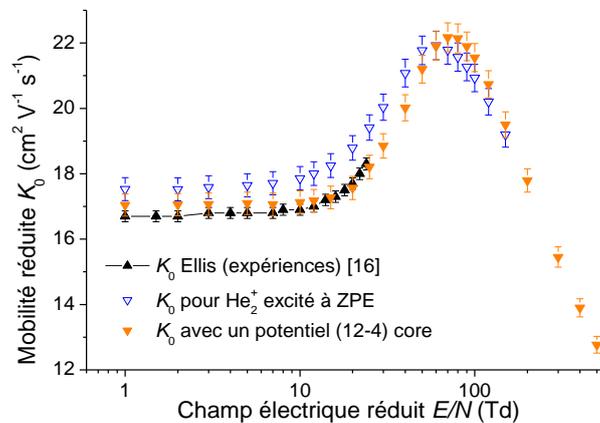
De plus, comme précédemment, les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale,  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$ , ont été calculées en utilisant ce potentiel (12-4) core. Ces coefficients de transport sont présentés sur Figure III.39 et comparés aux résultats *hybrides* (voir également Tableau A.4 dans l'Annexe A). Un bon accord entre les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale issues des deux méthodes est obtenu, avec une erreur relative moyenne entre résultats *inverses* et *hybrides* de 5% et 2.2% et une erreur relative maximale de 25.35% et 19.15% à 150 Td, respectivement.

Cette méthode d'approximation est alors assez puissante pour permettre le calcul des coefficients de transport des ions polyatomiques dans leur gaz parent. Elle permet en fait de définir une section efficace « effective » unique dans laquelle seraient regroupés les processus élastique et inélastiques permettant d'obtenir les bons coefficients de transport. De plus, un gain en temps de calcul par rapport à la méthode *hybride* ainsi que des efforts moindres pour la mise en place du code *inverse* (simple approximation semi-classique JWKB) sont des avantages importants qui peuvent justifier son utilisation. Cependant, cette méthode se basant sur une simple courbe de potentiel, ne permet pas d'avoir accès aux constantes de réaction pour les

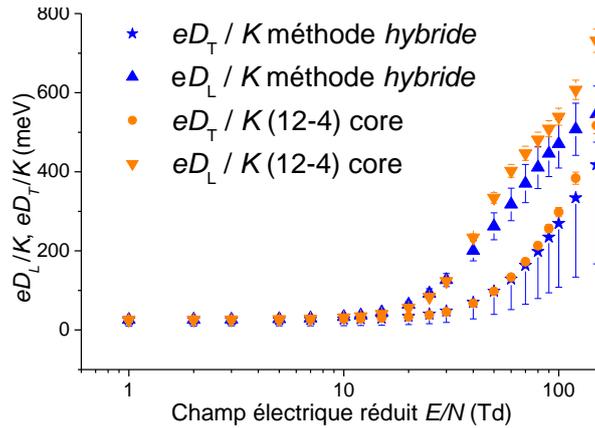
processus inélastiques comme  $k_{\text{diss}}$  pour la dissociation à trois corps par exemple. Nous confronterons à nouveau, au chapitre suivant, la méthode *inverse* à la méthode *hybride* pour le calcul des coefficients de transport des ions Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> dans l'argon pur de manière à vérifier les présentes conclusions.



**Figure III.37.** Section efficace de collision obtenue à partir d'un potentiel (12-4) core et comparée à celles obtenues avec un calcul *hybride* après application du facteur de correction quantique QCF lorsque les ions He<sub>2</sub><sup>+</sup> sont initialement excités à ZPE.



**Figure III.38.** Mobilités réduites calculées à partir d'un potentiel d'interaction sphérique effectif (12-4) core et comparées à celles obtenues avec la méthode *hybride* lorsque les ions He<sub>2</sub><sup>+</sup> sont initialement excités à ZPE (voir données tabulées dans le Tableau A.3 de l'Annexe A).



**Figure III.39.** Energies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale,  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$ , obtenues à partir du potentiel d'interaction effectif (12-4) core et comparées à celles obtenues avec la méthode *hybride* (voir données tabulées dans le Tableau A.4 de l'Annexe A).

### III.4. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, les coefficients de transport des ions  $\text{He}^+$  et surtout  $\text{He}_2^+$ , jouant un rôle important sur les propriétés physiques et chimiques des jets de plasma utilisant l'hélium comme gaz porteur, ont été calculés. Ces données sont d'une importance capitale pour la modélisation de ces jets de plasma, pour quantifier voire contrôler les espèces actives.

Concernant les ions atomiques  $\text{He}^+$ , les sections efficaces différentielles et de transfert de quantité de mouvement ont été calculées à l'aide d'un calcul quantique 1D exact en considérant différents potentiels d'interaction  $\text{He}_2^+$  publiés [2,4–12]. Les sections efficaces différentielles ont tout d'abord été considérées pour le calcul Monte Carlo des coefficients de transport des ions  $\text{He}^+$  dans l'hélium pur. L'erreur statistique maximale due à la méthode Monte Carlo est dans ce cas de 0.7%. Les mobilités réduites obtenues avec les différents potentiels d'interaction ont alors été comparées aux résultats expérimentaux [16,19]. Le meilleur accord fut obtenu entre le potentiel de Cencek-Xie *et al* [4,5,10] et les mesures de Helm [19] avec qui les résultats présentent un écart relatif moyen inférieur à 0.45%. Les coefficients de diffusion longitudinale et transversale ont également été calculés et une erreur relative inférieure à 3% a été obtenue par rapport aux résultats expérimentaux de Stefansson *et al* [21]. D'autre part, de par cette étude, il a pu être mis en évidence une sensibilité importante des coefficients de transport aux potentiels d'interaction. La précision globale des potentiels incluant la partie répulsive et attractive peut alors être testée par le calcul des mobilités par exemple, alors que la spectroscopie ne permet d'avoir que quelques données comme l'énergie de dissociation  $D_e$  ou la distance internucléaire

d'équilibre  $r_e$ . Il a également été montré que l'approximation semi-classique JWKB donne des résultats très proches des résultats quantiques et peut être considérée comme une bonne approximation pour un système symétrique lorsque qu'une grande précision de calcul n'est pas demandée. Enfin, il a pu être montré que l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement au lieu des sections efficaces différentielles dans le code Monte Carlo, est également une bonne approximation pour le calcul de mobilités réduites par sa prise en compte indirecte de l'anisotropie du système d'interaction. En effet, un écart relatif maximal de  $\pm 2\%$  entre les mobilités réduites Monte Carlo *ab initio* et les mobilités réduites approchées a été obtenu. Cette méthode d'approximation permet également d'obtenir les coefficients de diffusion longitudinale avec une erreur relative maximale de  $\pm 12\%$  environ. Cependant, en ce qui concerne les coefficients de diffusion transversale l'erreur relative maximale s'envole à 50% à 150 Td et semble augmenter au-delà. Ces résultats sont très importants du fait qu'ils permettent de valider l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement pour le calcul des mobilités et des coefficients de diffusion longitudinale (importants pour la modélisation fluide) tout en gagnant un temps de calcul considérable. Cette méthode a d'ailleurs été utilisée pour le calcul des coefficients de transport des ions He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans He.

En effet, plusieurs méthodes ont permis le calcul des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement du système d'interaction He<sub>2</sub><sup>+</sup>/He. Elles ont été calculées à l'aide d'une méthode quantique, semi-classique (JWKB) ou *hybride* et ont permis, à l'aide de simulations Monte Carlo, d'obtenir les mobilités réduites des ions He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans He (avec  $\pm 2\%$  d'erreur statistique). La méthode quantique est en principe exacte dans le cas où elle considère tous les degrés de liberté du système. Cependant, de tels calculs quantiques 3D seraient trop compliqués à mettre en place et sont en dehors des objectifs de ce travail. Des approximations ont donc dues être faites. Nous nous sommes alors limités à des calculs où la distance internucléaire  $r_{\text{fix}}$  de l'ion diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> est gelée, l'anisotropie de l'interaction ion moléculaire-atome étant simplement prise en compte par une moyenne sur les angles d'approche (approximation IOS). Ceci a mené à une claire surestimation de la mobilité avec un écart relatif minimal de 18% lorsque  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. et de 10% pour  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u., et donc à une sous-estimation des sections efficaces de collision. Des résultats similaires ont été obtenus avec la méthode semi-classique, ce qui suggère que les processus inélastiques (transfert de charge et excitation électronique de l'ion) ne jouent pas de rôle significatif sur la mobilité des ions. D'ailleurs, le calcul Monte Carlo a montré que les constantes de réaction associées à ces processus sont nulles. Ceci a été également confirmé par un calcul quantique dans la base adiabatique. La méthode quantique 1D pour le calcul des sections efficaces de collision des systèmes d'interaction ion diatomique-atome a alors été

abandonnée et n'a donc pas été utilisée par la suite. D'autre part, la méthode *hybride* ne souffre pas de cette limitation, à savoir que les mouvements de rotation et de vibration ainsi que la fragmentation de l'ion moléculaire sont explicitement pris en compte. Cependant, la trajectoire des noyaux y est décrite par des équations classiques et les effets quantiques associés sont alors négligés. Ces calculs ont mené à une sous-estimation de 13% des mobilités et donc à une surestimation des sections efficaces de collision où l'ion  $\text{He}_2^+$  est supposé initialement figé à sa position d'équilibre. Les résultats expérimentaux se trouvant donc compris entre calculs quantiques et *hybrides*, ceci nous a encouragé à prendre en compte les effets quantiques associés aux noyaux dans les calculs *hybrides*. Des calculs quantiques et *hybrides* effectués dans les mêmes conditions nous ont permis de déterminer un facteur de correction quantique (QCF) à appliquer aux sections efficaces *hybrides* de manière à y inclure indirectement les effets quantiques. De plus, les ions  $\text{He}_2^+$  ont été considérés initialement excités à l'énergie de point zéro (ZPE) de manière à inclure les effets de délocalisation des noyaux. De tels calculs ont permis d'obtenir des mobilités réduites très satisfaisantes avec un écart relatif moyen de 5% environ par rapport aux résultats expérimentaux. Par ailleurs, les coefficients de diffusion longitudinale et transversale et les constantes de réaction pour la dissociation à trois corps ont également été calculés dans ces conditions avec les erreurs statistiques dues à l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement au lieu des sections efficaces différentielles. Finalement, un potentiel rigide sphérique a été utilisé pour un calcul semi-classique JWKB de la section efficace élastique de collision. Dans ce cas, l'ion diatomique est gelé mais est en plus représenté par un potentiel sphérique. Ce potentiel a été déterminé de manière à ce que les mobilités calculées soient en accord avec les données expérimentales disponibles à faibles champs électrique réduits. La section efficace de transfert de quantité de mouvement effective a alors été calculée à des énergies relatives de collisions qui permettent d'obtenir les coefficients de transport à des champs électriques réduits  $E/N$  élevés. Il est intéressant de noter que ces résultats extrapolés sont en bon accord avec les résultats *hybrides*, reproduisant de manière précise le maximum de la mobilité. Ceci donne une certaine crédibilité à cette méthode, pourtant basée sur un potentiel d'interaction sphérique à un seul canal, utilisant un calcul semi-classique JWKB pour l'étude d'un système d'interaction ion polyatomique-atome parent. De plus, un bon accord des coefficients de diffusion longitudinale et transversale calculés avec ces deux méthodes a été mis en évidence avec des écarts relatifs moyens de 5% et 2.2% respectivement. Cette méthode permet donc d'obtenir une section efficace de collision effective regroupant processus élastique et inélastiques menant à des coefficients de transport en accord avec les mesures. Enfin, nous

pouvons noter que, comme dans le système d'interaction He<sup>+</sup>/He, les calculs des coefficients de transport sont très sensibles aux sections efficaces de collision.

Les études menées sur les ions atomique He<sup>+</sup> et diatomique He<sub>2</sub><sup>+</sup> ont été présentées lors de conférences internationales [35,36] puis publiées dans les revues Journal of Physics B [37] et Physical Review E [38].

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2013), At. Spectra Database (ver. 5.1) [Online]: <http://physics.nist.gov/asd>
- [2] J. Barata and C. Conde, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **619**, 21 (2010).
- [3] F. X. Gadéa and I. Páidarová, Chem. Phys. **209**, 281 (1996).
- [4] J. Xie, B. Poirier, and G.I Gellene, J. Chem. Phys. **122**, 184310 (2005).
- [5] J. Xie, B. Poirier, and G.I Gellene, personal communication (2012).
- [6] B. Deguilhem, *Calcul ab Initio d'observables pour les Condensats d'hélium métastable*, Thèse de l'Université de Toulouse Paul Sabatier (2009).
- [7] B. Deguilhem and F.X. Gadea, personal communication (2012).
- [8] A. Carrington, C.H. Pyne, and P.J. Knowles, J. Chem. Phys. **102**, 5979 (1995).
- [9] W.C. Tung, M. Pavanello, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **136**, 104309 (2012).
- [10] W. Cencek and J. Rychlewski, J. Chem. Phys. **102**, 2533 (1995).
- [11] F. Calvo, F. Y. Naumkin, and D. J. Wales, J. Chem. Phys. **135**, 124308 (2011).
- [12] F. Calvo, F. Y. Naumkin, and D. J. Wales, personal communication (2012).
- [13] M. Child, *Molecular collision theory* (Dover Publications, Mineola, NY, 1996).
- [14] H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, Proc. R. Soc. A **144**, 188 (1934).
- [15] K. Morawetz, M. Schlages, and D. Kremp, Phys. Rev. E **48**, 2980 (1993).
- [16] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, and L. A. Viehland, At. Data Nucl. Data Tables **17**, 177 (1976).
- [17] E. C. Beaty and P. L. Patterson, Phys. Rev. **137**, A346 (1965).
- [18] J. A. Hornbeck, Phys. Rev. **84**, 615 (1951).
- [19] H. Helm, J. Phys. B At. Mol. Phys. **10**, 3683 (1977).
- [20] L. A. Viehland and E. A. Mason, At. Data Nucl. Data Tables **60**, 37 (1995).

- 
- [21] T. Stefansson, T. Berge, R. Lausund, and H. R. Skullerud, *J. Phys. Appl. Phys.* **21**, 1359 (1988).
- [22] P. Watts and A. Wilders, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **112**, 179 (1992).
- [23] D. Nelson, *Modélisation des données de base ioniques appliquées à l'étude électrique des réacteurs plasmas de dépollution des gaz d'échappement*, Thèse de l'Université de Toulouse Paul Sabatier (2002).
- [24] D. Nelson, M. Benhenni, M. Yousfi, and O. Eichwald, *J. Phys. Appl. Phys.* **34**, 3247 (2001).
- [25] M. Benhenni, J. de Urquijo, M. Yousfi, J. L. Hernandez-Ávila, N. Merbahi, G. Hinojosa, and O. Eichwald, *Phys. Rev. E* **71**, 036405 (2005).
- [26] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3540 (1963).
- [27] P. J. Knowles, J. N. Murrell, and E. J. Hodge, *Mol. Phys.* **85**, 243 (1995).
- [28] P. J. Knowles and J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **87**, 827 (1996).
- [29] M. Ovchinnikov, B. L. Grigorenko, K. C. Janda, and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **108**, 9351 (1998).
- [30] G. A. Parker and R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **68**, 1585 (1978).
- [31] M. Yousfi, A. Hennad, and O. Eichwald, *J. Appl. Phys.* **84**, 107 (1998).
- [32] R. J. Munn, E. A. Mason, and F. J. Smith, *J. Chem. Phys.* **41**, 3978 (1964).
- [33] E. A. Mason and E. W. McDaniel, *Transport. Properties of Ions in Gases* (Wiley, 2005).
- [34] E. A. Mason, H. O'Hara, and F. J. Smith, *J. Phys. B.* **5**, 169 (1972).
- [35] A. Chicheportiche, B. Lepetit, M. Benhenni, F.X. Gadea, and M. Yousfi, *Integral cross sections of  $He^+/He$  and  $He_2^+/He$  interaction systems for optimization of low temperature plasma sources for biomedical uses*, in ESCAMPIG XXI (Viana Do Castelo, Portugal, 2012).
- [36] A. Chicheportiche, M. Benhenni, M. Yousfi, B. Lepetit, R. Kalus, and F.X. Gadea, *Collision cross-sections and reduced mobility of  $He_2^+$  ions colliding with He for optimization of low temperature plasma sources for biomedical uses*, in 31st ICPIG (Granada, Spain, 2013). [http://www.icpig2013.net/papers/250\\_3.pdf](http://www.icpig2013.net/papers/250_3.pdf)
- [37] A. Chicheportiche, B. Lepetit, M. Benhenni, F.X. Gadea and M. Yousfi, *J. Phys. B* **46**, 065201 (2013).
- [38] A. Chicheportiche, M. Benhenni, M. Yousfi, B. Lepetit, R. Kalus, and F. X. Gadea, *Phys. Rev. E* **88**, 043104 (2013).
-

# CHAPITRE IV

## SYSTÈMES D'INTERACTION $\text{Ar}^+/\text{Ar}$ ET $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$

### IV.1. INTRODUCTION

Au cours du chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux données de base des ions présents dans les dispositifs plasmas utilisant l'hélium comme gaz porteur et les coefficients de transport ions atomiques  $\text{He}^+$  et diatomiques  $\text{He}_2^+$ , responsables de la formation et de la propagation de l'onde d'ionisation, ont été calculés. Cependant, de manière à générer des espèces actives différentes que celles obtenues avec les jets d'hélium, il est intéressant d'envisager l'utilisation d'autres gaz porteurs. L'argon semble être un bon candidat car ce gaz est d'une part moins cher que l'hélium, et d'autre part, permet d'anticiper la pénurie future d'hélium à travers le monde. Comme il a été précisé dans le Chapitre I, la cinétique des ions d'argon joue un rôle important sur la formation des espèces actives [1–3]. Ainsi, il est absolument nécessaire de connaître précisément les coefficients de transport des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans l'Ar pour modéliser les mécanismes de formation et de transport des ondes d'ionisation et ainsi pouvoir quantifier la production des espèces actives produites par le jet de plasma.

Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, les ions atomiques  $\text{Ar}^+$  et diatomiques  $\text{Ar}_2^+$  peuvent se trouver dans deux états de structure fine différents. Une partie des ions se trouve à l'état fondamental où le moment angulaire total (orbital + spin) de l'ion  $J = 3/2$ . Ceci correspond à deux valeurs absolues possibles  $\Omega = (1/2, 3/2)$  de projection de ce moment angulaire total sur un axe donné. Ainsi, les ions atomiques et diatomiques dans l'état fondamental sont respectivement notés  $\text{Ar}^+(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  et  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$ . Une autre partie des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  se trouve

dans l'état excité où  $J = 1/2$  et inclut des ions avec  $\Omega = 1/2$  seulement. Les ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans cet état sont respectivement notés  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$  et  $\text{Ar}_2^+(\text{II}(1/2)_u)$ .

Ce chapitre sera alors, dans une première partie, consacré aux ions atomiques  $\text{Ar}^+$  entrant en collision avec leur atome parent Ar. Au cours de cette étude, différents potentiels d'interaction électrostatiques issus de la littérature vont être utilisés pour le calcul des coefficients de transport des ions  $\text{Ar}^+$  à l'état fondamental et excité et le modèle semi-empirique de Cohen-Schneider [4] sera utilisé pour inclure les interactions spin-orbite. Une étude comparative des différents potentiels avec inclusion du spin-orbite sera alors menée. Enfin, le passage dans la base diabatique permettant un calcul des sections efficaces de collision élastique et inélastique sera explicité. Par la suite, quelques précisions seront apportées sur les différentes transitions possibles des ions  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$  et  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$  entrant en collision avec leur atome parent Ar. Les sections efficaces de collision seront alors calculées séparément pour les ions  $\text{Ar}^+$  dans l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  et excité  $^2\text{P}_{1/2}$  pour des énergies relatives de collision allant de 1 meV jusqu'à 12 eV. Nous aurons alors accès, à l'aide des sections efficaces différentielles, aux coefficients de transport Monte Carlo *ab initio* des ions  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$  et  $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$  dans Ar pour des champs électriques réduits compris entre 1 Td et 1500 Td. Une comparaison avec les mesures nous permettra, d'estimer la proportion d'ions excités considérés dans les mesures expérimentales. Egalement, nous pourrons en ignorant les processus de changement de spin dans le calcul Monte Carlo, estimer leurs effets sur les coefficients de transport. Enfin, de manière à confirmer le résultat obtenu au Chapitre III, à savoir que l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement (méthode approchée) a permis, entre autres, d'obtenir les mobilités réduites avec une erreur statistique de  $\pm 2\%$ , une étude comparative entre coefficients de transport Monte Carlo *ab initio* et approchés pour les ions  $\text{Ar}^+$  sera menée.

La seconde partie de ce chapitre, sera consacrée au calcul des coefficients de transport des ions  $\text{Ar}_2^+$  dans Ar. Le but de cette étude sera d'étendre les données expérimentales des mobilités disponibles pour des champs électriques réduits compris en 10 Td et 170 Td seulement ainsi que de calculer les coefficients de diffusion et les constantes de réaction non disponibles dans la littérature. Pour cela, les surfaces de potentiel  $\text{Ar}_3^+$  décrivant le système d'interaction  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$  seront obtenues à partir du modèle DIM présenté au chapitre précédent et auquel les courbes de potentiel d'interaction  $\text{Ar}_2^+$  (contribution diatomique) ayant permis d'obtenir le meilleur accord entre calculs et mesures des coefficients de transport des ions  $\text{Ar}^+$  dans l'Ar seront intégrées. Les sections efficaces de collision du système d'interaction  $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}$  seront alors calculées en utilisant la méthode *hybride* pour des énergies relatives de collision comprises entre 0.01 eV et 20 eV. Elles permettront, par un calcul Monte Carlo, de calculer les mobilités ainsi que les coefficients

de diffusion longitudinale et la constante de réaction associée à la disparition de l'ion Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> jusqu'à un champ électrique réduit de 700 Td. Aussi, l seront calculées. Enfin, la méthode *inverse*, utilisée en tant qu'approximation au chapitre précédent pour déterminer les coefficients de transport des ions He<sub>2</sub><sup>+</sup> dans l'He, sera également confrontée ici aux résultats *hybrides*. Rappelons que la méthode *inverse* se base sur un potentiel sphérique effectif pour extrapoler les coefficients de transport disponibles à faibles champs électriques réduits et ne représente donc en aucun cas le système physique.

## **IV.2. SYSTÈME D'INTERACTION Ar<sup>+</sup>/Ar**

### **IV.2.1. Potentiels d'interaction Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>**

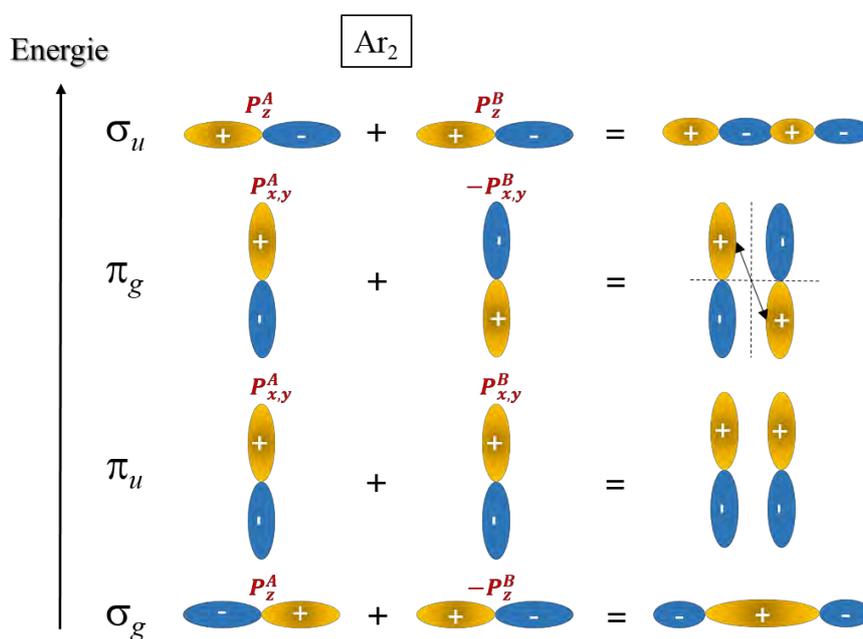
#### **IV.2.1.1. Potentiels d'interaction Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> adiabatiques sans prise en compte des interactions spin-orbite**

Précédemment, lors de l'étude du système d'interaction He<sup>+</sup>/He, nous avons pu voir que le potentiel associé est composé de deux courbes découplées:

- une fortement attractive  $\Sigma_u^+$
- et une seconde fortement répulsive  $\Sigma_g^+$

L'utilisation de ces courbes pour l'étude du système d'interaction He<sup>+</sup>/He était simple de par le découplage des états  $u$  et  $g$ . Par contre, pour l'étude du système d'interaction Ar<sup>+</sup>/Ar, quatre courbes de potentiel (qui n'incluent pas les couplages spin-orbite) doivent être considérées. En effet, la configuration moléculaire du dimère Ar<sub>2</sub> est différente de celle du dimère He<sub>2</sub> du fait d'une configuration électronique différente. La configuration électronique de Ar s'écrivant  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , la configuration moléculaire du dimère Ar<sub>2</sub> se décrit alors à l'aide d'orbitales moléculaires (O.M.)  $\sigma$  et  $\pi$ . Il va donc y avoir un recouvrement axial des orbitales  $P_z$  (selon l'axe des noyaux, l'O.M. formée sera alors de type  $\sigma$ ) ou un recouvrement latéral des orbitales  $P_{x,y}$  (l'O.M. formée sera alors de type  $\pi$ ). Chacune de ces configurations peut se trouver dans un état de symétrie *gerade* ou *ungerade*. Nous aurons donc quatre états moléculaires différents (6 en fait dont 2 dégénérés  $\pi^x$  et  $\pi^y$ ) pour le système d'interaction Ar<sup>+</sup>/Ar, qui dans un ordre décroissant d'énergie sont (cf. Figure IV.1) :

1.  $\sigma_u$ : état fortement anti-liant du fait du fort recouvrement axial des orbitales  $P_z^A$  et  $P_z^B$  ( $A$  et  $B$  étant deux atomes d'argon) et des signes  $+ -$  face à face.
2.  $\pi_g$ : état faiblement anti-liant du fait du faible recouvrement axial des orbitales  $P_{x,y}^A$  et  $-P_{x,y}^B$  et des signes  $+ -$  face à face.
3.  $\pi_u$ : état faiblement liant du fait du faible recouvrement latéral des orbitales  $P_{x,y}^A$  et  $P_{x,y}^B$  et des signes  $++$  face à face.
4.  $\sigma_g$ : état fortement liant du fait du fort recouvrement axial des orbitales  $P_z^A$  et  $-P_z^B$  et des signes  $++$  face à face.

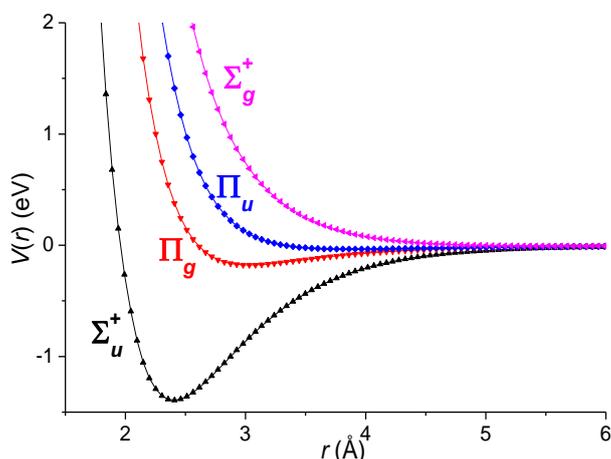


**Figure IV.1.** États moléculaires (ordre décroissant d'énergie) du dimère Ar<sub>2</sub>.

L'allure des quatre courbes électrostatiques adiabatiques de potentiel Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> peut être interprétée par un simple modèle mono-électronique. Ainsi, pour les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ , il y a une interaction attractive lorsqu'un électron est enlevé d'une orbital anti-liante ( $\sigma_u$  ou  $\pi_g$ ) et répulsive quand il est enlevé d'une orbitale liante ( $\sigma_g$  ou  $\pi_u$ ). Les états  $\Sigma_u^+$  et  $\Pi_g$  seront donc respectivement plus et moins attractifs alors que les états  $\Sigma_g^+$  et  $\Pi_u$  seront respectivement plus et moins répulsifs.

