



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar- El Oued

N° d'ordre :.....

N° de série :.....

Faculté des sciences exactes

Département de physique

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

Option physique des plasmas

Présentée par

ASKRI Souhaila

Effets d'Ionisation de la Molécule de Méthane par Impact de Proton dans les Plasmas

Soutenue le 09 / 06 / 2021

Devant la Commission d'Examen

JURY

ATTIA Mohammed El Hadi	M. C. A	Université - El Oued	Président
FEROUANI Abdel karim	M. C. A	ESSA - Tlemcen	Rapporteur
GUEDDA El Habib	Professeur	Université - El Oued	Co-Rapporteur
MEFTAH Mohammed Tayeb	Professeur	Université - Ouargla	Examineur
KHELFAOUI Fethi	Professeur	Université - Ouargla	Examineur
DILMI Samia	M. C. A	Université - El Oued	Examineur
SAHLAOUI Mohammed	Professeur	ESSA - Tlemcen	Invité

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

À ma grand-mère ;

À mes chers parents ;

À ma sœur et sa fille Malak ;

À mes frères et leurs enfants.

Remerciements

*Je tiens particulièrement à remercier Monsieur **FEROUANI Abdel karim**, Maître de Conférences A à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées-Tlemcen, pour avoir dirigé ce travail et pour les encouragements, la confiance, le soutien régulier, le suivi qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de ce travail.*

Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de la thèse.

*Il m'est très agréable d'adresser mes profonds remerciements à Monsieur **GUEDDA El Habib**, professeur à l'université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de co-diriger cette thèse et pour toute l'aide précieuse pour sa réalisation.*

*Je voudrais aussi adresser mes vifs remerciements à Monsieur **ATTIA Mohammed El Hadi**, Maître de Conférences A à l'université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail et de présider le jury.*

*J'exprime mes chaleureux remerciements à Monsieur **MEFTAH Mohammed Tayeb**, professeur à l'université Kasdi Merbah - Ouargla, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **KHELFAOUI Fethi**, professeur à l'université Kasdi Merbah - Ouargla, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et mon profond respect à Madame **DILMI Samia**, Maître de conférence A à l'université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued, pour ses conseils. Je le remercie pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci pour tous les encouragements et discussions fructueuses.*

*Un merci spécial à Monsieur **SAHLAOUI Mohammed**, professeur à L'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées-Tlemcen, pour son aide précieuse et constante concernant les calculs analytiques et la programmation Fortran.*

*Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis surtout Monsieur **MEHELLOU Said**.*

	Table des matières
--	--------------------

Dédicace	i
Remerciements	ii
Table des figures	5
Liste des tableaux	7
Liste des notations	9
Introduction générale	12
1 Eléments de la théorie des collisions	20
1.1 Introduction	20
1.2 Processus de simple ionisation	21
1.3 Notion de section efficace	23
1.4 Sections efficaces différentielles d'ionisation	25
1.4.1 Section efficace simplement différentielle	25
1.4.2 Section efficace doublement différentielle	26
1.4.3 Section efficace triplement différentielle	26
1.4.4 Section efficace totale	27
1.5 Conditions cinématiques et géométriques de la simple ionisation	27
1.6 Etude de collisions (e,2e)	29
1.6.1 Etude de la dynamique du système	29

1.6.2	Etude de la structure de la cible	30
1.7	Modèles théoriques pour l'étude de la simple ionisation	30
1.7.1	Approximation de Born	31
1.7.2	Approximation de Born avec des ondes distordues (DWBA)	32
1.7.3	Modèle Convergent Close Coupling (CCC)	32
1.7.4	Modèle Brauner, Briggs et Klar (BBK)	33
1.8	Conclusion	34
	Références bibliographiques	35
2	Etude d'ionisation simple des cibles atomiques et moléculaires	38
2.1	Introduction	38
2.2	Ionisation des cibles atomiques	39
2.2.1	Orbitales atomiques	39
2.2.2	Orbitales atomiques d'un atome multiélectronique	40
2.3	Ionisation des cibles moléculaires	41
2.3.1	Orbitales moléculaires (OM-CLOA)	41
2.3.2	Bases des orbitales atomiques	42
2.3.2.1	Bases de Slater STO	42
2.3.2.2	Bases de Gaussian GTO	43
2.3.3	Fonctions d'onde de Moccia	43
2.3.4	Représentation des électrons du continuum	44
2.3.4.1	Modèle de Born de l'onde plane PWBA	44
2.3.4.2	Modèle de Born de l'onde coulombienne CWBA	44
2.3.4.3	Modèle de Born de l'onde distordue DWBA	45
2.3.4.4	Modèle du Continuum Distorted Wave CDW et CDW- EIS	45
2.3.5	Référentiel de laboratoire et référentiel de la molécule	48
2.3.5.1	Angles d'Euler	48
2.3.5.2	Sections efficaces triplement différentielles	49
2.4	Conclusion	50
	Références bibliographiques	51

3	Simple ionisation de la molécule de méthane par impact de proton	54
3.1	Introduction	54
3.2	Description physique de la molécule de méthane	55
3.3	Description théorique utilisée pour décrire la simple ionisation du sys- tème proton-molécule de méthane	57
3.3.1	Description de l'état initial	59
3.3.2	Description de l'état final	64
3.3.3	Calcul de section efficace doublement différentielle (SEDD) . . .	67
3.4	Conclusion	68
	Références bibliographiques	69
4	Application à la molécule de méthane	72
4.1	Introduction	72
4.2	Résultats et discussions	72
4.2.1	Calcul des sections efficaces doublement différentielles d'ionisa- tion de la molécule de méthane par impact de proton	73
4.2.2	Effet des orbitales moléculaire sur la section efficace doublement différentielle d'ionisation de la molécule de méthane par impact de proton	76
4.2.3	Calcul des sections efficace doublement différentielle d'ionisation de la molécule de méthane par impact de proton pour différentes énergies d'incidence et d'éjection	78
4.2.4	Calcul des sections efficaces doublement différentielle d'ionisa- tion de la molécule de méthane par impact de proton en fonction de l'énergie d'éjection	82
4.3	Conclusion	85
	Références bibliographiques	86
	Conclusion générale	87
	Résumé	89

	Table des figures
--	-------------------

1.1	Schéma de la simple ionisation	22
1.2	le faisceau incident, dont le flux de particules F_i dans la direction oz . Loin de cette zone d'action, on place un détecteur D mesurant le nombre N de particules diffusée	24
1.3	Géométrie symétrique coplanaire.	28
1.4	Géométrie symétrique non coplanaire.	28
1.5	Géométrie asymétrique coplanaire.	28
1.6	Géométrie asymétrique non coplanaire.	29
2.1	Paramétrisation du mouvement des partenaires de la simple ionisation de modèle CDW-EIS.	46
2.2	Représentation des angles d'Euler (α, β, γ) permettant le passage du repère lié à la molécule $(Oxyz)$ vers le repère $(OXYZ)$	49
3.1	Les orbitales hybrides SP^3	56
3.2	Géométrie de la molécule CH_4	56
3.3	Diagramme des orbitales moléculaires de la molécule CH_4	57
3.4	L'état initial du système.	60

4.1	Distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton de 2MeV pour différentes énergies d'éjection. Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans facteur Salin. Ligne discontinue les résultats donnés par le modèle CDW-EIS de Tachino <i>et al.</i> [5]. Points pleins les données expérimentales [6]. Les mêmes résultats sont présentés en échelles logarithmique (gauche) et linéaire (droite).	75
4.2	La section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton de 2 MeV pour différentes énergies d'éjection. Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans l'effet de la troncature sur la base originale de Moccia [9].	77
4.3	Distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton pour différentes énergies d'incidence E_i et énergies d'éjection E_e . Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans facteur de Salin.	81
4.4	La section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 en fonction de l'énergies d'éjection par impact d'un proton de 200 KeV pour différentes angles avant et arrière. Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans facteur de Salin. Ligne discontinue les résultats donnés par le modèle CDW-EIS de Chowdhury <i>et al.</i> [11]. Points pleins les données expérimentales de Chowdhury <i>et al.</i> [11].	83

	Liste des tableaux
--	--------------------

3.1	Comparaison entre les grandeurs caractéristiques de la molécule CH ₄ calculées par Moccia et celles issues de l'expérience. [1]	57
3.2	Liste des coefficients (a_{ik}, ξ_{ik}) et nombres quantiques (n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}) nécessaires pour développer chaque orbitale de la molécule de méthane sur la base de type de Slater. Les cinq orbitales moléculaires sont notées par $(1a_1)^2$, $(2a_1)^2$, $(1t_{2z})^2$, $(1t_{2x})^2$ et $(1t_{2y})^2$ respectivement.	63

Liste des notations

k_i	: Le moment de projectile incident.
k_s	: Le moment de proton diffusé.
k_e	: Le moment d'électron éjecté.
E_i	: L'énergie d'incidence.
E_s	: L'énergie de diffusion.
E_e	: L'énergie d'éjection.
θ_e, ϕ_e	: Les angles solides d'éjection.
θ_s, ϕ_s	: Les angles solides de diffusion.
k	: Le transfert de moment à la cible.
w_i	: L'énergie initiale.
w_f	: L'énergie finale.
q	: Le transfert de moment à l'ion résiduel.
E_T	: L'énergie de recul de l'ion.
M_T	: La masse de l'ion.
IP	: Le potentiel d'ionisation de la molécule cible.
F_i	: Le flux de particules.
N	: Le nombre de particules.

σ	: La section efficace.
P_{fi}	: La probabilité de transition.
T_{fi}	: L'amplitude de transition.
$ i\rangle$	: L'état initial.
$ f\rangle$	: L'état final.
V	: Le potentiel d'interaction entre la particule d'incidente et la cible.
$\sigma^{(1)}$	: La section efficace simplement différentielle.
$\sigma^{(2)}$	: La section efficace doublement différentielle.
$\sigma^{(3)}$	: La section efficace triplement différentielle.
σ_T	: La section efficace totale.
f_{bn}	: L'amplitude de diffusion dans la n^{ime} approximation de Born.
N_i	: Le nombre d'orbitales atomiques.
n	: Le nombre quantique principal.
l	: Le nombre quantique angulaire.
m	: Le nombre quantique magnétique.
ξ	: Le paramètre variationnel.
$R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r)$	: La partie radiale.
$S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{\mathbf{r}})$	: La partie angulaire.
$Y_{l_{ik}m_{ik}}(\theta, \phi)$	: Les harmoniques sphériques.
W	: L'opérateur de perturbation.
v	: La vitesse.
ρ	: Le paramètre d'impact.
α, β, γ	: Les angles d'Euler.
μ	: La masse de projectile.
Z	: La charge nucléaire.
R	: La distance internucléaire.
r_0	: La position de la particule incident.
r_i	: La position de l'électron par rapport au noyau de le projectile.
$D_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}$	: La matrice de rotation.

SESD	: Section Efficace Simplement Différentielle.
SEDD	: Section Efficace Doublement Différentielle.
SETD	: Section Efficace Triplement Différentielle.
SET	: Section Efficace Totale.
CCC	: Modèle Convergent Close Coupling.
BBK	: Modèle Brauner, Briggs et Klar.
OM-CLOA	: Orbitales Moleculaires - Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques.
STO	: Slater Type Orbitals.
GTO	: Gaussian Type Orbitals.
PWBA	: Modèle du Plane Wave Born Approximation.
CWBA	: Modèle du Coulomb Wave Born Approximation.
DWBA	: Modèle du Distorted Wave Born Approximation.
CDW	: Modèle du Continuum Distorted Wave.
CDW-EIS	: Modèle du Distorted Wave - Eikonal Initial State.

Introduction

L'étude des processus d'ionisation de cibles atomiques ou moléculaires par impact de particules chargées est considérée l'un des domaines les plus importants de la physique moderne comme la physique des plasmas, la physique des rayonnements, l'astrophysique, la radiothérapie et les atmosphères planétaires [1–3]. L'interaction des particules chargées avec des cibles atomiques ou moléculaires entraîne l'apparition de ces processus d'ionisation. L'analyse de ce type de processus constitue un excellent outil de la théorie de collisions atomiques pour la compréhension de la structure de la matière et de la dynamique des atomes et des molécules ainsi que du mécanisme de la réaction. En plus, la connaissance des sections efficaces totales ou différentielles d'énergie et d'angle d'émission joue un rôle essentiel pour donner les informations substantielles sur les différents processus d'ionisation de nombreuses applications comme par exemple en astronomie [1, 4, 5], en médecine et en biologie [6, 7] pour l'irradiation de la matière vivante [8, 9] destinée au traitement du cancer [10]. Selon la nature du processus d'ionisation à étudier nous avons souvent besoin des formalismes mathématiques très précis basé sur les calculs numériques, mais sa mise en oeuvre s'avère très

compliquées pour l'extraction des résultats car ils exigent des moyens de calculs très sophistiqués. Plusieurs problèmes peuvent apparaître au niveau des interactions entre les particules durant la collision . Aussi au niveau des calculs numériques et qui peuvent nécessiter un savoir-faire qui n'est pas à notre possession. En plus le temps est un facteur très important pour obtenir des informations importantes et approfondies. Pour surmonter ces problèmes et simplifier les formalismes mathématiques nous devons utiliser les approximations théoriques. Donc le chercheur doit faire le choix des approximations nécessaires pour rendre les calculs maniables et d'un autre côté pour pouvoir tirer des informations sur la nature du processus étudié.

L'objectif de notre travail consiste à étudier l'*Effets d'Ionisation de la Molécule de Méthane par Impact de Proton Directif dans les Plasmas*. Le méthane étant le composant important de certaines atmosphères planétaires, le milieu interstellaire, et même pour des considérations médicales [8, 11, 13].

Plusieurs études théoriques et expérimentales du processus d'ionisation par impact électronique ont été réalisées sur des cibles atomiques et un intérêt plus croissant pour l'étude de cibles moléculaires est apparu ces dernières années. En effet, dans le côté expérimental Langmuir et Jones en 1928 [14], ont réalisé les premiers travaux sur l'ionisation simple par impact d'électrons avec les molécules N_2 et H_2 , et rapidement suivis par ceux de Rudberg en 1930 [15]. Par la suite, aucun travail traitant de cet aspect de la recherche n'a été mentionné jusqu'à la fin des années soixante, Ehrhardt et al. [16] et Amaldi et al. [17] ont réussi respectivement à détecter en coïncidence les deux électrons sortants de l'ionisation d'hélium et d'un film mince de carbone.

Par contre dans le côté théorique une série de travaux a été effectuée par Bethe [18] puis Massey et Mohr [19] qui ont réussi à établir la base de la description de l'ionisation en utilisant l'approximation de Born pour calculer les sections efficaces. En 1932 Hughes et McMillen ont mesuré les sections efficaces totales, simplement et doublement différentielles de l'atome d'argon [20]. En 1960 Peterkop [21] puis Rudge et

Seaton (1964, 1965) ont également contribué aux formulations théoriques du problème en proposant des approximations pour l'étude des systèmes à trois corps dans l'état final, comme la notion de charge effective qui permet de décrire les corrélations post-collisionnelles entre les électrons du continuum [22, 23].

Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux se sont intéressés à l'interaction du CH_4 avec des particules chargées telles que les ions, les électrons, les positrons et les protons [24–38]. Cependant, la plupart de ces travaux sont focalisées sur les calculs des sections efficace totales et différentielles de l'ionisation simple de le méthane par impact d'électron. Tandis que les études de l'ionisation simple du méthane par impact de proton sont extrêmement rares. Moccia a proposé la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental de la molécule de méthane, en plus il a museré les énergies nécessaires pour ioniser chacune de les cinq orbitales moleculaire du methane. En même temps Moccia a donné des coefficients et nombres quantiques nécessaires pour développer chaque orbitale de cette molécule sur la base de type de Slater [24]. Un important travail a été effectué par Senger [26] qui a mesuré les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) pour des protons de 0.25-2.0 MeV. Tachino et al [36] ont utilisé l'approximation (CDW-EIS) pour calculer les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) pour des protons de 2.0 MeV avec différentes valeurs de l'énergie de l'électron éjecté. Notre contribution à ces travaux est l'application de l'approximation de Born en utilisant le modèle (FBA-CW) avec et sans le facteur de Salin où le proton incident et le proton diffusé sont décrits par des ondes planes alors que l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne. Ce modèle a été utilisé pour étudier la simple ionisation de la molécule d'eau par impact d'électron où il a fait preuve de sa précision et sa puissance [31–35, 37].

Ce travail se compose de quatre chapitres

Dans le premier chapitre nous présenterons les éléments fondamentaux de la théorie des collisions. Nous avons décrivons la description de l'étude du processus de simple ionisation par impact électronique, et les sections efficaces total et multiplement différentielles (simplement, doublement, triplement)qui sont les grandeurs praincipaux

de ce travail. Nous avons également présenté les conditions cinématiques et géométriques qui peuvent être utilisées pour une ionisation simple. Par la suite, nous étudierons divers modèles théoriques proposées pour déterminer la section efficace d'une ionisation simple.

Dans le deuxième chapitre nous exposerons la description de l'étude générale de simple ionisation de cible atomiques et moléculaires. Le but de ce chapitre est de choisir une bonne fonction d'onde sur base atomique qui décrit les électrons du continuum de l'ionisation simple d'une cible atomique ou moléculaire. Nous présenterons les importants modèles théoriques qui sont proposé pour obtenir les expressions simplifiées de l'amplitude de transition et les sections efficaces triplement et doublement. Nous donnerons en détails le calcul analytique du modèle CDW-EIS dans le cas d'une cible moléculaire de type XH_n .

Dans le troisième chapitre nous traiterons en détails le formalisme mathématique dans le cadre de la première approximation de Born du processus de la simple ionisation de la cible moléculaire pour calculer l'amplitude de transition et les sections efficaces triplement et doublement. Nous représenterons les fonctions d'onde décrivant les états initial et final du le système. Le projectile est décrit par une onde plane alors que l'électron actif lié à la molécule est représenté par une fonction d'onde monocentrique proposée par Moccia. L'état final est décrit par un produit de deux fonctions d'onde la particule diffusée par une fonction d'onde plane et l'électron éjecté par fonction d'une onde coulombienne. Ensuite nous multiplierons la section efficace triplement par le facteur de Salin.

Les résultats numériques obtenus feront l'objet du quatrième chapitre, nous donnerons une discussion des résultats de calcul des sections efficaces doublement moyennées sur l'orientation pour la molécule de le méthane. Différentes figures représentant la distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle pour la simple ionisation de CH_4 par impact d'un proton pour différentes valeurs de l'énergie de l'électron éjecté. Nous comparerons les résultats obtenus dans ce cas aux données théoriques

rapportées par Tachino et al et aux données expérimentales. Nous analyserons en particulier les sections efficaces doublement avec et sans facteur de Salin. Ensuite nous présenterons et analyserons les sections efficaces doublement en fonction des différentes énergies d'éjection.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale où les points les plus importants de notre travail seront consignés. Nous utiliserons dans les calculs analytiques et numériques les unités atomiques (u.a) $e = m = \hbar = 1$, avec e et m la charge et la masse de l'électron respectivement, et $\hbar$ est la constante de Planck divisée par 2π .

- [1] C. S. Enos, A. R. Lee and A. G. Brenton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 104, 137 (1991).
- [2] S. P. Khare, M. K. Sharma and S. Tomar, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32, 3147 (1999).
- [3] K. Tachibana, M. Nishida and H. Harima et al., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 17, 1727 (1984).
- [4] D. N. Katayama, R. E. Huffman, C. L. OBryan, *J. Chem. Phys.*, 59, 4309 (1973).
- [5] E. W. McDaniel, J. B. A. Mitchell, M. E. Rudd, *Atomic Collisions* Wiley, New York, (1993).
- [6] G. H. Olivera, A. E. Martinez, R. D. Rivarola, P. D. Fainstein, *Radiat. Res.*, 144, 241 (1995).
- [7] M. Dingfelder, M. Inokuti, H. G. Paretzke, *Radiat. Phys. Chem.*, 59, 255 (2000).
- [8] Z. Nikitaki, V. Nikolov and I. V. Mavragani et al., *Free Radical Research.*, 50, S64S78 (2016).
- [9] S. Meylan, S. Incerti and M. Karamitros et al., *Sci. Rep.*, 7, 11923 (2017).
- [10] E. Alizadeh, T. M. Orlando and L. Sanche, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 66, 379 (2015).
- [11] Y. L. Yung, M. Allen and J. P. Pinto, *Astrophys. J. Suppl.*, 55, 465 (1984).
- [12] E. H. Wilson and S. K. Atreya, *J. Geophys. Res.*, 109, E06002 (2004).
- [13] L. Xianming and D. F. Shemansky, *J. Geophys. Res.*, 111, A04303 (2006).

- [14] J. J. Languimir and T. Jones , Phys. Rev. 31, 357 (1928).
- [15] E. Rudberg , Proc. Roy. Soc. A 129, 628 (1930)
- [16] H. Ehrhardt, M. Schulz, T. Tekaatt and K. William, Phys. Rev. Lett. 22, 89 (1969).
- [17] U. Amaldi, A. Egidi, R. Marconero and G . Pizella, Rev. Sci. Instrum. 40, 1001 (1969).
- [18] H .A. Bethe , Ann. Phys. Lpz. 5, 325 (1930).
- [19] H. S .W. Massey and C. B .O.Mohr , Proc. Roy. Soc. A 140, 613 (1933).
- [20] A. L. Hughes , and J. H. Mc Millan , Phys. Rev. 39, 585 (1932).
- [21] R. K. Peterkop , Izv. Akad Nauk Latv SSR *N*°9, 79(1960).
- [22] M . R. H.Rudge M . J. and Seaton., Proc. Phys. Soc. 83,680 (1964).
- [23] Rudge M . R. H. ands eatonM . J.,Proc.Phys.Soc.A 283,262-90(1965).
- [24] R. Moccia, J. Chem. Phys., 40, 2164 (1964).
- [25] N. B. Malhi, I. Ben-Itzhak and T. J. Gray et al., J. Chem. Phys.,87, 6502 (1987).
- [26] B. Senger, Zeitschrift fr Physik D Atoms, Molecules and Clusters.,9, 79 (1988).
- [27] R. Raizada and K. L. Baluja, Pramana-J. Phys., 46, 431, (1996).
- [28] K. N. Joshipura and M. Vinodkumar, Pramana-J. Phys., 47, 57,(1996).
- [29] K. N. Joshipura, Pramana-J. Phys., 50, 555 (1998).
- [30] S. Mondal, R. K. Singh and R. Shanker, Pramana-J. Phys., 60, 1203 (2003).
- [31] M. Sahlaoui and M. Bouamoud, Can. J. Phys., 89, 723 (2011).
- [32] M. Sahlaoui and M. Bouamoud, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.,45, 085201 (2012).
- [33] M. Sahlaoui, M. Bouamoud and B. Lasri et al., J. Phys. B : At.Mol. Opt. Phys., 46, 115206 (2013).
- [34] M. Sahlaoui, B. Lasri and M. Bouamoud, Can. J. Phys., 92, 136(2014).
- [35] M. Yavuz, N. Okumus and Z. N. Ozer et al., J. Phys. : Conf. Ser.,488, 052031 (2014).
- [36] C. A. Tachino, J. M. Monti and O. A. Fojon et al., J. Phys : Conf.Ser., 583, 012020 (2015).

- [37] A. Boukhikhi, M. Sahlaoui and B. Lasri et al., J. Phys B : At.Mol. Opt. Phys., 52, 015201 (2019).
- [38] M. R. Chowdhury, A. Mandal and A. Bhogale et al., Phys. Rev. A 102, 012819 (2020).

1.1 Introduction

L'étude théorique des collisions a pour but principal la modélisation, d'une manière aussi précise que possible, de la dynamique des systèmes en interaction permettant de bien décrire les observations expérimentales. L'objectif est d'établir une relation entre les états initial et final d'un système. Du point de vue quantique, il est bien connu que ceci s'exprime au moyen de l'amplitude de diffusion, cette dernière étant directement reliée aux sections efficaces de collisions, qui souvent sont obtenues par le comportement asymptotique de l'équation stationnaire de Schrödinger, étant donné la difficulté à trouver la solution exacte de cette dernière.

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

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

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

De plus, l'ionisation simple d'atomes ou de molécules par impact électronique est un processus dont l'étude théorique est très compliquée, étant donné le nombre de corps en interaction. La section efficace est une grandeur fondamentale pour la description du phénomène de l'ionisation le calcul de cette quantité est souvent très difficile.

1.2 Processus de simple ionisation

Le processus de simple ionisation par impact électronique, que l'on note usuellement (e,2e) est dû à la collision d'un électron projectile (incident) d'énergie E_i et d'impulsion k_i , plus ou moins rapide, avec un des électrons de la cible moléculaire (A). L'électron incident est diffusé dans une direction définie par les angles (θ_s, ϕ_s) où il est détecté par un détecteur (S) avec une énergie E_s qui correspond à une quantité de mouvement k_s . Dans la situation où la perte d'énergie est suffisante, la cible éjecte un électron secondaire détecté en coïncidence avec l'électron diffusé à l'aide d'un détecteur (E), et dont les paramètres cinématiques sont notés E_e pour son énergie, k_e pour sa quantité de mouvement et par les angles (θ_e, ϕ_e) pour sa direction d'éjection. L'ionisation simple de la cible atomique ou moléculaire par impact électronique peut être schématisée dans la figure (1.1), et peut être alors résumée dans la réaction suivante :

$$e^-(k_i, E_i) + A(i) \rightarrow A^+(f) + e^-(k_s, E_s) + e^-(k_e, E_e) \quad (1.1)$$

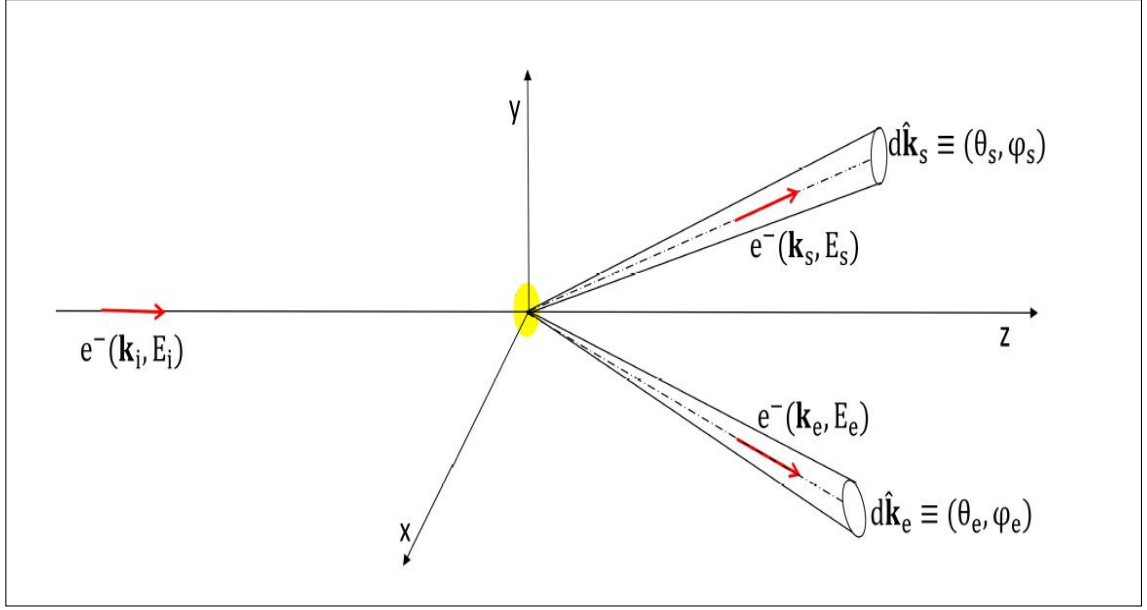


Figure 1.1 : Schéma de la simple ionisation

Où les indices i , s et e des moments $\mathbf{k}$ et les énergies $E = k^2/2$, font référence aux électrons incident, diffusé et éjecté respectivement. $A(w_i)$ est la cible dans un état initial i d'énergie initiale w_i et $A^+(w_f)$ est l'ion dans l'état final f d'énergie finale w_f . Considérons $\mathbf{q}$ comme le moment de recul de l'ion, la conservation des moments exige que :

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_e + \mathbf{q} \quad (1.2)$$

Ainsi la condition de conservation d'énergie donne

$$E_i + w_i = E_s + E_e + w_f + E_T \quad (1.3)$$

L'énergie de recul de l'ion $E_T = Q^2/2M_{T+}$, et M_{T+} la masse de l'ion. l'Equation (1.3) peut s'écrire alors :

$$E_i = E_s + E_e + E_T - IP \quad (1.4)$$

Où $IP = w_i - w_f$ représente le potentiel d'ionisation de la molécule cible. Nous définissons également le transfert d'impulsion k par :

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s \quad (1.5)$$

L'étude théorique du processus d'ionisation simple nécessite la détermination de la section efficace différentielle

1.3 Notion de section efficace

D'un point de vue général, la section efficace est définie comme étant le rapport de la mesure du taux de particules qui ont subi une diffusion par une cible bien orientée dans l'espace sur le nombre de particules incidentes par unité de temps. Dans un premier temps, on considère dans la direction parallèle à l'axe oz un flux F_i de particules incidentes (Figure 1.2) qui entrent en collision avec N_i particules cibles. On suppose que la densité des cibles et le flux F_i sont relativement faibles pour éviter les effets de collisions multiples. Hors de portée du faisceau incident et à grande distance de la cible, on dispose d'un détecteur mesurant le nombre N de particules diffusées par unité de temps. Dans l'expérimentale, les résultats sont exprimés par la quantité caractéristique appelée section efficace σ , donnée par [10] :

$$\sigma = \frac{N}{F_i N_i} \quad (1.6)$$

La section efficace σ est mesurée en m^2 et est reliée à la probabilité de transition par unité de temps P_{fi} , par la relation [10] :

$$\sigma_{fi} = \frac{P_{fi}}{F_i} \quad (1.7)$$

Où P_{fi} est la probabilité de transition par unité de temps d'un état initial d'énergie E_i et de quantité de mouvement k_i vers un état final observé par les détecteurs appropriés avec une énergie E_f et une quantité de mouvement k_f . La probabilité de transition est reliée à l'élément de matrice de transition par la relation [10, 11] :

$$P_{fi} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) |T_{fi}|^2 F \quad (1.8)$$

et la section efficace s'écrit :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \delta(E_i - E_f) \delta(k_i - k_f) |T_{fi}|^2 \quad (1.9)$$

Les fonctions δ assurent les conservations d'énergie et de quantité de mouvement.

$|T_{fi}|$ représente l'amplitude de transition entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$. Dans le cadre de la première approximation de Born, cette quantité est donnée par :

$$|T_{fi}| = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \quad (1.10)$$

On représente l'interaction de l'électron incident avec la cible par le potentiel V .

Il est clair qu'un calcul plus au moins rigoureux de la section efficace nécessite un calcul détaillé de l'amplitude de transition T_{fi} .

Pour calculer cette amplitude nous sommes amenés à définir d'une part la fonction d'onde totale décrivant l'état initial $|\psi_i\rangle$, c'est-à-dire le système cible - projectile avant la collision, et d'autre part la fonction d'onde totale décrivant l'état final $|\psi_f\rangle$ après la collision constitué de la molécule ionisée et des deux électrons diffusés et éjectés.

L'existence de plusieurs particules dans la voie finale permet de définir plusieurs types de sections efficaces : la section efficace totale, la section efficace simplement, doublement et triplement différentielle.

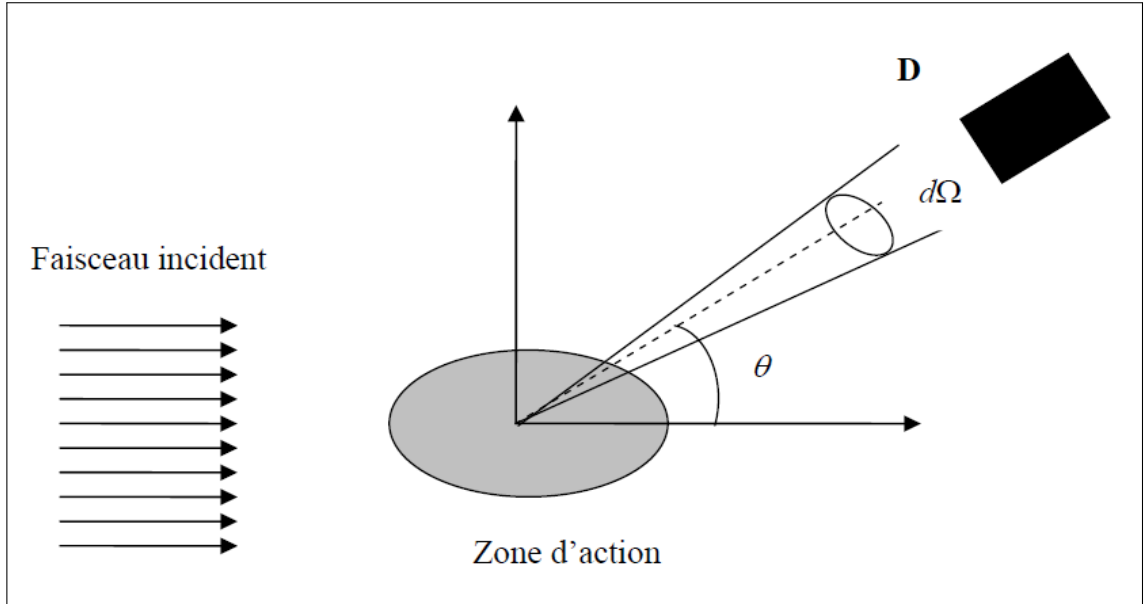


Figure 1.2 : le faisceau incident, dont le flux de particules F_i dans la direction oz . Loin de cette zone d'action, on place un détecteur D mesurant le nombre N de particules diffusée

1.4 Sections efficaces différentielles d'ionisation

Dans le cas d'une ionisation simple, l'état final du système est constitué par un électron éjecté, d'un électron diffusé et un ion résiduel. La section efficace est calculée en intégrant sur toutes les valeurs possibles de différentes quantités de mouvement k_e , k_s et q tout en respectant les conditions de conservation des énergies et les quantités de mouvements totales (équation (1.2) et (1.4)) :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int dk_e dk_s dq \delta(E_i - E_f) \delta(k_i - (k_e + k_s + q)) |T_{fi}|^2 \quad (1.11)$$

Où $E_f = E_s + E_e + E_T - IP$ La fonction $\delta(k_i - (k_e + k_s + q))$ permet par ses propriétés mathématiques d'éliminer une des intégrales. L'intégration de l'équation (1.11) sur dq conduit à une nouvelle expression :

$$\sigma = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int dk_e dk_s \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 \quad (1.12)$$

1.4.1 Section efficace simplement différentielle

Si le détecteur permet de déterminer la direction de l'un des électrons émergents en coïncidence avec l'ion résiduel, la section efficace est dite simplement différentielle en angle. C'est une quantité qui présente un grand intérêt dans l'étude des structures moléculaires. Si l'électron détecté correspond à l'électron diffusé, la section efficace simplement différentielle (SESD) est associée à la probabilité de trouver des particules diffusées d'impulsion dk_s sous un angle solide $d\Omega_s$. En tenant compte de la relation $dk_s = k_s^2 dk_s d\Omega_s$, la section efficace simplement différentielle par unité d'angle solide de l'électron diffusé s'écrit :

$$\sigma^{(1)} = \frac{d\sigma}{d\Omega_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} \int k_s^2 dk_s dk_e \delta(E_i - E_f) |T_{fi}|^2 \quad (1.13)$$

Si on s'intéresse aux aspects spectroscopiques de la cible, on définit plutôt une section efficace simplement différentielle en énergie $\frac{d\sigma}{dE}$. Elle est fonction de l'énergie des électrons incident et éjecté, et caractérise, après collision, leur distribution énergétique intégrée sur tous les angles. Elle représente un outil majeur dans l'investigation de divers champs de la physique telle que l'étude de perte d'énergie des électrons produits dans l'ionosphère terrestre.

On ne peut pas mesurer directement la section efficace simplement différentielle (SESD) en énergie $\frac{d\sigma}{dE}$, elle est obtenue en intégrant sur tous les angles d'émission les sections efficaces doublement différentielles [12, 13].