Le premier état excité du neutre Ar et de l'ion Ar<sup>+</sup> sont respectivement à 11.6 eV (Ar: 3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)4s) et 15.8 eV (Ar<sup>+</sup>: 3p<sup>5</sup><sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) [5] au-dessus de l'état fondamental du neutre et le premier état excité de l'ion diatomique Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> est environ 12 eV asymptotiquement au-dessus de l'état fondamental du dimère ionique. Donc, en nous limitant à calculer les sections efficaces

du système d'interaction  $Ar^+/Ar$  pour des énergies relatives de collision  $\varepsilon$  jusqu'à 12 eV, seuls les quatre états électroniques  $\Sigma_u^+$ ,  $\Pi_g$ ,  $\Pi_u$  et  $\Sigma_g^+$  dissociant l'ion diatomique  $Ar_2^+$  à  $Ar^+ + Ar$  sont à considérer. La Figure IV.2 montre les quatre états électrostatiques du potentiel d'interaction  $Ar_2^+$  dans la base adiabatique. Les courbes de potentiels présentées ont été calculées à partir de formules analytiques proposées par Barata *et al* [6] qui dépendent de différents paramètres ajustés de manière à reproduire les données spectroscopiques expérimentales de Wüest and Merkt [7], telles que l'énergie de dissociation  $D_e$  ou la distance d'équilibre intranucléaire  $r_e$  pour chaque état électronique de  $Ar_2^+$ . Cependant, nous verrons dans le paragraphe suivant que les interactions spin-orbite sont à ajouter à ce potentiel électrostatique pour calculer les sections efficaces de collision. D'autres potentiels d'interaction  $Ar_2^+$  (sans inclusion des couplages spin-orbite), issus de la littérature, ont été considérés dans cette étude pour le calcul des sections efficaces de collision du système d'interaction  $Ar^+/Ar$  : les courbes de potentiels *ab initio* publiés par Whitaker *et al* [8], celles de Gadéa and Paidarová [9] et celles de Ha *et al* [10]. Whitaker *et al* ont déterminé un potentiel Born-Oppenheimer *ab initio* en utilisant une base Gaussienne et une interaction de configuration (CI) de référence non relativiste. Gadéa and Paidarová et Ha *et al* ont utilisé quant à eux un calcul CI non relativiste sur une base beaucoup plus grande permettant de déterminer les potentiels d'interaction  $Ar_2^+$  (voir références associées pour plus de détails). Ces trois potentiels *ab initio*, sont donnés sous forme de table dans la littérature.



**Figure IV.2.** Potentiel d'interaction  $Ar_2^+$  dans la base adiabatique obtenu pour les états électroniques  $\Sigma_u^+$ ,  $\Pi_g$ ,  $\Pi_u$  et  $\Sigma_g^+$ .

De manière à reproduire correctement les courbes de potentiels aux distances internucléaires  $r$  intermédiaires, une interpolation *spline-cubique* basée sur les points *ab initio* des différents auteurs a été effectuée. Il a parfois été nécessaire d'ajouter des points dans la zone attractive (à

relativement grande portée) de manière à supprimer les oscillations dues à la méthode d'interpolation *spline-cubique* par l'utilisation de la relation suivante,

$$V^{att}(r) = -\frac{\alpha_1}{2 \cdot r^4} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} + D \quad (4.1)$$

où  $V^{att}(r)$  est le potentiel attractif,  $r$  la distance internucléaire et  $\alpha_1$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  et  $D$  sont des constantes à déterminer de manière à ce que  $V^{att}(r)$  reproduise précisément les points *ab initio*. En dehors de cette région, les potentiels ont été extrapolés, à longue portée, par la formule standard du potentiel de polarisation,

$$V^l(r) = -\frac{\alpha}{2 \cdot r^4} + D \quad (4.2)$$

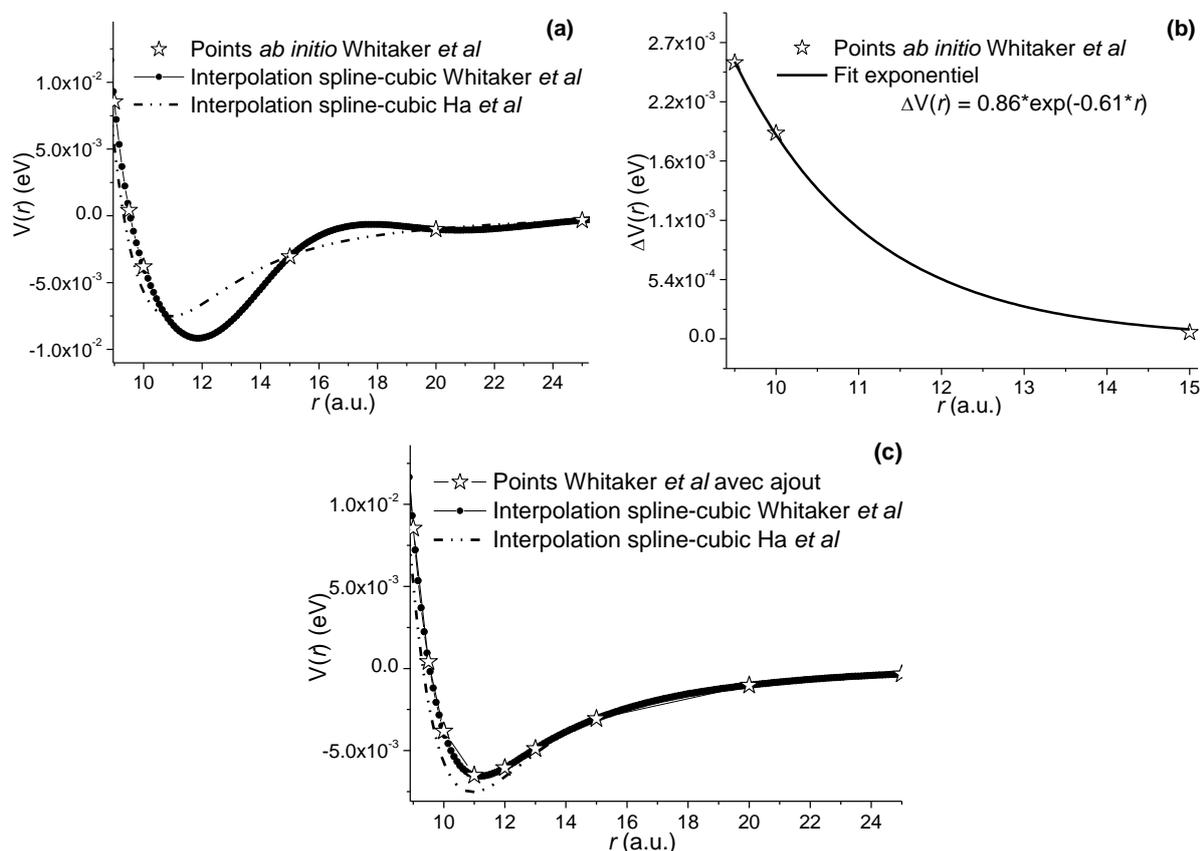
où  $V^l(r)$  est le potentiel à longue distance et  $\alpha = 10.891$  a.u. est la polarisabilité de l'argon. A courte portée, les courbes de potentiel ont été extrapolées par la relation exponentielle,

$$V^s(r) = A \cdot e^{-B \cdot r} + C \quad (4.3)$$

où  $V^s(r)$  est le potentiel à courte distance et  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont trois constantes calculées de manière à reproduire précisément les trois points *ab initio* de plus courte portée donnés par les auteurs. Cependant, pour les potentiels de Whitaker *et al* [8] et Gadéa and Paidarová [9], pour les états  $\Sigma^+_u$  et  $\Pi_g$ , les points donnés à courtes distances sont trop proches du puits de potentiel pour utiliser la relation (4.3) d'extrapolation répulsive. Une forme analytique exponentielle a alors été utilisée de manière à reproduire la différence entre les courbes de potentiels de Whitaker *et al* [8] ou de Gadéa and Paidarová [9] et celles de Ha *et al* [10] (pour qui des points sont disponibles dans la zone répulsive). Ceci a alors permis d'ajouter des points d'énergie aux potentiels de Whitaker *et al* et Gadéa and Paidarová à des distances internucléaires  $r$  plus petites que celles données par les auteurs et de pouvoir ainsi utiliser la relation (4.3). Enfin, cette méthode a également été utilisée pour bien reproduire la courbe  $\Sigma^+_g$  du potentiel de Whitaker *et al*. La Figure IV.3 (a) montre que l'interpolation *spline-cubique* ne permet pas de reproduire correctement le puits de potentiel à l'aide des seuls points donnés par l'auteur. De plus, nous pouvons noter la présence d'oscillations dues à la méthode d'interpolation. La courbe  $\Sigma^+_g$  obtenue pour Ha *et al* y est aussi représentée à titre de comparaison. Il alors est clair que des points doivent être ajoutés au niveau du puits de potentiel de manière à bien représenter le puits

ce qui permettrait également de supprimer les oscillations présentes. La Figure IV.3 (b) montre les différences entre les courbes de Whitaker *et al* et Ha *et al* pour certaines distances internucléaires ainsi que le fit exponentiel correspondant. Enfin, la Figure IV.3 (c) représente l'interpolation *spline-cubique* finale pour l'état  $\Sigma_g^+$  de Whitaker *et al* une fois l'ajout de points ayant été effectué.

Pour les différents potentiels, les valeurs obtenues du paramètre  $\alpha_1$  sont très proches de la polarisabilité  $\alpha$  de l'argon alors que les paramètres  $C_6$  and  $C_8$  dépendent plus des calculs *ab initio* et jouent ainsi le rôle de termes correctifs. Rappelons toutefois que dans tous les cas, l'extrapolation à longues distances s'est faite selon la relation (4.2). Le paramètre  $D$  dépend lui aussi des calculs *ab initio*, c'est-à-dire de l'énergie asymptotique des différents états donnée par les auteurs.



**Figure IV.3.** Interpolation spline-cubic de la courbe de potentiel courbe  $\Sigma_g$  de Whitaker *et al* [8] (a) avant et (c) après l'ajout de points par un fit (b) de la différence des états  $\Sigma_g$  de Whitaker *et al* et Ha *et al* [10]. Les distances internucléaires  $r$  sont exprimées en unités atomiques (1 a.u. = 0.529 Å).

### IV.2.1.2. Prise en compte du couplage spin-orbite: base adiabatique

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne qui peut interagir avec l'aimantation (moment magnétique) intrinsèque associée au spin du même électron. On qualifie cette interaction (faible) de couplage spin-orbite (SO) qui peut être décrite à travers le potentiel d'interaction. En effet, lorsque l'on tient compte du spin-orbite, l'Hamiltonien électronique total  $H_{\text{elec}}$  de l'atome s'écrit sous la forme,

$$H_{\text{elec}} = H_0 + H_{\text{SO}} \quad (4.4)$$

où est  $H_0$  est l'Hamiltonien électrostatique de l'atome et  $H_{\text{SO}}$  est la contribution de l'interaction spin-orbite. Sans interactions SO, la base  $\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_z, \mathbf{s}^2, \mathbf{s}_z$  est utilisée car  $\vec{\mathbf{l}}$  et  $\vec{\mathbf{s}}$  commutent avec  $H_0$  et sont donc découplés. Lorsque l'on prend en compte ces interactions,  $\vec{\mathbf{l}}$  et  $\vec{\mathbf{s}}$  ne commutent plus avec  $H_{\text{elec}}$ . On introduit alors un nouvel opérateur  $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{l}} + \vec{\mathbf{s}}$  qui commute avec  $H_{\text{SO}}$ . La base utilisée est donc maintenant  $\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z$ . Ainsi, le bon nombre quantique est maintenant  $\Omega = l_z + s_z$ . Pour inclure les interactions SO, le modèle semi-empirique de Cohen-Schneider [4] peut être utilisé. Ce modèle permet d'exprimer les états électroniques avec prise en compte des interactions spin-orbite (dans une base notée  $(\Sigma, \Pi^1, \overline{\Pi^1})$ ) à partir des états électrostatiques (dans la base adiabatique  $(\Sigma^+$  et  $\Pi)$ ) comme le montre le Tableau IV.1 où  $a = 4.3485 \cdot 10^{-3}$  a.u. [5] est un paramètre lié à la structure fine de l'atome (voir Annexe C pour plus de détails sur la prise en compte du SO). Pour prendre en compte les interactions SO, le modèle de Cohen-Schneider introduit donc un couplage entre les différents états  $\Sigma, \Pi^1, \overline{\Pi^1}$  (pour chaque état de symétrie  $g/u$ ) à partir des courbes de potentiel électrostatiques  $\Sigma^+$  et  $\Pi$ .

**Tableau IV.1.** Hamiltonien électronique du système  $H_{\text{elec}}$  dans la base  $(\Sigma, \Pi^1, \overline{\Pi^1})$  pour chaque état de symétrie  $u$  et  $g$  écrit à l'aide du modèle semi-empirique de Cohen-Schneider [4].

...	$\Sigma_{u,g} : (J=3/2; \Omega=1/2)$	$\overline{\Pi^1}_{u,g} : (J=1/2; \Omega=1/2)$	$\Pi^1_{u,g} : (J=3/2; \Omega=3/2)$
$\Sigma_{u,g}$	$E_{\Sigma^+_{u,g}}$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0
$\overline{\Pi^1}_{u,g}$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	$E_{\Pi_{u,g}} + \frac{a}{2}$	0
$\Pi^1_{u,g}$	0	0	$E_{\Pi_{u,g}} - \frac{a}{2}$

Ainsi, comme le montre l'Annexe C, l'opérateur  $H_{SO}$  s'écrit alors pour chaque état symétrie  $g/u$  tel que,

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{a}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{a}{\sqrt{2}} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{a}{2} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Avec cette méthode, nous nous trouvons donc dans la base adiabatique par rapport aux interactions électrostatiques ( $\Sigma^+$ ,  $\Pi$ ) mais diabatique par rapport au SO (l'Hamiltonien électronique total présente des termes non-diagonaux de couplages entre les états  $\Sigma : (J=3/2; \Omega=1/2)$  et  $\overline{\Pi}^1 : (J=1/2; \Omega=1/2)$  liés aux interactions SO). De plus, pour  $\Omega = 3/2$  la matrice  $H_{elec}$  est naturellement diagonalisée et complètement découplée des états pour qui  $\Omega = 1/2$ . La valeur  $\Omega$  restera alors constante lors d'une collision entre Ar<sup>+</sup> et Ar alors que le moment orbital total  $J$  pourra être modifié (couplages entre  $J = 3/2$  et  $J = 1/2$  pour  $\Omega = 1/2$ ). Dans la section suivante, nous nous intéresserons plus en détail aux transitions possibles des ions Ar<sup>+</sup>. En diagonalisant la matrice  $H_{elec}$  du Tableau IV.1, les couplages entre les différents états disparaissent (base adiabatique pour les interactions électrostatiques et pour le spin-orbite). Dans cette base délocalisée, les états électroniques sont au nombre de six : deux courbes pour  $\Omega=1/2$  et une seule courbe pour  $\Omega=3/2$  pour chaque état de symétrie  $g$  et  $u$ . Nous noterons ces six états adiabatiques tels que:

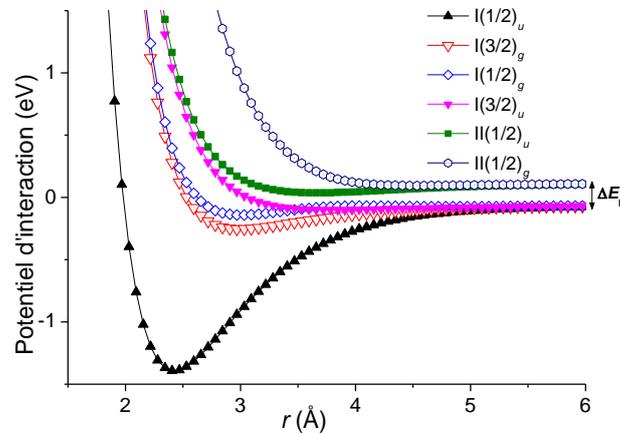
$$H_{elec}^{mol} = \text{diag}(H_{elec}) = \begin{pmatrix} I(1/2)_{g,u} & 0 & 0 \\ 0 & II(1/2)_{g,u} & 0 \\ 0 & 0 & I(3/2)_{g,u} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

où  $\Omega$  est donné entre parenthèses et la symétrie  $g/u$  se trouve en indice. I et II correspondent respectivement à  $J = 3/2$  et  $J = 1/2$  asymptotiquement. La Figure IV.4 montre les courbes de potentiel  $u$  et  $g$  avec inclusion des couplages SO dans la base adiabatique. Nous remarquons sur cette figure que les courbes de potentiel  $I(1/2)_{u,g}$  et  $I(3/2)_{u,g}$  présentent la même énergie asymptotique, alors que  $II(1/2)_{u,g}$  présentent une énergie asymptotique supérieure. La différence d'énergie  $\Delta E_p$  entre les états asymptotiques peut être calculée à partir de la matrice (4.5) en s'intéressant aux valeurs propres de cette dernière. Une première, évidente, concerne l'état  $I(3/2)_{g,u}$  et vaut  $\lambda_3 = -1/2a$ . Les autres valeurs propres correspondant respectivement à  $I(1/2)_{g,u}$

et  $\Pi(1/2)_{g,u}$  sont égales à  $\lambda_1 = \lambda_3 = -1/2a$  et  $\lambda_2 = a$ . Les énergies asymptotiques des états  $I(1/2)_{g,u}$  et  $I(3/2)_{g,u}$  sont donc décalées de  $-1/2a$  par rapport à l'énergie asymptotique des états électrostatiques découplés  $\Sigma^+$  et  $\Pi$  (énergie asymptotique prise à 0) et  $I(1/2)_{g,u}$  présentent une énergie asymptotique supérieure de  $+a$ . La différence d'énergie  $\Delta E_p$  entre le couple  $I(1/2)_{g,u}$ ,  $I(3/2)_{g,u}$  et  $\Pi(1/2)_{g,u}$  vaut donc,

$$\Delta E_p = a - \left(-\frac{a}{2}\right) = \frac{3}{2}a = 0.1775 \text{ eV} \quad (4.7)$$

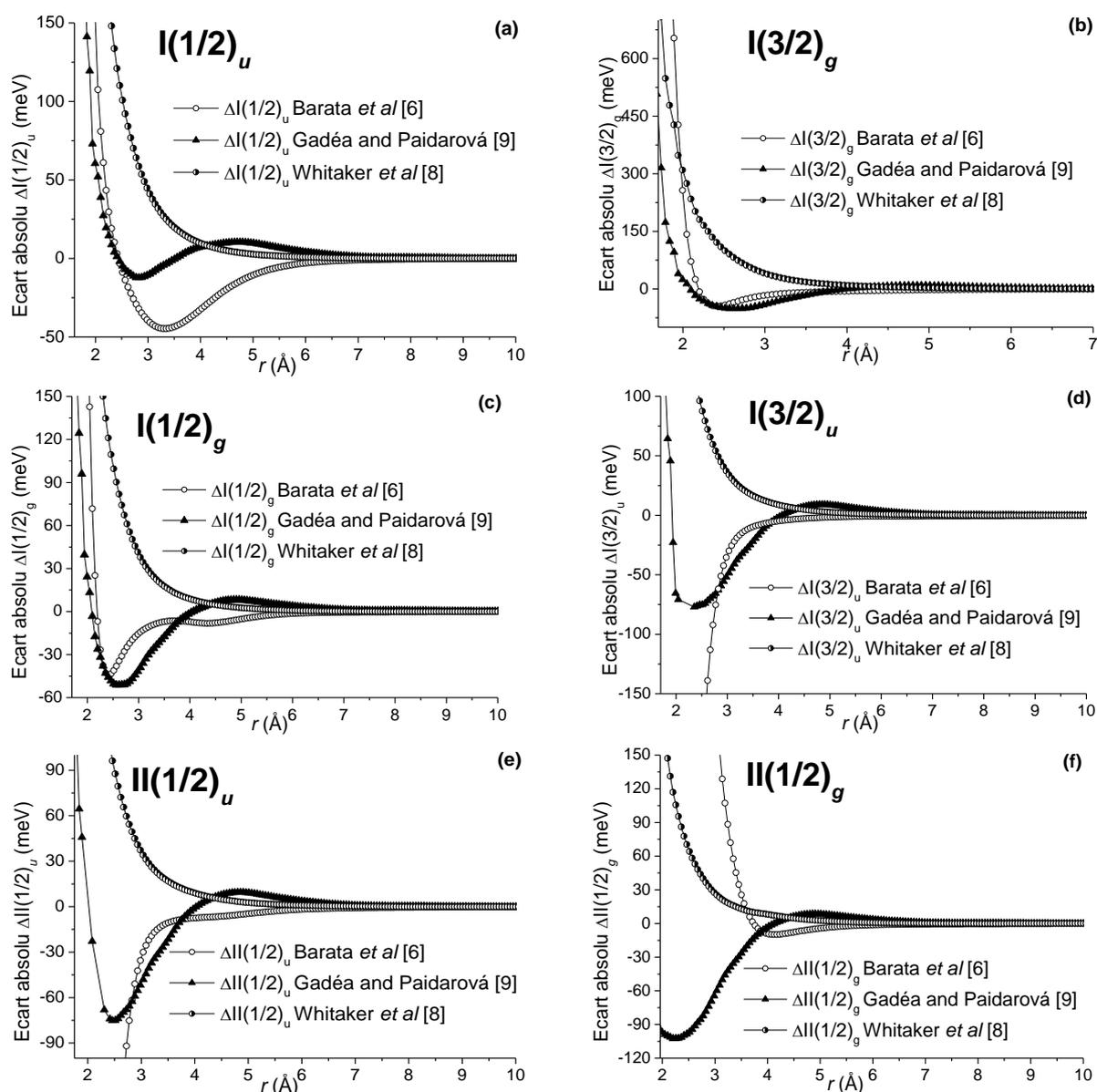
Ainsi, lors d'une collision entre un ion  $\text{Ar}^+$  et son atome parent  $\text{Ar}$ , certains processus inélastiques n'apparaîtront donc qu'à partir d'une énergie seuil égale à  $\Delta E_p$ . D'autre part, il est intéressant de connaître les vecteurs propres associés à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  pour définir, par la suite, une matrice de passage de la base moléculaire délocalisée (adiabatique) à la base atomique localisée (diabatique) par rapport au SO. Le calcul de ces derniers donne :  $\bar{v}_1 = [\sqrt{2}/\sqrt{3}; 1/\sqrt{3}]$  et  $\bar{v}_2 = [1/\sqrt{3}; -\sqrt{2}/\sqrt{3}]$  respectivement associés aux valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .



**Figure IV.4.** Courbes de potentiel  $\text{Ar}_2^+$  avec inclusion des interactions SO dans la base délocalisée.

Comparons maintenant les courbes de potentiel  $I(1/2)_{g,u}$ ,  $\Pi(1/2)_{g,u}$ ,  $I(3/2)_{g,u}$  des différents auteurs [6,8–10] avec inclusion des interactions spin-orbite qui serviront au calcul des coefficients de transport des ions  $\text{Ar}^+$  dans l' $\text{Ar}$ . Les écarts absolus, en meV, entre les courbes de potentiel  $I(1/2)_{g,u}$ ,  $\Pi(1/2)_{g,u}$ ,  $I(3/2)_{g,u}$  calculées à partir des potentiels électrostatiques de Barata *et al*, de Whitaker *et al* et de Gadéa and Paidarová et celui de Ha *et al* après application du modèle de Cohen-Schneider [4] (avec inclusion des interactions SO donc) sont présentés sur les Figures IV.5 (a)-(f). Ici, les courbes de potentiel de Ha *et al* ont été prises comme référence du fait que

ce sont les plus récentes. Nous pouvons observer que les écarts augmentent significativement à courte portée, i.e., dans la partie répulsive, pour tous les états électroniques. Par ailleurs, pour des distances internucléaires intermédiaires, il est à noter que les courbes de potentiels de Barata *et al* et Gadéa and Paidarová sont relativement proches pour les états  $I(3/2)_u$  et  $I(3/2)_g$ . Nous pouvons alors nous attendre à obtenir des sections efficaces de collision calculées à partir des potentiels d'interaction de Barata *et al* et Gadéa and Paidarová similaires à faibles énergies de collision  $\varepsilon$  pour  $\Omega = 3/2$ .



**Figure IV.5.** Ecart absolu entre les courbes de potentiels (a)  $I(1/2)_u$ , (b)  $I(3/2)_g$ , (c)  $I(1/2)_g$ , (d)  $I(3/2)_u$ , (e)  $II(1/2)_u$  et (f)  $II(1/2)_g$  de Ha *et al* [10] et celles des autres auteurs [6,8,9].

### IV.2.1.3. Passage dans la base diabatique localisée

Le but de cette étude étant de calculer précisément les coefficients de transport des ions  $\text{Ar}^+$  dans l'argon pur, tous les processus collisionnels, élastiques et inélastiques, doivent être considérés dans le calcul Monte Carlo. Pour cela, un passage de la base adiabatique ( $I(1/2)$ ,  $\Pi(1/2)$ ,  $I(3/2)$ ) à la base ( $\Sigma$ ,  $\Pi^1$ ,  $\overline{\Pi^1}$ ) puis à la base atomique localisée ( $P_z^A$ ,  $P_z^B$ ,  $P_1^A$ ,  $P_1^B$ ,  $\overline{P_1^A}$ ,  $\overline{P_1^B}$ ) (voir Annexe C pour plus de détails) s'impose alors. En réécrivant la matrice  $H_{\text{elec}}$  complète de l'Hamiltonien électronique (cf. Tableau IV.2), il est à noter que le problème collisionnel global, impliquant 6 canaux, peut être simplifié en deux problèmes collisionnels plus simples en séparant les deux sous-espaces  $\Omega = 1/2$  et  $\Omega = 3/2$  (respectivement en orange et en bleu dans le Tableau IV.2) entre lesquels il n'existe pas de couplage (i.e., le bloc orange  $4 \times 4$  est découplé du bloc bleu  $2 \times 2$ ).

Tableau IV.2. Matrice  $H_{\text{elec}}$

...	$\Sigma_g$	$\overline{\Pi_g^1}$	$\Sigma_u$	$\overline{\Pi_u^1}$	$\Pi_g^1$	$\Pi_u^1$
$\Sigma_g$	$E_{\Sigma_g^+}$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
$\overline{\Pi_g^1}$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	$E_{\Pi_g} + \frac{a}{2}$	0	0	0	0
$\Sigma_u$	0	0	$E_{\Sigma_u^+}$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0	0
$\overline{\Pi_u^1}$	0	0	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	$E_{\Pi_u} + \frac{a}{2}$	0	0
$\Pi_g^1$	0	0	0	0	$E_{\Pi_g} - \frac{a}{2}$	0
$\Pi_u^1$	0	0	0	0	0	$E_{\Pi_u} - \frac{a}{2}$

Donc, comme précisé précédemment, du fait que des couplages existent seulement entre les états qui ont la même valeur de  $\Omega$ , ce dernier restera inchangé lors d'une collision  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  tandis que la valeur  $J$  pourra être modifiée. L'étude globale du système peut donc se simplifier en considérant séparément deux problèmes distincts et donc deux groupes distincts de sections efficaces. Nous aurons alors à considérer un problème collisionnel contenant 4 canaux et un autre problème contenant 2 canaux seulement.