1.4.2 Section efficace doublement différentielle

Si le détecteur permet aussi la détermination de l'énergie de l'un des électrons émergents, on peut définir à partir de l'équation (1.13), une section efficace doublement différentielle (SEDD) :

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

Si on s'intéresse à l'angle et l'énergie de l'électron éjecté, cette grandeur est plus significative que la section efficace simplement différentielle puisqu'elle ne fournit qu'une description cinématique des particules diffusées ou éjectées après la collision. Même si les particules sont indiscernables, on peut, dans certaines conditions cinématiques, affirmer si la particule détectée est diffusée ou éjectée. Les théories utilisées pour décrire les sections efficaces doublement différentielles doivent inclure tous les processus d'ionisation possibles et tous les états pouvant contribuer aux sections efficaces. La technique de mesure (e,2e) fournit une telle information via les mesures des sections efficaces triplement différentielles.

1.4.3 Section efficace triplement différentielle

Le processus de simple ionisation par impact électronique, qu'on note (e,2e), entraîne un électron éjecté et un électron diffusé dans la voie finale. Ces deux électrons seront détectés par deux détecteurs placés respectivement dans les angles solides $d\Omega_s$ et $d\Omega_e$ centrés sur les directions (θ_s, ϕ_s) et (θ_e, ϕ_e) . La détection en coïncidence de ces deux électrons émergents conduit à la mesure de la section efficace triplement différentielle (SETD). A partir de l'équation (1.14), on peut facilement obtenir l'expression suivante :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{d\Omega_e d\Omega_s dE_s} = \frac{(2\pi)^4}{k_i} k_s k_e |T_{fi}|^2 \quad (1.15)$$

C'est une quantité qui fournit une description complète sur la cinématique du processus de l'ionisation puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques entrants en jeu, à savoir les énergies E_i , E_s et E_e ainsi que les angles de diffusion (θ_s, ϕ_s) et d'éjection (θ_e, ϕ_e) .

1.4.4 Section efficace totale

La section efficace totale décrit la réaction globale ; elle est obtenue en intégrant la section efficace simplement différentielle sur l'énergie d'incidence. Elle est définie en fonction de tous les paramètres cinématiques qui caractérisent le phénomène d'ionisation (énergie d'incidence, de diffusion et d'éjection et les angles solides d'incidence, de diffusion et d'éjection) ; puisque elle doit intégrer sur toutes les énergies des électrons sortants à travers un angle solide $d\Omega$ puis intégrer sur tout l'espace ; on la note :

$$SET = \sigma_T = \int_0^{E_{max}} \frac{d\sigma^{(1)}}{dE_e} dE_e \quad (1.16)$$

Où $E_{max} = (E_i - IP)/2$ représente l'énergie maximale de l'électron éjecté.

La section efficace totale de diffusion, d'absorption, de capture ou de fission..., renseigne sur un type de réactions bien déterminé (diffusion, absorption, capture, fission...).

1.5 Conditions cinématiques et géométriques de la simple ionisation

Plusieurs configurations cinématiques et géométriques peuvent être utilisées pour une ionisation simple ou multiple. Si l'éjection et la diffusion sont dans le même plan d'incidence la géométrie est dite coplanaire, sinon elle est non coplanaire. Ainsi la sortie symétrique des deux électrons émergeant de l'ionisation détermine une géométrie symétrique ou une géométrie asymétrique si l'émergence se fait avec des angles de diffusion et d'éjection différents. En résumé pour l'ionisation simple d'une cible, la géométrie peut être :

- symétrique coplanaire : k_s et k_e dans le plan de collision, $E_s = E_e$;
- symétrique non coplanaire : k_s et k_e chacun dans un plan, $E_s = E_e$;

- asymétrique coplanaire : dans le plan de collision, $E_s \neq E_e$;
- asymétrique non coplanaire : k_s et k_e chacun dans un plan, $E_s \neq E_e$.

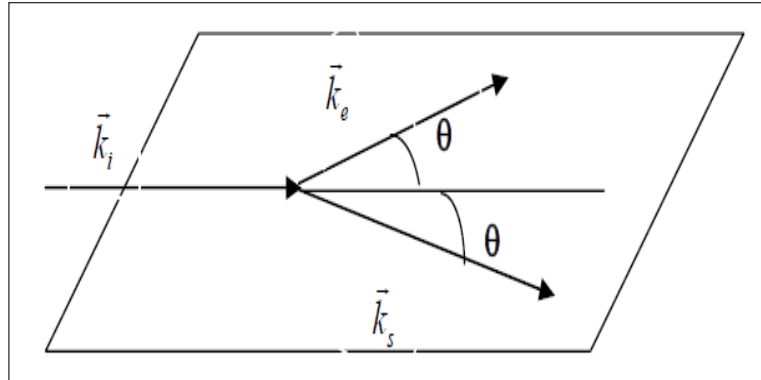


Figure 1.3 : Géométrie symétrique coplanaire.

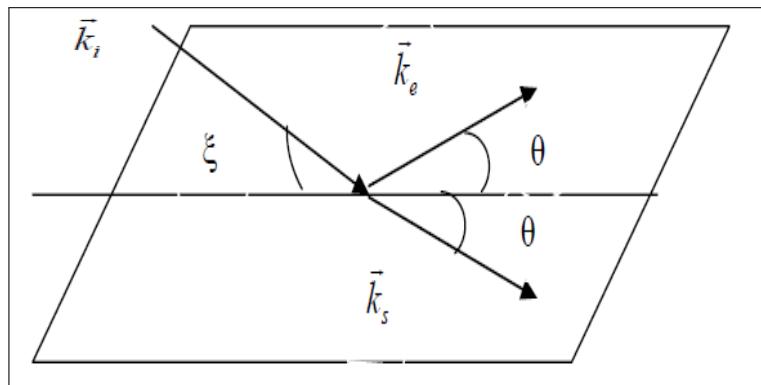


Figure 1.4 : Géométrie symétrique non coplanaire.

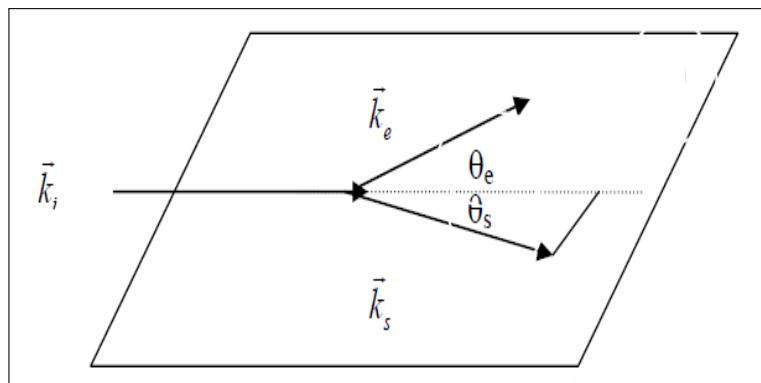


Figure 1.5 : Géométrie asymétrique coplanaire.

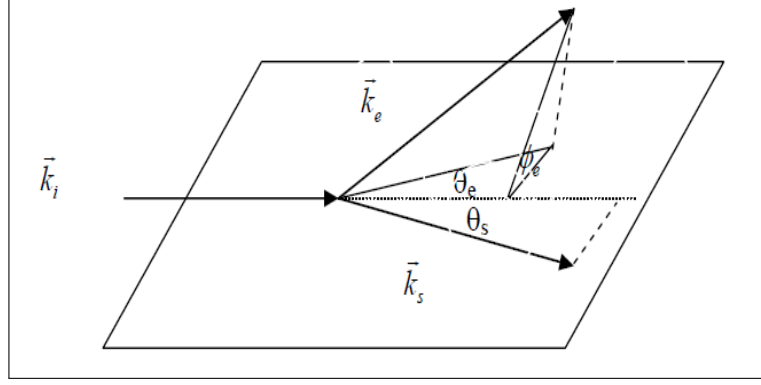


Figure 1.6 : Géométrie asymétrique non coplanaire.

1.6 Etude de collisions (e,2e)

Outre l'énergie E_i du projectile, les deux paramètres cinématiques les plus importants pour la compréhension du processus d'ionisation sont le transfert de moment à la cible $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ et le transfert de moment à l'ion résiduel $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_e$.

En particulier, la valeur du transfert de moment à la cible détermine le régime collisionnel et donc le type d'information obtenue. Si $k < 1 - 2u.a.$ (valeur faible ou moyenne de k), on obtient des informations concernant la dynamique de la collision. Par contre si $k > 2 - 3u.a.$ (grande valeur de k), on trouve des informations reliées à la structure de la particule cible, telle que la distribution initiale du moment des électrons dans l'orbitale particulière ionisée.

1.6.1 Etude de la dynamique du système

L'étude de la dynamique de la collision offre un bon moyen pour comprendre le mécanisme de la réaction (e,2e) en renseignant sur les processus qui peuvent avoir lieu au cours de la collision. Les diverses mesures utilisent des cinématiques où les électrons sortants sont détectés avec des énergies très différentes et le moment de transfert est généralement petit comme mentionné ci-dessus. De telles expériences ont été réalisées à différentes gammes d'énergie d'impact : au voisinage du seuil [14], quelques centaines d'eV [15] et au delà de 8 keV [16]. En utilisant des cibles simples dont la structure est supposée connue telle que l'hélium [17] ou l'hydrogène moléculaire [18], les modèles théoriques peuvent être testés pour comprendre le processus.

1.6.2 Etude de la structure de la cible

L'étude structurale de la cible nous renseigne par exemple sur les potentiels d'ionisation des diverses orbitales de la cible, ou sur la distribution des moments des électrons ou encore sur les corrélations électroniques dans la cible. Dans ce type d'étude, les conditions de l'expérience sont choisies telles que le processus d'ionisation soit le plus simple possible, idéalement se réduisant à une interaction binaire électron-électron [19], de sorte qu'on n'obtient pas (ou très peu) d'informations sur la dynamique de la collision : l'électron incident est utilisé comme un moyen d'exploration de la structure de la cible. Pour cela, les paramètres cinématiques sont choisis tels que le moment de transfert soit assez grand ($47u.a.$) et que la condition de Bethe soit remplie [20]. En bref, cette condition signifie que la quasi-totalité des transferts d'énergie et de moment à la cible doivent être absorbés par l'électron éjecté, l'ion restant étant un simple spectateur.

1.7 Modèles théoriques pour l'étude de la simple ionisation

L'étude expérimentale et théorique de l'ionisation simple d'atomes ou d'une cible atomique a fait l'objet de nombreuses investigations. En effet, la connaissance de l'amplitude de diffusion est nécessaire pour la détermination de la section efficace différentielle. Cette amplitude est une grandeur essentielle pour la compréhension des processus d'ionisation car contenant l'information la plus détaillée sur ces processus, comme nous l'avons souligné plus haut. Depuis les premières mesures de cette grandeur [4, 5] diverses méthodes théoriques ont été élaborées pour comprendre les mécanismes de la réaction. Dans ce qui suit, nous présenterons succinctement certains modèles qui nous serviront le long du présent travail.

La plupart de ces modèles ont été développés pour l'ionisation de l'hydrogène qui présente le système quantique le plus simple. Parmi les modèles utilisés on peut citer par exemple l'approximation de Born, le modèle des ondes distordues DWBA, le modèle CCC et le modèle BBK.

1.7.1 Approximation de Born

Le modèle développé par Born [21] est l'une des approximations les plus utilisées pour le calcul des sections efficaces, elle joue un rôle dominant dans l'étude des collisions atomiques. Dans ce modèle, on suppose que le potentiel diffuseur décrivant l'interaction coulombienne du projectile avec la cible est petit devant l'énergie totale de la cible ainsi que celle de l'électron incident et peut par conséquent être considéré comme une perturbation. Dans ce modèle les particules incidentes et diffusées sont représentées par des ondes planes.

L'opérateur de transition est défini dans ce cas à l'aide de la fonction de Green $\mathbf{G}_0^+$ [22] et du potentiel d'interaction V , donc l'opérateur de transition peut être développé en fonction du potentiel V et aux différents ordres comme suit [23] :

$$T = V + VG_0^+V + VG_0^+VG_0^+V + \dots \quad (1.17)$$

L'amplitude de diffusion devient en vertu de ce développement [24] :

$$f_{bn} = \sum_{j=1}^n f_{bj} \quad (1.18)$$

où

$$\sum_{j=1}^n f_{bj} = -2\pi^2 \langle \phi_f | VG_0^+V \dots G_0^+V | \phi_i \rangle \quad (1.19)$$

f_{bn} représente l'amplitude de diffusion dans la n^{ime} approximation de Born.

ϕ_f et ϕ_i sont respectivement l'état du système projectile cible dans ses états final et initial. Ces fonctions d'ondes s'écrivent comme un produit de l'onde plane représentant l'électron incident et de la fonction d'onde décrivant la cible avant et après la diffusion.

Pour les deux premiers termes de la série de Born, on aura :

$$f_{b1} = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle \quad (1.20)$$

et

$$f_{b2} = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_f | VG_0^+V | \phi_i \rangle \quad (1.21)$$

Donc l'amplitude de diffusion dans la première et la seconde approximation de Born s'écrit respectivement :

$$f_{b1} = \mathcal{f}_{b1} \quad (1.22)$$

et

$$f_{b2} = \mathcal{f}_{b1} + \mathcal{f}_{b2} \quad (1.23)$$

Le calcul exact de la section efficace de diffusion nécessite la connaissance des états propres de l'hamiltonien, cette étape est un travail numérique difficile, sauf dans quelque cas spécifiques pour lesquels la forme analytique de ces états propres est connue.

1.7.2 Approximation de Born avec des ondes distordues (DWBA)

Le modèle notée DWBA " Distorted Wave Born Approximation " indique la présence de distorsion dans les fonctions d'onde de l'électron incident et de ceux dans la voie de sortie. L'électron incident est représenté par une onde distordue qui est calculée dans le potentiel d'échange statique de l'atome, tandis que les électrons diffusé et éjecté sont représentés par des ondes distordues calculées dans le potentiel d'échange de l'ion. Quand l'énergie du projectile est faible, le potentiel d'interaction n'est plus négligeable et agit comme une distorsion dans les voies d'entrée et de sortie.

Dans le cas de l'ionisation d'un atome ou d'une molécule par impact électronique il existe un potentiel de courte portée dans la voie initiale et un potentiel coulombien dans la voie finale. Ce potentiel représente une interaction de courte portée entre chaque électron entrant ou sortant de la cible dans son état initial et final. Au contraire, à une énergie incidente et diffusée très grandes, les effets de distorsion et d'échange sont faibles pour les électrons incident et diffusé. Par conséquent, remplacer les ondes distordues correspondant à ces électrons par des ondes planes est entièrement justifié, d'où le modèle " plane wave Born approximation " (PWBA) [25].

1.7.3 Modèle Convergent Close Coupling (CCC)

Le modèle " Convergent Close Coupling " (CCC) est une approche numérique basée sur le développement de la fonction d'onde totale du système en terme de somme

de produits des états propres de l'Hamiltonien et de fonctions inconnues décrivant le mouvement du projectile. Ce modèle privilégie la description de la collision dans la région du choc. Les coefficients de développement de ces fonctions inconnues sont déterminés en résolvant un ensemble d'équations intégral-différentielles couplées. Cette méthode a été proposée par Massey et Mohr [26] qui ont donné un formalisme général pour traiter les processus d'excitation vers les états atomiques discrets. Et progressivement ce modèle a été développé par d'autres auteurs. Bray et Fursa [27] ont suggéré que l'extension de la méthode convergent close-coupling (CCC) donne également des amplitudes d'ionisation précises. Stelbovics [28], Bray et al [29–32], Colgan et al [33] et autres ont utilisé le formalisme close-coupling et ont réussi dans une certaine mesure à résoudre des problèmes à trois corps d'interaction de nature coulombienne, comme la collision d'un électron avec l'atome d'hydrogène et l'ionisation simple de l'atome d'hélium par impact d'électron. Leurs calculs étaient en bon accord dans la plupart des cas avec les valeurs expérimentales.

1.7.4 Modèle Brauner, Briggs et Klar (BBK)

Le modèle BBK a été proposé par Brauner, Briggs et Klar pour l'étude de l'ionisation de l'atome d'hydrogène [34]. Ce modèle décrit dans la région asymptotiquement exacte l'état final de la cible qui est donné comme le produit des trois ondes coulombiennes représentant l'interaction Coulombienne mutuelle entre les électrons diffusé, éjecté et l'ion résiduel. Les auteurs de ce modèle ont utilisé une fonction d'onde symétrique pour décrire l'état final des trois particules dans le continuum d'énergie résultant de la simple ionisation de l'atome d'hydrogène par impact électronique. Ce modèle a été repris par plusieurs auteurs pour décrire l'ionisation par impact électronique [35–40]. Dans ce modèle le problème est compliqué à cause du nombre important des électrons. Une modélisation dans le cadre de l'approximation du cœur gelé a réduit le problème de collision de plusieurs électrons à un problème de deux ou trois électrons ce qui permet de profiter de la forme analytique de l'état finale proposée dans le modèle BBK, d'où l'autre nom du modèle, 3C .

1.8 Conclusion

La description du processus de l'ionisation simple par impact électronique est une étude très importante de la théorie des collisions. Dans ce chapitre nous avons déduit la mesure de sections efficaces totale et multiplement différentielles (simplement, doublement, triplement) fournissent des informations permettant de connaître la nature de la collision (e,2e) avec des conditions cinématiques et géométriques de la simple ionisation. Divers modèles théoriques et numériques tels que l'approximation de Born, DWBA, BBK et CCC ont été proposés et défini pour calculer les éléments fondamentaux qui interviennent dans le calcul des sections efficaces totale et multiplement différentielles.