Pour les calculs de sections efficaces nous partirons des potentiels adiabatiques  $I(1/2)$ ,  $\Pi(1/2)$ ,  $I(3/2)$ . Définissons alors la matrice de passage  $U_{\text{SO}}$  permettant de passer de la base adiabatique ( $I(1/2)$ ,  $\Pi(1/2)$ ,  $I(3/2)$ ) à la base ( $\Sigma$ ,  $\Pi^1$ ,  $\overline{\Pi^1}$ ) diabatique par rapport au SO. Cette

matrice  $U_{SO}$  se définit à partir de vecteurs propres de  $H_{SO}$  calculés au paragraphe précédent tel que la présente le Tableau IV.3.

Ensuite, il nous restera à passer dans la base atomique  $(P_z^A, P_z^B, P_1^A, P_1^B, \overline{P_1^A}, \overline{P_1^B})$  où la charge est localisée. Pour plus de lisibilité, nous noterons ces états diabatiques  $(|P_z^A\rangle|1/2\rangle, |P_z^B\rangle|1/2\rangle, |P_1^A\rangle|1/2\rangle, |P_1^B\rangle|1/2\rangle, |P_1^A\rangle|-1/2\rangle, |P_1^B\rangle|-1/2\rangle)$  où le second ket correspond à la valeur de  $s_z$  (voir Annexe C pour plus de détails). En reprenant les relations (C.4 a-f) de l'Annexe C, la matrice de passage  $U_{AD}$  à la base localisée s'écrit telle que le montre le Tableau IV.4.

**Tableau IV.3.** Matrice de passage  $U_{SO}$ .

...	I(1/2) <sub>g</sub>	II(1/2) <sub>g</sub>	I(1/2) <sub>u</sub>	II(1/2) <sub>gu</sub>	I(3/2) <sub>g</sub>	I(3/2) <sub>u</sub>
$\Sigma_g$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0	0	0	0
$\overline{\Pi_g^1}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	0	0	0
$\Sigma_u$	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0	0
$\overline{\Pi_u^1}$	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	0
$\Pi_g^1$	0	0	0	0	1	0
$\Pi_u^1$	0	0	0	0	0	1

**Tableau IV.4** Matrice de passage  $U_{AD}$ .

...	$ P_z^A\rangle 1/2\rangle$	$ P_1^A\rangle -1/2\rangle$	$ P_z^B\rangle 1/2\rangle$	$ P_1^B\rangle -1/2\rangle$	$ P_1^A\rangle 1/2\rangle$	$ P_1^B\rangle 1/2\rangle$
$\Sigma_g$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	0	0
$\overline{\Pi_g^1}$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	0
$\Sigma_u$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	0	0
$\overline{\Pi_u^1}$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	0	0
$\Pi_g^1$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$
$\Pi_u^1$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$

Finalement, le passage de l'Hamiltonien électronique total dans la base moléculaire ( $H_{\text{elec}}^{\text{mol}}$ ) vers la base atomique ( $H_{\text{elec}}^{\text{atom}}$ ) nécessaire au calcul des sections efficaces de collision inélastiques se fait tel que,

$$H_{\text{elec}}^{\text{atom}} = U_{\text{SO}}^t \cdot [U_{\text{AD}}^t \cdot H_{\text{elec}}^{\text{mol}} \cdot U_{\text{AD}}] \cdot U_{\text{SO}} \quad (4.8)$$

où  $U_{\text{SO}}^t$  et  $U_{\text{AD}}^t$  sont respectivement les transposés des matrices de passage  $U_{\text{SO}}$  et  $U_{\text{AD}}$ .

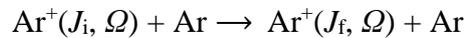
## IV.2.2. Sections efficaces de collision du système d'interaction $\text{Ar}^+/\text{Ar}$

### IV.2.2.1. Précisions sur les sections efficaces de collision

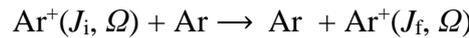
Comme nous venons de le voir dans les paragraphes précédents, l'ion atomique  $\text{Ar}^+$  peut se trouver dans trois états internes différents:

- $J = 3/2$  et  $\Omega = 1/2 \Rightarrow \text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$
- $J = 3/2$  et  $\Omega = 3/2 \Rightarrow \text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$
- $J = 1/2$  et  $\Omega = 1/2 \Rightarrow \text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$

Rappelons que puisqu'au cours d'une collision la valeur  $\Omega$  ne change pas, i.e., les transitions entre  $\Omega = 1/2$  et  $\Omega = 3/2$  sont interdites, le problème collisionnel s'en trouve simplifié en considérant deux sous-espaces  $\Omega$ . Considérons alors tout d'abord les partenaires de collision ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}$ ) discernables. Dans ce cas, nous noterons  $(J_i, \Omega \rightarrow J_f, \Omega)^{\text{NCT}}$  (NCT : No Charge Transfer) la transition correspondant à une collision de type :

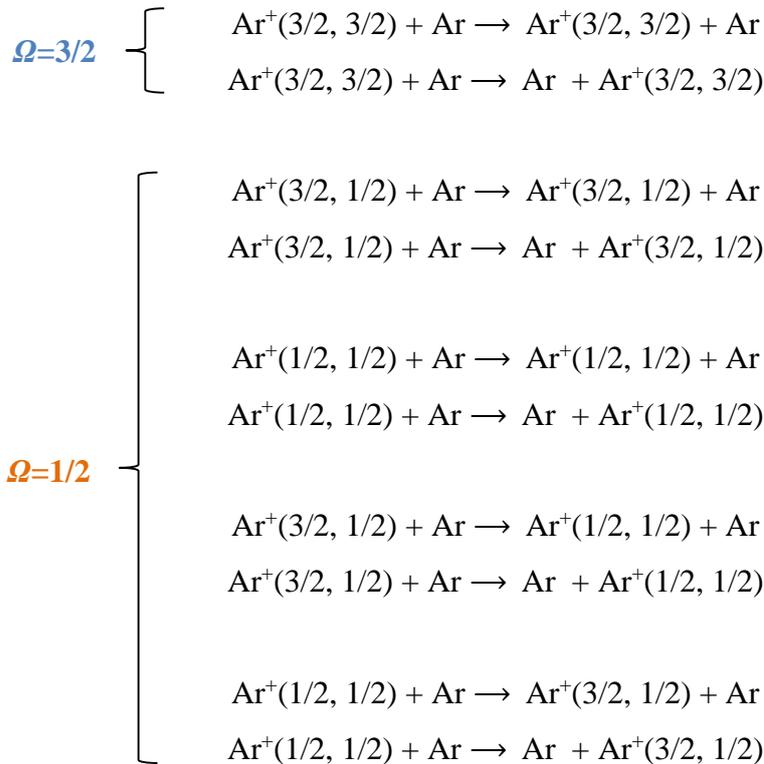


et  $(J_i, \Omega \rightarrow J_f, \Omega)^{\text{CT}}$  (CT : Charge Transfer) la transition pour :



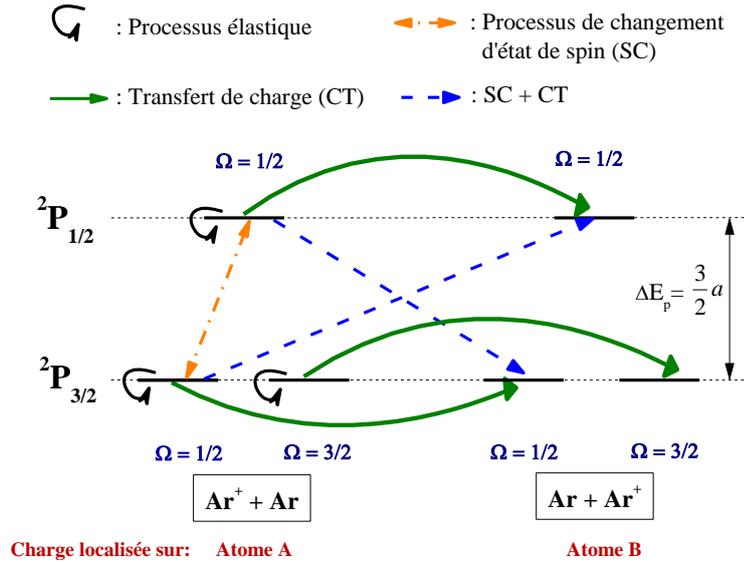
Pour la valeur  $\Omega = 3/2$ , le problème inclut alors les deux courbes de potentiel  $\text{I}(3/2)_{u,g}$  qui ont la même énergie asymptotique, correspondant aux deux localisations possibles de la charge. Ces deux courbes sont considérées couplées à ce stade du fait que  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}$  sont supposés discernables. Dans ce cas, seulement la transition élastique  $(3/2, 3/2 \rightarrow 3/2, 3/2)^{\text{NCT}}$  et inélastique  $(3/2, 3/2 \rightarrow 3/2, 3/2)^{\text{CT}}$  peuvent avoir lieu.

Pour la valeur  $\Omega=1/2$ , les quatre courbes de potentiels couplées  $I(1/2)_{u,g}$  and  $II(1/2)_{u,g}$  sont impliquées. Les limites asymptotiques I et II sont, comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2.1.1, séparées de  $\Delta E_p$ . Dans ce cas, quatre processus CT et NCT peuvent donc prendre place : trois transitions sans seuil en énergie cinétique  $(3/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2)^{NCT,CT}$ ,  $(1/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)^{NCT,CT}$  et  $(1/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2)^{NCT,CT}$ ; et une quatrième  $(3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)^{NCT,CT}$  présentant un seuil égal à  $\Delta E_p$ . Les différentes transitions possibles lors de collisions entre l'ion atomique  $Ar^+(J_i, \Omega)$  et l'atome parent Ar selon les règles de sélection sont résumées ci-après:



Egalement, la Figure IV.6 représente schématiquement les transitions lorsque la charge est initialement sur l'un des deux atomes d'argon et que les partenaires de collision sont supposées discernables.

Prenons maintenant en compte le fait que les partenaires de collision sont des noyaux  $^{40}Ar$  (99.6003%) identiques. De ce fait, une séparation  $g/u$  devient possible (car ces deux états sont découplés l'un de l'autre) et réduit donc le problème  $2 \times 2$  pour  $\Omega = 3/2$  à deux problèmes distincts impliquant une seule courbe de potentiel chacun (comme dans le cas  $He^+/He$ ). Une séparation similaire peut donc aussi être faite pour  $\Omega = 1/2$  qui réduit le système de dimension  $4 \times 4$  à deux systèmes de dimension  $2 \times 2$  chacun. De plus, les processus de transfert de charge CT



**Figure IV.6.** Représentation schématique des transitions possibles de l'ion d'argon (atome A) suite à une collision avec un atome parent (atome B).

$(Ar^+(J_i, \Omega) + Ar \rightarrow Ar + Ar^+(J_f, \Omega))$  se faisant dans la direction  $(\pi - \chi)$  sont indiscernables des processus sans transfert de charge NCT  $(Ar^+(J_i, \Omega) + Ar \rightarrow Ar^+(J_f, \Omega) + Ar)$  se faisant dans la direction  $\chi$ . Nous devons alors considérer l'amplitude de diffusion symétrisée définie comme une combinaison linéaire des processus NCT et CT pour chaque état de spin (cf. Eq. (2.26)). Nous noterons  $s\rho_1^{(J_i, \Omega \rightarrow J_f, \Omega)}(\varepsilon)$  la section efficace de collision symétrisée pour le processus collisionnel  $(J_i, \Omega \rightarrow J_f, \Omega)$ . Nous aurons alors 1 section efficace de collision symétrisée pour  $\Omega = 3/2$  et 4 pour  $\Omega = 1/2$ .

Les sections efficaces de collision  $Q(^2P_{3/2})$  et  $Q(^2P_{1/2})$ , nécessaires au calcul Monte Carlo des coefficients de transport de l'ion atomique dans l'état initial fondamental  $^2P_{3/2}$  ( $J = 3/2$ ) et excité  $^2P_{1/2}$  ( $J = 1/2$ ) dans l'Ar, sont obtenues en sommant sur les états finaux et en moyennant sur les états initiaux. Ainsi,

$$Q(^2P_{3/2}) = \frac{1}{2} [s\rho_{(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}, \frac{3}{2})} + s\rho_{(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}, \frac{1}{2})} + s\rho_{(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, \frac{1}{2})}] \quad (4.9)$$

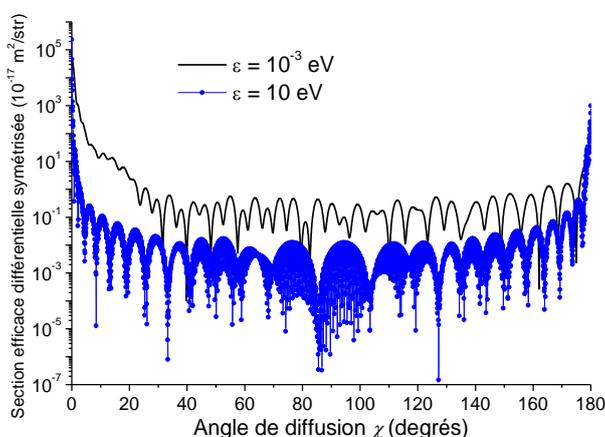
$$Q(^2P_{1/2}) = s\rho_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} + s\rho_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}, \frac{1}{2})} \quad (4.10)$$

#### **IV.2.2.2. Sections efficaces de collision quantiques des systèmes d'interaction Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)/Ar et Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)/Ar**

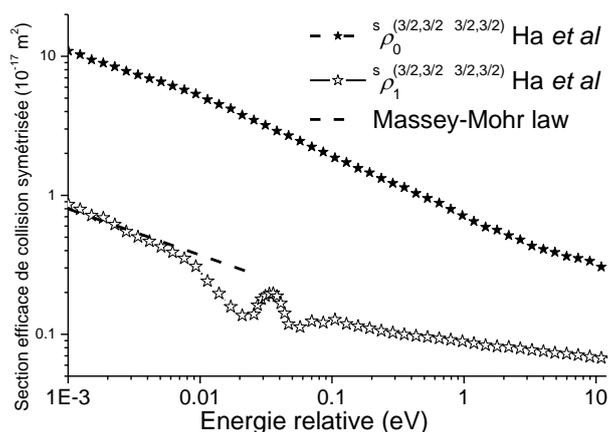
Pour obtenir les coefficients de transport des ions Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) à l'état fondamental et Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) à l'état excité, les sections efficaces de collision différentielles symétrisées quantiques de chaque transition impliquées respectivement dans les équations (4.9) et (4.10) doivent être calculées. La Figure IV.7 montre la section efficace de collision différentielle symétrisée pour la transition (3/2, 3/2 → 3/2, 3/2) obtenue à partir des courbes de potentiel I(3/2)<sub>u,g</sub> de Ha *et al* [10] pour différentes énergies de collision  $\varepsilon$ . Nous voyons que la section efficace différentielle présente une variation complexe avec une forte anisotropie vers l'avant et l'arrière. La section efficace de transfert de quantité de mouvement étant calculée en pondérant les sections efficaces différentielles par  $(1 - \cos\chi)$ , il y aura alors une différence notable entre cette première et la section efficace intégrale. En effet, les fortes contributions des sections efficaces symétrisées à petits et grands angles de diffusion, i.e.,  $\chi \rightarrow 0^\circ$  and  $\chi \rightarrow 180^\circ$ , seront éliminées par le facteur de pondération  $(1 - \cos\chi) \rightarrow 0$ , ce qui mènera alors à une section efficace de collision intégrale supérieure à la section efficace de transfert de quantité de mouvement. La Figure IV.8 montre les sections efficaces de collision symétrisées intégrale  ${}^s\rho_0$  et de transfert de quantité de mouvement  ${}^s\rho_1$  calculées pour la transition (3/2, 3/2 → 3/2, 3/2) à partir des courbes de potentiel I(3/2)<sub>u,g</sub> de Ha *et al* [10]. Les oscillations présentes sur les sections efficaces de collision sont interprétées ici de manière similaire aux oscillations observées lors de l'étude du système d'interaction He<sup>+</sup>/He, à savoir qu'elles sont le résultat de diffusion Gloire [11]. Lorsque ces oscillations ne sont pas présentes, la section efficace de collision décroît selon la loi de Massey-Mohr à basses énergies  $\varepsilon$ , qui dans le cas présent ion-atome (potentiel en  $1/r^4$  à longue portée), est une décroissance en  $\varepsilon^{-1/3}$  (cf. Eq. (185) p. 172 dans la Ref. [12]). La courbe de décroissance de Massey-Mohr est tracée sur la Figure IV.8 en pointillés. La plus faible décroissance linéaire aux énergies plus élevées est due quant à elle à la partie répulsive du potentiel d'interaction. Dans la région intermédiaire, une interférence entre cette contribution et la contribution de la diffusion Gloire dans la direction avant engendre les oscillations observées sur la Figure IV.8. Leurs amplitudes sont cependant plus faibles que celles observées dans le cas de l'hélium car la masse des présents partenaires de collision est supérieure (cf. Eq (191) p. 1175 dans la Ref. [12]).

D'autre part, rappelons que les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement peuvent être considérées comme approximation pour un calcul Monte Carlo des coefficients de

transport (avec des erreurs statistiques de  $\pm 2\%$  pour le calcul des mobilités par exemple). Il est cependant à noter que nous sommes ici en présence d'une anisotropie supérieure à celle observée dans le cas du système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$  (cf. Figure III.VII) et que nous avons à faire ici à des processus inélastiques de changement d'état de spin. La méthode usuelle d'utilisation des sections efficaces en tant qu'approximation pour le calcul des coefficients de transport sera alors étendue aux processus inélastiques pour confirmer la fiabilité de la méthode d'approximation. Une étude comparative des coefficients de transport obtenus avec les sections efficaces symétrisées différentielles d'une part et les sections efficaces de quantité de mouvement d'autre part sera menée au paragraphe suivant.



**Figure IV.7.** Sections efficaces différentielles symétrisées obtenues à partir des courbes de potentiel  $I(3/2)_{u,g}$  de Ha *et al* [8] pour  $\epsilon = 10^{-3}$  eV et  $\epsilon = 10$  eV.



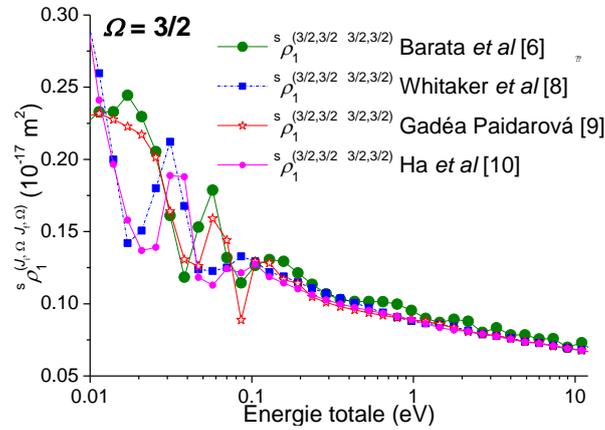
**Figure IV.8.** Sections efficaces intégrales  ${}^s\rho_0$  et de transfert de quantité de mouvement  ${}^s\rho_1$  calculées à partir des courbes de potentiel  $I(3/2)_{u,g}$  de Ha *et al* [10] pour des énergies de collision comprises entre 1 meV et 12 eV. La loi de Massey-Mohr à faibles énergies est tracée en pointillés.

Les Figures IV.9 et IV.10 présentent les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement, calculées à partir des potentiels d'interaction des différents auteurs [6,8–10] respectivement pour  $\Omega = 3/2$  et pour  $\Omega = 1/2$ . Comme nous le voyons sur la Figure IV.9, les sections efficaces de collision pour  $\Omega = 3/2$  obtenues à partir des potentiels de Barata *et al* [6] et Gadéa and Paidarová [9] sont proches à faibles énergies de collision. Ceci vient du fait, comme précisé au paragraphe IV.2.1.2, que pour ces deux auteurs les courbes  $I(3/2)_{u,g}$  sont similaires à moyenne et grande portée. Cependant, à énergie de collision  $\varepsilon$  plus élevée, la section efficace obtenue à partir des courbes potentiel de Barata *et al* est assez différente de celles obtenues à partir des autres potentiels d'interaction [8–10]. En effet, à hautes énergies, pour la transition  $(3/2, 3/2 \rightarrow 3/2, 3/2)$ , la section efficace obtenue à partir du potentiel de Barata *et al* est supérieure aux autres et mènera alors des coefficients de transport inférieurs aux champs électriques réduits  $E/N$  élevés. Les Figures IV.10 (a) et (b) montrent également que les sections efficaces obtenues à partir de Barata *et al* pour  $\Omega = 1/2$  sont supérieures à celles obtenues pour les autres auteurs à énergies  $\varepsilon$  élevées. De plus, la Figure IV.10 (c) montre que la transition de changement d'état de spin  $(3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)$  ne jouera pas un rôle important dans le calcul des coefficients de transport des ions  $Ar^+$  dans l'argon de par sa valeur négligeable par rapport aux autres sections efficaces de collision. En effet, la section efficace  $(3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)$  est au moins deux ordres de grandeur plus petite que les autres contribuant à la section efficace de collision  $Q(^2P_{3/2})$  (cf. Eq. (4.9)). De plus, en appliquant le principe de microréversibilité,

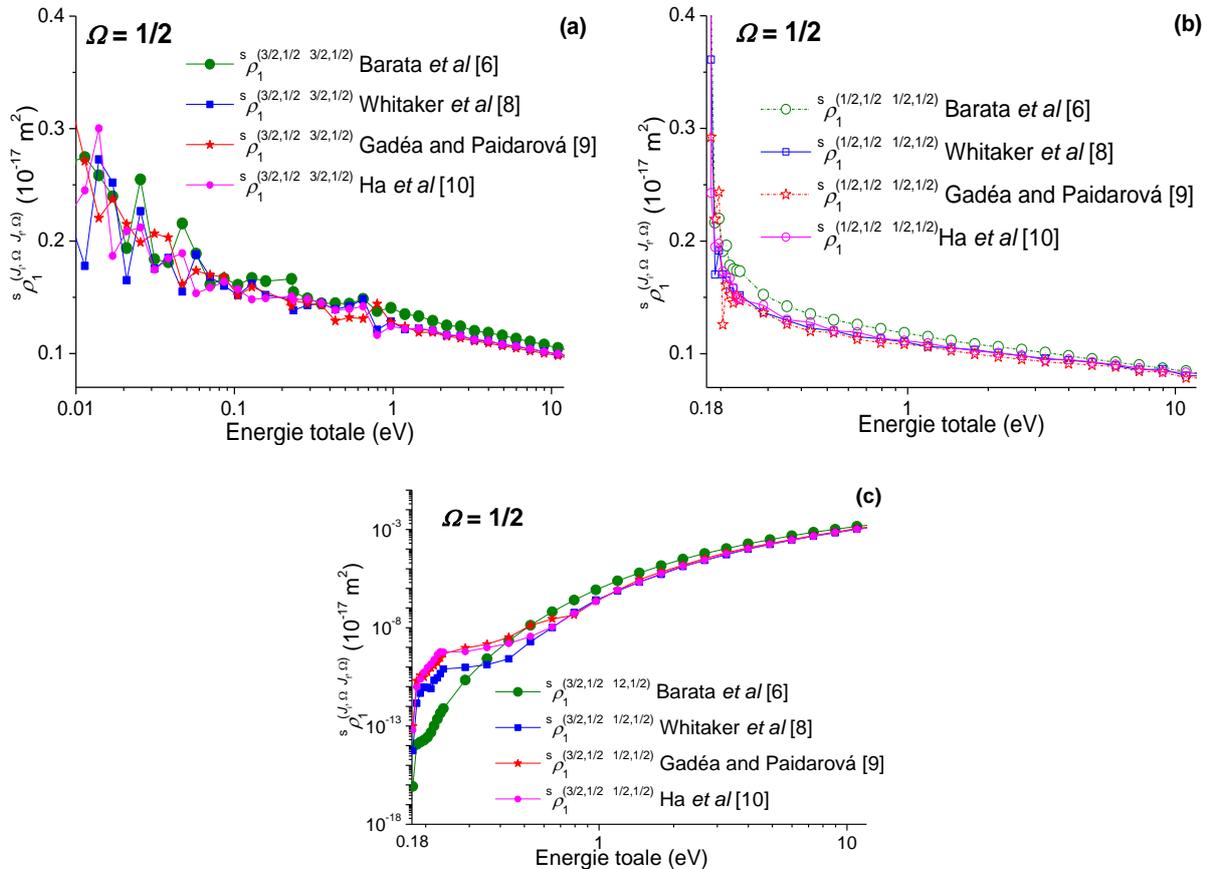
$$k_i^2 \rho^{i \rightarrow j}(\varepsilon) = k_j^2 \rho^{j \rightarrow i}(\varepsilon) \quad (4.11)$$

où  $i$  et  $j$  représentent respectivement les états  $(3/2, 1/2)$  et  $(1/2, 1/2)$ , nous pouvons obtenir la section efficace inélastique de changement d'état de spin ( $j \rightarrow i$ ) à partir de la section efficace ( $i \rightarrow j$ ). Plus particulièrement, pour des énergies cinétiques élevées par rapport à la thermicité du processus ( $\Delta E_p = 0.18$  eV), le vecteur d'onde  $k_j^2 \approx k_i^2$ , ce qui conduit à des sections efficaces assez proches. Par contre, à faibles énergies,  $k_j^2 \ll k_i^2$  soit  $\rho^{j \rightarrow i}(\varepsilon) \gg \rho^{i \rightarrow j}(\varepsilon)$ . Donc, puisque les sections efficaces  $(3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)$  et  $(1/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2)$  sont faibles sur la gamme d'énergies considérée ici, la base adiabatique, c'est à dire, les courbes de potentiels  $I(1/2)_{u,g}$  et  $II(1/2)_{u,g}$  découplées peuvent être utilisées pour le calcul des sections efficaces et des coefficients de transport des ions. D'ailleurs, c'est ce qui a été fait dans la Ref. [6] pour le calcul des sections efficaces de collision en utilisant la méthode semi-classique JWKB. Les résultats obtenus dans

cet article sont proches de ceux obtenus ici à  $\pm 5\%$ . Nous ne continuerons cependant pas avec la base adiabatique puisque nous cherchons à comparer différents potentiels et une grande précision de calcul est alors nécessaire.

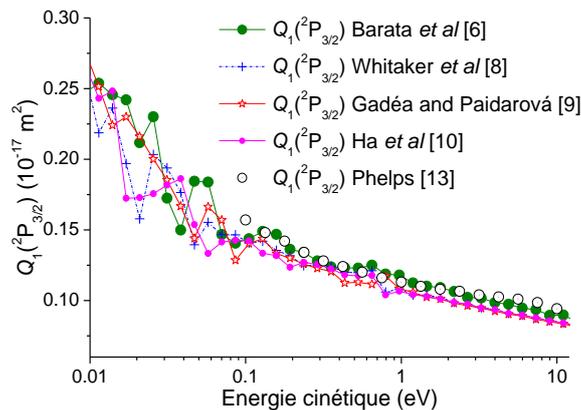


**Figure IV.9.** Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement symétrisées obtenues à partir des différents potentiels d'interaction [6,8–10] avec inclusion de l'interaction spin-orbite pour  $\Omega=3/2$ .



**Figure IV.10.** Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement symétrisées pour les transitions (a)  $(3/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2)$ , (b)  $(1/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)$  and (c)  $(3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)$  obtenues à partir des différents potentiels d'interaction [6,8–10] avec inclusion de l'interaction spin-orbite pour  $\Omega=1/2$ .