- [1] J.J. Langmuir and T. Jones, Phys. Rev. 31, 357, (1928).
- [2] E. Rudberg , Proc. Roy . Soc. London. A. 129, 628, (1930).
- [3] A.L. Hughes and J.H. McMillan , Res. Rev. 39, 585, (1932).
- [4] H. Ehrhardt, M. Schulz , T. Tekaats and K. Willmann , Phys. Rev. Lett. 22, 89-92, (1969).
- [5] V. Amaldi, A. Egidi, R. Marconero and G. Pizella , Rev. Sci. Instrum. 40, 1001, (1969).
- [6] E. Weigold and I.E. McCarthy , J. Phys. B 14, 127 (1978).
- [7] A. Giardini-Guidoni , R. Fantoni, R. Camilloni and G. Stefani , Comments At. Mol. Phys. 10, 107 (1981).
- [8] M. Komma and W. Nakel , J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 15, 1433-1441, (1982).
- [9] Z. Marht et coll, Phys. A. 326, 527-526, (1987).
- [10] M. L. Goldberger , and K. M. Watson , (Collision Theory) (John Wiley and Sons), New York, (1967).
- [11] C.J. Joachain, (Quantum Collision Theory), New York, North-Holland, (1975).
- [12] C. Tavard , Cahiers Phys., 20, 397, (1966).
- [13] H. Ehrhardt, K. Jung, G. Knoth and P. Schlemmer , Z. Phys. D., 1,3 (1986).
- [14] P. Fournier-Lagarde , J. Mazeau and A. Huetz , J. Phys. B, 17, L591 (1984).
- [15] H. Ehrhardt, K.H. Hesselbacher, K. Jung , M. Schulz and K. Willmann , J. Phys. B, 5, 2107 (1972).

- [16] A. Lahmam-Bennani, H.F. Wellenstein, C. Dal Cappello and A. Duguet , J. Phys. B, 17, 3159 (1984).
- [17] E. M. Staicu Casagrande , A. Naja , F. Mezdari , A. Lahmam-Bennani , P. Bolognesi , B. Joulakian ,O. Chuluunbaatar , O. Al-Hagan , D.H. Madison , D.V. Fursa and I. Bray , J. Phys. B, 41,025204 (2008).
- [18] A.J. Murray , J. Phys. B, 38, 1999 (2005).
- [19] R. Camilloni , A. Giardini-Guidoni , I.E. McCarthy and G. Stefani , Phys. Rev. A, 17, 1634 (1978).
- [20] M. Inokuti , Rev. Mod. Phys, 43, 297 (1971).
- [21] M. Born , Z. Phys. 37, 863 (1926).
- [22] A. Messiah , (Mécanique quantique), Ed.Dunod Vol. 2 (1974).
- [23] C. Dal Cappello , Thèse de Doctorat d'état, Université de Metz (1986).
- [24] S. Houamer , Thèse de doctorat d'état, Université de Sétif (2000).
- [25] C. Dal Cappello , C. Tavard , A. Lahmam-Bennani , M. C.Dal Cappello , J. Phys. B, 17, 4557,(1984).
- [26] H.S.W. Massey and C. Mohr ,Proc. Roy. Soc. A. 141, 434 (1933).
- [27] I. Bray, D.V. Fursa, Phys. Rev. A. 54, 2991 (1996).
- [28] A.T. Stelbovics. Phys. Rev. Lett. 82, 1570 (1999).
- [29] I. Bray , D.V. Fursa and A.T. Stelbovics. Phys. Rev. A. 63, 040702 (2001).
- [30] I. Bray .Phys. Rev. Lett. 89, 273201 (2002).
- [31] Bray I., K. Bartschat, D.V. Fursaand, A.T. Stelbovics. J. Phys. B. 36, 3425 (2003).
- [32] I. Bray, D.V. Fursa and A.T. Stelbovics. Phys. Rev. A. 74, 034702 (2006).
- [33] J. Colgan , M. Foster , M.S. Pindzola , I. Bray , A.T. Stelbovics and D.V. Fursa. J. Phys. B.42, 145002 (2009).
- [34] M. Brauner , J.S. Briggs and H. Klar. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 22, 2265–2287 (1989).
- [35] C. Dal Cappello , H. Hda and A.C. Roy .Phys. Rev. A, 51 3735 (1995).
- [36] B. Joulakian , C. Dal Cappello and M. Brauner. J. Phys. B, 25 2863 (1992).
- [37] P. Lamy , C. Dal Cappello , B. Joulakian , C. Le Sech , J. Phys. B 27 3559 (1994).

- [38] C. Dal Cappello , B. Joulakian , J. Langlois .Journal de Physique IV. 03 125 (1993).
- [39] A. Lahmam-Bennani, C. Dupré and A. Duguet . Phys. Rev. Lett, 63 1582 (1989).
- [40] A. Lahmam-Bennani , A. Duguet , A.M. Grisogono and M. Lecas .J. Phys. B 25 2873 (1992).

CHAPITRE 2

Etude d'ionisation simple des cibles atomiques et moléculaires

2.1 Introduction

Les informations sur la structure électronique et la description quantique de la cible atomique ou moléculaire jouent un rôle essentiel de l'ionisation simple par impact électronique. Dans le cas moléculaire le calcul théorique de l'amplitude de diffusion et de la section efficace triplement différentielle présente beaucoup plus de difficultés que dans le cas atomique. Pour cette raison, les pluparts de les études théoriques sont présenté l'ionisation des cibles atomiques avant commencer l'étude de l'ionisation des cibles moléculaires. La résolution de l'équation de Schrödinger de l'ionisation de l'atome le plus simple d'hydrogène permet de déterminer l'électron de ce cible atomique est décrit par une fonction d'onde correspondant aux orbitales atomiques. Ces orbitales atomiques sont utilisées pour déduire des solutions approchées dans le cas d'un atome multiélectronique. Tandis que l'électron de la cible moléculaire est décrit par une fonction d'onde correspondant aux orbitales moléculaires. L'approximation

CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) est utilisée pour exprimer l'orbitale moléculaire. Cette approximation consiste à développer l'orbitale moléculaire sur une base d'orbitales atomiques.

Plusieurs activités théoriques sont focalisées pour choisir d'une bonne fonction d'onde qui décrit les électrons du continuum de l'ionisation simple d'une cible atomique ou moléculaire. Divers modèles théoriques dans le cadre de la série de Born ont été proposés pour obtenir les fonctions d'ondes de l'état initial et l'état final de système qui introduisent de le calcul de l'amplitude de diffusion et de la section efficace triplement différentielle de l'ionisation d'une cible atomique ou moléculaire. Dans le cas moléculaire, il faut effectuer une moyenne sur les angles d'Euler pour calculer la section efficace triplement différentielle à cause de la cible moléculaire est orienté.

2.2 Ionisation des cibles atomiques

L'ionisation des cibles atomiques par impact électronique est un processus important de la physique atomique dont l'étude consiste dans la détection des électrons diffusés et éjectés en coïncidence. Le bon choix de fonction d'onde qui concerne les orbitales atomiques de cible atomique permet une meilleure compréhension des mécanismes de l'ionisation et de la structure électronique des atomes.

2.2.1 Orbitales atomiques

Le calcul de la section efficace différentielle nécessite une description adéquate des états liés de la cible et des électrons du continuum. En effet, les résultats ont indiqué qu'il faut tenir compte des corrélations électroniques pour de meilleures interprétations. Le but est donc de choisir une bonne fonction d'onde représentant la cible et de pouvoir bien décrire les corrélations électroniques. Ainsi, le choix d'une bonne fonction d'onde constitue une étape très importante dans le traitement du problème avant de commencer le calcul de l'amplitude de diffusion, ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger de la cible considérée. Les solutions exactes $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ de l'équation sont

bien connues, elles s'écrivent sous la forme d'un produit de deux fonctions : $R_{n,l}^\xi(r)$ la fonction radiale et $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ la fonction angulaire [1].

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}^\xi(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.1)$$

$R_{n,l}^\xi(r)$ sont les fonctions hydrogénoïdes radiales établies à partir des polynômes de Laguerre. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques normalisées qui dépendent des angles θ et ϕ .

n est le nombre quantique principal, l est le nombre quantique angulaire, et m est le nombre quantique magnétique.

Les fonctions propres $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ dans le cas du problème à N corps, et même dans le cas atomique sont connues avec des énergies correspondantes $E_n = \frac{-E_1}{n^2}$.

$E_1 = -13,6\text{eV}$ est l'énergie d'ionisation de la première orbitale de l'hydrogène ($n=1$). On doit donc avoir recours aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation aux valeurs propres de la cible afin d'en extraire une bonne fonction d'onde. Pour cette raison, diverses méthodes ont été élaborées pour résoudre cette équation.

2.2.2 Orbitales atomiques d'un atome multiélectronique

Pour les atomes hydrogénoïdes la charge du noyau $+Ze$ apparaît explicitement dans l'expression de leurs fonctions d'ondes. Dans le cas de les atomes plus d'un électron, plusieurs approximations ont été proposées pour trouver des solutions approchées en utilisant les orbitales atomiques de l'hydrogène. On peut citer le modèle à particules indépendantes qui postule que chaque électron se déplace indépendamment des autres dans un potentiel représentant l'interaction avec le noyau, c'est-à-dire que le terme de répulsion mutuelle électrostatique est négligé complètement. Ce modèle, très peu réaliste, est incapable de déterminer les énergies des atomes poly-électroniques. Le modèle d'interaction de configuration est plus sophistiqué, c'est une méthode variationnelle qui prend en considération les corrélations électroniques et qui donne la fonction d'onde comme un développement en fonction des orbitales atomiques de l'hydrogène, il décrit beaucoup mieux les atomes poly-électroniques. Les orbitales atomiques sont donc une combinaison linéaire en fonction des orbitales atomiques (CLOA) [2–4] :

$$\Phi_{OA}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_k(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Avec : $k = (n, l, m)$ un nombre caractéristique de l'orbitale atomique avec les nombres quantiques : n, l et m , N_i est le nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement. Les coefficients a_{ik} a déterminent la contribution de chaque orbitale atomique. Ces coefficients sont déterminés par la méthode variationnelle, les orbitales atomiques $\phi_k(\vec{r})$ sont développées sur une base des harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \phi)$.

2.3 Ionisation des cibles moléculaires

L'étude de l'ionisation des molécules par impact d'électrons nécessite des calculs plus complexes qui dépendent fortement de la fonction d'onde moléculaires choisie, cette dernière est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger. L'utilisation de la méthode OM-CLOA permet de proposer des solutions approchées sous forme d'un développement linéaire en fonction des orbitales atomiques.

2.3.1 Orbitales moléculaires (OM-CLOA)

Les orbitales moléculaires (OM) est une méthode utilisée en chimie quantique pour décrire les états électroniques au niveau des molécules. Elle est appliquée depuis les années 1930 et la plus couramment utilisée pour le calcul des grandeurs moléculaires [5]. Cette méthode construite à développer les orbitales moléculaires en une combinaison d'un nombre limité d'orbitales atomiques (OM-CLOA) des électrons de la molécule, proposée par Roothaan et al [6]. Cette combinaison traduit la structure interne de la molécule où les électrons de valence réunissent leurs orbitales atomiques. Le terme correspondant à chaque orbitale atomique est multiplié par des coefficients de pondération. Un nombre élevé de termes améliore et rapproche l'énergie de l'orbitale calculée à celle trouvée dans l'expérience [7].

La fonction d'onde moléculaire $\Psi_i(\vec{r})$ s'écrit donc :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_k(\vec{r}) \quad (2.3)$$

N_i est le nombre d'orbitales atomiques introduites dans le développement de chaque orbitale moléculaire, les coefficients a_{ik} et les nombres quantiques $k = (n, l, m)$ sont caractéristiques des orbitales atomiques utilisées dans la combinaison linéaire de l'orbitale moléculaire i . Ces coefficients sont déterminés par la méthode variationnelle.

Les orbitales atomiques utilisées comme base dans le développement de la fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ peuvent être les orbitales atomiques hydrogénoïdes, ou d'autres fonctions mathématiques, le choix de cette base est très important, il affecte directement la qualité de la fonction d'onde moléculaire.

2.3.2 Bases des orbitales atomiques

L'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO. Le choix de la base d'orbitales atomiques, à partir de laquelle on va construire les orbitales atomiques (OA) et les orbitales moléculaires (OM), porte une forte influence sur les ressources de calcul numérique utilisées, à la fois de la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer seront important. Dans le cas contraire sera précise décrire les OM, plus la précision des résultats obtenus sera mauvais donc le choix de la base d'orbitales est primordial. Deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) [8] et celles de Type Gaussian (GTO) [9].

2.3.2.1 Bases de Slater STO

Les orbitales de type Slater (STO) sont des fonctions utilisées comme orbitales atomiques dans les méthodes de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Elles se distinguent par la forme de leur composante radiale, donnée par :

$$\chi_{\xi,n,l,m}^s(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

Où n joue le rôle du nombre quantique principal, $N = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}$ est une constante de normalisation, r est la distance de l'électron au noyau atomique, et ξ est un paramètre variationnel liée à la charge effective du noyau, souvent estimée à l'aide des règles empiriques proposées par Slater. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ est l'harmonique sphérique.

L'inconvénient de ce type de fonction est que le calcul des intégrales biélectroniques est très complexe dès que les orbitales atomiques intervenants dans ces intégrales sont centrées sur des atomes différents.

2.3.2.2 Bases de Gaussian GTO

Pour contourner ces difficultés calculatoires, on utilise des fonctions gaussiennes, dont l'expression est donnée par :

$$\chi_p^G(r, \theta, \phi) = N r^{2n-2-l} e^{-\xi r^2} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.5)$$

Où : $N = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}$ est un facteur de normalisation, ξ est un paramètre variationnel, n, l et m sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

L'usage des fonctions gaussiennes s'est imposé dans la plupart des programmes standards de chimie quantique, car le calcul des intégrales biélectroniques peut se faire de manière analytique. Elles ont par contre le désavantage d'être moins bien adaptées à la description de la forme des orbitales atomiques.

2.3.3 Fonctions d'onde de Moccia

Moccia a proposé la fonction d'onde monocentrique pour décrire l'état fondamental de la molécule cible. L'utilisation de fonctions d'onde monocentriques ramenant ainsi le problème moléculaire à une situation atomique.

La représentation de Moccia décrit chacune des orbitales moléculaires par une combinaison linéaire de fonctions de type Slater, l'atome le plus lourd de la molécule est centrée sur le centre [10]. Les calculs effectués avec les fonctions de Moccia représentent une bonne description des molécules de type XH_n [11–13]. Les fonctions d'ondes de Moccia utilisent des harmoniques sphériques réelles, les orbitales atomiques $\Psi_i(\vec{r})$ sont développées comme suit :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r) S_{l_{ik}m_{ik}}(\theta, \phi) \quad (2.6)$$

Où $R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r)$ est la partie radiale et $S_{l_{ik}m_{ik}}(\theta, \phi)$ la partie angulaire est définie à l'aide des harmoniques sphériques complexes $Y_{l_{ik}}^{m_{ik}}(\theta, \phi)$ comme suit [14] :

$$\begin{cases} \text{Si } m_{ik} \neq 0 : S_{l_{ik}m_{ik}}(\theta, \phi) = \left(\frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right) \left\{ Y_{l_{ik}-|m_{ik}|}(\theta, \phi) + (-1)^{m_{ik}} \left(\frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}+|m_{ik}|}(\theta, \phi) \right\} \\ \text{Si } m_{ik} = 0 : S_{l_{ik}0}(\theta, \phi) = Y_{l_{ik}0}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (2.7)$$

2.3.4 Représentation des électrons du continuum

Le choix d'une bonne fonction d'onde décrivant les électrons du continuum joue un rôle important dans la description du processus étudié. Divers modèles ont été proposés dans le cadre des séries de Born pour décrire les états de continuum, parmi ces modèles :

2.3.4.1 Modèle de Born de l'onde plane PWBA

Dans ce modèle, l'interaction entre l'électron éjecté avec l'ion résiduel ainsi qu'avec l'électron diffusé est négligeable. Il est valable pour une énergie d'éjection grande (au delà du keV) [15]. L'électron incident est alors très faiblement diffusé par la cible. Ce modèle a été utilisé dans plusieurs travaux [16–18]. Dans ce cas l'électron éjecté est décrit par une onde plane de la forme suivante :

$$\Phi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.8)$$

2.3.4.2 Modèle de Born de l'onde coulombienne CWBA

Le modèle de Born de l'onde coulombienne (CWBA) a été introduit par Byron et Joachain [19]. Dans ce modèle l'électron éjecté sort de la collision avec une faible énergie (cas de faible moment de transfert). On tient compte alors de l'interaction entre l'électron éjecté et le noyau de la cible et l'électron éjecté est représenté dans ce cas par une onde coulombienne de la forme :

$$\Phi_c(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{\exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \Gamma(1+i\varsigma) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) {}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} + kr\right)\right] \quad (2.9)$$

$\Gamma(1+i\varsigma)$ et ${}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} + kr\right)\right]$ sont respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique confluyente.

$\varsigma = \frac{Z}{k_e}$ étant le paramètre de sommerfeld [29].

On peut remarquer que cette onde coulombienne tend vers l'onde plane pour $Z \rightarrow 0$. Cette condition est réalisée pour k grand.

2.3.4.3 Modèle de Born de l'onde distordue DWBA

Ce modèle indique la présence de distorsion dans les fonctions d'ondes de l'électron incident, éjecté et diffusé. Quand l'énergie d'impact n'est pas assez élevée, le projectile subit un potentiel de distorsion dans les voies d'entrée et de sortie. Alors les trois électrons sont représentés par des ondes distordues [10, 21, 22] :

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_{l,m} i^l \exp(i\delta_l) \frac{F_l(k, r)}{kr} Y_{l,m}^*(\hat{k}) Y_{l,m}(\hat{r}) \quad (2.10)$$

Le modèle DWBA est une représentation plus compliquée que le modèle CW. Le problème peut encore être amélioré en représentant tous les électrons par des ondes distordues, mais les calculs deviennent alors plus complexes. Dans le modèle DWBA, seul l'électron éjecté est présenté par une onde distordue.

2.3.4.4 Modèle du Continuum Distorted Wave CDW et CDW-EIS

Les modèles quantiques du "Continuum Distorted Wave" CDW et CDW-EIS développées pour le traitement de systèmes collisionnels. Ces approximations de type perturbatives à ondes distordues le modèle "Continuum Distorted Wave" (CDW) a été développé par Cheshire dans l'année soixante [23], et a par la suite été reprise et approfondie par de nombreux auteurs [24–28]. Dans le modèle CDW les particules de la voie d'entrée et de sortie sont décrit par des fonctions d'ondes continuum distordues. Dans les années quatre-vingts le modèle CDW a été élargie pour traiter le processus d'ionisation sous le formalisme "Distorted Wave - Eikonal Initial State" CDW-EIS [29]. Le modèle CDW-EIS a été appliqué avec succès notamment à intermédiaires et hautes énergies pour le processus atomique de cibles atomiques ou cibles moléculaires par impact électronique [30–34]. Dans ce modèle, l'état initial du système est décrit de façon eikonal : Eikonal Initial State. Quant à l'état final, lui, il sera décrit par une onde Continuum Distorted Wave.

L'amplitude de transition dans le modèle CDW-EIS s'écrit sous la forme générale :

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | W | \Psi_i \rangle \quad (2.11)$$

Où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'ondes distordues de l'état initial et final et W l'opérateur potentiel.

Pour etudier la simple ionisation par CDW-EIS d'un système composé d'un projectile P de charge nucléaire Z_P , d'une cible moléculaire T (de type XH_n) de charge nucléaire Z_T avec N électrons passifs et d'un électron actif.

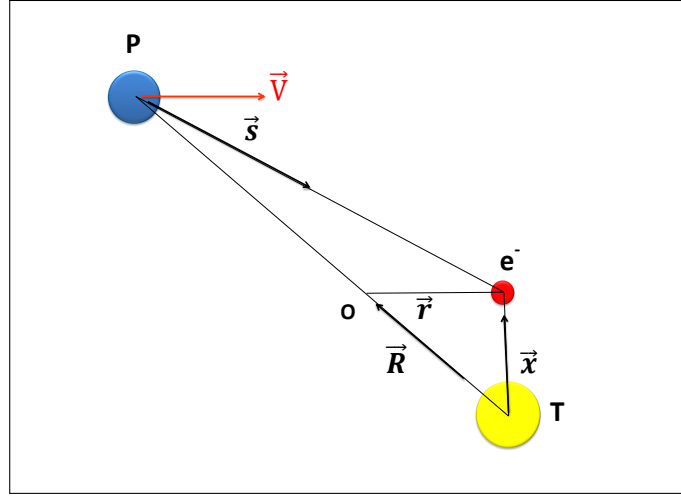


Figure 2.1 : Paramétrisation du mouvement des partenaires de la simple ionisation de modèle CDW-EIS.

Où $\vec{R}$ la distance internucléaire est donnée par $\vec{R} = \vec{\rho} + \vec{v}t$, avec la vitesse $\vec{v}$ constante au cours du temps et $\vec{\rho}$ le paramètre d'impact. s est la position de l'électron par rapport au noyau de le projectile. x_j est la position de l'électron par rapport au noyau de la cible (j^{th} noyaux de target) . r est la position de l'électron par rapport au milieu du segment projectile-cible.

Si le projectile subit de très faibles distorsions lors de la collision et que la vitesse de la cible résiduelle reste faible par rapport à celle de l'électron éjecté. L'amplitude de transition peut s'écrire sous la forme :

- Version de l'amplitude de transition Prior :

$$T_{fi}^{-CDW-EIS} = \langle \chi_f^{-CDW} | W_i | \chi_i^{+EIS} \rangle \quad (2.12)$$

• Version de l'amplitude de transition Post :

$$T_{fi}^{+CDW-EIS} = \langle \chi_f^{-CDW} | W_f^+ | \chi_i^{+EIS} \rangle \quad (2.13)$$

Où la fonction d'onde distordue χ_i^+ (χ_f^-) initiale (finale) est une approximation de l'état initial (final) qui satisfait les conditions d'onde dans la voie d'entrée (-) (sortie (+)). Dans l'état initial avant l'interaction l'électron est lié à la cible, avec le projectile qui approche. On peut donc appliquer la fonction d'onde Eikonal :

$$\chi_i^{+EIS}(\vec{r}, t) = \phi_i(\vec{r}) \exp(-i\varepsilon_i t) \mathcal{L}_i^{+EIS}(\vec{s}) \quad (2.14)$$

Où

ε_i est l'énergie de l'électron actif dans l'état lié.

ϕ_i la fonction d'onde initiale de l'électron actif dans son état liée est quant à elle définie par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de type de Slater STF (Slater-type functions), est donné par [35] :

$$\begin{aligned} \phi_i(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \psi_{ik}^{STO}(\xi_k, \vec{r}) \\ &= \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{nl}(\xi_{ik}, r) S_{lm}(\Omega) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Tel que a_{ik} , $R_{nl}(\xi_{ik}, r)$ et S_{lm} sont défini dans la section (2.3.3).

$\mathcal{L}_i^{+EIS}(\vec{s})$ le facteur de distorsion d'une phase eikonal dans la voie d'entrée est donné par le terme :

$$\mathcal{L}_i^{+EIS}(\vec{s}) = \exp \left[-i \frac{Z_p}{v} \ln(vs + \vec{v} \cdot \vec{s}) \right] \quad (2.16)$$

Dans l'état final après l'interaction l'électron est éjecté dans le continuum de la cible résiduelle avec la quantité de mouvement $\vec{k}$ et une énergie cinétique $\varepsilon_f = \frac{k^2}{2}$, et aussi l'électron est dans le continuum du projectile. On peut donc appliquer la fonction d'onde continuum :

$$\chi_f^{-CDW}(\vec{r}, t) = \phi_f(\vec{r}) \exp(-i\varepsilon_f t) \mathcal{L}_f^{-CDW}(\vec{s}) \quad (2.17)$$

Où

$\mathcal{L}_f^{-CDW}(\vec{s})$ le facteur de distorsion dans la voie de sortie est donné par le terme :

$$\mathcal{L}_f^{-CDW}(\vec{s}) = N(\varsigma)_1 F_1[-i\varsigma; 1; -i(ps + \vec{p} \cdot \vec{s})] \quad (2.18)$$

Où $\varsigma = \frac{Z_P}{p}$, $\vec{p} = \vec{k} - \vec{v}$ le moment de l'électron éjecté à l'égard du projectile, et $N(\varsigma) = \exp(\varsigma\pi/2)\Gamma(1 + i\varsigma)$ (avec Γ la fonction Gamma d'Euler) est le facteur de normalisation de la fonction hypergéométrique ${}_1F_1$.

ϕ_f la fonction d'onde finale de l'électron actif émis dans le continuum de la cible résiduelle, est donné par [35] :

$$\phi_f(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) N(\varsigma^*)_1 F_1[-i\varsigma^*; 1; -ikr - i\vec{k} \cdot \vec{r}] \quad (2.19)$$

Où $\varsigma^* = \frac{Z_T^*}{k}$ avec Z_T^* une charge effective ou net de la cible. Cette charge est choisie en correspondance avec l'énergie de chacune des orbitales composant la molécule.

W_i est le EIS opérateur de perturbation $W_i = \frac{1}{2}\vec{\nabla}_s^2 + \vec{\nabla}_x \cdot \vec{\nabla}_s$. Et W_f est le CDW opérateur de perturbation $W_f = \vec{\nabla}_x \cdot \vec{\nabla}_s$ (pour détail voir [35–38]).

La section efficace différentielle doublement par rapport au l'énergie ε_f et au angle d'emission $\Omega_e \equiv (\theta_e, \varphi_e)$ dans ce modèle (CDW-EIS) s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \sigma^{(2)}(\varepsilon_f, \theta_e) &= \frac{d\sigma}{d\varepsilon_f d\Omega_e} \\ &= \frac{k}{8\pi^2} \iint d\Omega d\vec{\rho} |T_{if}^\pm(\vec{\rho}, \Omega)|^2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Où $T_{if}^\pm$ est l'amplitude de transition post(+) – prior(-).

2.3.5 Référentiel de laboratoire et référentiel de la molécule

2.3.5.1 Angles d'Euler

Le système collisionnel est décrit dans le système du laboratoire (OXYZ). Or, les fonctions d'ondes de la cible moléculaire interviennent dans l'amplitude de transition, et sont données dans un référentiel (Oxyz) lié à la molécule. Le passage de l'un des repères vers l'autre se fait par les angles d'Euler (α, β, γ) . Ces angles relient le repère du laboratoire à celui de la molécule par la rotation composée :

$$\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathcal{R}_Z(\gamma) \mathcal{R}_{y'}(\beta) \mathcal{R}_z(\alpha) = e^{-i\gamma J_z} e^{-i\beta J_{y'}} e^{-i\alpha J_z}$$

Donc :

- Autour l'axe Oz avec l'angle (α) .
- Autour l'axe Oy' avec l'angle (β) .
- Autour l'axe OZ avec l'angle (γ) .

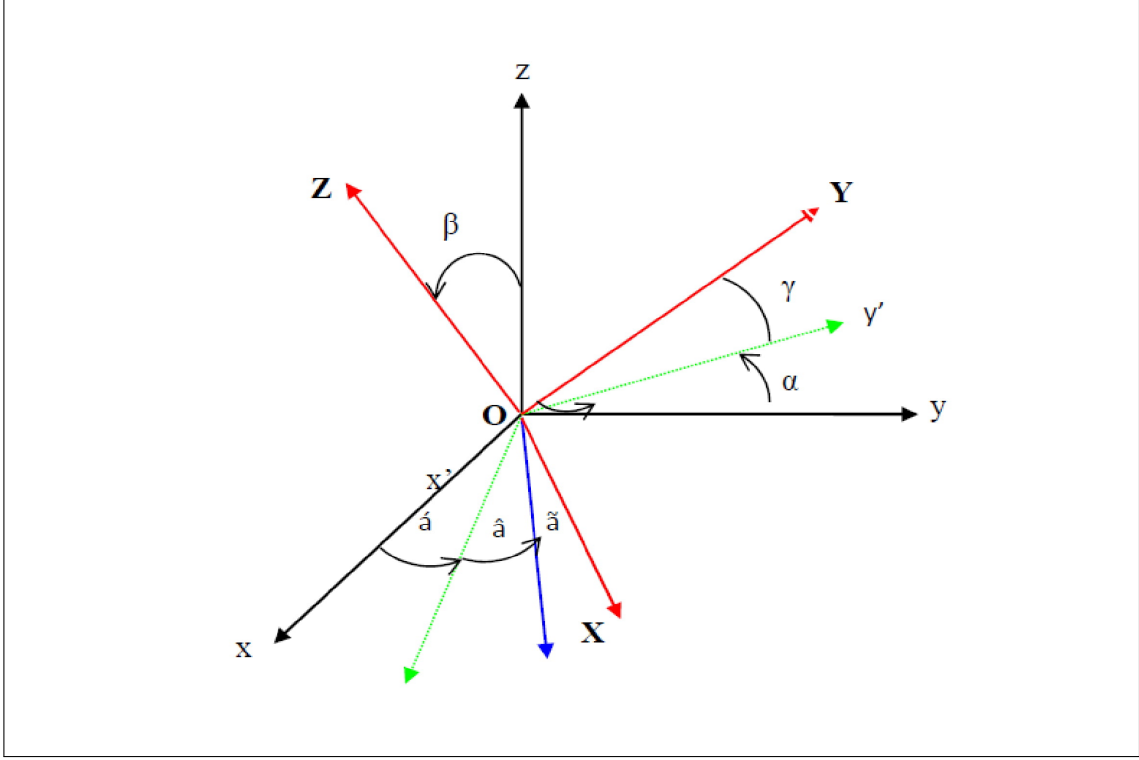


Figure 2.2 : Représentation des angles d'Euler (α, β, γ) permettant le passage du repère lié à la molécule $(Oxyz)$ vers le repère $(OXYZ)$.

2.3.5.2 Sections efficaces triplement différentielles

Dans le cas moléculaire, si les orientations des cibles moléculaires sont quelconques, il faut effectuer une moyenne sur les angles d'Euler (α, β, γ) . Il s'agit alors dans ce cas d'une section efficace triplement différentielle et elle s'écrit dans le cas des séries de Born par [7] :

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

Avec $\sigma(\alpha, \beta, \gamma)$ donné par l'équation (1.15).

2.4 Conclusion

Le traitement théorique de l'amplitude de diffusion et de la section efficace triple-ment différentielle de l'ionisation d'une cible atomique ou moléculaire est concerné de le choix d'une bonne fonction d'onde. Nous sommes intéressés aux importants modèles théoriques dans le cadre des séries de Born qui ont été proposés pour obtenir les fonctions d'ondes de l'état initial et l'état final d'un système collisionnel. Ces modèles sont focalisés sur les énergies des électrons du continuum. Le modèle PWBA est valable pour une grande énergie d'éjection et une fonction d'onde sous forme d'onde plane, le modèle CWBA est convenable dans le cas où l'électron éjecté sort de la collision avec une faible énergie et une fonction d'onde sous forme d'onde coulombienne, dans le modèle DWBA est applicable quand l'énergie d'impact n'est pas assez élevée et la fonction d'onde sous forme d'onde distordue, les modèles CDW et CDW-EIS sont acceptables dans le domaine des énergies intermédiaires jusqu'aux hautes énergies et les fonctions d'ondes de la voie d'entrée et de sortie sont sous forme d'onde continuum distordue dans le modèle CDW, tandis que dans le modèle CDW-EIS de la voie d'entrée la fonction d'onde est de façon eikonal et celle de sortie sous forme d'onde continuum distordue.

Enfin, dans ce chapitre nous avons détaillé le calcul analytique du modèle CDW-EIS dans le cas d'une cible moléculaire de type XH_n car nous avons besoin du formalisme de ce modèle pour la comparaison avec nos résultats.

Références bibliographiques

- [1] Claude Cohen-Tannoudji.,Mécanique quantique I, Juillet 2008 ,p,19-36,646-700,751-882 .
- [2] Paul Arnaud., Chimie physique, p,179, 180,181, (Février 2004).
- [3] E. Z. Hùckel, Physik , 60, 423 (1930).
- [4] E. Z. Hùckel, Physik , 70, 204 (1931).
- [5] D. A. McQuarrie and J. D.Simon , Chimie physique , Approche moléculaire, édition (Dunod, Paris),(1998).
- [6] C. C. Roothaan, J. Rev. Mod. Phys. 23, 69—89 (1951).
- [7] S. Houamer , Thèse de doctorat, Université Sétif (2000).
- [8] R. Rajamohan, M. Swaminathana, Spectrochimica Acta Part A 83,207–212(2011).
- [9] M. A. Rodriguez and S. D. Bunge Acta Cryst. E59, o1123-o1125.(2003).
- [10] C. Champion , J. Hanssen and P. A. Hervieux , Phys. Rev. A 65, 022710 (2002).
- [11] R. Moccia, J. Chem. Phys. 40, 2164 (1964).
- [12] R. Moccia, J. Chem. Phys. 40, 2176 (1964).
- [13] R. Moccia, J. Chem. Phys. 40, 2186 (1964).
- [14] H. Trygve , P. Jorgensen and J. Olsen ,In Molecular Electronic-Structure Theory, John Wiley Sons, Inc, (2000).
- [15] I. E. Mc Carthy, J. Phys.B6 2358. (1973).

- [16] V. G. Neudatchin , Y. F. Smirnov , A. V. Pavlitchenkov and V. G. Levin , Phys. Lett. A 64, 31 (1977).
- [17] Y. F. Smirnov , A. V. Pavlitchenkov , V. G. Levin and V. G. Neudatchin , J. Phys B :At. Mol. Opt. Phys 11, 3587 (1978).
- [18] Yu. V. Popov , C. Dal Cappello, B. Joulakian and N. M. Kuzmina , J. Phys. B : At.Mol. Opt. Phys 27, 1599 (1994).
- [19] F. W. Byron and C. Joachain, J, Phys. Lett. A 24, 617 (1967).
- [20] M. Abramowitz and I. Stegun , Hundbook of mathematical function New York :Dover (1972).
- [21] A. Mansouri , S. Houamer and M. Moulay Acta Phys. Pol A 104 25 (2003).
- [22] C. Champion , J. Hanssen , and P.A. Hervieux , J. Chem. Phys. 117, 197 (2002).
- [23] I.M. Cheshire., Continuum distorted wave approximation ; resonant charge transfer by fast protons inatomic hydrogen. Proc. Phys. Soc. 84, 89–98 (1964).
- [24] A. Salin., J. Phys. B : Atom Mol. Phys. 3, 937 (1970).
- [25] R. Gayet., J. Phys. B : Atom Mol. Phys. 5, 483 (1972).
- [26] Dz. Belkic. and R. McCarroll., J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 10, 1933 (1977).
- [27] Dz. Belkic., A quantum theory of ionization in fast collisions between atoms and ions. J. Phys. B 11,3529–3552 (1978).
- [28] Dz. Belkic., R. Gayet., A. Salin., Electron capture in high-energy ion-atom collisions. Phys. Rep. 56, 279–369 (1979).
- [29] D.S.F. Crothers., J.F. McCann., Ionization of atoms by ion impact. J. Phys. B 16, 3229–3242 (1983).
- [30] P. D. Fainstein., L. Gulyàs., and A. Salin., J. Phys B 27, L259(1994).
- [31] L. Gulyàs., P. D. Fainstein., and A. Salin., J. Phys B 28, 245(1995).
- [32] L. Gulyàs., A. Igarashi., P. D. Fainstein., and T. Kirchner., J. Phys B 48, 025202 (2008).
- [33] G. Gasaneo.,W. R. Cravero.,M. D. Sanchez., and C. R. Garibotti., Phys. Rev. A 54, 439 (1996).
- [34] M. D. Sanchez., W. R. Cravero., and C. R. Garibotti., Phys. Rev.A 61, 062709 (2000).

- [35] C. A. Tachino , J. M. Monti , O. A. Fojon , C. Champion and R .D. Rivarola , J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.47 035203 (2014).
- [36] S. D. López., M. Fiori., and C. R. Garibotti.Phys. Rev. A 83, 032716 (2011).
- [37] D. S. F. Crothers and L. J. Dubé. Adv. At. Mol. Opt. Phys. 30 287-337(1992).
- [38] Dz. Belkic .Journal of Mathematical Chemistry 58 :1133–1176.(2020).