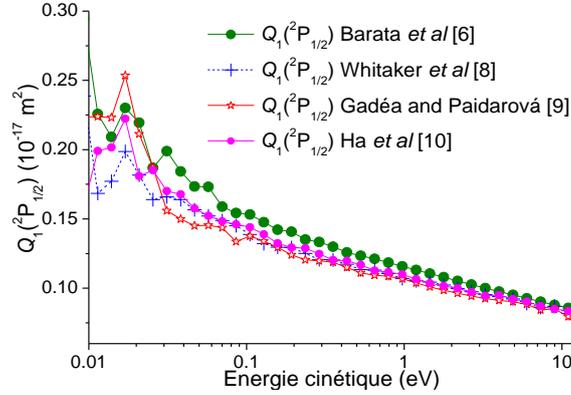
Les sections efficaces de collision nécessaires pour le calcul des coefficients de transport des ions dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  et excité  $^2P_{1/2}$  sont alors obtenues par une combinaison des sections efficaces symétrisées  $^s\rho$  obtenues pour  $\Omega=3/2$  et  $\Omega=1/2$  comme le montre les équations (4.9) et (4.10). La Figure IV.11 montre les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement  $Q_1$  symétrisées et moyennées obtenues à partir des différents potentiels d'interaction  $Ar_2^+$  [6,8–10] pour l'état fondamental  $^2P_{3/2}$ . Sur cette figure, la section efficace  $Q_1$  calculée par Phelps [13] en utilisant une méthode de diffusion de polarisation de type « Langevin » y est aussi montrée à titre de comparaison. Cette dernière montre un bon accord avec la section efficace  $^2P_{3/2}$  obtenue à partir du potentiel de Barata *et al* [6]. Cependant, Phelps [13] ne donne pas la section efficace pour des énergies inférieures à 0.1 eV, ce qui ne permet pas de calculer les coefficients de transport à faibles champs électriques réduits  $E/N$ . De plus, en se référant toujours à la Figure IV.11, nous pouvons noter que les sections efficaces  $^2P_{3/2}$  obtenues à partir des potentiels d'interaction de Whitaker *et al* [8], Gadéa and Paidarová [9] et Ha *et al* [10] sont très similaires pour des énergies cinétiques élevées. Les coefficients de transport correspondants seront alors très proches pour des champs électriques réduits  $E/N$  élevés. D'autre part, il est à noter que, dans la région intermédiaire, les sections efficaces de Whitaker *et al* [8] et Gadéa and Paidarová [9] sont proches. Nous pouvons alors penser que les coefficients de transport des ions dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  calculés à partir des potentiels de Whitaker *et al* [8] et Gadéa and Paidarová [9] seront similaires sur toute la gamme de champs électriques réduits.



**Figure IV.11.** Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement symétrisées obtenues à partir des différents potentiels d'interaction [6,8–10] avec inclusion de l'interaction spin-orbite en fonction de l'énergie cinétique des ions dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$ .

La Figure IV.12 présente quant à elle les sections efficaces des ions dans l'état excité  $^2P_{1/2}$  obtenues à partir des différents potentiels pour des énergies cinétiques allant de 0.01 eV à environ 12 eV. Une vision globale de ces sections efficaces permet de prédire que les coefficients de

transport des ions  $\text{Ar}^+(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  calculés à partir de Whitaker *et al* [8] et Ha *et al* [10] seront similaires sur toute la gamme  $E/N$ , que ceux de Gadéa and Paidarová [9] seront supérieurs à ces derniers et que ceux de Barata *et al* [6] seront relativement plus faibles.



**Figure IV.12.** Sections efficaces de transfert de quantité de mouvement symétrisées obtenues à partir des différents potentiels d'interaction [6,8–10] avec inclusion de l'interaction spin-orbite en fonction de l'énergie cinétique des ions dans l'état excité  ${}^2\text{P}_{1/2}$ .

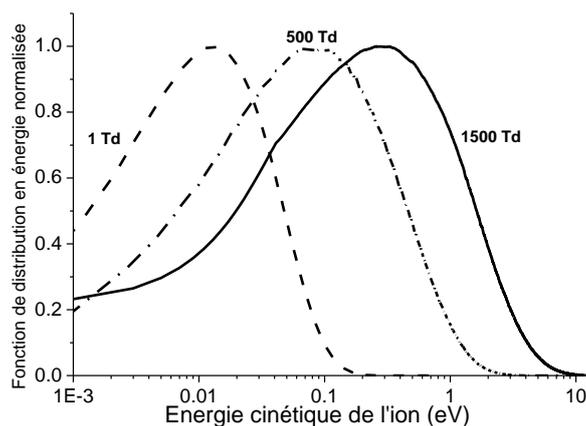
De plus, nous pouvons remarquer que les sections efficaces  $Q_1(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  et  $Q_1(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  sont proches aux énergies cinétiques élevées ( $> 0.1$  eV), ce qui est en réalité particulièrement vrai pour les sections efficaces intégrales  $Q_0$ . Une inspection de l'opacité des sections efficaces, i.e., des contributions des différents moments angulaires aux sections efficaces, a montré que les paramètres d'impact élevés contribuent majoritairement aux sections efficaces de collision. En effet, il suffit de sommer les opacités à partir d'une valeur minimale du moment angulaire  $l_{\min} = 550$  pour obtenir 80% de la section efficace de collision. En utilisant une approche semi-classique, le paramètre d'impact  $b$  associé à cette valeur de  $l_{\min}$  vaut,

$$b = l_{\min}/k = l_{\min}/(\sqrt{2\mu E}) \approx 5 \text{ \AA}.$$

Donc, à partir de 0.1 eV environ, les collisions ont majoritairement lieu pour des distances internucléaires  $r > 5 \text{ \AA}$ . Puisque les parties attractives des courbes de potentiel à grande portée sont similaires, cela mène alors à des sections efficaces  $Q_1(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  et  $Q_1(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  similaires à énergies élevées et donc à des coefficients de transport des ions  ${}^2\text{P}_{3/2}$  et  ${}^2\text{P}_{1/2}$  similaires aux champs électriques réduits  $E/N$  élevés.

### IV.2.3. Coefficients de transport des ions $Ar^+$ dans l'argon

Pour simuler le transport des ions  $Ar^+$ , dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  et l'état excité  $^2P_{1/2}$ , dans l'argon pur sous l'action d'un champ électrique uniforme  $E$ , la méthode Monte Carlo a alors été utilisée. Le nombre de particules germes  $n_p$  considéré a été pris tel que :  $n_p = 5000\ 000$  pour  $E/N \leq 10$  Td,  $n_p = 1000\ 000$  pour  $10\ Td \leq E/N < 100$  Td et  $n_p = 100\ 000$  pour des champs électriques réduits supérieurs, de manière à pouvoir utiliser la simulation Monte Carlo comme un outil fiable pour la comparaison des différents potentiels d'interaction considérés dans cette étude. Ces nombres d'ions germes ont été déterminés de manière détaillée pour le système d'interaction  $He^+/He$  au chapitre III et mènent à des erreurs statistiques négligeables qui permettent de comparer les différents potentiels d'interaction. Les paramètres de convergence ont été pris ici tels que l'énergie  $\varepsilon_{max}$  (énergie maximale nécessaire pour un champ  $E/N$  donné) et le temps  $t_{max}$  varient respectivement entre 0.7 eV et 12 eV et entre 0.4  $\mu$ sec et 1  $\mu$ sec pour des champs électriques réduits variant entre 1 Td et 1500 Td. Les fonctions de distribution en énergie des ions dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  données par la simulation Monte Carlo montrent que l'énergie des ions ne dépasse pas  $\varepsilon = 0.3$  eV à 1 Td,  $\varepsilon = 4$  eV à 500 Td et  $\varepsilon = 12$  eV à 1500 Td (Figure IV.13). Ceci reste également valable pour les ions dans l'état excité  $^2P_{1/2}$ , les fonctions de distribution correspondantes étant similaires à celle de l'état  $^2P_{3/2}$ . Ceci se comprend aisément du fait que les sections efficaces  $Q_1(^2P_{3/2})$  et  $Q_1(^2P_{1/2})$  sont relativement proches.

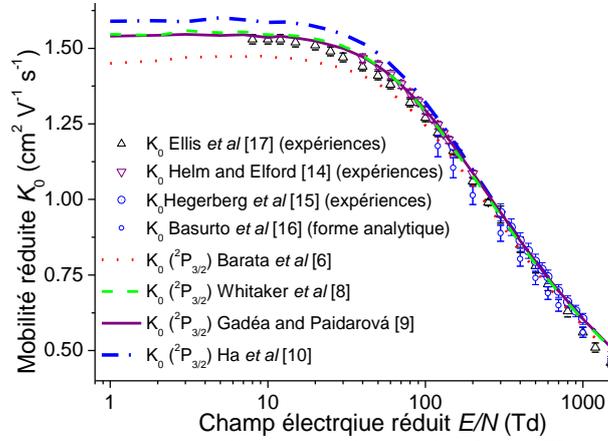


**Figure IV.13.** Fonctions de distribution en énergie des ions dans l'état  $^2P_{3/2}$  normalisée pour  $E/N = 1$  Td,  $E/N = 500$  Td et  $E/N = 1500$  Td.

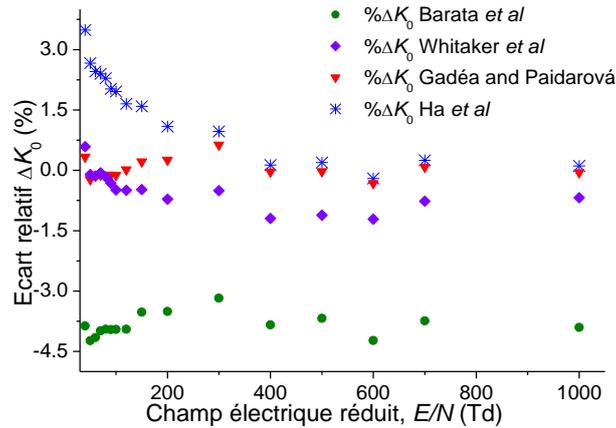
Ainsi, dans un premier temps la mobilité réduite  $K_0(^2P_{3/2})$  des ions  $Ar^+$  dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  dans Ar a été calculée à l'aide des sections efficaces de collision différentielles

obtenues à partir des différents potentiels d'interaction considérés à la section IV.2.1. La transition  $(3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2)$  de changement d'état de spin est considéré ici comme un processus inélastique menant à la disparition des ions  $\text{Ar}^+(\text{}^2\text{P}_{3/2})$ . Les mobilités  $K_0(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  calculées en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  pour les différents potentiels d'interaction sont montrées sur la Figure IV.14 et listées dans le Tableau D.1 de l'Annexe D. Les données expérimentales de mobilités de Helm and Elford [14], Hegerberg *et al* [15], Basurto *et al* [16] et celles compilées par Ellis *et al* [17] sont aussi montrées sur la Figure IV.14 à titre de comparaison avec des erreurs expérimentales égales à 1% pour des champs électriques réduits  $E/N < 250$  Td et 3% au-delà. Pour la commodité du lecteur, ces mesures sont également listées dans le Tableau D.2 de l'Annexe D. La Figure IV.14 montre clairement que les mobilités calculées à partir de potentiels d'interaction de Gadéa and Paidarová [9] et Whitaker *et al* [8] présentent un bon accord avec les données expérimentales de Helm and Elford [14], Hegerberg *et al* [15] et Ellis *et al* [17]. Pour départager les différents potentiels d'interaction, les écarts relatifs et les erreurs standards ont été calculées par rapport aux différents résultats expérimentaux. Ceci montre que les mobilités calculées à partir du potentiel d'interaction de Gadéa and Paidarová [9] donnent le meilleur accord avec une erreur standard (SE) égale à  $\text{SE} = 0.0060 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport aux mesures d'Ellis *et al* [17] et  $\text{SE} = 0.0007 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport à l'association des résultats expérimentaux de Helm & Hegerberg [14,15]. L'écart relatif maximal est de 11.1 % à 1500 Td par rapport aux mesures d'Ellis *et al* et de 0.63 % à 300 Td par rapport à celles de Helm & Hegerberg. Aussi, les résultats obtenus à partir du potentiel de Whitaker *et al* [8] montrent un excellent accord avec les mesures expérimentales. En effet, par rapport aux mesures d'Ellis *et al* l'erreur standard est de  $\text{SE} = 0.0060 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  avec un écart relatif maximal de 10.5 % à 1500 Td et, par rapport aux mesures de Helm & Hegerberg l'erreur standard est de  $\text{SE} = 0.0016 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  avec un écart relatif maximal de 1.21 % à 600 Td. En revanche, les courbes de potentiel de Ha *et al* [10] et Barata *et al* [6] présentent des erreurs standards SE plus élevées, respectivement  $\text{SE} = 0.0122 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $\text{SE} = 0.0078 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport aux mesures d'Ellis *et al* [17] et  $\text{SE} = 0.0062 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $\text{SE} = 0.0113 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  par rapport celles de Helm & Hegerberg [14,15]. Les erreurs standards obtenues par rapport aux mesures de Basurto *et al* [16] sont bien plus élevées lorsque les potentiels de Gadéa and Paidarová [9] et/ou Whitaker *et al* [8], qui donnent le meilleur accord avec les autres données expérimentales, sont utilisés [14,15,17]. A partir de ces premiers résultats de coefficients de transport, il est à noter que mobilités mesurées par Helm and Elford [14] et Hegerberg *et al* [15] présentent le meilleur accord avec les mobilités *ab initio*, i.e., lorsque ces dernières sont calculées à partir des potentiels d'interaction de Whitaker *et al* [8], Gadéa and Paidarová [9] ou Ha *et al* [10]. La Figure IV.15

présente les écarts relatifs entre les calculs Monte Carlo et les mesures expérimentales de Helm & Hegerberg [14,15].



**Figure IV.14.** Comparaison entre les mobilités expérimentales [14–17] et calculées pour les ions  $Ar^+$  dans l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  à partir de différents potentiels d'interaction [6,8–10] (voir les données tabulées dans l'Annexe D au Tableau D.1).



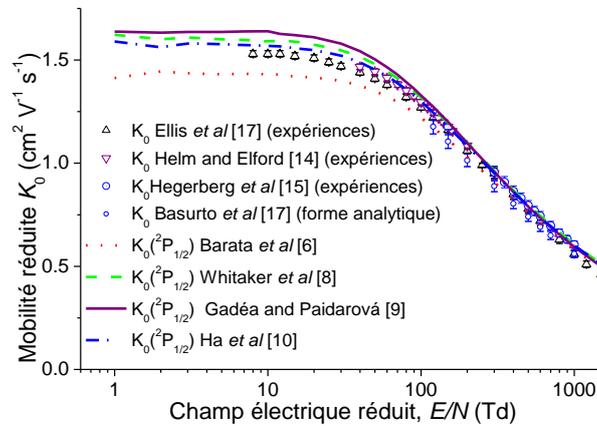
**Figure IV.15.** Ecart relatif entre l'association des mobilités réduites expérimentales de Helm and Elford [14] and Hegerberg *et al* [15] et les mobilités réduites calculées à partir de différents potentiels d'interaction  $Ar_2^+$  [6,8–10].

Toutefois, ces résultats sont valables en considérant la présence unique d'ions  $Ar^+(^2P_{3/2})$  dans les expériences. Seulement, en réalité le gaz ionisé contient, effectivement une proportion majeure d'ions dans l'état  $^2P_{3/2}$  mais, également une plus petite proportion  $p_{met}$  d'ions dans l'état métastable  $^2P_{1/2}$ . Donc, de manière à confirmer les excellents accords trouvés précédemment entre les mobilités calculées à partir des potentiels Gadéa and Paidarová [9] et de Whitaker *et al* [8] avec les résultats expérimentaux de Helm & Hegerberg [14,15], les erreurs standards

doivent être calculées pour une mobilité moyenne pondérée linéairement sur la proportion d'ions dans chaque état tel que,

$$K_0 = (1 - p_{\text{met}}) \cdot K_0(^2P_{3/2}) + p_{\text{met}} \cdot K_0(^2P_{1/2}) \quad (4.12)$$

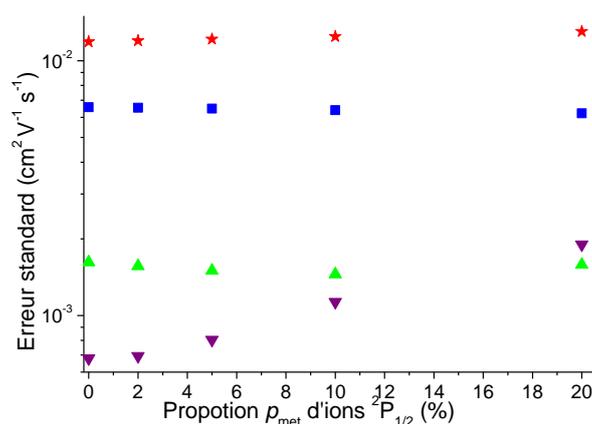
et pour différentes proportions  $p_{\text{met}}$ . Ainsi, les mobilités réduites  $K_0(^2P_{1/2})$  des ions  $\text{Ar}^+$  dans l'état excité  $^2P_{1/2}$  doivent être calculées à partir des sections efficaces différentielles  $^2P_{1/2}$  obtenues à partir des potentiels d'interaction des Refs. [6,8–10]. Les mobilités ainsi obtenues sont présentées sur la Figure IV.16 et listées dans le Tableau D.3 de l'Annexe D. Les données expérimentales sont montrées sur la Figure IV.16 en tant que référence. Notons que pour chaque potentiel, les mobilités obtenues pour les ions dans l'état métastable  $^2P_{1/2}$  sont, comme nous l'avions suggéré, proches de celles obtenues pour les ions à l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  (cf. Figure IV.14 et Figure IV.16). Ceci confirme les observations faites par Helm and Elford [14] qui n'ont pas pu mesurer séparément les mobilités des ions à l'état fondamental et excité et ont alors considéré les mobilités des ions  $\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$  et  $\text{Ar}^+(^2P_{1/2})$  proches de  $\pm 1$  à  $\pm 5\%$ .



**Figure IV.16.** Mobilités réduites calculées pour des ions  $\text{Ar}^+$  dans l'état excité  $^2P_{1/2}$  à partir des potentiels d'interaction [6,8–10]. Les données expérimentales [14–17] sont présentées à titre de référence seulement (voir les données tabulées dans l'Annexe D au Tableau D.3).

Les mobilités Monte Carlo des ions  $\text{Ar}^+(^2P_{3/2})$  et  $\text{Ar}^+(^2P_{1/2})$  pour les différents potentiels d'interaction ont alors été pondérées puis sommées comme le montre l'équation (4.12). Les erreurs standards par rapport aux résultats expérimentaux [14–17] ont alors été calculées pour différentes proportions  $p_{\text{met}}$  d'ions d'argon métastables variant entre 0.02 et 0.2. Les erreurs standards obtenues pour les différentes proportions  $p_{\text{met}}$  par rapport aux données expérimentales compilées par Ellis *et al* [17] montrent que l'utilisation des courbes de potentiel de Gadéa and

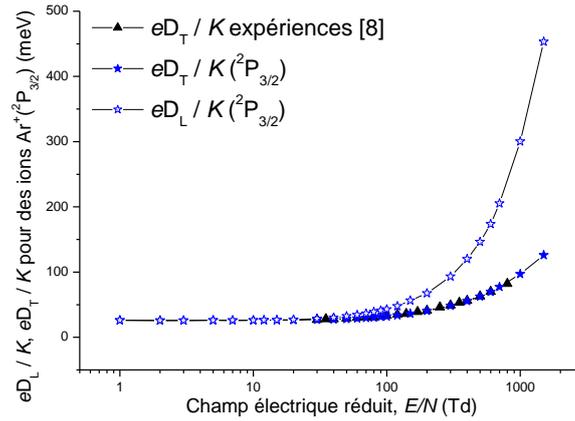
Paidarová [9] ou Whitaker *et al* [8] pour le calcul des mobilités des ions  $Ar^+$  mène au meilleur accord avec des SE similaires comprises entre  $0.0062 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $0.0077 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . D'autre part, les erreurs standards obtenues par rapport aux mesures Basurto *et al* [16] montrent que le potentiel de Barata *et al* [6] présente le meilleur accord avec une  $SE=0.0077 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour une proportion d'ions dans l'état métastable  $p_{\text{met}} = 0.2$ . En fait, ce résultat n'est pas cohérent puisque l'accord augmente lorsque la proportion  $p_{\text{met}}$  augmente. De plus, le potentiel d'interaction proposé par Barata *et al* n'est pas un potentiel *ab initio*, tel que celui de Gadéa and Paidarová [9] par exemple, mais un fit analytique ajusté de manière à reproduire des données expérimentales de spectroscopie. Enfin, les erreurs standards calculées par rapport aux mesures de Helm & Hegerberg [14,15], comprises entre  $0.0007 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $0.0019 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , confirment les observations faites précédemment, à savoir que le meilleur accord est trouvé lorsque les potentiels de Gadéa and Paidarová [9] et Whitaker *et al* [8] sont utilisés (cf. Figure IV.15). La Figure IV.17 montre les erreurs standards obtenues pour les différents potentiels d'interaction [6,8–10] par rapport aux résultats expérimentaux de Helm & Hegerberg pour des différentes proportions  $p_{\text{met}}$  d'ions métastables. Cette figure montre que la proportion d'ions métastables n'influence pas de manière significative les mobilités des ions atomiques calculées à partir des différents potentiels à l'exception de celui Gadéa and Paidarová pour qui l'erreur standard augmente lorsque la proportion  $p_{\text{met}}$  augmente. Au vue de ce dernier résultat, nous pouvons donc confirmer que la proportion d'ions  $Ar^+$  dans l'état métastable est négligeable (0-5% dans les expériences) par rapport à la proportion d'ions dans l'état fondamental.



**Figure IV.17.** Erreurs standards des mobilités calculées à partir des potentiels de Barata *et al* (★), Whitaker *et al* (▲), Gadéa and Paidarová (▼) and Ha *et al* (■) pour différentes proportions d'ions métastables par rapport aux résultats expérimentaux de Helm and Elford [14] and Hegerberg *et al* [15].

Les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale  $eD_L/K$  et  $eD_T/K$  ( $K=K_0N$ ), également nécessaires à la modélisation des jets de plasma, ont aussi été calculées à partir des courbes de potentiel de Gadéa and Paidarová [9]. La Figure IV.18 présente les énergies caractéristiques de diffusion calculées en meV en fonction du champ électrique réduit  $E/N$  pour des ions à l'état fondamental  $^2P_{3/2}$ . Les coefficients de diffusion transversale ont été obtenus dans la barre d'erreur de  $\pm 5\%$  des résultats expérimentaux compilés par Viehland and Mason [18]. Les énergies caractéristiques de diffusion se retrouvent listées dans le Tableau D.4 pour les ions  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  et montrent une valeur prédite de 25.8 meV en moyenne à faible champ électrique réduit ( $E/N = 1$  Td) selon la relation Nernst-Townsend-Einstein [19] (cf. Eq. (3.1)). De plus, les résultats de mobilités et de coefficients de diffusion obtenus dans cette étude pour les ions  $Ar^+(^2P_{3/2})$  et  $Ar^+(^2P_{1/2})$  peuvent être comparés aux calculs de Viehland and Hesché [20] faits en 1986. Dans leur étude, les auteurs ont calculés les sections efficaces de collision à partir des potentiels d'interaction  $Ar_2^+$  de Michels *et al* [21], de Wadt [22] et de Dehmer and Dehmer [23] en utilisant l'approximation JWKB. Les coefficients de transport des ions ont ensuite été obtenus à l'aide de la théorie des moments de l'équation de Boltzmann. Alors que les meilleurs résultats de mobilités obtenus ici se trouvent être dans les 1% d'erreur par rapport aux résultats expérimentaux (cf. Figure IV.15), les résultats obtenus par Viehland and Hesché [20] y diffèrent d'au moins 10%. En ce qui concerne les coefficients de diffusion, un écart relatif maximal de 15% est obtenu dans la Ref. [20] contre 5% dans la présente étude. Ainsi, ce présent travail apporte une amélioration dans le calcul des coefficients de transport notamment en passant par un calcul quantique exact des sections efficaces de collision à partir de potentiels d'interaction *ab initio* plus récent (et donc plus précis).

D'autre part, le paragraphe IV.2.2.2 a montré que les sections efficaces de changement d'état de spin ( $3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, 1/2$ ) et ( $1/2, 1/2 \rightarrow 3/2, 1/2$ ) étaient négligeables par rapport aux autres contributions des sections efficaces pour les états  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  (cf. Eq. (4.9) et (4.10)). Des calculs Monte Carlo supplémentaires, sans prendre en compte ces transitions de changement d'état de spin, ont mené à des mobilités et coefficients de diffusion similaires.



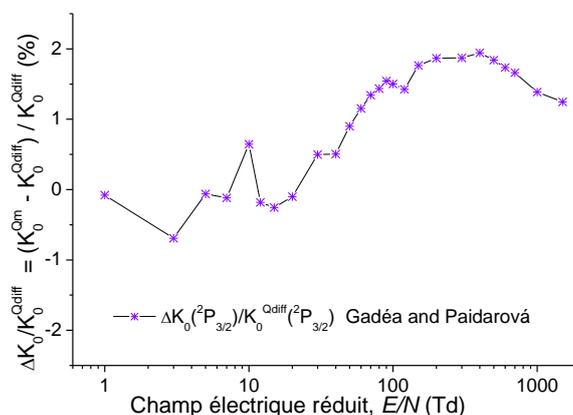
**Figure IV.18.** Energies caractéristiques de diffusion transversale  $eD_T/K$  et longitudinale  $eD_L/K$  pour des ions  $Ar^+$  à l'état fondamental calculées à partir des courbes de potentiel d'interaction de Gadéa and Paidarová [9] (voir les données tabulées dans l'Annexe D au Tableau D.4). Les résultats expérimentaux de Viehland and Mason [18] y sont également représentés à titre de comparaison.

Enfin, les coefficients de transport ont été calculés en utilisant les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement  $Q_1$  pour confirmer les conclusions faites chapitre III pour le système d'interaction  $He^+/He$ . On rappelle que dans le chapitre précédent, il a été montré que l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement en tant qu'approximation mène à des mobilités réduites et à des coefficients de diffusion longitudinale avec un écart maximal respectif de  $\pm 2\%$  et  $\pm 12\%$  par rapport aux résultats Monte Carlo *ab initio*. Par contre, l'écart relatif obtenu pour la diffusion transversale était beaucoup plus important avec un écart de 50% à 150 Td et semblait augmenter pour des champs supérieurs.

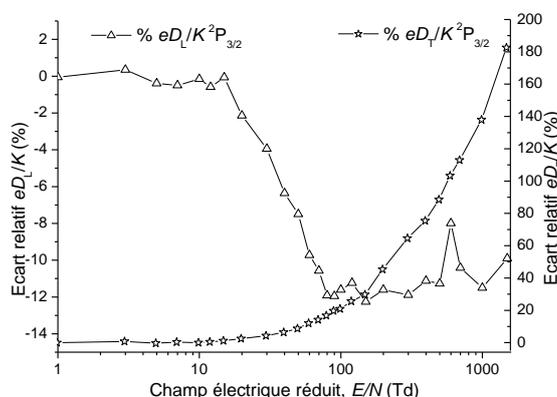
L'écart relatif entre les mobilités Monte Carlo pour les ions  $Ar^+(^2P_{3/2})$  calculées à partir des sections efficaces différentielles (résultats dits exacts) et à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement (résultats dits approchés) avec le potentiel de Gadéa and Paidarová [9] est présenté sur la Figure IV.19. Les résultats obtenus confirment bien que les mobilités calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement sont proches à  $\pm 2\%$  de celles calculées à partir des sections efficaces différentielles. Cet écart maximal a aussi été vérifié pour les ions  $Ar^+(^2P_{1/2})$  et en utilisant tous les autres potentiels d'interaction. Ces résultats sont très importants du fait que les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement ont permis d'obtenir les coefficients de transport avec un facteur de gain en temps de calcul au moins égal à 100.

Concernant les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale, les conclusions du chapitre précédent ont également pu être vérifiées. En effet, la Figure IV.20 montre que la diffusion longitudinale obtenue à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement se trouve être dans les  $\pm 12\%$  des résultats Monte Carlo exacts. De plus,

cet écart relatif semble bien se stabiliser autour de 100 Td comme nous l'avons noté dans le chapitre III. Par contre, ces résultats montrent aussi le fait que la méthode d'approximation ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants de coefficients de diffusion transversale. En effet, l'écart entre résultats approchés et exacts atteint un maximum de 180% à 1500 Td et semble encore augmenter au-delà. Ces conclusions se sont avérées être également vraies par l'utilisation des autres potentiels d'interaction ainsi que pour des ions  $\text{Ar}^+$  dans l'état métastable  $^2\text{P}_{1/2}$ . Un passage obligatoire par les sections efficaces différentielles pour le calcul Monte Carlo des coefficients de diffusion transversale se confirme alors. Cependant, dans le cadre de cette étude l'obtention des coefficients de diffusion transversale n'est pas capitale puisque la modélisation fluide résout les équations de diffusion (cf. Eq. (1.3) et (1.4)) en 1D dans seule la direction longitudinale.



**Figure IV.19.** Ecart relatif entre les mobilités réduites obtenues à partir des sections efficaces de collision différentielles et celles obtenues à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement lorsque les courbes de potentiel de Gadéa and Paidarová [9] sont utilisées.



**Figure IV.20.** Ecart relatif entre les énergies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale calculées à partir des sections efficaces différentielles et celles calculées à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à partir du potentiel d'interaction de Gadéa and Paidarová [9].

### IV.3. SYSTÈME D'INTERACTION $Ar_2^+/Ar$

Intéressons-nous maintenant aux données de base des ions majoritaires, les ions diatomiques  $Ar_2^+$ , dans  $Ar$ . Pour cela, les sections efficaces de collision vont être obtenues à partir de deux méthodes de calcul. Dans une première partie nous utiliserons la méthode *hybride*, associant formalismes classique (pour décrire la trajectoire des noyaux d' $Ar$ ) et quantique (pour décrire le mouvement des électrons) pour le calcul des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement et des coefficients de transport puis, dans une seconde partie, les données de base seront obtenues à l'aide de la méthode *inverse* d'extrapolation.

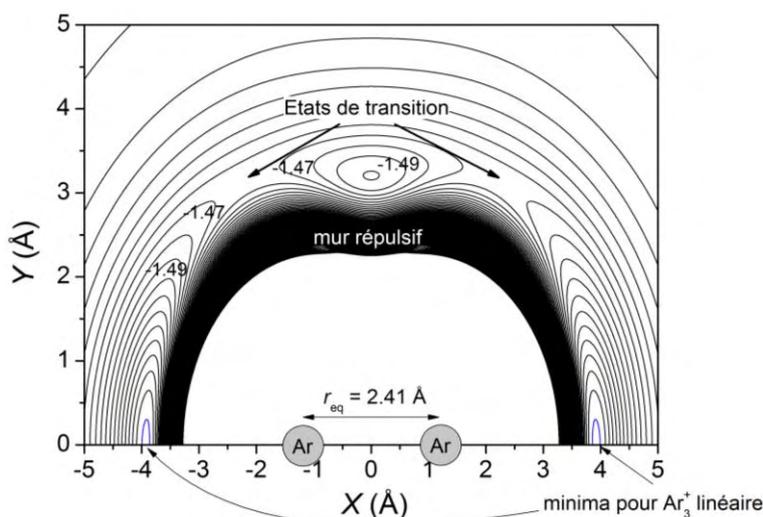
#### IV.3.1. Calcul *hybride*

##### IV.3.1.1. Surfaces de potentiels DIM $Ar_3^+$

Pour étudier le système collisionnel  $Ar_2^+/Ar$ , les surfaces de potentiel  $Ar_3^+$  doivent être considérées. Pour cela, le modèle DIM, décrit dans le Chapitre III au paragraphe III.3.1, va à nouveau permettre d'obtenir les surfaces de potentiel de l'agrégat triatomique à partir de contributions atomiques et diatomiques. Pour construire ce modèle, les contributions diatomiques ont été décrites ici par le potentiel d'interaction neutre-neutre  $Ar_2$  donné par Aziz [24] et le potentiel  $Ar_2^+$  *ab initio* de Gadéa and Paidarová [9] (potentiel présenté dans le paragraphe précédent et ayant permis d'obtenir un excellent accord entre les coefficients de transport calculés et mesurés pour le système d'interaction  $Ar^+/Ar$ ).

Ici, contrairement au cas de la molécule triatomique  $He_3^+$ , nous n'obtiendrons pas seulement 3 surfaces de potentiel mais 18 pour l'agrégat  $Ar_3^+$ . En effet, le nombre de surfaces de potentiel à obtenir se déduit en raisonnant sur le nombre d'orbitales atomiques. Pour l'hélium, la configuration électronique était de type s. Ainsi, l'orbitale de l'atome d'He se décrit à l'aide d'une sphère centrée sur le noyau seulement. Donc, pour un agrégat de  $n$  atomes d'hélium, le modèle DIM donne  $n$  états électroniques distincts (car  $n$  orbitales s). Pour l'argon par contre, la configuration électronique se décrit à l'aide d'orbitales p. Les orbitales de l'atome  $Ar$  se décrivent donc à l'aide de deux lobes le long d'un axe commun ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) de part et d'autre du plan à cet axe, et centrés sur le noyau : les orbitales  $p_z$ ,  $p_x$  et  $p_y$ . Ainsi, pour un agrégat de  $n$  atomes d'argon, il y a  $3 \times n$  états électroniques distincts. A cela, s'ajoute la dégénérescence due au spin-orbite ( $\pm 1/2$ ) ce qui augmente le nombre de surfaces de potentiel à  $6 \times n$ . Finalement, pour le triatomique

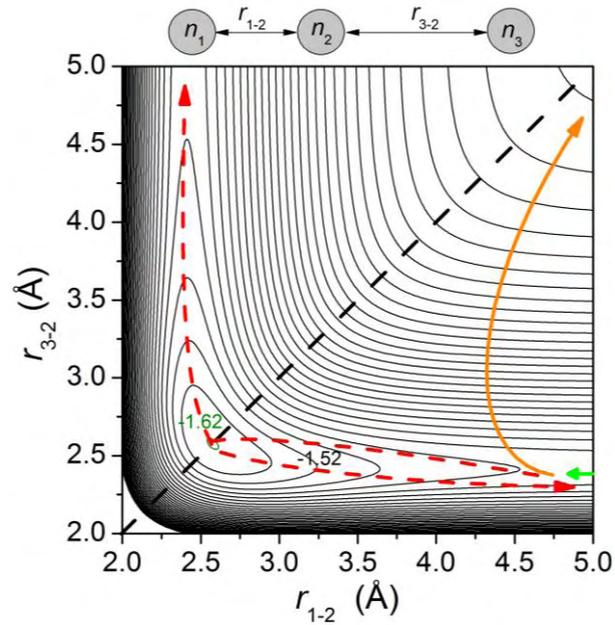
$\text{Ar}_3^+$ , nous comprenons que le modèle DIM nous fournira alors 18 surfaces de potentiel. La Figure IV.21 montre les isolignes de la surface de potentiel de l'état fondamental en eV pour un ion  $\text{Ar}_2^+$  gelé à sa distance d'équilibre  $r_{\text{eq}} = 2.41 \text{ \AA}$  (sur un axe  $X$ ) et entrant en collision avec un atome parent d'argon qui se déplace sur le plan  $XY$ . Cette figure permet d'avoir un aperçu du potentiel d'interaction lors de différentes approches d'un atome d'argon neutre vers l'ion diatomique  $\text{Ar}_2^+$  dans son état fondamental  $I(1/2)_u$ . Au regard de la Figure IV.21, nous pouvons noter le caractère attractif du potentiel d'interaction à grande portée dû à la polarisabilité de l'atome Ar par le dimère ionique ainsi que le mur fortement répulsif à courte portée. Egalement, nous pouvons mettre en avant les deux états de transition à  $(X,Y) = (\pm 2.5, 3)$  qui mènent, d'une part, à un petit puits autour de  $(X,Y) = (0, 3)$  et, d'autre part, à des puits plus profonds pour une configuration linéaire du trimère  $\text{Ar}_3^+$  (zones bleues sur la Figure IV.21). Une étude précédente de Calvo *et al* [25] a montré qu'à basse température l'agrégat se trouve dans le puits profond et donc dans sa configuration linéaire. Par contre, pour des températures plus élevées, pour des raisons d'entropie configurationnelle, le trimère  $\text{Ar}_3^+$  se retrouve principalement dans le puits perché avec une énergie cinétique inférieure alors que l'énergie totale augmente (l'énergie potentielle augmente d'un puits à l'autre). Aussi, nous remarquons une symétrie par rapport à l'axe des  $Y$  (droite perpendiculaire à l'axe internucléaire de l'ion diatomique passant par le centre de masse de  $\text{Ar}_2^+$ ) qui se comprend aisément du fait que la géométrie de la molécule triatomique  $\text{Ar}_3^+$  se retrouve identique lorsque le troisième atome d'Ar vient des  $X$  positifs ou négatifs avec le même  $Y$ .



**Figure IV.21.** Surface de potentiel de l'état fondamental pour l'ion diatomique  $\text{Ar}_2^+$  gelé à  $r_{\text{eq}} = 2.41 \text{ \AA}$  sur l'axe  $X$ . Le troisième atome d'argon se déplace sur le plan  $XY$ . Les isolignes partent de  $-1.58 \text{ eV}$  (isolignes bleues) avec un pas de  $0.01 \text{ eV}$ .

Intéressons-nous alors maintenant à une configuration linéaire de la molécule Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> lorsque le mouvement des trois atomes d'Ar, notés  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ , est permis. La Figure IV.22 montre les isolignes en eV de l'état fondamental en fonction de la distance  $r_{1-2}$  entre les atomes  $n_1$  et  $n_2$  et  $r_{3-2}$  entre les atomes  $n_3$  et  $n_2$ . Nous pouvons noter l'existence d'une symétrie par rapport à la droite  $r_{1-2} = r_{3-2}$  (pointillés noirs) car comme précédemment, le système Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> se retrouve dans la même configuration géométrique de part et d'autre de cet axe. Pour analyser cette surface plus facilement, supposons l'ion diatomique Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> initialement gelé au début de sa trajectoire à sa distance d'équilibre  $r_{eq} = 2.41$  Å. La trajectoire symbolisée en vert sur la Figure IV.22 correspond à l'approche d'un atome Ar vers un ion Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>(I(1/2)<sub>u</sub>) (atomes  $n_2$  et  $n_3$ ) initialement gelé à 2.41 Å. Pour des énergies de collision relativement faibles, l'ion diatomique Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> et l'atome Ar vont, au cours de la trajectoire, se rapprocher l'un de l'autre jusqu'à ce que le trimère se retrouve dans sa configuration d'équilibre (c'est-à-dire dans le puits de potentiel autour de  $r_{1-2} = r_{3-2} = 2.6$  Å) puis s'en éloigner à nouveau pour des raisons de conservation d'énergie (trajectoires pointillés rouges par exemple). Pour des énergies de collision supérieures, la trajectoire a beaucoup plus de chance de mener à la dissociation à 3 corps de l'ion Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> (trajectoire symbolisée en orange par exemple). En effet, dans l'espace des phases, la surface globale du plateau menant à la dissociation est beaucoup plus grande que celles menant à Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> + Ar. L'énergie seuil de la dissociation à trois corps de Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> vers Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) + Ar + Ar ou vers Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) + Ar + Ar s'obtient simplement à partir des courbes de potentiel Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> (avec inclusion des interactions SO) présentées dans la section précédente sur la Figure IV.4. En effet, l'énergie seuil de dissociation à trois corps de Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> vers l'ion atomique Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) est égale, au maximum, à l'énergie de dissociation  $D_e = 1.4$  eV associée à la courbe de potentiel I(1/2)<sub>u</sub> de l'ion Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>. Pour une dissociation de Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>( I(1/2)<sub>u</sub>) vers l'ion Ar<sup>+</sup> dans son état métastable <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> il faut cependant y ajouter l'énergie  $\Delta E_p = 0.1775$  eV (qui correspond à la différence d'énergie entre les asymptotes des états I(1/2)<sub>u</sub> et II(1/2)<sub>u</sub>) définie au paragraphe IV.2.1.2, Eq. (4.7). Si, l'ion diatomique se trouve être vibrationnellement excité ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ), l'énergie seuil de dissociation sera plus faible ( $< 1.4$  eV) puisque cet ion se trouve à un niveau énergétique supérieur et donc plus proche du niveau de dissociation vers un ion Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) ou Ar<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>).

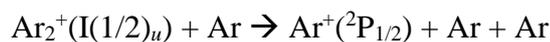
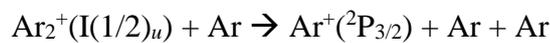
D'autre part, en observant les surfaces de potentiel des différents états électroniques, nous avons pu noter des recouvrements entre elles. Par exemple, lorsque la molécule triatomique Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> prend la forme d'un triangle équilatéral, des intersections coniques se forment alors et entraînent une dégénérescence entre deux états électroniques. Ces croisements de surfaces sont très importants puisqu'ils sont le lieu de transitions non-adiabatiques de fortes probabilités qui permettent, par exemple, de passer du premier état excité vers l'état fondamental.



**Figure IV.22.** Surface de potentiel de l'état fondamental obtenue avec le modèle DIM pour une configuration linéaire de la molécule triatomique  $\text{Ar}_3^+$  composée d'atomes notés  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ . Les isolignes partent de -1.62 eV dans le puits de potentiel (isoligne verte) avec un pas de 0.05 eV.

Dans les calculs *hybrides*, que nous présenterons dans le paragraphe suivant, l'ion diatomique  $\text{Ar}_2^+$  est supposé initialement à l'état fondamental  $\text{I}(1/2)_u$ . En effet, rappelons que le jet de plasma utilisé pour les applications biomédicales est un plasma non-thermique et que les ions se trouvent alors à la température ambiante. Ainsi, nous distinguerons deux sections efficaces de collision:

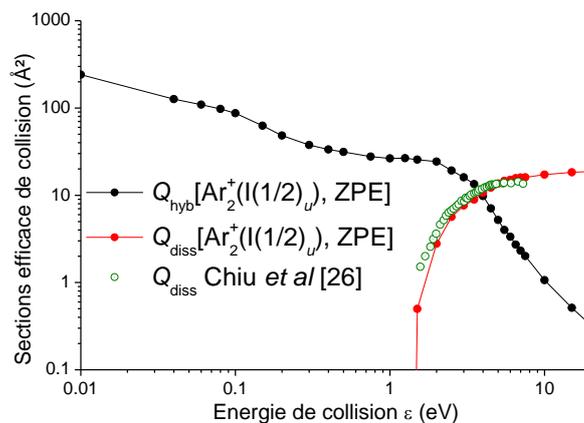
1. une section efficace de collision, notée  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon)$ , comprenant les processus élastique et inélastiques d'excitations électroniques et vibrationnelles,
2. et une seconde, notée  $Q_{\text{diss}}$ , pour la dissociation à trois corps de  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u) + \text{Ar}$  selon les processus suivants :



Les sections efficaces de collision ont été calculées en considérant les seules 18 surfaces de potentiel DIM avec la méthode *hybride* pour des énergies relatives de collision maximales de 20 eV. En effet, considérer de telles énergies de collision est raisonnable puisque pour l'argon le premier état de Rydberg est asymptotiquement à environ 12 eV au-dessus de l'état fondamental de neutre et que les couplages avec les états de Rydberg ne sont que des suppositions.

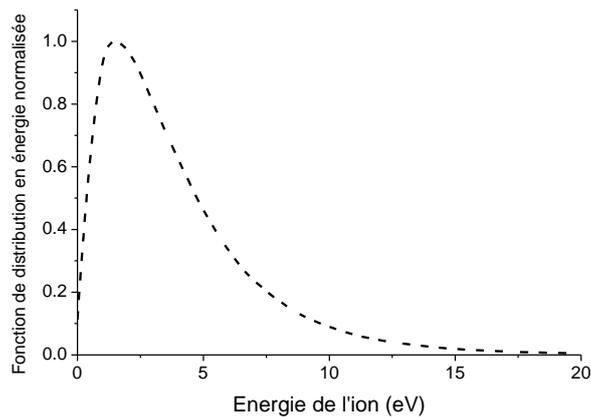
### IV.3.1.2. Sections efficaces de collision *hybrides* et coefficients de transport

L'approche *hybride*, utilisée dans le chapitre précédent pour déterminer les sections efficaces de collision du système d'interaction ions  $He_2^+/He$ , a également été utilisée ici avec les surfaces de potentiel DIM  $Ar_3^+$  pour calculer les sections efficaces de collision du système d'interaction  $Ar_2^+/Ar$ . Initialement, l'ion diatomique est supposé dans son état interne fondamental  $I(1/2)_u$  et excité vibrationnellement à l'énergie de point zéro (ZPE,  $\nu = 0$ ). Il peut ensuite être excité à des niveaux vibrationnels supérieurs lors de collisions avec son atome parent  $Ar$ . La Figure IV.23 présente les sections efficaces  $Q_{hyb}[Ar_2^+(I(1/2)_u), ZPE]$  et  $Q_{diss}[Ar_2^+(I(1/2)_u), ZPE]$  pour des énergies relatives de collision variant entre 0.01 eV et 20 eV. La section efficace de dissociation à trois corps mesurée par Chiu *et al* [26] est également représentée à titre de comparaison. Comme précisé au paragraphe précédent, nous pouvons remarquer le seuil des processus inélastiques de dissociation à trois corps autour 1.5 eV. De plus, nous pouvons voir une chute de la section efficace de collision  $Q_{hyb}[Ar_2^+(I(1/2)_u), ZPE]$  à partir de 2 eV environ due aux processus de dissociation à trois corps qui augmentent. Lors de la simulation Monte Carlo, cette chute sera compensée par l'inclusion de la section efficace de dissociation à trois corps  $Q_{diss}[Ar_2^+(I(1/2)_u), ZPE]$  qui, comme pour le système d'interaction  $He_2^+/He$ , devrait mener à la formation d'une bosse dans la mobilité des ions  $Ar_2^+$  dans  $Ar$  (pour des champs électriques réduits intermédiaires). De plus, notons le bon accord entre la section efficace de dissociation calculée par la méthode *hybride* et celle mesurée par Chiu *et al* [26]. Les coefficients de transport Monte Carlo ont alors été calculés à partir de ces sections efficaces



**Figure IV.23.** Sections efficaces *hybrides*  $Q_{hyb}[Ar_2^+(I(1/2)_u), ZPE]$  regroupant les processus élastiques et inélastiques d'excitations électroniques et de rotation et vibration (rond noir) et  $Q_{diss}[Ar_2^+(I(1/2)_u), ZPE]$  pour la dissociation à trois corps (rond rouge) pour le système d'interaction  $Ar_2^+/Ar$ . Les sections efficaces de collision ont été obtenues à l'aide de surface de potentiel issues d'un modèle DIM  $Ar_3^+$ . La section efficace  $Q_{diss}$  mesurée par Chiu *et al* [26] est également représentée à titre de comparaison.

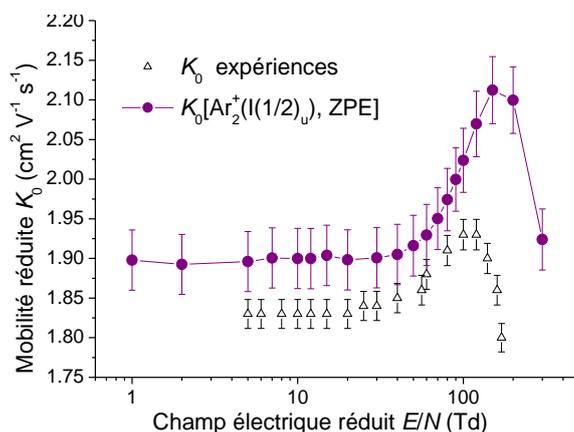
de collision pour des champs électriques réduits compris entre 1 Td et 700 Td. La fonction de distribution en énergies des ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  soumis à un champ électrique réduit maximal  $E/N = 700$  Td (cf. Figure IV.24) montre que l'énergie moyenne des ions est centrée autour de 2.0 eV et devient négligeable à partir de 19 eV environ. Les paramètres de convergence  $\varepsilon_{\max}$  (l'énergie maximale) et  $t_{\max}$  (temps maximum de simulation) varient respectivement entre 1.2 eV et 20 eV et entre 1.0  $\mu\text{s}$  et 3.0  $\mu\text{s}$ . Le même nombre d'ions germes  $n_p$  en fonction du champ électrique réduits  $E/N$  que celui utilisé dans les précédents calculs (i.e.,  $n_p = 5\,000\,000$  pour  $E/N \leq 10$  Td,  $n_p = 1\,000\,000$  pour  $10 \text{ Td} \leq E/N < 100$  Td et  $n_p = 100\,000$  pour  $E/N > 100$  Td) a été considéré ici. La dissociation à trois corps (menant à la disparition des ions  $\text{Ar}_2^+$ ) étant importante à hautes énergies relatives de collision, des collisions fictives (menant à la formation d'ion  $\text{Ar}_2^+$ ) ont été considérées lors de la simulation Monte Carlo pour garder une statistique suffisante.



**Figure IV.24.** Fonction de distribution en énergie des ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  pour un champ électrique réduit de  $E/N = 700$  Td.

La Figure IV.25 montre, pour des champs électriques réduits  $E/N$  compris entre 1 Td et 300 Td, les mobilités réduites  $K_0[\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u), \text{ZPE}]$  des ions  $\text{Ar}_2^+$  (dans l'état fondamental  $\text{I}(1/2)_u$  et initialement excités vibrationnellement à ZPE) calculées à partir des sections efficaces de collision *hybrides*. Les mobilités compilées par Ellis *et al* [17] (mesurées par Beaty [27]) y sont également représentées avec des erreurs expérimentales données à  $\pm 1\%$ . Tout d'abord, nous voyons sur la Figure IV.25 que la mobilité *hybride* obtenue pour des ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  excités initialement à ZPE est clairement surestimée aux champs électriques réduits  $E/N$  élevés avec une erreur relative maximale de 16% environ à 170 Td. Cependant, un bon accord est obtenu au niveau du plateau de la mobilité avec une erreur relative moyenne entre calcul *hybride* et mesures de 4% (entre 5 Td et 40 Td) et avec une erreur relative minimale de 2.6% à 60 Td. Le maximum calculé avec

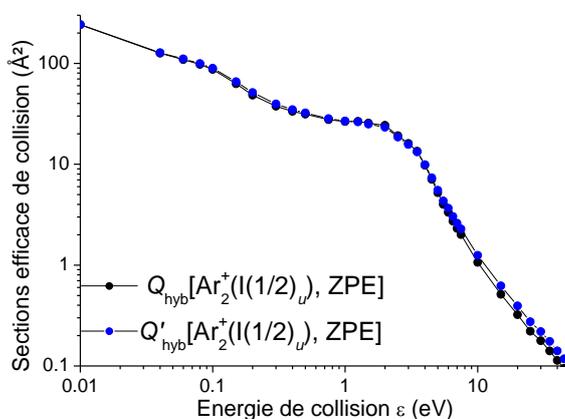
la méthode *hybride* est de  $2.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 150 Td au lieu de  $1.93 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 120 Td expérimentalement. Enfin, notons que contrairement au cas de l'hélium (cf. §III.3.2.2), les mobilités *hybrides* des ions diatomiques se trouvent au-dessus des résultats expérimentaux. L'utilisation d'un facteur de correction quantique (QCF) ne sera donc pas nécessaire pour prendre en compte les effets quantiques liés aux noyaux.



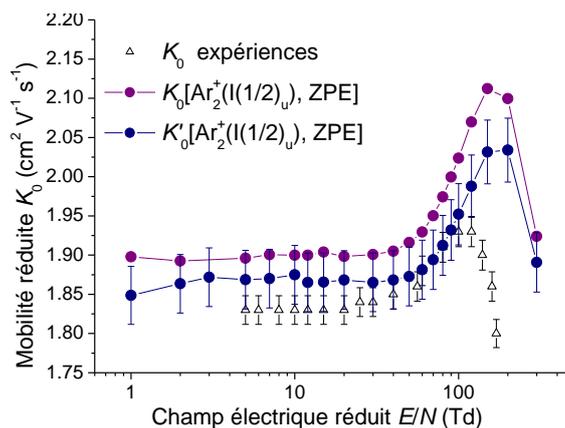
**Figure IV.25.** Mobilités réduites des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  dans l'Ar calculées avec une erreur statistique de  $\pm 2\%$  en utilisant les sections efficaces de collision obtenues avec la méthode *hybride* pour des ions initialement excités à ZPE. Les données expérimentales [17] y sont représentées à titre de comparaison avec  $\pm 1\%$  d'erreur.

Pour améliorer les coefficients de transport obtenus, nous proposons une méthode de calcul des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement quelque peu différente de la méthode habituelle. En effet, la section efficace de transfert de quantité de mouvement est, de manière usuelle, définie pour les collisions élastiques seulement et est calculée par intégration de la section efficace différentielle pondérée par un facteur  $(1 - \cos\chi)$  où  $\chi$  est l'angle de diffusion (cf. Eq. (2.3)). Par définition, lors du calcul de cette section efficace de collision on s'intéresse au transfert de la quantité de mouvement, c'est-à-dire à la différence entre la quantité de mouvement avant le choc et après le choc sur l'axe des vitesses internucléaires, soit respectivement  $p$  et  $p \cdot \cos\chi$ . Par contre, lors de collisions inélastiques la quantité de mouvement de l'ion n'est pas conservée (par exemple, une excitation vibrationnelle de  $Ar_2^+$  par Ar modifie forcément sa quantité de mouvement de  $p$  à  $p'$ ) et cela doit alors être pris en compte. Les quantités de mouvement sur l'axe des vitesses internucléaires seront alors de  $p$  et  $p' \cos\chi$  avant et après le choc respectivement. Définissons alors une section efficace de transfert de quantité de mouvement, que nous noterons  $Q'$ , pour qui le terme de transfert  $(1 - \cos\chi)$  est remplacé par  $(1 - p'/p \cos\chi)$ . Notons que lors d'une collision élastique cette nouvelle définition ne change en rien

la valeur de la section efficace correspondante (car  $p = p'$ ). La Figure IV.26 montre la section efficace de transfert de quantité de mouvement  $Q'_{\text{hyb}}[\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u), \text{ZPE}]$  pour des ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  initialement excités à ZPE et comparée à la section efficace  $Q_{\text{hyb}}[\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u), \text{ZPE}]$  obtenue précédemment. Cette figure montre que la section efficace  $Q'$  est supérieure à la section efficace usuelle  $Q$  même à faibles énergies de collision. Le calcul Monte Carlo étant très sensible aux variations de la section efficace de transfert de quantité de mouvement, les mobilités calculées à partir de la section efficace modifiée  $Q'$  devraient être inférieures à celles calculées à partir de la section efficace usuelle  $Q$ . Notons que, dans le cas de l'hélium, les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement  $Q'$  n'ont pas été présentées car elles menaient à des coefficients de transport similaires. La Figure IV.27 montre les mobilités réduites calculées en utilisant les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement modifiées  $Q'$  pour des champs électriques réduits  $E/N$  variant entre 1 Td et 300 Td. Les mobilités obtenues précédemment y sont également représentées à titre de comparaison. Au vue de la Figure IV.27, nous remarquons que des mobilités issues des sections efficaces modifiées, que nous noterons  $K'_0$ , sont inférieures à celles obtenues précédemment avec un écart relatif maximal de 4% environ. L'accord avec les résultats expérimentaux s'en trouve donc amélioré. En effet, nous pouvons maintenant noter l'excellent accord entre la mobilité calculée et mesurée au niveau de la montée avec un écart relatif minimal de 0.07% à 60 Td. De plus, l'erreur au niveau du plateau est maintenant inférieure à 2%. Cependant, l'écart relatif est plus important à hauts champs électriques réduits  $E/N$  avec un maximum de 11% à 170 Td. Le maximum calculé avec la méthode *hybride* se trouve maintenant décalé à 200 Td (au lieu de 120 Td expérimentalement) avec une valeur de  $2.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  qui diffère de 5% environ du maximum obtenu expérimentalement.