CHAPITRE 3

Simple ionisation de la molécule de méthane par impact de proton

3.1 Introduction

Les molécules et les ions moléculaires sont des composants essentiels de nombreux plasmas dans lesquels l'ionisation se font principalement par des collisions électroniques. Cependant, la majorité des travaux théoriques dédiés aux collisions électroniques ne concerne que des molécules diatomiques simples (H_2 , O_2 ,...) , les molécules polyatomiques telles que (H_2O , NH_3 , CH_4) ont été moins étudiées. Théoriquement, à cause de l'interaction particule-noyau, le problème se pose dans le calcul d'intégrales à plusieurs centres. L'étude de la simple ionisation par impact électronique de méthane a été effectuée récemment par plusieurs activités théoriques et expérimentales [1–13]. L'ionisation simple de la molécule de méthane par impact de proton est un problème dont la description par des modèles théoriques est très compliquée, étant donné le nombre important de corps composant le système en interaction. Dans ce travail, avant l'interaction, nous supposons que le proton incident et la molécule de méthane sont très éloignés l'un de l'autre et considérons donc leur interaction comme nulle. Après

l'interaction, on se retrouve alors avec un système formé de trois corps : l'ion résiduel, un proton diffusé et un électron éjecté. Pour écrire ce système, nous utiliserons un modèle basé sur des approximations, en particulier la première approximation de Born à l'aide du approximation d'onde coulombienne FBA-CW "the First Born Approximation - Coulomb Wave" [14,15], l'approximation du coeur gelé et la transformation de Bethe pour déterminer l'amplitude de transition et les sections efficaces triplement et doublement différentielles en fonction de l'orientation de la molécule cible de la simple ionisation.

Dans le modèle de la première approximation de Born (FBA-CW) la particule diffusée est décrite par une fonction d'onde plane . L'électron éjecté, généralement moins rapide, est alors décrit par fonction d'une onde coulombienne.

3.2 Description physique de la molécule de méthane

Les petites molécules de types XH_n sont constituées d'un atome lourd X qui présente des liaisons covalentes avec les n atomes d'hydrogène. La molécule CH_4 est choisie pour l'étude de leur simple ionisation par impact électronique. Dans la section suivante on présente les caractéristiques principales de ce molécule .

La molécule de méthane est le prototype parfait de la molécule XH_4 tétraédrique, de type (AX_4E_0) Figure (3.2). Les quatre atomes d'hydrogène occupent les sommets du tétraèdre tandis que l'atome carbone occupe le centre, c'est une molécule symétrique. Chacun des quatre électrons de valence du carbone est engagé dans une orbitale hybride de type sp^3 se combine avec une orbitale atomique $1S$ de l'hydrogène formant quatre liaison σ forte [16–19]. L'angle formé par les liaisons H-C-H est de 109.47° , la liaison C-H a pour longueur 2.08 (u.a). Quelques propriétés de la molécule CH_4 sont données dans le tableau (3.1). Nous pouvons voir dans ce tableau que la représentation choisie donne un bon accord avec l'expérience quant on calcul les principales caractéristiques de la molécule de methane telles que le premier potentiel d'ionisation $1^{er}PI$ la longueur de la liaison C - H, la distance H - H en équilibre et l'angle moléculaire H - C - H.

La molécule de méthane est constituée de cinq orbitales moléculaires (ramenées à trois du fait de la dégénérescence) contenant chacune deux électrons. Sa configuration électronique fondamentale est représentée comme suit : $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_{2z})^2 (1t_{2x})^2 (1t_{2y})^2$ [1].

La figure (3.3) représente le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de le methane . L'état fondamental de le methane est décrit en utilisant ces orbitales moléculaires par la fonction monocentrique de Moccia.

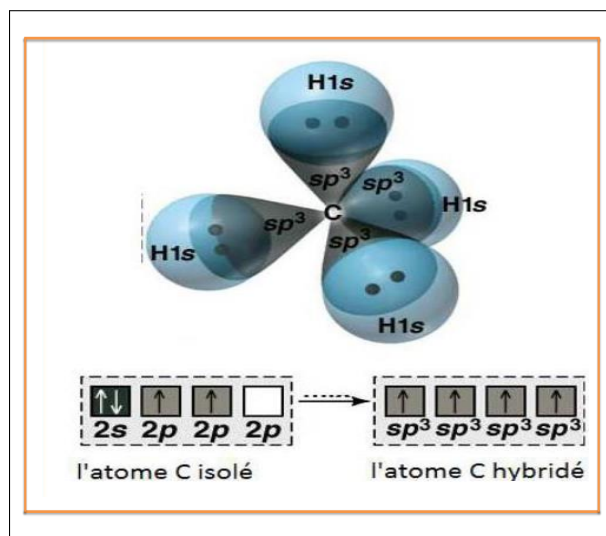


Figure 3.1 : Les orbitales hybrides SP^3 .

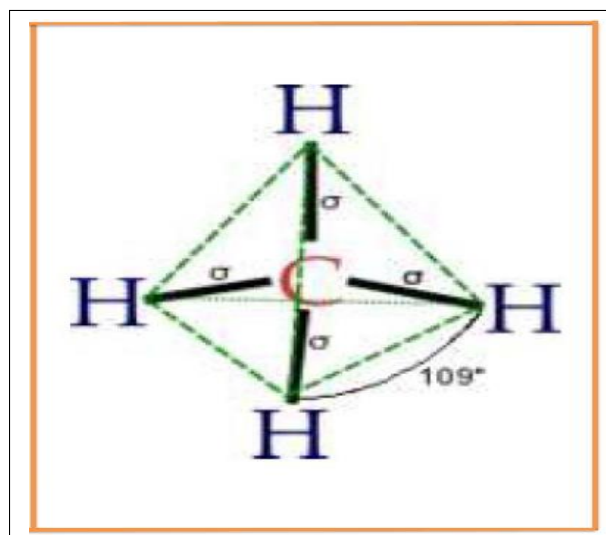


Figure 3.2 : Géométrie de la molécule CH_4 .

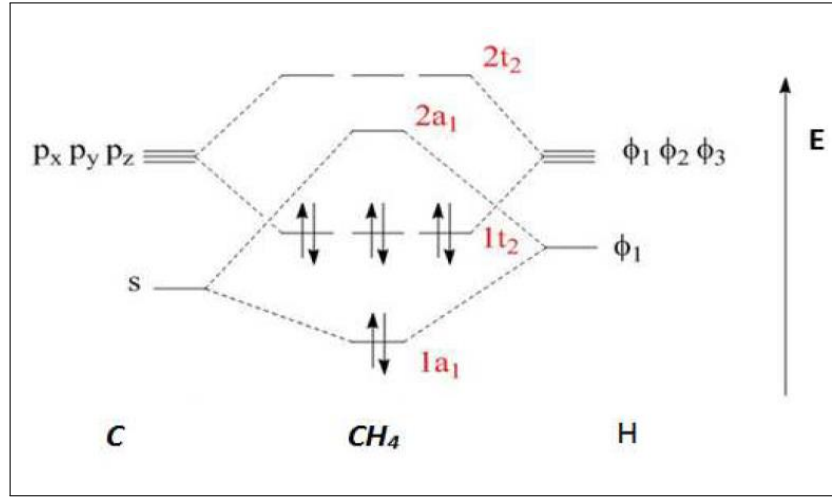


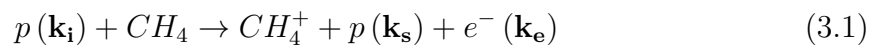
Figure 3.3 : Diagramme des orbitales moléculaires de la molécule CH_4 .

Tableau 3.1 : Comparaison entre les grandeurs caractéristiques de la molécule CH_4 calculées par Moccia et celles issues de l'expérience. [1]

Paramètres de CH_4	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
$1^{\text{er}} IP$ (u.a.)	0.5042	0.4774
$C - H$ (u.a.)	2.08	2.067
$H - H$ (u.a.)	2.402	2.379
$\widehat{HCH}$ (deg)	109.47°	109.47°

3.3 Description théorique utilisée pour décrire la simple ionisation du système proton-molécule de méthane

La simple ionisation du méthane par impact de proton est schématisée comme suit :



Où k_i est le moment de projectile incident avec une énergie E_i , k_s est le moment de proton diffusé avec une énergie E_s et k_e est le moment d'électron éjecté avec une énergie E_e .

Si dans une expérience d'ionisation de le méthane par impact de proton on était capable de détecter en coïncidence l'électron éjecté et le proton diffusée (reaction $(e, 2e)$) on aurait accès à la section efficace triplement différentielle (SETD) :

$$\begin{aligned} \frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} &= \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} |T_{fi}|^2 \\ &= \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Tel que

$$k_i = \sqrt{2\mu E_i}, \quad k_s = \sqrt{2\mu E_s} \quad \text{et} \quad k_e = \sqrt{2E_e}$$

On considère ici le projectile avec une masse μ . Et on choisi la direction du faisceau de protons incident est l'axe Oz .

$\hat{k}_s \equiv (\theta_s, \varphi_s)$ et $\hat{k}_e \equiv (\theta_e, \varphi_e)$ sont les angles solides qui donnent les directions de diffusion et d'éjection, respectivement. T_{fi} est un élément de matrice qui décrit la transition du système projectile-cible de l'état initial $|\psi_i\rangle$ à l'état final $|\psi_f\rangle$.

V représente l'énergie d'interaction entre la particule incidente et la cible. Sa forme est donnée simplement par l'expression :

$$V = \sum_{j=1}^4 \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_j|} + \frac{6}{|\vec{r}_0 - \vec{R}_C|} - \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_i|} \quad (3.3)$$

Avec $\vec{r}_0$ est le vecteur position de le proton incident, $\vec{r}_i$ indique le vecteur position du i^{ime} électron par rapport au centre du noyau de carbon, $\vec{R}_j$ sont le vecteur position des noyaux d'hydrogène de la cible et $\vec{R}_C$ est le vecteur position de la noyau de carbon de la cible. Le coefficient 6 représente le nombre atomique de carbon.

Le traitement théorique du le problème de n corps est souvent très compliqué, pour simplifie le problème un ou deux corps actifs nous allons utiliser l'approximation dite du coeur gelé (frozen-core approximation (FCA)) [1–4], où on ne prend en considération dans les calculs des sections efficaces que la couche ionisée et l'on considère le reste des électrons comme figés. Ainsi le nombre d'électron s'en trouve fortement réduit : seuls les électrons actifs.

Il y a deux modèles de considérer les électrons actifs durant la réaction $(e, 2e)$. Nous pouvons considérer tous simplement que l'électron ionisé est le seul électron actif.

Mais nous pouvons aussi, dans le cas où l'orbitale qui va être ionisée contient deux électrons, considéré les deux électrons sont actifs puisque ces deux particules sont indiscernables.

- **Cas de deux électrons actifs** : cette cas consiste à ne tenir compte que des deux électrons actifs de la cible, car seuls les deux électrons éjectés sont concernés par l'interaction.

Donc l'expression (3.3) du potentiel d'interaction entre le proton incident et la cible, la somme est réduite à deux termes qui expriment l'interaction avec l'électron actif comme suit :

$$V = -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_2|} \quad (3.4)$$

Où le coefficient 2 représente le nombre de charges de l'ion résiduel.

- **Cas d'un électron actif** : dans ce cas l'orbitale atomique qui va être ionisée contient un seul électron actif et les autres électrons demeurent attachés à l'ion dans la même configuration qu' à l'état fondamental. Cette approximation a été utilisée avec succès pour expliquer l'ionisation des atomes de gaz nobles [24] et des petites molécules [25].

Donc l'expression (3.3) du potentiel d'interaction entre le proton incident et la cible, la somme est réduite à deux termes qui expriment l'interaction avec l'électron actif comme suit :

$$V = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} \quad (3.5)$$

3.3.1 Description de l'état initial

L'état initial du système est composé de la molécule de méthane CH_4 considérée comme un système à N électrons et du proton incident.

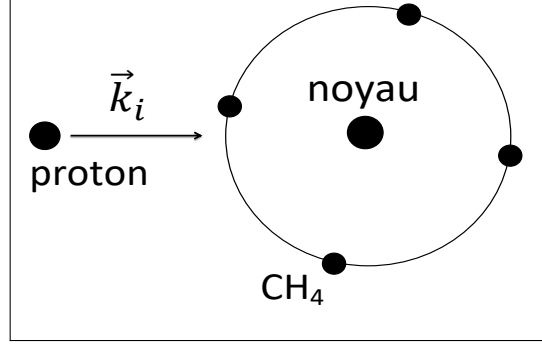


Figure 3.4 : L'état initial du système.

La fonction d'onde qui décrit l'état initial sera le produit d'une fonction d'onde plane représentant le proton incident par une fonction d'onde moléculaire concernant les électrons de la molécule de méthane.

$$|\psi_i\rangle = |\phi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_0)\varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{10})\rangle \quad (3.6)$$

Avec $\phi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_0)$ est la fonction d'onde plane décrivant le comportement de le proton incident, dans le cadre de la première approximation de Born elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$|\phi_i(\vec{k}_i, \vec{r}_0)\rangle = |(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0)\rangle \quad (3.7)$$

Lorsque le projectile est rapide par rapport à la vitesse de l'électron actif ($v \gg k_e$) avant et après le collision, il est évident que la position du proton sera très éloignée du centre de masse par rapport à celle de l'électron actif ($\vec{r}_0 \gg \vec{r}_i$). Dans ce cas l'état initial peut être décrit par les fonctions d'onde distordues [26] :

$$|\psi_i\rangle = \left| (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{10}) \exp \left[-i \frac{z_p}{v} \ln(vr_0 - \vec{v} \cdot \vec{r}_0) \right] \right\rangle \quad (3.8)$$

Où z_p est la charge de proton.

Dans ce travail nous considérons l'ionisation de la molécule de méthane par proton à vitesse très rapide ($v \gg \gg$) c-à-dire les énergies de l'incidence et la diffusion sont haut donc les termes de phase dans l'expression $\exp \left[-i \frac{z_p}{v} \ln(vr_0 - \vec{v} \cdot \vec{r}_0) \right]$ seront très petits.

$$\lim_{v \rightarrow +\infty} \left[-i \frac{z_p}{v} \ln(vr_0 - \vec{v} \cdot \vec{r}_0) \right] = 0 \quad (3.9)$$

Par conséquent, pour une vitesse incidente très élevée, l'état initial peut s'écrire sous la forme suivante :

$$|\psi_i\rangle = |(2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0) \varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{10})\rangle \quad (3.10)$$

Par ailleurs la fonction d'onde $\varphi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{10})$ inclut l'état fondamental des dix électrons de la molécule de méthane avec les vecteurs de positions $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{10}$ est décrit par Moccia qui exprime la fonction d'onde moléculaire sous forme de combinaisons linéaires des fonctions d'onde atomique de type de Slater (OM-CLOA) toutes centrées sur une origine commune, l'atome le plus lourd, ici le carbone.

Les 10 électrons de l'état fondamental sont distribués entre cinq fonctions monocentriques $\varphi_i(\vec{r}_1)$ (avec $i = 1, \dots, 5$) équivalant à cinq orbitales moléculaires $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_{2z})^2 (1t_{2x})^2$ et $(1t_{2y})^2$ les énergies nécessaires pour ioniser chacune de ces orbitales sont en unité atomique : 11.1949, 0.9204, et 0.5042 pour l'orbitale externe [1].

Les orbitales moléculaires de la molécule de méthane sont écrites sous la forme :

$$\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} \phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}_1) \quad (3.11)$$

Où N_i correspond au le nombre de fonctions de type Slater utilisé dans le développement de la i^{me} orbitale moléculaire et a_{ik} le poids de chaque composante atomique réelle $\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}_1)$. Les différents nombres quantiques (n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}) ainsi que les coefficients (a_{ik}, ξ_{ik}) nécessaires à la description de l'état moléculaire sont donnés par Moccia [1].

Le tableau (3.2) donne les nombres quantiques (n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}) et les différents coefficients (a_{ik}, ξ_{ik}) . La fonction d'onde $\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}_1)$ de l'expression (3.11) peut s'écrire comme suit :

$$\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\vec{r}_1) = R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1) S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{\mathbf{r}}_1) \quad (3.12)$$

Où $R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1)$ la partie radiale qui s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1) = \frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik} + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{ik})!}} r_1^{n_{ik}-1} e^{-\xi_{ik} r_1} \quad (3.13)$$

et $S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{\mathbf{r}}_1)$ est la partie angulaire qui s'exprime au moyen d'harmoniques sphériques réelles. Leur expression en fonction de la valeur de m_{ik} est :

$$\begin{cases} \text{Si } m_{ik} \neq 0 : S_{l_{ik}m_{ik}}(\hat{\mathbf{r}}_1) = \left(\frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right) \left\{ Y_{l_{ik}-|m_{ik}|}(\hat{\mathbf{r}}_1) + (-1)^{m_{ik}} \left(\frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik}+|m_{ik}|}(\hat{\mathbf{r}}_1) \right\} \\ \text{Si } m_{ik} = 0 : S_{l_{ik}0}(\hat{\mathbf{r}}_1) = Y_{l_{ik}0}(\hat{\mathbf{r}}_1) \end{cases} \quad (3.14)$$

Il est important de noter que la fonction d'onde en l'équation (3.11) décrivant l'état fondamental de la molécule de méthane proposée par Moccia est définie dans un repère ($Oxyz$) lié à la molécule. Or, dans le laboratoire, les vecteurs d'onde sont définis dans un repère fixe ($Oxyz$) (généralement l'axe Oz est choisi l'axe principale de la direction de l'incident). Il est donc nécessaire de ramener les fonctions d'onde moléculaires dans le repère du laboratoire, ce qui se fait par l'application de l'opérateur de rotation, selon les angles d'Euler usuels (α, β, γ) .

Donc la fonction d'onde de la molécule s'écrit en fonction des angles d'Euler sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^{N_i} a_{ik} R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1) \sum_{\mu=-l_{ik}}^{l_{ik}} D_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\alpha, \beta, \gamma) S_{l_{ik}\mu_{ik}}(\hat{\mathbf{r}}_1) \quad (3.15)$$

où $D_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de rotation définie par [27] :

$$D_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha m_{ik}} d_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\beta) e^{-i\gamma \mu_{ik}} \quad (3.16)$$

Dans l'expression de l'équation (3.16), $d_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\beta)$ est donné par la formule de Wigner [28] :

$$d_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\beta) = \sum_{t=0} (-1)^t \frac{\sqrt{(l_{ik} + m_{ik})!(l_{ik} - m_{ik})!(l_{ik} + \mu_{ik})!(l_{ik} - \mu_{ik})!}}{(l_{ik} + m_{ik} - t)!(l_{ik} - \mu_{ik} - t)!t!(t - m_{ik} + \mu_{ik})!} \cdot \zeta^{2l_{ik} + \mu_{ik} - m_{ik} - 2t} \cdot \eta^{2t - m_{ik}} \quad (3.17)$$

Avec $\begin{cases} \zeta = \cos(\frac{\beta}{2}) \\ \eta = \sin(\frac{\beta}{2}) \end{cases}$; et t un entier prenant toutes les valeurs compatibles avec la définition des différentes factorielles.