**Figure IV.26.** Sections efficaces *hybrides* de transfert de quantité de mouvement usuelle  $Q_{\text{hyb}}[\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u), \text{ZPE}]$  (rond noir) et modifiée  $Q'_{\text{hyb}}[\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u), \text{ZPE}]$  (rond bleus) pour des ions  $\text{Ar}_2^+$  initialement excités à ZPE. Les surfaces de potentiel DIM  $\text{Ar}_3^+$  ont été utilisées.

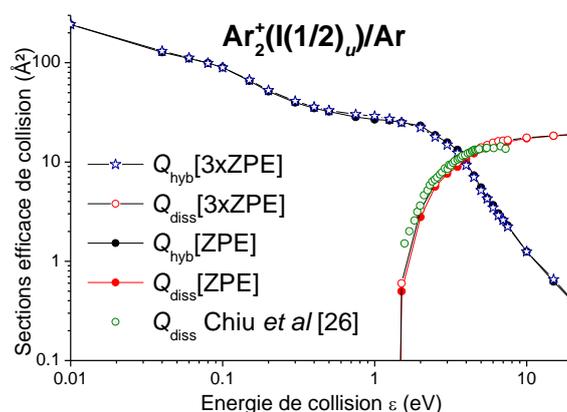


**Figure IV.27.** Mobilités réduites  $K_0$  et  $K'_0$  des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  dans l'Ar calculées à partir des sections efficaces de collision *hybride* usuelles (rond violets) et modifiées (ronds bleus) respectivement. Les mesures de mobilités [17] y sont aussi représentées à titre de comparaison.

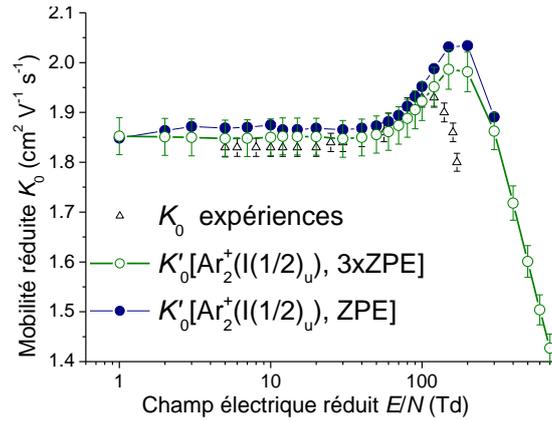
Enfin, un calcul additionnel pour des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  initialement excités à l'énergie vibrationnelle à  $3 \times ZPE$  ( $\nu = 1$ ) a été effectué. Une augmentation de l'énergie vibrationnelle devrait augmenter la valeur de la section efficace totale de collision et donc diminuer les mobilités réduites obtenues précédemment (comme observé lors de l'étude du système d'interaction  $He_2^+/He$ ). Les sections efficaces modifiées seront utilisées dans la suite de ce travail. La Figure IV.28 montre alors les sections efficaces de collision élastique et d'excitations électroniques  $Q'_{hyb}$  ainsi que celle associée à la dissociation à trois corps  $Q'_{diss}$  pour des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  initialement excités à  $3 \times ZPE$ . Les sections efficaces  $Q'$  obtenues pour l'ion initialement excité à ZPE y sont également représentées à titre de comparaison. Au regard de la Figure IV.28, nous remarquons que la section efficace totale pour les ions initialement excités à  $3 \times ZPE$  est supérieure à celle pour les ions initialement excités à l'énergie de point zéro. Ainsi, comme le montre la Figure IV.29, la mobilité des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  à  $3 \times ZPE$  est inférieure à celle obtenue précédemment pour des ions initialement excités à ZPE. Les mobilités obtenues pour des champs électriques réduits  $E/N$  variant entre 1 Td et 700 Td se retrouvent dans le Tableau D.5 de l'Annexe D avec leurs erreurs statistiques. Aussi, nous pouvons noter l'excellent accord entre la mobilité *hybride* et la mobilité mesurée [17] tant au niveau du plateau que de la montée avec des erreurs relatives inférieures à 1% jusqu'à 120 Td. De plus, le maximum de la mobilité est de  $1.98 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 150 Td et présente donc une erreur relative 2.5% seulement avec le maximum mesuré.

Les différents calculs *hybrides* ont alors finalement mené à un excellent accord entre les mobilités calculées et mesurées avec un écart relatif moyen inférieur à 2%. Aussi, nous avons noté le bon accord entre la valeur du maximum calculé ( $1.98 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et celui mesuré ( $1.93 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Par contre, la position du maximum obtenu expérimentalement n'est pas reproduite de manière précise avec la méthode *hybride* (25% d'écart), ce qui entraîne alors, pour des champs électriques élevés, une augmentation des erreurs relatives entre mesures et calculs (maximum de 10% à 170 Td). Cependant, à champs élevés les mesures de Beaty [27] ne sont pas très fiables. En effet, pour mesurer la mobilité des ions  $\text{Ar}_2^+$ , l'auteur utilise une méthode Townsend pulsée dont les formes d'ondes obtenues montrent très clairement que les mesures sont faites proche du claquage du gaz (voir Fig. 2 de la Ref. [28]), ce qui ne devrait pas être le cas. Les données qu'il fournit à hauts champs sont alors à considérer comme donnant une bonne idée relative des mobilités à obtenir. Aussi, aux champs électriques élevés, les courants mesurés correspondant à l'ion  $\text{Ar}_2^+$  sont très faibles à cause de la dissociation des ions  $\text{Ar}_2^+$  en  $\text{Ar}^+$  qui devient importante à hautes énergies. La précision des mesures aux champs élevés est donc moins bonne qu'à faibles champs où les courants mesurés sont beaucoup plus importants [27] et où les mesures sont reproduites par d'autres auteurs [29,30]. De plus, l'identification de l'ion étant détecté comme étant  $\text{Ar}_2^+$  n'est qu'une hypothèse. En effet, les ions  $\text{Ar}_4^+$  peuvent aussi contribuer au courant mesuré aux hautes énergies et la mobilité mesurées aux champs électriques élevés peut donc être un mélange des mobilités associées aux ions  $\text{Ar}_2^+$  et  $\text{Ar}_4^+$  et pas uniquement à celle de l'ion diatomique. D'autre part, notons que les résultats *hybrides* sont plus précis avec l'augmentation du champ électrique réduit  $E/N$  (ou de l'énergie relative de collision) et rapellons l'excellent accord entre la section efficace de dissociation calculée et mesurée [26]. Comme nous le voyons sur la Figure IV.29, les résultats à bas champs étant en excellent accords avec les résultats expérimentaux, nous pouvons donc faire confiance aux résultats *hybrides* aux champs électriques réduits élevés.

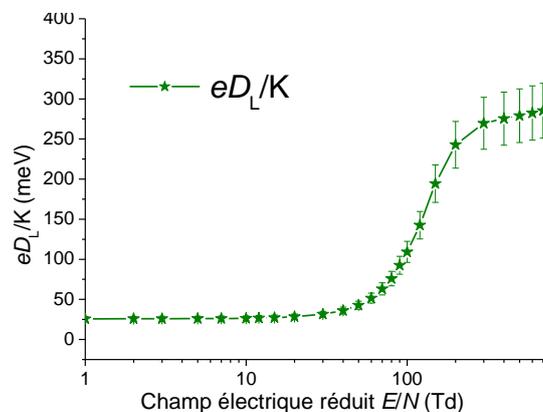


**Figure IV.28.** Sections efficaces  $Q'_{\text{hyb}}$  élastiques et d'excitation électronique et  $Q'_{\text{diss}}$  de dissociation à trois corps pour le système d'interaction  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)/\text{Ar}$  où les ions sont initialement excités à 3xZPE. Les sections efficaces obtenues pour des ions initialement excités à l'énergie de point zéro y sont également représentées. La section efficace  $Q_{\text{diss}}$  mesurée par Chiu *et al* [26] est également représentée à titre de comparaison.



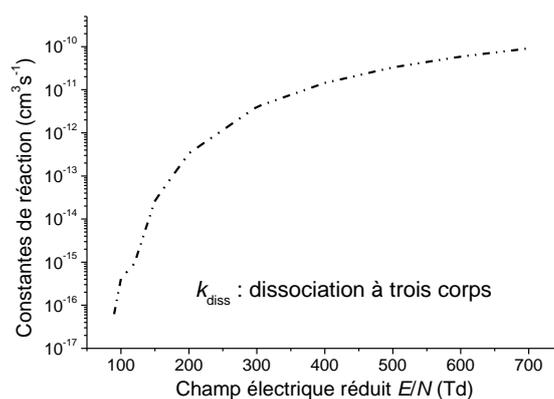
**Figure IV.29.** Mobilités réduites  $K'_0$  des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  dans l'Ar pour des ions excités à ZPE (rond bleus) et à  $3 \times \text{ZPE}$  (ronds verts). Les mesures de mobilités [17] y sont représentées à titre de comparaison.

L'énergie caractéristique de diffusion longitudinale  $eD_L/K$  a alors également été calculée sous ces conditions, i.e, pour l'ion  $Ar_2^+$  initialement dans son état fondamental  $I(1/2)_u$  et excité au niveau d'énergie vibrationnelle  $3 \times \text{ZPE}$  (cf. Figure IV.30). L'énergie caractéristique de diffusion transversale  $eD_T/K$  n'a pas été calculée ici car l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement ne permet pas de l'obtenir avec des erreurs statistiques raisonnables (voir §IV.2.3). De plus, seule l'énergie caractéristique longitudinale  $eD_L/K$  est importante pour la simulation fluide 1.5D. Cette dernière se retrouve également listée dans le Tableau D.5 de l'Annexe D et montre qu'à faibles champs,  $eD_L/K$  est en accord avec les prédictions de la relation Nernst-Townsend-Einstein (cf. Eq. (3.1)). De plus, un comportement typique des coefficients de diffusion longitudinale est observé sur la Figure IV.30 : un plateau aux faibles  $E/N$ , une augmentation rapide aux  $E/N$  intermédiaires due à la chute de la section efficace élastique et, une augmentation moins rapide aux champs élevés due à l'importance des processus inélastiques.



**Figure IV.30.** Energie caractéristique de diffusion longitudinale  $eD_L/K$  calculée pour des ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  initialement excités vibrationnellement à  $3 \times \text{ZPE}$ .

Pour finir, la constante de réaction  $k_{\text{diss}}$  associée aux processus de dissociation à trois corps a été calculée en fonction du champ électrique réduit  $E/N$ . Cette constante de réaction est d'une grande importance pour le modèle fluide puisque les processus associés :  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u) + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(\text{P}_{3/2}) + \text{Ar} + \text{Ar}$  ainsi que  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u) + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(\text{P}_{1/2}) + \text{Ar} + \text{Ar}$  mènent à la disparition des ions majoritaires  $\text{Ar}_2^+$  et auront alors une influence sur la charge d'espace, l'onde d'ionisation et donc sur la formation des espèces actives indispensables aux applications biomédicales. La Figure IV.31 montre la constante de réaction  $k_{\text{diss}}$  pour des champs  $E/N$  variant entre 50 Td et 700 Td. Le Tableau IV.5 ci-dessous liste également cette constante de réaction. Au regard de la Figure IV.31, nous remarquons que le processus de dissociation à trois corps ne joue un rôle qu'à partir de 90 Td mais prend ensuite de plus en plus d'importance avec l'augmentation du champ électrique réduit  $E/N$ . Ceci se trouve être en accord avec l'allure de la section efficace de dissociation à trois corps  $Q'_{\text{diss}}$  présentée sur la Figure IV.28.



**Figure IV.31.** Coefficient de dissociation à trois corps calculé pour des ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  initialement excités vibrationnellement à  $3 \times \text{ZPE}$ .

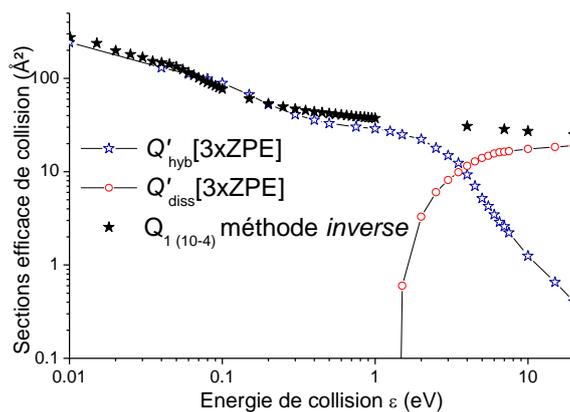
**Tableau IV.5.** Constantes de réaction  $k_{\text{diss}}$  en  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  associée à la dissociation à trois corps.

$E/N$ (Td)	$k_{\text{diss}}^a$
< 90	0
90	$6.22 \cdot 10^{-17}$
100	$4.15 \cdot 10^{-16}$
120	$9.33 \cdot 10^{-16}$
150	$2.69 \cdot 10^{-14}$
200	$3.36 \cdot 10^{-13}$
300	$4.02 \cdot 10^{-12}$
400	$1.43 \cdot 10^{-11}$
500	$3.28 \cdot 10^{-11}$
600	$5.88 \cdot 10^{-11}$
700	$9.09 \cdot 10^{-11}$

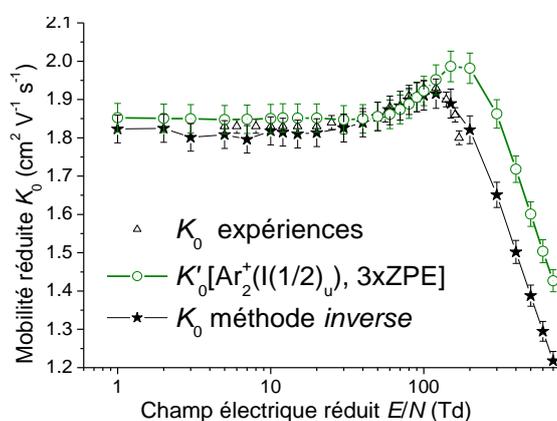
<sup>a</sup> Ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  initialement excités à  $3 \times \text{ZPE}$

### IV.3.2. Extrapolation des données de base : utilisation de la méthode *inverse*

La méthode *inverse* (cf. §III.3.2.3) a été utilisée ici pour extrapoler au-delà des mesures, jusqu'à 700 Td, les mobilités [17]. Rappelons que cette méthode d'approximation utilise un potentiel  $V_{\text{core}}(r)$  sphérique de type  $(n-4)$  core qui dépend de plusieurs paramètres (cf. Eq. (3.5)). Ce potentiel ne représentera donc en aucun cas le système collisionnel  $Ar_2^+/Ar$  mais permettra de le décrire de manière effective. En effet, nous avons vu au chapitre précédent, dans le cas  $He_2^+/He$ , que son utilisation permet d'obtenir une section efficace de collision « effective » qui inclue tous types de collisions (élastique et inélastiques) et permet ainsi d'obtenir des coefficients de transport en accord avec les mesures. Elle ne permet cependant pas d'obtenir les coefficients de réaction inélastiques. Donc, par un juste choix des paramètres du potentiel :  $n$ ,  $\varepsilon_p$ ,  $r_m$  et  $a$  (voir §III.3.2.3) la méthode inverse devrait nous fournir une section efficace de collision permettant de reproduire la mobilité mesurée par Beaty [27] et de l'extrapoler au-delà des mesures. Le jeu de paramètres ayant donné le meilleur accord entre calcul *inverse* et mesures est le suivant :  $n = 10$ ,  $\varepsilon_w = 0.059$  eV,  $a = 0.95$  Å,  $r_m = 4.361$  Å. La Figure IV.32 montre la section efficace de transfert de quantité de mouvement effective obtenue à partir de ce potentiel d'interaction (10-4) core. Les sections efficaces *hybrides* obtenues pour les ions  $Ar_2^+(I(1/2)_u)$  initialement excités à  $3 \times \text{ZPE}$  y sont également présentées à titre de comparaison. La Figure IV.32 montre que la section efficace effective calculée à partir du potentiel (10-4) core est supérieure à la section efficace *hybride* totale  $Q_{\text{hyb}}(\varepsilon) + Q_{\text{diss}}(\varepsilon)$ , mis à part autour de 0.1 eV (énergie moyenne des ions correspondant à 70-80 Td). Ainsi, la mobilité calculée avec la méthode *inverse* se trouve inférieure à celle calculée avec la méthode *hybride* pour tous les champs électriques réduits  $E/N$  sauf autour de 70-80 Td, comme le montre la Figure IV.33. L'erreur relative maximale entre la mobilité calculée à partir de la méthode *inverse* et les mesures atteint environ 3% à 170 Td. D'autre part, un écart relatif constant autour de 12% est obtenu entre les méthodes de calcul *inverse* et *hybride* pour  $E/N > 200$  Td. Notons qu'en incluant la section efficace de dissociation de l'ion  $Ar_2^+$  de Chiu *et al* [26] dans le calcul Monte Carlo, la mobilité ne s'en est pas trouvée significativement modifiée. Ainsi, nous voyons clairement que la méthode *inverse* permet d'obtenir une section efficace de collision « effective » qui tente de reproduire au mieux les résultats expérimentaux de coefficients de transport qui se trouvent être ici en désaccord avec les calculs *hybrides* aux champs électriques réduits  $E/N$  élevés.



**Figure IV.32.** Section efficace de collision  $Q_{1-(10-4)}$  obtenue à partir d'un potentiel effectif (10-4) core comparée à celles obtenues avec un calcul *hybride* lorsque les ions  $\text{Ar}_2^+$  sont initialement excités à 3xZPE.



**Figure IV.33.** Mobilités réduites calculées à partir d'un potentiel d'interaction effectif (10-4) core et comparées à celles obtenues avec la méthode *hybride* lorsque les ions  $\text{Ar}_2^+$  sont initialement excités à 3xZPE.

## IV.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les coefficients de transport des ions atomique et surtout diatomique de l'argon,  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  respectivement, dans l'argon pur, ont été calculés. Ces données de base sont d'une importance capitale pour modéliser le jet de plasma utilisant l'argon comme gaz porteur à l'aide de la modélisation fluide présentée au Chapitre I.

Pour l'étude du système d'interaction  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$ , différents potentiels *ab initio* ont été utilisés pour le calcul des sections efficaces différentielles de collision. Le modèle semi-empirique de Cohen-Schneider [4] a été utilisé pour prendre en compte les interactions spin-orbite. La méthode quantique 1D a permis de calculer les sections efficaces de collision *ab initio* pour les ions  $\text{Ar}^+$  à l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  et à l'état excité  $^2P_{1/2}$  qui ont ensuite été considérées pour un calcul Monte

Carlo des coefficients de transport. Les données de base *ab initio* ainsi obtenues ont alors été comparées à différents résultats expérimentaux. Nous avons trouvé un excellent accord entre les calculs et les mesures lorsque les sections efficaces de collision sont calculées à partir des courbes de potentiels de Gadéa and Páidarová [9] ou de celles de Whitaker *et al* [8]. Dans ces deux cas, l'écart relatif moyen minimal obtenu par rapport aux résultats expérimentaux de Helm and Elford [14] et Hegerberg *et al* [15] est respectivement inférieur à 0.2% et 0.6%. Les mesures de Helm & Hegerberg ont alors été considérées comme les plus précises. D'autre part, les coefficients de diffusion longitudinale et transversale ont été calculés en utilisant les potentiels de Gadéa and Páidarová [9], et ont été obtenus dans les barres d'erreurs expérimentales. Il a aussi été montré que les collisions inélastiques menant à un changement d'état de spin ne jouent pas de rôle significatif sur les coefficients de transport que ce soit pour l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  ou excité  $^2P_{1/2}$ . Enfin, les coefficients de transport ont été calculés à l'aide des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement qui constituent une bonne approximation par rapport à l'utilisation des sections efficaces différentielles. Une comparaison avec les résultats *ab initio* des coefficients de transport a permis de confirmer les conclusions faites au chapitre III ; à savoir que l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement dans le calcul Monte Carlo au détriment des sections efficaces différentielles permet d'obtenir des mobilités réduites et des coefficients de diffusion longitudinale avec une erreur statistique de  $\pm 2\%$  et  $\pm 12\%$  respectivement. De plus, un gain en temps de calcul considérable (au moins un facteur 100) a été observé avec l'utilisation des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement pour ce système d'interaction Ar<sup>+</sup>/Ar.

Cette méthode d'approximation du calcul des coefficients de transport a alors été considérée pour le calcul des coefficients de transport des ions Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> dans Ar. Pour décrire le système d'interaction Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>/Ar, le modèle « diatomics-in-molecules » (DIM) a été utilisé en intégrant, entre autres, les contributions diatomiques décrites par les courbes de potentiel *ab initio* Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> de Gadéa and Páidarová [9] (ce potentiel Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> étant celui qui a permis d'obtenir le meilleur accord avec les mobilités mesurées des ions Ar<sup>+</sup> dans l'Ar). Les sections efficaces de collision de transfert de quantité de mouvement ont alors été calculées à partir d'une approche *hybride* prenant en compte les mouvements de rotation et de vibration du dimère Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les premiers calculs ont été effectués pour l'ion Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> dans son état fondamental I(1/2)<sub>u</sub> et initialement excité vibrationnellement à l'énergie de point zéro (ZPE). Des résultats de mobilité avec un écart relatif minimal de 2.6% et maximal de 16% par rapport aux résultats expérimentaux ont été obtenus. Pour améliorer l'accord entre les calculs et les mesures, une méthode différente de calcul des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement a été proposée pour prendre en compte

le changement de la quantité de mouvement lors de collisions inélastiques. Ceci a mené à des mobilités calculées avec une erreur relative minimale de 0.07% et maximale 11% par rapport aux mesures et à un plateau compris dans les 2% des résultats expérimentaux. De plus, le maximum de la mobilité calculée dans ces conditions diffère de 5% environ de celui mesuré. Un calcul *hybride* supplémentaire, supposant l'ion  $\text{Ar}_2^+$  initialement excité à  $3 \times \text{ZPE}$ , a permis d'améliorer l'accord entre les calculs et les mesures avec un écart relatif moyen inférieur à 2% entre 1 Td et 700 Td. De plus, les mobilités calculées sont comprises dans les barres d'erreur expérimentales de 1% jusqu'à 120 Td et le maximum de mobilité obtenue numériquement présente un écart relatif de 2.5% seulement par rapport à celui obtenue expérimentalement ( $1.98 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  au lieu  $1.93 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Cependant, la méthode *hybride* n'a pas pu reproduire précisément la position du maximum de la mobilité qui est à 150 Td au lieu de 120 Td expérimentalement (25% d'écart). Ceci peut s'expliquer du fait que les résultats expérimentaux ne sont pas fiables aux champs électriques élevés car les courants mesurés par Beatty [27] sont très faibles et l'identification des ions  $\text{Ar}_2^+$  n'est pas très claire [27]. Dans les mêmes conditions, les coefficients de diffusion longitudinale  $D_{\parallel}/K$  et la constante de réaction  $k_{\text{diss}}$  associée au processus de dissociation à trois corps (non-disponibles dans la littérature) ont été calculés pour des champs électriques réduits compris entre 1 Td et 700 Td.

Pour finir, la méthode *inverse* utilisant un potentiel rigide effectif de type (10-4) core pour extrapoler les mesures expérimentales de mobilités jusqu'à 700 Td a été considérée. La méthode *inverse* n'a pas donné des résultats de mobilité en total accord avec les résultats *hybrides* pour des champs électriques élevés. Ceci se comprend aisément puisque la méthode *inverse* a pour but de reproduire les résultats expérimentaux de coefficients de transport qui ne sont pas en accord avec les résultats hybrides à  $E/N$  élevés. D'ailleurs, un écart maximal de 3% entre la mobilité *inverse* et les mesures montre une fois de plus que la méthode *inverse* produit une section efficace de collision « effective » permettant d'aboutir à une cohérence optimale avec les résultats expérimentaux pour ensuite les extrapoler.

L'ensemble des résultats sur les ions atomiques  $\text{Ar}^+$  (à l'état fondamental et excité) a été présenté lors d'une conférence internationale [31] puis publié dans la revue Physical Review E [32]. Les résultats sur les ions diatomiques ont quant à eux été présentées oralement lors d'une conférence internationale [33].

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. V. Gaens and A. Bogaerts, *J. Phys. Appl. Phys.* **46**, 275201 (2013).
- [2] J. L. Walsh and M. G. Kong, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 221502 (2007).
- [3] S. J. Kim, T. H. Chung, and S. H. Bae, *Phys. Plasmas* **17**, 053504 (2010).
- [4] J. S. Cohen and B. Schneider, *J. Chem. Phys.* **61**, 3230 (1974).
- [5] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2013), *At. Spectra Database* (ver. 5.1) [Online]: <http://physics.nist.gov/asd>
- [6] J. Barata, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A Equip.* **580**, 14 (2007).
- [7] A. Wüest and F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **120**, 638 (2003).
- [8] B. J. Whitaker, C. A. Woodward, P. J. Knowles, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **93**, 376 (1990).
- [9] F. X. Gadéa and I. Paidarová, *Chem. Phys.* **209**, 281 (1996).
- [10] T.K. Ha, P. Rupper, A. Wüest, and F. Merkt, *Mol. Phys.* **101**, 827 (2003).
- [11] M. Child, *Molecular collision theory* (Dover Publications, Mineola, NY, 1996).
- [12] R. B. Bernstein, *Atom-molecule collision theory : a guide for the experimentalist* (Plenum press, NY, 1979).
- [13] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Data* **20**, 557 (1991).
- [14] H. Helm and M. T. Elford, *J. Phys. B* **10**, 3849 (1977).
- [15] R. Hegerberg, M. T. Elford, and H. R. Skullerud, *J. Phys. B* **15**, 797 (1982).
- [16] E. Basurto, J. de Urquijo, I. Alvarez, and C. Cisneros, *Phys. Rev. E* **61**, 3053 (2000).
- [17] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, and L. A. Viehland, *At. Data Nucl. Data Tables* **17**, 177 (1976).
- [18] L. A. Viehland and E. A. Mason, *At. Data Nucl. Data Tables* **60**, 37 (1995).
- [19] P. Watts and A. Wilders, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **112**, 179 (1992).
- [20] L. A. Viehland and M. Hesche, *Chem. Phys.* **110**, 41 (1986).
- [21] H. H. Michels, R. H. Hobbs, and L. A. Wright, *J. Chem. Phys.* **69**, 5151 (1978).
- [22] W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **68**, 402 (1978).
- [23] P. M. Dehmer and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **69**, 125 (1978).
- [24] R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **99**, 4518 (1993).
- [25] F. Calvo, F. X. Gadéa, A. Lombardi, and V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.* **125**, 114307 (2006).
- [26] Y. Chiu, S. Pullins, D. J. Levandier, and R. A. Dressler, *J. Chem. Phys.* **112**, 10880 (2000).
- [27] E. C. Beaty, *Mobilities of positive ions in argon*, in *Fifth Int. Conf. Ionization Phenomena Gases* (Munich, 1961), p. 183.

- [28] E. C. Beaty, Phys. Rev. **104**, 17 (1956).
- [29] J. A. Hornbeck, Phys. Rev. **84**, 615 (1951).
- [30] J. A. Hornbeck, Phys. Rev. **83**, 374 (1951).
- [31] A. Chicheportiche, B. Lepetit, F.X. Gadea, M. Benhenni, M. Yousfi, and R. Kalus, *Ion collision cross-sections and transport coefficients of Ar<sup>+</sup>/Ar for modelling low temperature plasma jets used in biomedical field, 31st ICPIG* (Granada, Spain, 2013). [http://www.icpig2013.net/papers/250\\_2.pdf](http://www.icpig2013.net/papers/250_2.pdf)
- [32] A. Chicheportiche, B. Lepetit, F.X. Gadéa, M. Benhenni, M. Yousfi, and R. Kalus, Phys. Rev. E **89**, 063102 (2014).
- [33] A. Chicheportiche, F.X. Gadea, M. Benhenni, B. Lepetit, M. Yousfi, and R. Kalus, *Basic data of Ar<sup>+</sup> and Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> ions in argon gas needed to optimize low temperature plasma jets for biomedical uses, 20th International Conference on Gas Discharge and their applications* (Orléans, France, 2014). <http://gd2014.sciencesconf.org/browse/author?authorid=231737>

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de recherches ont été consacrés à l'étude du transport des principaux ions présents dans les jets de plasmas froids utilisant l'hélium ou l'argon comme gaz porteur. Plus particulièrement, cette thèse s'est concentrée sur le calcul des coefficients de transport et de réaction des ions monoatomiques ( $\text{He}^+$  et  $\text{Ar}^+$ ) et surtout diatomiques ( $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ) dans leur gaz parent respectif. Ces ions, et plus particulièrement les ions diatomiques, jouent un rôle capital dans la formation et la propagation des ondes d'ionisation et donc dans la production des espèces actives utilisées dans les applications biomédicales dans les dispositifs plasmas à base d'hélium et d'argon. Leur connaissance est alors indispensable pour modéliser correctement la dynamique du « streamer » et comprendre les mécanismes physiques qui permettront d'optimiser de telles sources plasmas. En effet, la production des espèces actives est liée en partie au transport des ions et à leur réactivité dans le plasma. Ces coefficients de transport et de réaction sont intimement liés aux sections efficaces de collision élastique et inélastiques et donc aux potentiels d'interaction. Ainsi, d'une manière générale, le calcul des coefficients de transport et de réaction, s'est fait dans ce travail de thèse, en commençant tout d'abord par l'élaboration des courbes de potentiel d'interaction permettant de décrire les systèmes étudiés. Suite à cela, à partir des potentiels d'interaction bien établis, les sections efficaces de collision élastique et inélastiques ont été calculées à l'aide de différentes méthodes où une méthode quantique exacte (qui résout l'équation de Schrödinger sans approximation) a été utilisée pour les systèmes collisionnels ion atomique-neutre et une méthode *hybride* (associant formalismes quantique et classique) a été considérée pour les systèmes collisionnels ion diatomique-neutre. Les jeux de sections efficaces de collision ainsi obtenus ont permis, à l'aide d'une simulation Monte Carlo, de déterminer les

---

coefficients de transport et de réaction des différents systèmes collisionnels et une comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles a permis de valider les potentiels d'interaction et les sections efficaces de collision utilisés.

Le Chapitre I, s'est tout d'abord concentré à faire une courte synthèse bibliographique sur l'utilisation des plasmas froids à pression atmosphérique pour les applications biomédicales et leur fort potentiel a pu être démontré. Nous avons compris que les espèces actives produites par le plasma sont à l'origine des effets biologiques observés et donc des applications biomédicales. Cependant, il reste à optimiser la production de ces espèces actives de manière à obtenir des plasmas froids « sur mesure » à l'application envisagée. Pour cela, le modèle physico-chimique utilisé au sein du groupe PRHE, en complément des études expérimentales, a été décrit et a permis de comprendre que les ondes d'ionisation sont partiellement contrôlées par les ions présents dans le mélange gazeux qui imposent l'ordre de grandeur du champ électrique de charge d'espace qui auto-transporte le plasma jusqu'à la cible. Ainsi, la non-prise en compte des ions diatomiques  $\text{He}_2^+$  ou  $\text{Ar}_2^+$  (pourtant très majoritaires) dans le modèle, due à un manque de données de base dans la littérature, mène à des résultats numériques certes qualitatifs mais non-quantitatifs. Ainsi, nous comprenons l'importance du présent travail qui concerne le calcul des données de base des ions moléculaires  $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  dans le but de reproduire les résultats expérimentaux de manière quantitative.

Le deuxième chapitre a alors décrit les différentes approches (semi-classique JWKB, quantique 1D et *hybride*) utilisées dans cette thèse pour le calcul des sections efficaces de collision des systèmes d'interaction ion-atome et nécessaires au calcul Monte Carlo des coefficients de transport des ions dans leur gaz parent. Il a pu être mis en avant que la méthode semi-classique JWKB, utilisée précédemment au sein du groupe pour le calcul des sections efficaces de collision, est une méthode qui travaille dans une base, dite adiabatique, où les états électroniques sont découplés et se trouve alors limitée au simple calcul de la section efficace de collision élastique. Les sections efficaces de collision inélastiques pour les systèmes ion diatomique-atome n'étant pas toutes disponibles dans la littérature, la méthode JWKB n'a pas été utilisée dans ce travail pour le calcul des coefficients de transport mais a tout de même été testée dans le chapitre III. D'autres méthodes plus précises ont alors été considérées. La première est la méthode quantique qui permet, dans le cas d'un système collisionnel ion atomique-atome, d'obtenir les sections efficaces de collision élastiques et inélastiques. De plus, nous avons mis en évidence que si des potentiels d'interaction précis (dits *ab initio*) sont utilisés dans la méthode quantique 1D, des sections efficaces de collision *ab initio* (contrairement à

JWKB qui est une approximation), sont obtenues. Les jeux de sections efficaces différentielles en découlant permettent donc de calculer des coefficients de transport *ab initio* pour les ions atomiques dans leur gaz parent. Cependant, les limites dimensionnelles de la méthode quantique 1D, ne permettant pas d'étudier correctement les systèmes collisionnels ion diatomique-atome (par la non-prise en compte des mouvements de vibration et de rotation de la molécule) ont été précisées. Le chapitre III a tout de même tenté d'utiliser cette méthode 1D à l'aide d'approximations. Finalement, une méthode théorique supplémentaire, prenant en compte ces mouvements et associant formalismes quantique (pour décrire le mouvement des électrons) et classique (pour décrire la trajectoire des noyaux), la méthode *hybride*, a dû être envisagée et a alors été décrite dans ce chapitre. Suite à cela, la méthode Monte-Carlo utilisant les différents jeux de sections efficaces, déterminés quantiquement ou avec la méthode *hybride*, pour le calcul des coefficients de transport et de réaction a été décrite. Il a été montré que la méthode Monte Carlo est une méthode statistique qui permet de simuler le transport des ions dans un gaz pour obtenir les données de base d'intérêt. Deux méthodes de calcul ont été mises en avant : une méthode, dite exacte, utilisant les sections efficaces différentielles pour décrire la collision anisotrope et une seconde, dite approchée, qui utilise quant à elle les sections efficaces de transfert de quantité de mouvement à la place de ces premières, la collision étant supposée isotrope. Des études comparatives entre les coefficients de transport exacts et approchés ont été proposées aux chapitre III et IV.

Les différentes méthodes de calcul de sections efficaces de collision et la méthode Monte Carlo pour le transport des ions ont alors été utilisées au cours du chapitre III pour le calcul des données de base des ions atomique  $\text{He}^+$  et diatomique  $\text{He}_2^+$  dans He. Pour les ions atomiques, les sections efficaces de collision ont été calculées à l'aide de la méthode quantique 1D en considérant plusieurs potentiels d'interaction *ab initio*. Tout d'abord, les sections efficaces différentielles ont été utilisées pour le calcul Monte Carlo des coefficients de transport et ont permis de déterminer le potentiel d'interaction qui donne un écart moyen inférieur à 0.45% par rapport aux résultats expérimentaux. Aussi, les coefficients de diffusion longitudinale et transversale ont également été calculés et une erreur relative inférieure à 3% a été obtenue par rapport aux mesures. D'autre part, il a pu être mis en évidence une sensibilité importante des coefficients de transport à la précision du potentiel d'interaction. Ensuite, l'approximation semi-classique JWKB a été testée et des résultats proches (mais pas exacts) des résultats quantiques ont été obtenus. Enfin, il a pu être montré que l'utilisation des sections efficaces de transfert de

---

quantité de mouvement au lieu des sections efficaces différentielles dans le code Monte Carlo, est une bonne approximation pour le calcul de mobilités réduites et des coefficients de diffusion longitudinale avec un écart relatif maximal respectif de  $\pm 2\%$  et  $\pm 12\%$  par rapport aux résultats *ab initio* tout en gagnant un temps de calcul considérable. Cependant, cette méthode d'approximation ne s'est pas montrée satisfaisante pour le calcul des coefficients de diffusion transversale. Aussi, pour les ions diatomiques  $\text{He}_2^+$  dans l'He, plusieurs méthodes ont été utilisées pour le calcul des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement. Tout d'abord, la méthode quantique 1D a été utilisée avec des approximations où l'ion diatomique  $\text{He}_2^+$  a été supposé gelé à sa distance d'équilibre et l'anisotropie de l'interaction ion moléculaire-atome a été prise en compte par une simple moyenne sur les angles d'approche. Les calculs Monte Carlo ont montré que cette méthode mène à un écart relatif minimal assez important de 18% des mobilités par rapport aux mesures. Des résultats similaires ont été obtenus avec la méthode semi-classique (utilisant la même approximation) car les processus inélastiques (transfert de charge non-résonnant et excitation électronique) ne jouent pas de rôle significatif sur la mobilité des ions dans ce système d'interaction. L'utilisation exclusive de la méthode quantique, excluant la vibration et la rotation de la molécule, n'est donc pas adaptée pour décrire le système collisionnel  $\text{He}_2^+/\text{He}$ . C'est pour cette raison que la méthode *hybride* ne souffrant pas de cette limitation, à savoir que les mouvements de rotation et de vibration ainsi que la fragmentation de l'ion moléculaire sont explicitement pris en compte, a alors été utilisée pour le calcul des sections efficaces de collision. Comme la méthode *hybride* ne prend pas en compte les effets quantiques associés aux noyaux, un facteur de correction quantique (QCF) a été déterminé puis appliqué aux sections efficaces *hybrides* où les ions  $\text{He}_2^+$  sont considérés vibrationnellement excités à l'énergie de point zéro (ZPE) pour finalement mener à un écart relatif moyen de 5% par rapport aux résultats expérimentaux. Aussi, les coefficients de diffusion et la constante de réaction associée à la dissociation à trois corps du système  $\text{He}_3^+$ , non disponibles dans la littérature, ont été calculés dans ces conditions. Finalement, une méthode d'approximation du calcul des coefficients de transport, dite *inverse*, basée sur un calcul semi-classique JWKB des sections efficaces de collision en utilisant un potentiel sphérique a été testée. Étonnement, ces résultats extrapolés ont donné, dans ce cas, un bon accord avec les résultats *hybrides*, reproduisant de manière précise le maximum de la mobilité. Il a donc été mis en évidence que cette méthode permet d'obtenir une section efficace de collision effective regroupant processus élastique et inélastiques menant à des coefficients de transport en accord avec les mesures. Cependant, les constantes de réaction des processus inélastiques ne peuvent pas être calculées avec cette méthode.

---

Dans le chapitre IV, le système d'interaction  $\text{Ar}^+/\text{Ar}$  a tout d'abord été étudié. Différents potentiels *ab initio* ont été utilisés pour le calcul des sections efficaces de collision avec une prise en compte des interactions spin-orbite à l'aide du modèle semi-empirique de Cohen-Schneider [4]. La méthode quantique 1D a permis de calculer les sections efficaces de collision pour les ions  $\text{Ar}^+$  à l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  et à l'état excité  $^2\text{P}_{1/2}$  qui ont ensuite été considérées pour un calcul Monte Carlo des coefficients de transport et ont mené à un écart relatif moyen minimal de 0.2% par rapport aux mesures. D'autre part, les coefficients de diffusion longitudinale et transversale ont été obtenus dans les barres d'erreurs expérimentales. Il a aussi été montré que les collisions inélastiques menant à un changement d'état de spin ne jouent pas de rôle significatif sur les coefficients de transport. Enfin, les coefficients de transport ont été calculés à l'aide des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement (méthode d'approximation). Une comparaison avec les résultats *ab initio* de coefficients de transport a permis de confirmer les conclusions faites au chapitre précédent ; à savoir que cette méthode permet une bonne approximation des mobilités réduites et des coefficients de diffusion longitudinale avec une erreur statistique de  $\pm 2\%$  et  $\pm 12\%$  respectivement avec un gain en temps de calcul considérable (au moins un facteur 100). Dans une deuxième partie, les coefficients de transport des ions  $\text{Ar}_2^+$  dans l'Ar ont été calculés à partir des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement obtenus avec la méthode *hybride*. Les conditions retenues supposent l'ion  $\text{Ar}_2^+$  dans son état fondamental  $\text{I}(1/2)_u$  et initialement excité vibrationnellement à  $3 \times \text{ZPE}$ , ce qui a permis d'atteindre un accord entre les calculs et les mesures de 1% jusqu'à 120 Td et d'obtenir un écart relatif moyen inférieur à 2%. De plus, le maximum de mobilité obtenu numériquement présente un écart relatif de 2.5% seulement par rapport à celui obtenu expérimentalement ( $1.98 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  au lieu  $1.93 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Cependant, dans la méthode *hybride* la position de ce maximum est décalée de 25%. Ceci peut être attribué aux conditions expérimentales qui ne sont pas fiables aux champs élevés. Aussi, les coefficients de diffusion longitudinale et la constante de réaction  $k_{\text{diss}}$  associée au processus de dissociation à trois corps (non disponibles dans la littérature) ont été calculés. Finalement, la méthode *inverse* a été utilisée pour extrapoler les mobilités réduites disponibles expérimentalement. Elle a pu reproduire les résultats expérimentaux avec un écart maximal de 3% entre la mobilité *inverse* et les mesures. Ceci confirme alors que la méthode *inverse* produit une section efficace de collision « effective » permettant de reproduire les résultats expérimentaux pour finalement les extrapoler.



# ANNEXE A

## DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES He<sup>+</sup> ET DIATOMIQUES He<sub>2</sub><sup>+</sup> DANS L'HELIUM

### A.1. DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES He<sup>+</sup>

**Tableau A.1.** Mobilités réduites en cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> calculées à partir des différents potentiels d'interaction [1–10] et erreurs standard (SE) associées par rapport aux résultats expérimentaux [11,12].

<i>E/N</i> (Td)	Référence des potentiels						
	Cencek-Xie <i>et al.</i> [1–3]	Carrington <i>et al.</i> [6]	Deguilhem <i>et al.</i> [4,5]	Xie <i>et al.</i> [2,3]	Tung-Xie <i>et al.</i> [2,3,7]	Barata <i>et al.</i> [8]	Calvo <i>et al.</i> [9,10]
1	10.69	10.54	10.63	10.60	10.60	9.80	6.74
2	10.65	10.51	10.53	10.48	10.46	9.75	6.83
3	10.68	10.46	10.44	10.43	10.42	9.73	6.79
5	10.66	10.44	10.43	10.40	10.40	9.76	6.83
7	10.58	10.41	10.38	10.39	10.35	9.68	6.83
10	10.48	10.31	10.27	10.28	10.26	9.61	6.80
12	10.40	10.23	10.21	10.19	10.18	9.54	6.78
15	10.28	10.12	10.08	10.07	10.05	9.43	6.75
20	10.04	9.89	9.86	9.85	9.84	9.21	6.70
30	9.56	9.42	9.40	9.38	9.38	8.77	6.57
40	9.11	8.99	8.97	8.95	8.94	8.36	6.43
50	8.71	8.59	8.58	8.56	8.56	7.99	6.28
60	8.35	8.25	8.23	8.22	8.22	7.66	6.15
70	8.03	7.94	7.92	7.91	7.91	7.37	6.01
80	7.74	7.66	7.65	7.64	7.63	7.11	5.89
90	7.49	7.41	7.40	7.39	7.39	6.87	5.77
100	7.25	7.18	7.18	7.17	7.16	6.66	5.66
120	6.85	6.78	6.78	6.78	6.77	6.29	5.45
150	6.36	6.29	6.30	6.29	6.28	5.85	5.19
SE Ellis <i>et al.</i> [11]	0.0884	0.0982	0.0997	0.102	0.103	0.248	0.786
SE Helm [12]	0.0164	0.0261	0.0338	0.0366	0.0403	0.230	0.883

N.B : Les références sont données à la fin des annexes.

**Tableau A.2.** Energies caractéristiques de diffusion longitudinale et transversale en meV calculées à partir du potentiel Cencek-Xie [1–3] pour des champs électriques réduits compris entre 1 Td et 150 Td. Les mesures [13] y sont également listées avec leurs erreurs expérimentales.

$E/N$ (Td)	$eD_{\parallel}/K$ Viehland <i>et al</i> [13]	$eD_{\parallel}/K$ Cencek-Xie [1–3]	$eD_{\perp}/K$ Cencek-Xie [1–3]
1		25.95	25.75
2		25.93	26.10
3		25.93	25.87
5		26.03	26.17
7		26.09	26.60
10		26.46	27.08
12		26.83	27.80
15	$27.1 \pm 0.81$	27.19	28.69
20	$27.9 \pm 0.84$	27.95	30.36
25	$28.7 \pm 0.86$		
30	$29.7 \pm 0.89$	29.65	34.45
35	$30.9 \pm 0.93$		
40	$32.1 \pm 0.96$	31.83	39.07
50	$33.9 \pm 1.02$	33.91	43.69
60	$36.2 \pm 10.9$	36.19	48.58
70	$38.5 \pm 1.16$	38.15	53.57
80	$40.6 \pm 1.22$	40.55	58.42
90		42.82	63.74
100	$44.8 \pm 1.34$	45.33	69.16
120	$48.7 \pm 1.46$	50.10	79.68
140	$52.9 \pm 1.59$		
150		55.54	95.08
170	$58.9 \pm 1.77$		
200	$64.6 \pm 1.94$		

## A.2. DONNÉES DE BASE DES IONS DIATOMIQUES $\text{He}_2^+$

**Tableau A.3.** Mobilités réduites  $K_0$  en  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  mesurées et calculées des ions  $\text{He}_2^+$  dans l'He.

$E/N$ (Td)	Résultats expérimentaux [19]	$K_0$ (méthode <i>hybride</i> <sup>a</sup> )	$K_0$ (méthode <i>inverse</i> <sup>b</sup> )
1	$16.7 \pm 0.2$	$17.5 \pm 0.4$	$17.0 \pm 0.3$
2	$16.7 \pm 0.2$	$17.5 \pm 0.4$	$17.0 \pm 0.3$
3	$16.8 \pm 0.2$	$17.6 \pm 0.4$	$17.1 \pm 0.3$
5	$16.8 \pm 0.2$	$17.6 \pm 0.4$	$17.1 \pm 0.3$
7	$16.8 \pm 0.2$	$17.7 \pm 0.4$	$17.1 \pm 0.3$
8	$16.9 \pm 0.2$	$17.7 \pm 0.4$	$17.1 \pm 0.3$
10	$16.9 \pm 0.2$	$17.9 \pm 0.4$	$17.1 \pm 0.3$
12	$17.0 \pm 0.2$	$18.0 \pm 0.4$	$17.2 \pm 0.3$
14	$17.2 \pm 0.2$	$18.2 \pm 0.4$	$17.2 \pm 0.3$
15		$18.3 \pm 0.4$	$17.3 \pm 0.3$
16	$17.3 \pm 0.2$	$18.4 \pm 0.4$	$17.3 \pm 0.3$
18	$17.5 \pm 0.2$	$18.6 \pm 0.4$	$17.4 \pm 0.3$
20	$17.7 \pm 0.2$	$18.8 \pm 0.4$	$17.6 \pm 0.4$
22	$18.0 \pm 0.2$	$19.0 \pm 0.4$	$17.8 \pm 0.4$
24	$18.3 \pm 0.2$	$19.3 \pm 0.4$	$18.0 \pm 0.4$
25		$19.4 \pm 0.4$	$18.2 \pm 0.4$
30		$20.0 \pm 0.4$	$18.9 \pm 0.4$
40		$21.1 \pm 0.4$	$20.0 \pm 0.4$
50		$21.8 \pm 0.4$	$21.2 \pm 0.4$
60		$21.9 \pm 0.4$	$21.9 \pm 0.4$
70		$21.8 \pm 0.4$	$22.2 \pm 0.4$
80		$21.6 \pm 0.4$	$22.1 \pm 0.4$
90		$21.3 \pm 0.4$	$21.9 \pm 0.4$
100		$20.9 \pm 0.4$	$21.6 \pm 0.4$
120		$20.2 \pm 0.4$	$20.7 \pm 0.4$
150		$19.2 \pm 0.4$	$19.5 \pm 0.4$
200			$17.8 \pm 0.4$
300			$15.5 \pm 0.3$
400			$13.9 \pm 0.3$
500			$12.8 \pm 0.3$

<sup>a</sup> Ions  $\text{He}_2^+$  initialement excités à ZPE + application du facteur de correction quantique QCF.

<sup>b</sup> Mobilité calculée à partir d'un potentiel (12-4).

**Tableau A.4.** Energies caractéristiques de diffusion longitudinale and transversale, respectivement  $eD_{\parallel}/K$  and  $eD_{\perp}/K$ , des ions  $\text{He}_2^+$  dans l'He en meV.

$E/N$ (Td)	$eD_{\perp}/K$ (méthode <i>hybride</i> <sup>a</sup> )	$eD_{\parallel}/K$ (méthode <i>hybride</i> <sup>a</sup> )	$eD_{\perp}/K$ (méthode <i>inverse</i> <sup>b</sup> )	$eD_{\parallel}/K$ (méthode <i>inverse</i> <sup>b</sup> )
1	25.8	25.8 ± 3.1	25.9	25.9
2	25.9	26.4 ± 3.2	25.7	26.1
3	26.0	26.5 ± 3.2	26.2	26.3
5	26.4	27.7 ± 3.3	26.2	27.2
7	26.9	29.4 ± 3.5	26.8	28.7
10	27.7	33.2 ± 4.0	27.6	31.6
12	28.6	36.9 ± 4.4	28.4	34.6
15	30.2	44.9 ± 5.4	29.8	40.4
20	34.5	64.3 ± 7.7	33.2	56.3
25	40.3	92.3 ± 11.1	38.2	83.5
30	48.1	126.4 ± 15.2	45.6	123.3
40	70.1	200.8 ± 24.1	67.4	233.7
50	98.2	262.1 ± 31.4	97.8	334.0
60	129.0	317.5 ± 38.1	133.3	402.3
70	163.5	370.3 ± 44.4	172.6	446.8
80	198.6	410.9 ± 49.3	213.3	481.2
90	234.8	446.1 ± 53.5	256.7	509.0
100	269.6	470.7 ± 56.5	298.1	539.3
120	334.3	507.6 ± 60.9	383.9	607.2
150	417.9	546.0 ± 65.5	517.0	731.4
200			748.7	981.4
300			1243.1	1531.1
400			1770.9	2109.4
500			2343.4	2690.5

<sup>a</sup> Ions  $\text{He}_2^+$  initialement excités à ZPE + application du facteur de correction quantique QCF.

<sup>b</sup> Mobilité calculée à partir d'un potentiel (12-4).

# ANNEXE B

## MOBILITÉ DES IONS $\text{He}_2^+$ GELÉS A UNE DISTANCE INTERNUCLAIRE D'ÉTIREMENT MAXIMAL

En plus du calcul quantique 1D avec  $r_{\text{fix}} = r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u. dans le cadre de l'approximation Infinite Order Sudden (IOS), un calcul pour la distance maximale d'étirement de l'ion diatomique a été effectué. En effet, ceci permet de « contourner » la non-prise en compte des mouvements de rotation et de vibration de la molécule ainsi que de prendre en compte le fait que la molécule s'étire lors de la collision. Concentrons-nous alors sur l'élongation de la liaison  $\text{He}^+\text{-He}$ . Cette dernière peut être étudiée par une approximation harmonique [14] et l'étude du mouvement de vibration peut alors être ramené à celui d'une particule de masse  $\mu$  (masse réduite de la molécule à deux corps) évoluant dans le potentiel  $V(r)$  tel que,

$$V(r) = \frac{1}{2} \mu \omega r^2 \quad (\text{B.1})$$

où  $\omega$  est la pulsation propre de l'oscillateur en  $\text{m}^{-1}$ . Ce système admet donc pour équation de Schrödinger,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \mu \omega r^2 \right] \varphi_n(r) = v_n \varphi_n(r) \quad (\text{B.2})$$

$\varphi(r)$  étant la fonction d'onde décrivant le système et  $v_n$  les énergies de vibration du système. Il est alors possible par un traitement numérique de résoudre l'équation (B.2) à l'aide des polynômes de Hermite  $H_n(y)$ . La solution la plus basse ( $n = 0$ ) décrit la vibration moléculaire

---

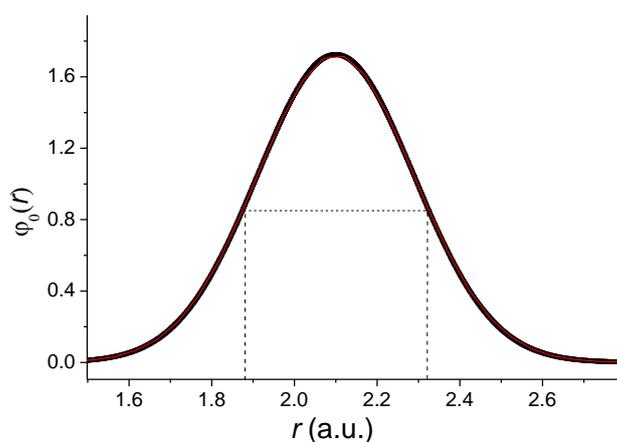
<sup>2</sup>N.B : Les références sont données à la fin des annexes

autour de la position d'équilibre (ici  $r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u.). Cette solution s'écrit sous la forme d'une Gaussienne telle que [14],

$$\varphi_0(r) = C_0 e^{-\frac{\mu\omega(r-r_{\text{eq}})^2}{2\hbar}} \quad (0.3)$$

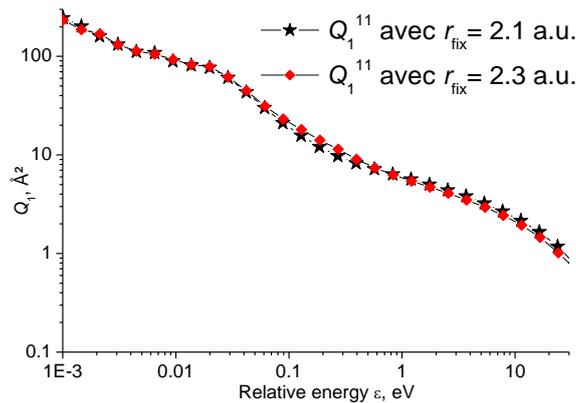
et où  $C_0 = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$

Pour quantifier l'étirement de la molécule autour de sa position d'équilibre, il faut alors calculer la largeur de la Gaussienne  $\varphi_0(r)$ . Il nous reste alors à déterminer la fréquence de vibration  $\omega$  pour pouvoir étudier l'étirement de l'ion diatomique. Cette dernière, est liée à l'énergie de point zéro (ZPE) par un facteur 1/2 qui vaut selon Scifoni *et al* [15]  $836 \text{ cm}^{-1}$ . Nous utiliserons donc  $\omega = 1672 \text{ cm}^{-1} = 7.618 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}^{-1}$  pour calculer la solution de l'équation de Schrödinger (cf. Figure B.1). Le calcul de la largeur à mi-hauteur nous donne  $\text{FWHM} \approx 0.45 \text{ a.u.}$  montre que l'élongation de la liaison de l'ion diatomique varie entre 1.9 a.u. et 2.3 a.u. environ dans son état fondamental de vibration. Les sections efficaces quantiques pour une distance élargie  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u. ont alors été calculées pour contrebalancer l'effet de la non-prise en compte des mouvements de vibration par l'approximation IOS. La Figure B.2 présente la section efficace de transfert de quantité de mouvement élastique obtenus pour  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u., i.e., en utilisant les courbes de potentiel  $V(r; \varphi, r_{\text{fix}} = 2.3 \text{ a.u.})$ . La section efficace obtenue précédemment pour  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. est également présentée. Notons qu'un calcul dans la base diabatique et adiabatique a également donné des résultats de section efficace élastique et de mobilité similaires.