Tableau 3.2 : Liste des coefficients (a_{ik}, ξ_{ik}) et nombres quantiques (n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}) nécessaires pour développer chaque orbitale de la molécule de méthane sur la base de type de Slater . Les cinq orbitales moléculaires sont notées par $(1a_1)^2$, $(2a_1)^2$, $(1t_{2z})^2$, $(1t_{2x})^2$ et $(1t_{2y})^2$ respectivement.

n	l	m	ξ	$1a_1$	$2a_1$	$1t_{2z}$	$1t_{2x}$	$1t_{2y}$
1	0	0	9.500	0.05838	0.00877			
1	0	0	5.500	0.93837	-0.21248			
2	0	0	1.500	0.07150	0.98204			
4	0	0	2.000	-0.03310	0.05076			
4	0	0	3.000	-0.03118	-0.01799			
7	3	-2	2.900	0.00039	0.14254			
4	2	-2	2.400			-0.06691		
4	2	-2	1.900			0.32775		
2	1	0	1.373			1.25998		
3	1	0	2.950			-0.05762		
4	1	0	2.950			-0.26738		
7	3	0	2.900			-0.08695		
4	2	-1	2.400				-0.06694	
4	2	-1	1.900				0.32784	
2	1	1	1.373				1.25996	
3	1	1	2.950				-0.05760	
4	1	1	2.950				-0.26740	
7	3	1	2.900				0.05331	
7	3	3	2.900				-0.06875	
4	2	1	2.400					-0.06694
4	2	1	1.900					0.32785
2	1	-1	1.373					1.25996
3	1	-1	2.950					-0.05760
4	1	-1	2.950					-0.26740
7	3	-1	2.900					0.05331
7	3	-3	2.900					0.06875

3.3.2 Description de l'état final

L'état final du système est composé de l'ion résiduel CH_4^+ et de deux particules émergentes : le proton diffusé et un électron éjecté. La fonction d'onde qui décrit l'état final sera le produit d'une fonction d'onde représentant la particule diffusée par une autre fonction d'onde concernant les électrons de la cible. Si les effets d'échange entre la particule diffusée et l'électron éjecté sont négligeables puisque l'électron éjecté est plus lent que le proton diffusé la fonction d'onde décrivant tous les électrons se factorise par un produit de deux termes :

$$|\psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{10}; \vec{k}_e; \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_{10})\rangle = |\phi_e(\vec{k}_e, \vec{r}_i, \vec{s}_i) \varphi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{10}; \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_{i-1}, \vec{s}_{i+1}, \dots, \vec{s}_{10})\rangle \quad (3.18)$$

$\psi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{10}; \vec{k}_e; \vec{s}_1, \dots, \vec{s}_{10})$ est un déterminant de Slater 10×10 .

On peut écrire alors la fonction d'onde de l'état final comme suit :

$$|\psi_f\rangle = |\phi_s(\vec{k}_s, \vec{r}_0) \varphi_f(\vec{k}_e, \vec{r}_1)\rangle \quad (3.19)$$

Dans le cas où le projectile est rapide par rapport à la vitesse de l'électron actif ($v \gg k_e$) avant et après la collision, l'état final peut être décrit par les fonctions d'onde distordues [26] :

$$|\psi_f\rangle = \left| \phi_s(\vec{k}_s, \vec{r}_0) \varphi_f(\vec{k}_e, \vec{r}_1) \exp \left[+i \frac{z_p^*}{v} \ln(vr_0 + \vec{v} \cdot \vec{r}_0) \right] \right\rangle \quad (3.20)$$

Avec $\phi_s(\vec{k}_s, \vec{r}_0)$ est la fonction d'onde plane décrivant le comportement de la proton diffusé de la même manière que le proton incident, elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\phi_s(\vec{k}_s, \vec{r}_0) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_0) \quad (3.21)$$

Où $\varphi_f(\vec{k}_e, \vec{r}_1)$ est la fonction d'onde coulombienne décrivant le mouvement de l'électron éjecté dans le potentiel coulombien de la molécule cible

$$\varphi_f(\vec{k}_e, \vec{r}_1) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1) N(\varsigma) {}_1F_1 \left[-i\varsigma, 1, -i \left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1 \right) \right] \quad (3.22)$$

Où $\varsigma = \frac{z_e}{k_e}$ est le paramètre de sommerfeld [29], z_e correspond à la charge ionique

efficace et sera prise égale à 1 [30].

$N(\varsigma) = \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \Gamma(1 - i\varsigma)$ est le facteur de normalisation.

Les fonctions $\Gamma(1 - i\varsigma)$ et ${}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right]$ désignent la fonction gamma et la fonction hypergéométrique confluyente respectivement.

Tandis que z_p^* est la charge ionique efficace de proton, les termes de phase dans l'expression $\exp\left[+i\frac{z_p^*}{v} \ln(vr_0 + \vec{v} \cdot \vec{r}_0)\right]$ seront très petits car la vitesse v de proton incident est très rapide.

$$\lim_{v \rightarrow +\infty} \left[-i\frac{z_p^*}{v} \ln(vr_0 - \vec{v} \cdot \vec{r}_0) \right] = 0 \quad (3.23)$$

Donc l'état final peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \varphi_f(\vec{k}_e, \vec{r}_1) &= \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_0)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \\ &\quad \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \Gamma(1 - i\varsigma) {}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Après avoir décrit complètement l'état initial et l'état final du système collisionnel dans le cadre de la première approximation de Born par une onde plane et une onde coulombienne, ainsi que le potentiel d'interaction (l'équation (3.5)) nous pouvons écrire l'amplitude de transition (l'élément de matrice) T_{fi} sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} T_{fi(FBA-CW)} &= \left\langle \frac{\exp(i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_0)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \Gamma(1 - i\varsigma) \right. \\ &\quad \left. {}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \right| -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} \left| \frac{\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_0)}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

Pour simplifier l'expression de l'amplitude de transition, on intègre l'équation (3.25) par rapport à r_0 , on obtient :

$$\begin{aligned} T_{fi(FBA-CW)} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left\langle \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \Gamma(1 - i\varsigma) {}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \right. \\ &\quad \left| \int \frac{e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 - \int \frac{e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}_0}}{r_0} d\vec{r}_0 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left\langle \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \Gamma(1 - i\varsigma) {}_1F_1\left[-i\varsigma, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \right. \\ &\quad \left| \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 - \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0}}{r_0} d\vec{r}_0 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

Où $\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ est le moment du transfert.

En utilisant la réduction de Bethe [31] :

$$\int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{k^2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} \quad (3.27)$$

Si la variable $\vec{r}_i$ n'intervient pas, c'est-à-dire $|\vec{r}_0 - \vec{r}_1| \rightarrow r_0$ l'intégrale devient simplement

$$\int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0}}{r_0} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{k^2} \quad (3.28)$$

L'expression de l'amplitude de transition l'équation (3.26) s'écrit donc sous la forme suivante :

$$T_{fi(FBA-CW)} = \frac{1}{2\pi^2 k^2} \left\langle (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1} \exp\left(\frac{\pi}{2}\zeta\right) \Gamma(1-i\zeta) {}_1F_1\left[-i\zeta, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.29)$$

En introduisant l'amplitude de transition par leur forme dans l'équation (3.2), l'expression de la section efficace triplement différentielle (SETD) devient :

$$\frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} = \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} \left| \frac{1}{2\pi^2 k^2} \left\langle (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1} \exp\left(\frac{\pi}{2}\zeta\right) \Gamma(1-i\zeta) {}_1F_1\left[-i\zeta, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \right|^2 \quad (3.30)$$

Pour prendre en compte l'effet du transfert d'électrons vers le continuum la section efficace triplement différentielle (SETD) donnée dans l'équation (3.30) doit être multipliée par le facteur de Salin [32] :

$$\frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} = \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} S(s) \left| \frac{1}{2\pi^2 k^2} \left\langle (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1} \exp\left(\frac{\pi}{2}\zeta\right) \Gamma(1-i\zeta) {}_1F_1\left[-i\zeta, 1, -i\left(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1\right)\right] \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \right|^2 \quad (3.31)$$

Où

$$S(s) = \frac{s}{1 - \exp(-s)}; \quad s = \frac{2\pi}{\left| \vec{k}_i/\mu - \vec{k}_e \right|} \quad (3.32)$$

On remarque que $S(s)$ est une fonction croissante sur l'intervalle $s \in [0, +\infty[$, avec :

$$\lim_{s \rightarrow 0} S = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{s}{1 - (1-s)} = 1, \quad \& \quad \lim_{s \rightarrow +\infty} S = +\infty \quad (3.33)$$

Dans l'équation (3.32) on peut observer que $s \rightarrow 0$ pour $k_i \rightarrow +\infty$ ou $k_e \rightarrow +\infty$ l'effet du transfert d'électrons vers le continuum sera négligeable dans ce cas car l'une des particules, proton ou l'électron éjecté, est très rapide par rapport à l'autre particule. Mais cet effet sera très significatif lorsque $\left| \vec{k}_i/\mu - \vec{k}_e \right| \rightarrow 0$:

$$\left| \vec{k}_i/\mu - \vec{k}_e \right|^2 = \frac{k_i^2}{\mu^2} + k_e^2 - 2\frac{k_i}{\mu}k_e \cos(\theta_e) \quad (3.34)$$

Nous rappelons que la direction du faisceau de proton incident est l'axe Oz c-à-dire l'angle $(\widehat{k_i, k_e})$ entre les vecteurs $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_e$ est égale l'angle d'éjection (θ_e) . Pour $\left| \vec{k}_i/\mu - \vec{k}_e \right| \rightarrow 0$ l'angle θ_e doit être très faible au début ($\theta_e \rightarrow 0$). Dans ce cas la fonction d'onde d'électron éjecté émergera dans la même direction que le faisceau de proton incident. Et les deux fonctions d'onde de le proton et l'électron éjecté émergent avec la même vitesse donc :

$$\begin{aligned} \left| \vec{k}_i/\mu - \vec{k}_e \right| = 0 & \rightarrow \frac{k_i^2}{\mu^2} + k_e^2 - 2\frac{k_i}{\mu}k_e = 0 \\ & \rightarrow k_e = \frac{k_i}{\mu} \rightarrow v_e = v \quad (\text{pour } \theta_e = 0) \end{aligned} \quad (3.35)$$

3.3.3 Calcul de section efficace doublement différentielle (SEDD)

L'intégration de la section efficace triplement différentielle sur l'angle solide $\hat{k}_s \equiv (\theta_s, \varphi_s)$ de la particule diffusée permet d'obtenir la section efficace doublement différentielle.

$$\frac{d^{(2)}\sigma}{d\hat{k}_e dE_e} = \int d\hat{k}_s \frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} \quad (3.36)$$

Si lors d'une expérience la molécule de méthane CH_4 n'est pas connu une direction définie alors elle sera considérée aléatoirement orientée dans l'espace. Dans ce cas il faut effectuer une moyenne sur toutes les orientations moléculaires c'est-à-dire sur les angle d'Euler (α, β, γ) .

La section efficace doublement différentielle est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{d^{(2)}\bar{\sigma}}{d\hat{k}_e dE_e} &= \frac{1}{8\pi} \int d\beta \sin\beta d\alpha d\gamma \frac{d^{(2)}\sigma}{d\hat{k}_e dE_e} \\ &= \frac{1}{8\pi} \int d\beta \sin\beta d\alpha d\gamma \int d\hat{k}_s \frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Dans ce travail nous avons obtenir deux expressions de la section efficace doublement différentielle.

- **La section efficace doublement différentielle sans le facteur de Salin :**

On remplace (3.30) dans l'équation (3.37), Donc la section efficace doublement différentielle est donnée par :

$$\frac{d^{(2)}\bar{\sigma}}{d\hat{k}_e dE_e} = \frac{1}{8\pi} \int d\beta \sin\beta d\alpha d\gamma \int d\hat{k}_s \left[\mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} \left| \frac{1}{2\pi^2 k^2} \left\langle (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1} \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \Gamma(1-i\varsigma)_1 F_1[-i\varsigma, 1, -i(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1)] \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \right|^2 \right] \quad (3.38)$$

- **La section efficace doublement différentielle avec le facteur de Salin :**

On remplace (3.31) dans l'équation (3.37), Donc la section efficace doublement différentielle est donnée par :

$$\frac{d^{(2)}\bar{\sigma}}{d\hat{k}_e dE_e} = \frac{1}{8\pi} \int d\beta \sin\beta d\alpha d\gamma \int d\hat{k}_s \left[\mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} S(s) \left| \frac{1}{2\pi^2 k^2} \left\langle (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1} \exp\left(\frac{\pi}{2}\varsigma\right) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \Gamma(1-i\varsigma)_1 F_1[-i\varsigma, 1, -i(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1 + k_e r_1)] \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i(\vec{r}_1) \right\rangle \right|^2 \right] \quad (3.39)$$

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le formalisme mathématique du processus de la simple ionisation de la cible moléculaire avec une structure chimique de la forme AH_n orientée dans l'espace, pour calculer l'amplitude de transition et les sections efficaces triplement et doublement différentielles. Dans ce formalisme les calculs de la section efficace sont effectués dans la première approximation de Born FBA-CW en introduisant le facteur de Salin pour considérer les effets de corrélation entre les deux particules diffusée et éjectée dans le continuum. Ensuite nous avons utilisé l'approximation du coeur gelé qui a simplifié considérablement les calculs en prenant en compte un seul électron actif de l'orbitale ionisée. Dans notre étude nous avons donné deux expressions des sections efficaces triplement différentielles avec et sans facteur de Salin. Quant à la section efficace doublement différentielle dans le référentiel de la molécule de méthane sur les angles d'Euler il est plus facile d'intégrer numériquement la triplement différentielle.

- [1] R. Moccia., J. Chem. Phys. 40, 2164 (1964).
- [2] N. B. Malhi, I. Ben-Itzhak, T. J. Gray, J. C. Legg, V. Needham, K. Carnes, and J. H. McGuire, J. Chem. Phys. 87, 6502 (1987).
- [3] H. Knudsen, U. Mikkelsen, K. Paludan, K. Kirsebom, S. P. Moller, E. Uggerhoj, J. Slevin¹, M. Charlton and E. Morenzoni. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 28 3569 (1995).
- [4] R. Raizada and K. L. Baluja, Pramana-J. Phys., 46, 431–449,(1996).
- [5] K. N. Joshipura and M. Vinodkumar, Pramana-J. Phys., 47, 57–63, (1996).
- [6] K. N. Joshipura, Pramana-J. Phys., 50, 555–561 (1998).
- [7] H. Luna, E. G. Cavalcanti, J. Nickles, G. M. Sigaud and E. C. Montenegro, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 36 4717 (2003).
- [8] S. Mondal, R. K. Singh and R. Shanker, Pramana-J. Phys., 60, 1203–1215 (2003).
- [9] M. Yavuz, N. Okumus, Z. N. Ozer, M. Ulu , M. Dogan , M.Sahlaoui , H. Benmansour and M. Bouamoud , J. Phys. : Conf. Ser.,488, 052031 (2014).
- [10] C. A. Tachino, J. M. Monti, O. A. Fojon, C. Champion and R. D. Rivarola¹, J. Phys : Conf. Ser., 583 012020 (2015).
- [11] A. Boukhikhi, M. Sahlaoui and B. Lasri, A. Sekkal and M. Bouamoud., J. Phys B : At. Mol. Opt. Phys., 52, 015201 (2019).
- [12] S. Askri, A. K. Ferouani, B. Liani, S Ailas and E.H Guedda, Effect of pressure on thermodynamic properties of CH_4 thermal plasmas mixed with H_2 , High Temperature Material Processes, 23(4) :365–376 (2019).

- [13] M. R. Chowdhury, A. Mandal, A. Bhogale, H. Bansal, C. Bagdia, S. Bhattacharjee, J. M. Monti, R. D. Rivarola, and L. C. Tribedi. Phys. Rev. A 102, 012819 (2020).
- [14] B. Senger, E. Wittendorp-Rechenmann and R. V. Rechenmann, Nucl. Instrum. Methods 194, 437 (1982).
- [15] B. Senger and R. V. Rechenmann, Nucl. Instrum. Methods 2, 204 (1984).
- [16] W. Zielke and Everett Gorin. Kinetics of carbon gasification interaction of hydrogen with low temperature char at 1500 f to 1700 f. Industrial & Engineering Chemistry, 47(4) :820–825, 1955. doi : 10.1021/ie50544a045.
- [17] J. Wood Bernard and Henry Wise. Reaction kinetics of gaseous hydrogen atoms with graphite. The Journal of Physical Chemistry, 73(5) :1348, 1969. doi : 10.1021/j100725a028.
- [18] C. Cohen-Tannoudji, B. Dui, and F. Laloe. Mécanique quantique, volume 1. Paris, hermann edition, 1973.
- [19] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering : R : Reports, 37(4-6) : 129–281, May 2002. ISSN 0927-796X. doi : 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [20] V. Heine. , H. Ehrenreich., F. Seitz. and D. Turnbull., The pseudopotential concept , in ,eds.solid state physics vol.24(Academic press, Newyork)1-36(1970).
- [21] P. Kireev., la physique des semiconducteurs, 2^{me} édition Mooscou, (1975).
- [22] U. Von Barth. and C. D. Gelatt., Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations .Phys.Rev.B21,2222-2228(1980).
- [23] W. E. Pickett., Pseudopotential method in condensed matter applications, computer physics report 9,115-198(1989).
- [24] L. V. Keldysh, Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. Sov. Phys. JETP. 20 1307.(1965).
- [25] C. Guo., Multielectron effects on single-electron strong field ionization. Phys. Rev. Lett 85 2276–2279. (2000).
- [26] A. Itoh., Y. Iriki., M. Imai., C. Champion., and R. D. Rivarola.. Phys. Rev. A 88, 052711 (2013).

- [27] A. S. Davydov. Quantum Mechanics, Pergamon Press, New York.(1976).
- [28] A. Messiah, Mécanique quantique, Ed. DUNOD Vol. 2 (1974).
- [29] M. Abramowitz.and I. Stegun., Hundbook of mathematical function New York :Dover (1972).
- [30] M.J. Brothers and R.A. Bonham, J. Phys. B, 17, 4235 (1984).
- [31] H. A. Bethe . Ann. Phys. 5, 325 (1930).
- [32] A. Salin, J. Phys. B 2, 631. (1969).