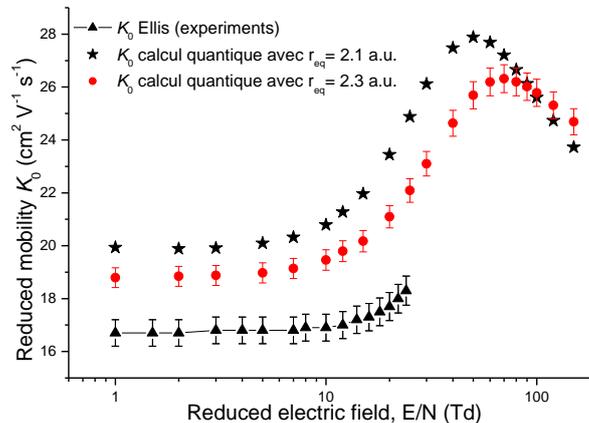


**Figure B.1** Fonction d'onde  $\varphi_0(r)$  décrivant la vibration de l'ion diatomique  $\text{He}_2^+$  autour de sa position d'équilibre  $r_{\text{eq}} = 2.1$  a.u.

Nous remarquons que la section efficace obtenue pour  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u. est supérieure à celle obtenue pour  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. de quelques  $\text{\AA}^2$  pour des énergies de collision comprises approximativement entre 0.03 eV et 0.8 eV. L'énergie moyenne des ions à faible champ électrique réduit au niveau du plateau  $E/N$  étant environ égale à 0.04 eV, ces faibles différences vont jouer un rôle important et mener à des mobilités inférieures pour  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u. (cf. Figure B.3). La mobilité obtenue présente bien la forme escomptée avec un maximum de  $26.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 70 Td et l'écart relatif minimal par rapport aux résultats expérimentaux chute à 10% au lieu 18% avec  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u..



**Figure B.2.** Section efficace quantique  $Q^{11}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.3 \text{ a.u.})$  calculée à partir du modèle DIM de Calvo *et al* [9,10] pour une distance internucléaire de l'ion diatomique gelée à  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u. et section efficace  $Q^{11}(\varepsilon; \varphi, r_{\text{eq}} = 2.1 \text{ a.u.})$  pour une distance  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u.



**Figure B.3.** Mobilités réduites obtenues avec la méthode quantique avec  $r_{\text{fix}} = 2.1$  a.u. et  $r_{\text{fix}} = 2.3$  a.u. en utilisant les courbes de potentiel diabatiques du modèle DIM de Calvo *et al* [9,10]. Les mobilités expérimentales sont également présentées à titre de comparaison.



# ANNEXE C

## PRISE EN COMPTE DES COUPLAGES SPIN-ORBITE

Comme nous l'avons mentionné au chapitre IV, l'Hamiltonien électronique total  $H_{\text{elec}}$  d'un système d'interaction avec prise en compte des couplages SO s'écrit tel que,

$$H_{\text{elec}} = H_0 + H_{\text{SO}}$$

où est  $H_0$  est l'Hamiltonien électronique de l'atome,  $H_{\text{SO}}$  est la contribution de l'interaction spin-orbite. Ce dernier peut s'exprimer tel que [16],

$$H_{\text{SO}} = -a (\mathbf{l}_z \mathbf{s}_z + \frac{1}{2} \mathbf{l}_+ \mathbf{s}_- + \frac{1}{2} \mathbf{l}_- \mathbf{s}_+) = -a \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} \quad (\text{C.1})$$

Rappelons que  $a$  est le paramètre lié à la structure fine de l'atome. Pour calculer  $H_{\text{SO}}$  rappelons quelques définitions liées aux opérateurs  $\mathbf{l}$  et  $\mathbf{s}$ . Nous avons,

$$\mathbf{l}_+ = l_x + i l_y$$

$$\mathbf{l}_- = l_x - i l_y$$

$$\mathbf{s}_+ = s_x + i s_y$$

$$\mathbf{s}_- = s_x - i s_y$$

ces derniers agissant sur les vecteurs propres  $|l, l_z\rangle$  et  $|s, s_z\rangle$  de la manière suivante,

$$\mathbf{l}_+ |l, l_z\rangle = \sqrt{l \cdot (l+1) - l_z \cdot (l_z + 1)} |l, l_z + 1\rangle$$

$$\mathbf{l}_- |l, l_z\rangle = \sqrt{l \cdot (l+1) - l_z \cdot (l_z - 1)} |l, l_z - 1\rangle$$

$$s_+|l, l_z\rangle = \sqrt{s \cdot (s+1) - s_z \cdot (s_z+1)} |s, s_z+1\rangle$$

$$s_-|l, l_z\rangle = \sqrt{s \cdot (s+1) - s_z \cdot (s_z-1)} |s, s_z-1\rangle$$

Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire pour le système d'interaction  $Ar^+/Ar$ ,  $l_z$  prend les valeurs 0 pour l'état  $\Sigma^+$  et 1 ou -1 pour  $\Pi$ . Respectivement à cela, nous définissons alors une nouvelle base notée  $(\Sigma, \Pi^1, \Pi^{-1})$ . Pour chacun de ces états,  $s_z$  peut prendre les valeurs -1/2 ou 1/2. Nous noterons respectivement l'état concerné avec ou sans barre. La base diabatique correspondante est alors  $P_z, \bar{P}_z, P_1, \bar{P}_1, P_{-1}, \bar{P}_{-1}$  (et non plus  $P_z, P_x, P_y$  car nous utilisons maintenant les  $J^2, J_z$  et non plus les  $L^2, L_z, S^2, S_z$ ). Ces différents états diabatiques s'écrivent alors tels que,

$$\begin{aligned} |P_z\rangle &= |l=1, l_z=0\rangle |s=\frac{1}{2}, s_z=\frac{1}{2}\rangle \Rightarrow \Omega=1/2 \text{ et } J=3/2 \\ |\bar{P}_1\rangle &= |l=1, l_z=1\rangle |s=\frac{1}{2}, s_z=-\frac{1}{2}\rangle \Rightarrow \Omega=1/2 \text{ et } J=1/2 \end{aligned} \quad (C.2)$$

$$|P_1\rangle = |l=1, l_z=1\rangle |s=\frac{1}{2}, s_z=\frac{1}{2}\rangle \Rightarrow \Omega=3/2 \text{ et } J=3/2$$

$$\begin{aligned} |\bar{P}_z\rangle &= |l=1, l_z=0\rangle |s=\frac{1}{2}, s_z=-\frac{1}{2}\rangle \Rightarrow \Omega=-1/2 \\ |\bar{P}_{-1}\rangle &= |l=1, l_z=-1\rangle |s=\frac{1}{2}, s_z=-\frac{1}{2}\rangle \Rightarrow \Omega=-3/2 \end{aligned} \quad (C.3)$$

$$|P_{-1}\rangle = |l=1, l_z=-1\rangle |s=\frac{1}{2}, s_z=\frac{1}{2}\rangle \Rightarrow \Omega=-1/2$$

Seuls les états de l'équation (C.2) dont le nombre quantique  $\Omega > 0$  seront considérés par la suite car les mêmes résultats sont obtenus par leur homologue  $\Omega < 0$ . Exprimons alors la base moléculaire  $(\Sigma, \Pi^1, \Pi^{-1})$  à partir des états de la base atomique  $(P_z^A, P_z^B, P_1^A, P_1^B, \bar{P}_1^A, \bar{P}_1^B)$  avec A et B deux atomes d'Ar. Ainsi avec l'aide la Figure IV.1 du Chapitre IV,

$$|\Sigma_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|P_z^A\rangle - |P_z^B\rangle) \quad (C.4a)$$

$$|\Sigma_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|P_z^A\rangle + |P_z^B\rangle) \quad (C.4b)$$

$$|\Pi_g^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|P_1^A\rangle - |P_1^B\rangle) \quad (C.4c)$$

$$(C.4d)$$

$$\begin{aligned} |\Pi_u^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|P_1^A\rangle + |P_1^B\rangle) \\ |\overline{\Pi}_g^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\overline{P}_1^A\rangle - |\overline{P}_1^B\rangle) \end{aligned} \quad (\text{C.4e})$$

$$|\overline{\Pi}_u^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\overline{P}_1^A\rangle + |\overline{P}_1^B\rangle) \quad (\text{C.4f})$$

A partir de là, en utilisant l'équation (C.1) les couplages SO entre les différentes orbitales moléculaires peuvent alors être défini à l'aide de la base localisée  $|P_z\rangle$ ,  $|P_1\rangle$  et  $|\overline{P}_1\rangle$ . En effet, les couplages entre un état  $i$  et un état  $j$  s'écrivent  $H_{SO}(i, j) = \langle \text{état } i | H_{SO} | \text{état } j \rangle$ . Donc, l'Hamiltonien  $H_{SO}$  sera un opérateur de dimension  $6 \times 6$ . A titre d'exemple, calculons les termes de couplages de la matrice  $H_{SO}$  entre les états  $\sum_u$  et  $\overline{\Pi}_u^1$ . Ainsi, l'élément de matrice  $\langle \sum_u | H_{SO} | \overline{\Pi}_u^1 \rangle$  s'écrit,

$$\begin{aligned} \langle \sum_u | H_{SO} | \overline{\Pi}_u^1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle P_z^A + P_z^B | H_{SO} | \overline{P}_1^A + \overline{P}_1^B \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\langle P_z^A | H_{SO} | \overline{P}_1^A \rangle + \langle P_z^B | H_{SO} | \overline{P}_1^B \rangle] \end{aligned}$$

Or,

$$\langle P_z | \mathbf{l}_z \mathbf{s}_z | \overline{P}_1 \rangle = l_z s_z \langle P_z | \overline{P}_1 \rangle = 0 \text{ car } \langle P_z | \overline{P}_1 \rangle = 0$$

$$\langle P_z | \mathbf{l}_+ \mathbf{s}_- | \overline{P}_1 \rangle = 0$$

et,

$$\begin{aligned} \langle P_z | \mathbf{l}_- \mathbf{s}_+ | \overline{P}_1 \rangle &= \left\langle P_z \left| \sqrt{l \cdot (l+1) - l_z \cdot (l_z - 1)} \cdot \sqrt{s \cdot (s+1) - s_z \cdot (s_z + 1)} \right| P_z \right\rangle \\ &= \left\langle P_z \left| \sqrt{2} \cdot \sqrt{3/4 + 1/4} \right| P_z \right\rangle = \sqrt{2} \end{aligned}$$

Donc,

$$\Rightarrow H_{SO}^{\sum_u \overline{\Pi}_u^1} = -\frac{1}{2} a \left[ \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} \right] = -\frac{a}{\sqrt{2}}$$

En calculant tous les termes de couplages entre les différents états, nous obtenus finalement l'Hamiltonien  $H_{SO}$ , qui s'écrit alors tel qu'il est présenté dans le Tableau C.1.

---

**Tableau C.1.** Matrice  $H_{SO}$

...	$\Sigma_g$	$\Sigma_u$	$\overline{\Pi_g^1}$	$\overline{\Pi_u^1}$	$\Pi_g^1$	$\Pi_u^1$
$\Sigma_g$	0	0	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0	0	0
$\Sigma_u$	0	0	0	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0	0
$\overline{\Pi_g^1}$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{a}{2}$	0	0	0
$\overline{\Pi_u^1}$	0	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{a}{2}$	0	0
$\Pi_g^1$	0	0	0	0	$-\frac{a}{2}$	0
$\Pi_u^1$	0	0	0	0	0	$-\frac{a}{2}$

Il suffit alors d'ajouter  $H_0$  à  $H_{SO}$  pour finalement obtenir l'Hamiltonien total du système  $H_{\text{elec}}$ .

# ANNEXE D

## DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES $\text{Ar}^+$ ET DIATOMIQUES $\text{Ar}_2^+$ DANS L'ARGON

### D.1. DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES $\text{Ar}^+$ DANS L'Ar

**Tableau D.1.** Mobilités réduites en  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  des ions  $\text{Ar}^+$  à l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  dans Ar calculées à partir de différents potentiels d'interaction [17–20] et les erreurs standards associées (SE) par rapport aux données expérimentales [11,21–23].

$E/N$ (Td)	Barata <i>et al</i> [17]	Whitaker <i>et al</i> [19]	Gadéa and Paidarovà [20]	Ha <i>et al</i> [18]
1	1.45	1.55	1.54	1.59
2	1.46	1.54	1.54	1.59
3	1.47	1.56	1.55	1.59
5	1.47	1.55	1.54	1.60
7	1.47	1.56	1.54	1.59
10	1.47	1.54	1.54	1.59
12	1.47	1.55	1.54	1.59
15	1.47	1.54	1.53	1.58
20	1.45	1.53	1.52	1.57
30	1.43	1.51	1.50	1.55
40	1.41	1.48	1.47	1.52
50	1.38	1.44	1.44	1.48
60	1.35	1.41	1.41	1.45
70	1.33	1.38	1.38	1.41
80	1.30	1.35	1.35	1.38
90	1.27	1.32	1.32	1.35
100	1.24	1.29	1.29	1.32
120	1.20	1.24	1.25	1.27
150	1.13	1.17	1.18	1.19
200	1.05	1.08	1.09	1.10
300	0.92	0.95	0.96	0.96
400	0.83	0.85	0.86	0.87
500	0.77	0.79	0.79	0.79
600	0.71	0.73	0.74	0.75
700	0.67	0.69	0.70	0.70
1000	0.58	0.60	0.60	0.61
1500	0.49	0.51	0.51	0.51
SE Ellis <i>et al</i> [11]	0.0078	0.0060	0.0060	0.0122
SE Helm + Hegerberg [21,23]	0.0113	0.0016	0.0007	0.0062
SE Basurto <i>et al</i> [22]	0.0083	0.0166	0.0190	0.0211

---

**Tableau D.2.** Mobilités réduites expérimentales des ions Ar<sup>+</sup> dans l'Ar en cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

---

$E/N$ (Td)	Références			
	Helm and Elford [21]	Hegerberg <i>et al</i> [23]	Ellis <i>et al</i> [11]	Basurto <i>et al</i> [22]
8			1.53	
10			1.53	
12			1.53	
15			1.52	
20			1.51	
30			1.47	
40	1.47		1.44	
50	1.44		1.41	
60	1.41		1.38	
70	1.38			
80	1.35		1.32	
90	1.32			
100	1.30		1.27	
120	1.25		1.22	1.18
150	1.18	1.18	1.16	1.10
200	1.09		1.06	1.01
300	0.95		0.95	0.89
400		0.86	0.85	0.80
500		0.80	0.78	0.74
600		0.74	0.72	0.69
700		0.70		0.65
1000		0.61	0.56	0.56
1500			0.46	0.47

---

**Tableau D.3.** Mobilités réduites en  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  des ions  $\text{Ar}^+$  dans l'état métastable  $^2\text{P}_{1/2}$  dans Ar calculées à partir de différents potentiels d'interaction [17–20].

$E/N$ (Td)	Références des potentiels			
	Barata <i>et al</i> [17]	Whitaker <i>et al</i> [19]	Gadéa and Paidarovà [20]	Ha <i>et al</i> [18]
1	1.41	1.62	1.64	1.59
2	1.44	1.60	1.63	1.56
3	1.44	1.61	1.64	1.58
5	1.43	1.60	1.64	1.58
7	1.43	1.60	1.64	1.57
10	1.43	1.59	1.64	1.57
12	1.43	1.59	1.63	1.57
15	1.42	1.59	1.62	1.56
20	1.42	1.57	1.61	1.55
30	1.40	1.55	1.58	1.52
40	1.38	1.52	1.54	1.49
50	1.35	1.48	1.50	1.45
60	1.32	1.45	1.47	1.42
70	1.30	1.41	1.43	1.39
80	1.27	1.38	1.39	1.36
90	1.25	1.35	1.36	1.33
100	1.22	1.32	1.33	1.30
120	1.17	1.26	1.27	1.25
150	1.11	1.20	1.20	1.18
200	1.03	1.10	1.10	1.08
300	0.91	0.96	0.96	0.95
400	0.82	0.87	0.86	0.86
500	0.76	0.80	0.79	0.79
600	0.71	0.74	0.73	0.74
700	0.67	0.70	0.69	0.69
1000	0.58	0.60	0.59	0.60
1500	0.49	0.51	0.50	0.51

**Tableau D.4.** Energies caractéristiques de diffusion transversale  $eD_T/K$  et longitudinale  $eD_L/K$  en meV pour des ions  $\text{Ar}^+$  dans les états  $^2\text{P}_{3/2}$  et  $^2\text{P}_{1/2}$ .

$E/N$ (Td)	$^2\text{P}_{3/2}$		$^2\text{P}_{1/2}$	
	$eD_T/K$	$eD_L/K$	$eD_T/K$	$eD_L/K$
1	25.93	25.99	25.73	25.701
2	25.91	25.90	25.68	25.63
3	25.83	25.85	25.92	25.98
5	25.93	25.95	25.93	26.01
7	25.86	26.02	25.85	25.99
10	25.99	26.15	25.90	26.15
12	25.95	26.27	26.14	26.32
15	26.15	26.47	26.18	26.66
20	26.27	27.20	26.40	27.10
30	26.79	28.47	26.92	28.50
40	27.35	30.25	27.59	30.30
50	28.04	32.15	28.37	32.06
60	28.70	34.10	29.19	34.20
70	29.49	36.29	30.13	36.14
80	30.40	38.72	30.85	38.50
90	31.13	40.90	31.71	40.67
100	32.00	42.89	32.50	43.08
120	33.61	47.78	34.15	48.00
150	36.47	56.40	36.85	55.27
200	40.27	67.50	40.39	67.67
300	48.32	93.21	48.13	94.55
400	55.69	119.97	55.34	121.17
500	62.40	146.21	62.88	149.16
600	69.75	173.62	70.59	179.66
700	77.28	205.16	76.88	208.13
1000	96.98	300.28	98.07	301.45
1500	125.87	453.18	131.75	468.03

## D.2. DONNÉES DE BASE DES IONS DIATOMIQUES $\text{Ar}_2^+$ DANS l'Ar

**Tableau D.5.** Mobilité réduite  $K_0$  en  $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  et énergie caractéristique de longitudinale  $eD_1/K$  en meV des ions  $\text{Ar}_2^+(\text{I}(1/2)_u)$  dans l'Ar avec leur erreur statistique respective de  $\pm 2\%$  et  $\pm 12\%$ .

$E/N$ (Td)	$K_0^a$	$eD_1/K^a$
1	$1.852 \pm 0.037$	$25.60 \pm 3.07$
2	$1.851 \pm 0.037$	$25.80 \pm 3.10$
3	$1.850 \pm 0.037$	$25.87 \pm 3.10$
5	$1.848 \pm 0.037$	$26.02 \pm 3.12$
7	$1.848 \pm 0.037$	$26.18 \pm 3.14$
10	$1.850 \pm 0.037$	$26.36 \pm 3.16$
12	$1.852 \pm 0.037$	$26.62 \pm 3.20$
15	$1.852 \pm 0.037$	$27.24 \pm 3.27$
20	$1.851 \pm 0.037$	$28.35 \pm 3.40$
30	$1.847 \pm 0.037$	$31.47 \pm 3.78$
40	$1.849 \pm 0.037$	$36.06 \pm 4.33$
50	$1.856 \pm 0.037$	$42.73 \pm 5.13$
60	$1.861 \pm 0.037$	$51.58 \pm 6.19$
70	$1.874 \pm 0.037$	$63.12 \pm 7.57$
80	$1.888 \pm 0.038$	$75.91 \pm 9.11$
90	$1.905 \pm 0.038$	$92.53 \pm 11.1$
100	$1.922 \pm 0.038$	$109.3 \pm 13.1$
120	$1.952 \pm 0.039$	$142.5 \pm 17.1$
150	$1.986 \pm 0.040$	$194.4 \pm 23.3$
200	$1.981 \pm 0.040$	$242.8 \pm 29.1$
300	$1.862 \pm 0.037$	$269.6 \pm 32.4$
400	$1.718 \pm 0.034$	$275.4 \pm 33.1$
500	$1.601 \pm 0.032$	$279.1 \pm 33.3$
600	$1.504 \pm 0.030$	$282.5 \pm 33.7$
700	$1.427 \pm 0.029$	$285.3 \pm 33.9$

<sup>a</sup> Calcul *hybride* où les ions sont initialement excités vibrationnellement à  $3 \times \text{ZPE}$

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. Cencek and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **102**, 2533 (1995).
- [2] J. Xie, B. Poirier, and G.I Gellene, *J. Chem. Phys.* **122**, 184310 (2005).
- [3] J. Xie, B. Poirier, and G.I Gellene, personal communication (2012).
- [4] B. Deguilhem and F.X. Gadea, personal communication (2012).
- [5] B. Deguilhem, *Calcul ab Initio d'observables pour les Condensats d'hélium métastable*, Thèse de l'Université de Toulouse Paul Sabatier (2009).
- [6] A. Carrington, C.H. Pyne, and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **102**, 5979 (1995).
- [7] W.C. Tung, M. Pavanello, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **136**, 104309 (2012).
- [8] J. Barata and C. Conde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **619**, 21 (2010).
- [9] F. Calvo, F. Y. Naumkin, and D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **135**, 124308 (2011).
- [10] F. Calvo, F. Y. Naumkin, and D. J. Wales, personal communication (2012).
- [11] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, and L. A. Viehland, *At. Data Nucl. Data Tables* **17**, 177 (1976).
- [12] H. Helm, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **10**, 3683 (1977).
- [13] L. A. Viehland and E. A. Mason, *At. Data Nucl. Data Tables* **60**, 37 (1995).
- [14] C. Leforestier, *Introduction à la chimie quantique* (Dunod, Paris, 2005).
- [15] E. Scifoni, F. A. Gianturco, S. Y. Grebenshchikov, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **125**, 164304 (2006).
- [16] J. S. Cohen and B. Schneider, *J. Chem. Phys.* **61**, 3230 (1974).
- [17] J. Barata, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A Equip.* **580**, 14 (2007).
- [18] T.K. Ha, P. Rupper, A. Wüest, and F. Merkt, *Mol. Phys.* **101**, 827 (2003).
- [19] B. J. Whitaker, C. A. Woodward, P. J. Knowles, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **93**, 376 (1990).
- [20] F. X. Gadéa and I. Páidarová, *Chem. Phys.* **209**, 281 (1996).
- [21] H. Helm and M. T. Elford, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **10**, 3849 (1977).
- [22] E. Basurto, J. de Urquijo, I. Alvarez, and C. Cisneros, *Phys. Rev. E* **61**, 3053 (2000).
- [23] R. Hegerberg, M. T. Elford, and H. R. Skullerud, *J. Phys. B* **15**, 797 (1982).





---

## TITLE

---

### BASIC DATA OF ATOMIC AND MOLECULAR HELIUM AND ARGON IONS FOR OPTIMIZATION OF LOW TEMPERATURE PLASMA JETS USED IN THE BIOMEDICAL FIELD

---

## ABSTRACT

---

The use of cold plasma jets at atmospheric pressure (AP) for biomedical applications is a hot research topic. Such devices produce many active species (photons, radicals, charged particles, electric field, etc.) very useful for biomedical applications. The challenge for the plasma physics community is to tune such plasma devices to abundantly or selectively produce active species beforehand identified for their biological effects. To reach this goal, physicochemical models have been developed but require, in input data, the transport coefficients (not always available in the literature) of ions affecting the kinetics of the plasma jet. In this thesis work we are interested in helium or argon plasma jets. Thus, transport coefficients of  $\text{He}^+$  and  $\text{He}_2^+$  ions as  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ar}_2^+$  ions have been calculated in their parent gas. The originality of the work concerns the molecular ions ( $\text{He}_2^+$  and  $\text{Ar}_2^+$ ) which play the main role in the plasma jet dynamics since they are overwhelmingly present at the AP.

The transport coefficients are closely related to the collision cross sections and then to the ion-neutral interaction potential curves. For the  $\text{He}^+/\text{He}$  interaction system, a 1D quantum method without approximation has been used for the collision cross section calculation and an optimized Monte Carlo code allowed us to obtain the transport coefficients in the experimental error bars. On the other side, for the molecular ions  $\text{He}_2^+$ , two calculation methods have been considered: a 1D quantum method and a *hybrid* method mixing classical and quantum formulations. A compromise between these two methods finally allowed us to obtain reduced mobilities with a mean relative deviation from experiments of 5% and to expand the latter to higher electric fields. Diffusion coefficients and reaction rates, not available in the literature, have been also calculated. For the argon plasma jet, the transport coefficients for atomic ions in the ground  $^2\text{P}_{3/2}$  state and metastable  $^2\text{P}_{1/2}$  state have been obtained, using quantum collision cross sections, up to 1500 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$ ) with a mean relative deviation from measurements below 0.2%. Finally, for  $\text{Ar}_2^+$  ions, the *hybrid* method allowed us to obtain reduced mobilities with a mean relative deviation of 2% from experiments and to calculate the diffusion coefficients and reaction rates not available in the literature.

---

## KEYWORDS

---

Plasma jets at atmospheric pressure, biomedical applications, physicochemical modeling, basic data, atomic and diatomic ( $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ) ions, ion-neutral collisions, interaction potential, collision cross section, quantum method, semi classical JWKB method, *hybrid* method, Monte-Carlo simulation, transport coefficients, reaction rates.

---

## TITRE

---

### DONNÉES DE BASE DES IONS ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES DE L'HÉLIUM ET DE L'ARGON POUR L'OPTIMISATION DES JETS DE PLASMAS FROIDS UTILISÉS DANS LE DOMAINE BIOMÉDICAL

---

## RÉSUMÉ

---

L'utilisation des jets de plasmas froids à pression atmosphérique (PA) pour des applications biomédicales est un sujet de recherche relativement nouveau, et en plein essor. De nombreuses espèces actives (photons, radicaux, particules chargées, champ électrique etc.) sont produites par ces dispositifs et sont à l'origine des effets biologiques observés. Un des défis principaux est alors de pouvoir en contrôler la production. Pour cela, des modèles physico-chimiques ont été développés mais requièrent, en données d'entrée, les coefficients de transport, souvent indisponibles dans la littérature, des ions affectant la cinétique du jet de plasma. Ce travail de thèse se concentre sur les jets de plasma à base d'hélium ou d'argon. Ainsi, les coefficients de transport des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{He}_2^+$  ainsi que  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ar}_2^+$  ont été calculés dans leur gaz parent. La nouveauté concerne les ions moléculaires ( $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ), déterminant dans la dynamique des jets car très majoritairement présents à la PA.

Les coefficients de transport sont intimement liés aux sections efficaces de collision et donc aux courbes de potentiel d'interaction ion-neutre. Pour le système d'interaction  $\text{He}^+/\text{He}$ , une méthode quantique 1D sans approximation a été utilisée pour le calcul des sections efficaces de collision puis, une simulation Monte Carlo a permis d'obtenir les coefficients de transport dans les barres d'erreur expérimentale. Par contre, pour les ions moléculaires  $\text{He}_2^+$ , deux méthodes de calcul ont été utilisées : une méthode quantique 1D et une méthode, qualifiée d'*hybride*, associant formulations classique et quantique. Un compromis entre les deux méthodes a finalement permis d'obtenir des mobilités réduites avec un écart relatif moyen de 5% par rapport aux mesures, puis de les étendre aux champs élevés. Les coefficients de diffusion et les constantes de réaction, non-disponibles dans la littérature, ont également été calculés. Pour les jets de plasmas à base d'argon, les coefficients de transport des ions atomiques à l'état fondamental  $^2\text{P}_{3/2}$  et métastable  $^2\text{P}_{1/2}$  ont été calculés, à l'aide des sections efficaces quantiques, jusqu'à 1500 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$ ) avec un écart relatif moyen inférieur à 0.2% par rapport aux mesures. Enfin, pour les ions  $\text{Ar}_2^+$ , la méthode *hybride* a permis d'obtenir les sections efficaces de collision menant à des mobilités réduites avec un écart relatif moyen de 2% par rapport aux mesures et de calculer les coefficients de diffusion et constantes de réaction.

---

## MOTS CLÉS

---

Jets de plasmas froids à la pression atmosphérique, applications biomédicales, modélisation physico-chimique, données de base, ions atomiques et diatomiques ( $\text{He}_2^+$  et  $\text{Ar}_2^+$ ), interaction ion-neutre, potentiel d'interaction, section efficace de collision, méthode quantique, méthode semi-classique JWKB, méthode *hybride*, simulation Monte-Carlo, coefficients de transport, taux de réaction.