CHAPITRE 4

Application à la molécule de méthane

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté le formalisme mathématique utilisé pour la détermination des sections efficaces doublement différentielles pour la simple ionisation de la cible moléculaire avec une structure chimique de la forme XH_n par impact de proton, notre étude portant particulièrement sur la molécule de méthane. Dans le présent chapitre nous proposons d'examiner la validité de le modèle utilisé. Il est en effet important de savoir si le modèle le plus simple (FBA-CW) est capable de reproduire la plupart des résultats expérimentaux de la section efficace doublement différentielle .

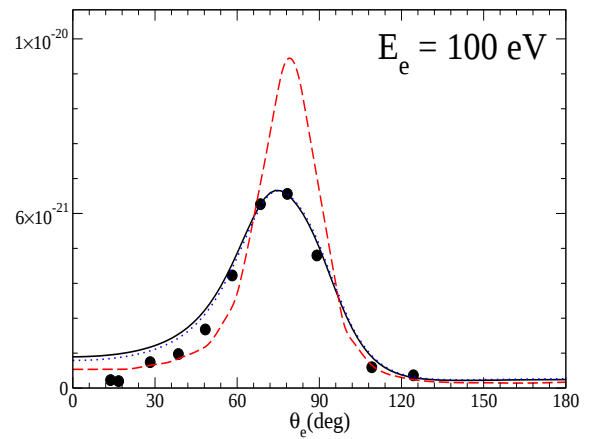
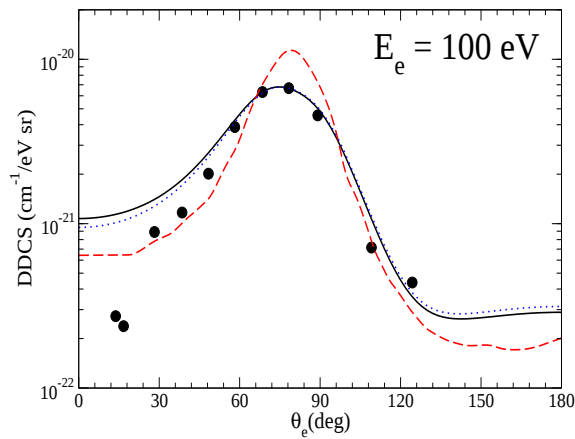
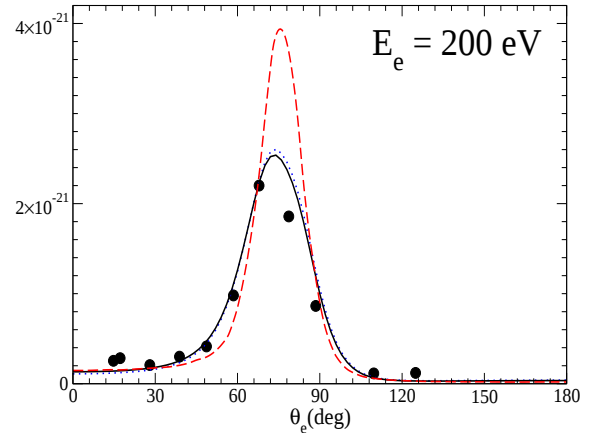
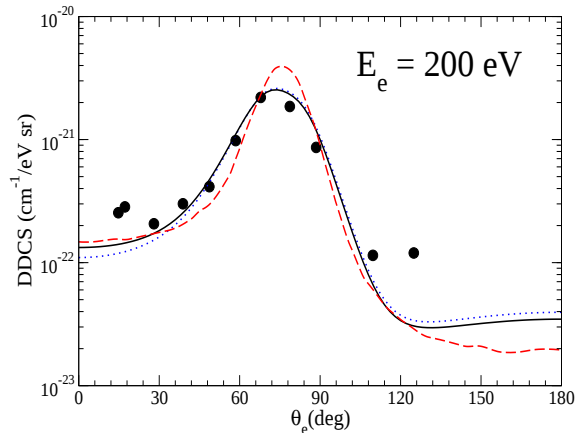
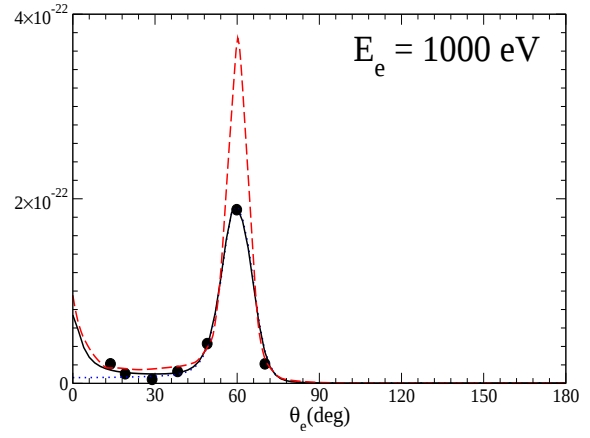
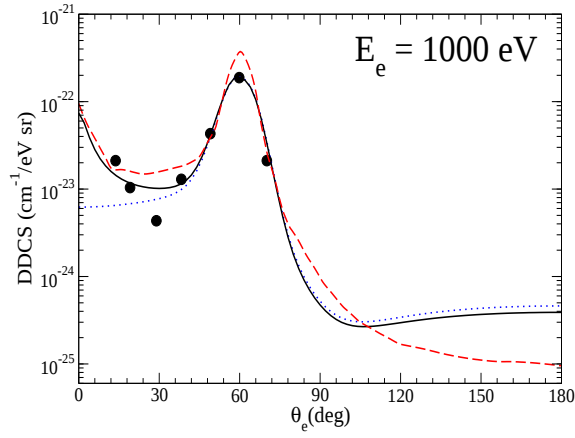
4.2 Résultats et discussions

Nous avons traité numériquement les équations (3.38 et 3.39) par un programme en FORTRAN pour obtenir les résultats des sections efficaces doublement différentielles (SEDD).

4.2.1 Calcul des sections efficaces doublement différentielles d'ionisation de la molécule de méthane par impact de proton

Dans la figure (4.1) nous avons présenté les résultats concernant la distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle pour la simple ionisation de CH_4 par impact d'un proton. Dans cette figure les énergies d'éjection sont $E_e = 11.3, 20, 50, 100, 200$ et 1000 eV. L'énergie d'incidence $E_i = 2$ MeV est très élevée au fait que la masse du proton est très importante par rapport à celle de l'électron ce qui justifie l'utilisation de la première approximation de Born comme une bonne approximation dans ce travail. De plus, l'énergie d'incidence $E_i = 2$ MeV indique que la réaction de collision survient dans un temps très court (réaction de collision très rapide), ce qui justifie l'utilisation de l'approximation dite du coeur gelé (frozen-core approximation (FCA)) [1–4]. Pour vérifier la méthode et le programme numérique nous avons comparé nos résultats de le modèle FBA-CW aux résultats théoriques obtenus par le modèle CDW-EIS de Tachino *et al.* [5] et aux données expérimentales trouvées dans l'article de Senger [6] (Senger a utilisé les données expérimentales de Lynch *et al.* [7] et Wilson [8]). Le modèle CDW-EIS a été appliqué pour calculer la section efficace doublement (SEDD) de la molécule de méthane, où la description Moccia [9] de la fonction d'onde moléculaire est utilisée. Nous avons rappelé que dans la représentation de Moccia [9], chaque orbitale moléculaire est décrite par une fonction d'onde étendue sur une base de type Slater centrée sur l'atome de carbone sous l'hypothèse que cet atome est le plus lourd par rapport aux atomes d'hydrogène.

La figure (4.1) montre les résultats du SEDD en échelles logarithmique (côté gauche) et linéaire (côté droite). Afin de voir l'effet du transfert d'électrons vers le continuum nos résultats sont présentés avec et sans facteur de Salin. De manière générale, à partir de la comparaison entre nos résultats et les données expérimentales, nous pouvons remarquer un bon accord entre notre résultats obtenus par le modèle FBA-CW et les résultats expérimentaux pour les énergies d'éjection de 100 à 1000 eV, et un accord acceptable pour les énergies 20 et 50 eV. Nous remarquons aussi nos résultats sont proches des données expérimentales dans les pics par rapport aux résultats théoriques obtenus par le modèle CDW-EIS de Tachino *et al.* [5].



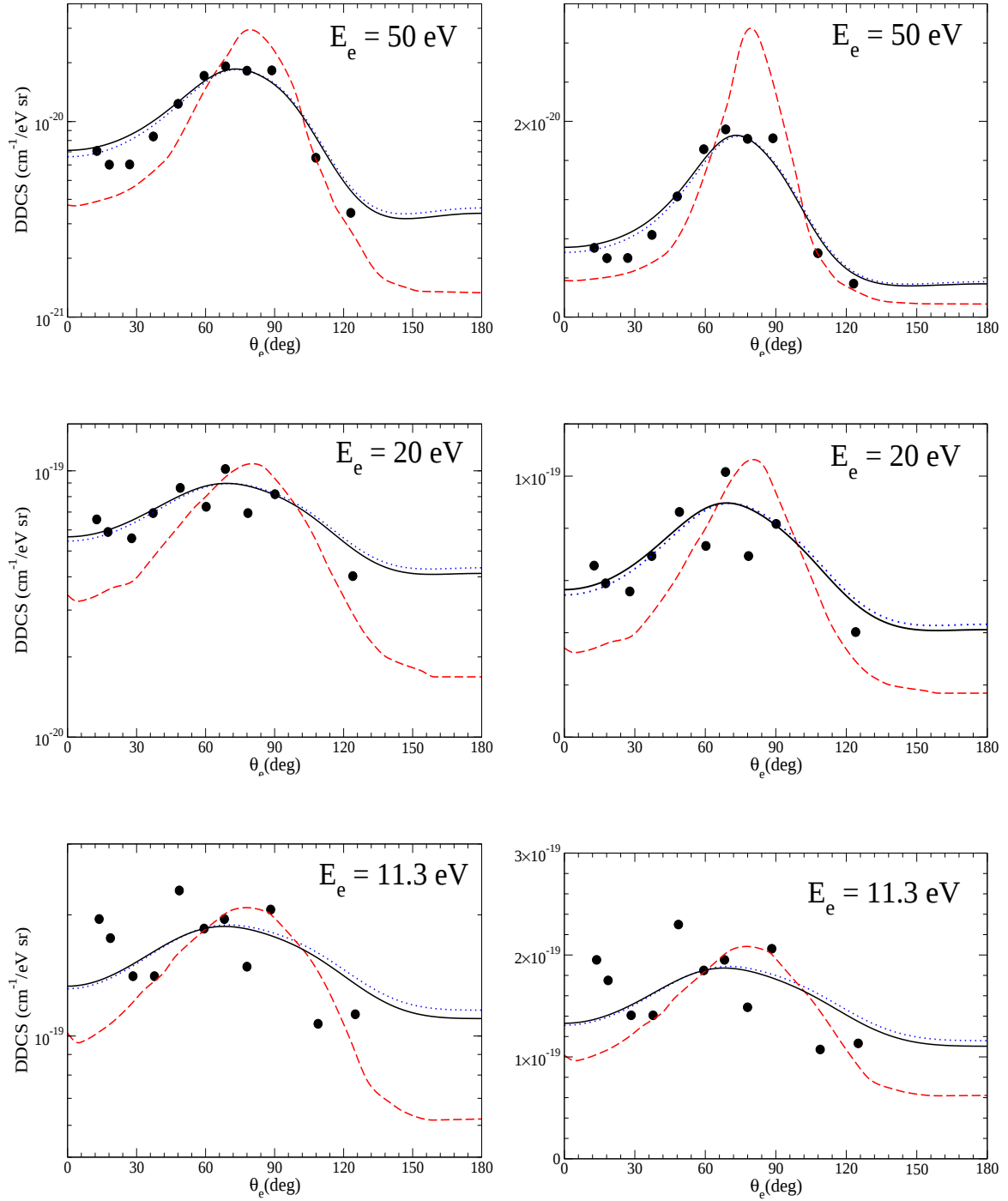


Figure 4.1 : Distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton de 2MeV pour différentes énergies d'éjection. Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans facteur Salin. Ligne discontinue les résultats donnés par le modèle CDW-EIS de Tachino *et al.* [5]. Points pleins les données expérimentales [6]. Les mêmes résultats sont présentés en échelles logarithmique (gauche) et linéaire (droite).

Concernant les résultats où l'énergie d'éjection $E_e = 11.3$ eV, il est clair que notre formalisme et celui de Tachino *et al.* [5] ne décrivent pas correctement la réaction de collision pour cette énergie d'éjection ainsi que pour des énergies plus faibles. Nous croyons que lorsque l'électron quitte la molécule avec une faible vitesse, différentes interactions doivent être considérées, comme la distorsion de la fonction d'onde d'éjection due à l'interaction de l'effet du recul de l'ion résiduel sur l'électron éjecté. Nous imaginons également qu'il existe des transitions de l'électron à partir de l'état intermédiaire, ce qui nécessite des calculs de l'amplitude de transition avec des ordres supérieurs à la première approximation de Born.

4.2.2 Effet des orbitales moléculaire sur la section efficace doublement différentielle d'ionisation de la molécule de méthane par impact de proton

Nous étudions dans cette section l'effet de la contribution des orbitales moléculaires pour calculer la section efficace doublement différentielle. Dans notre formalisme nous avons utilisé tous les éléments de la base donnée de la représentation de Moccia qui décrit chacune des orbitales moléculaires ($1a_1$, $2a_1$, $1t_{2z}$, $1t_{2x}$ et $1t_{2y}$) par une combinaison linéaire de fonctions de type Slater. Par contre dans le modèle CDW-EIS de Tachino *et al.* [5] pour simplifier les calculs, la base de donnée par Moccia pour décrire la fonction d'onde moléculaire a été tronquée en excluant du calcul la contribution des orbitales de type Slater (voir les équations (3.11), (3.12) et le tableau (3.2)) correspondant aux valeurs du nombre principal $n \geq 7$.

Tachino *et al.* sont considérées la contribution des orbitales moléculaires de type Slater du nombre principal $n \geq 7$ est négligeable par rapport la contribution des orbitales moléculaires de type Slater du nombre principal $n \leq 4$.

Dans la figure (4.2) nous avons tracé la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton de 2 MeV pour différentes énergies d'éjection avec et sans l'effet de la troncature sur la base originale de Moccia [9]. La figure (4.2) montre que il y a un simple décalage entre les courbes avec et sans l'effet de la troncature sur la base originale de Moccia [9].

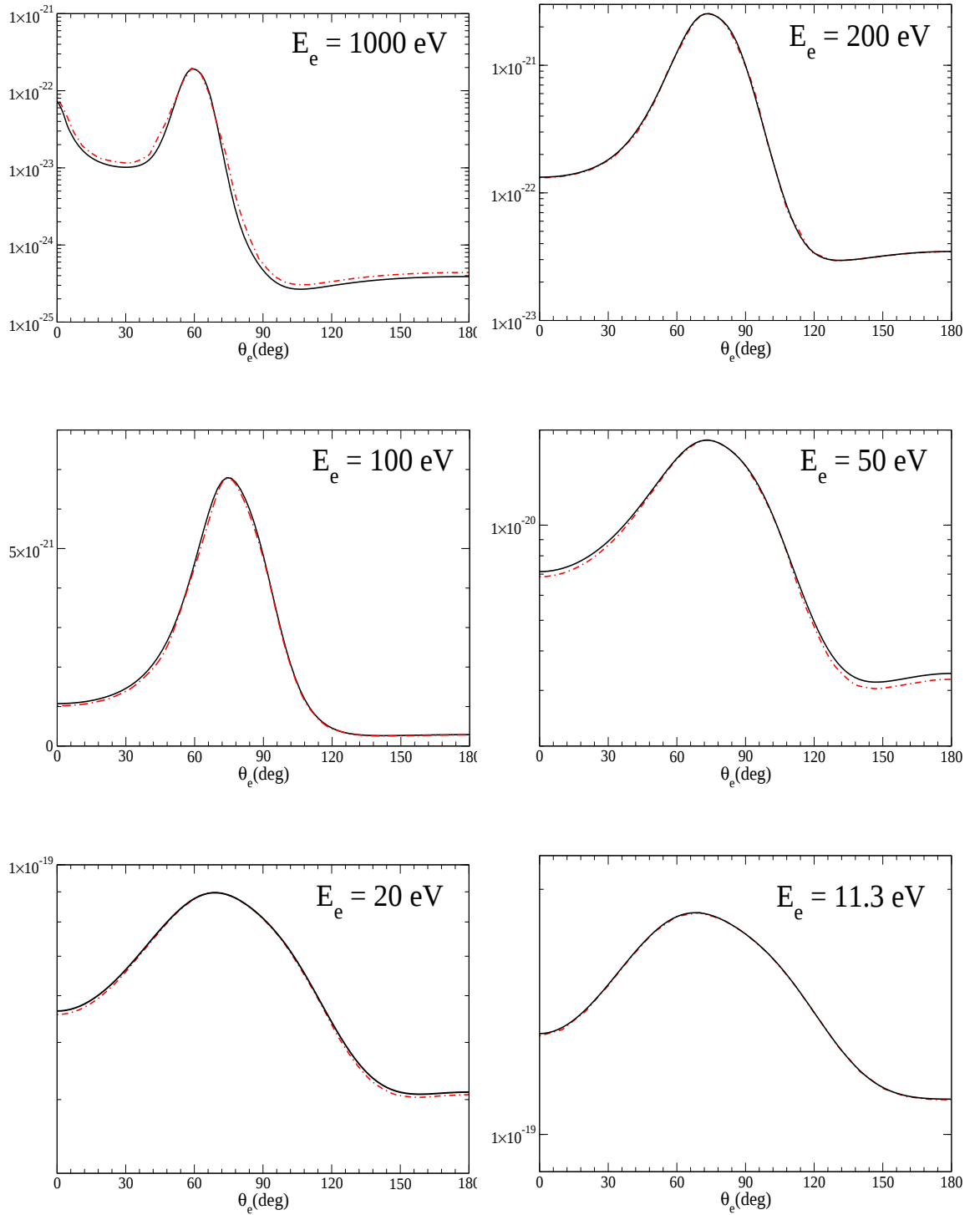


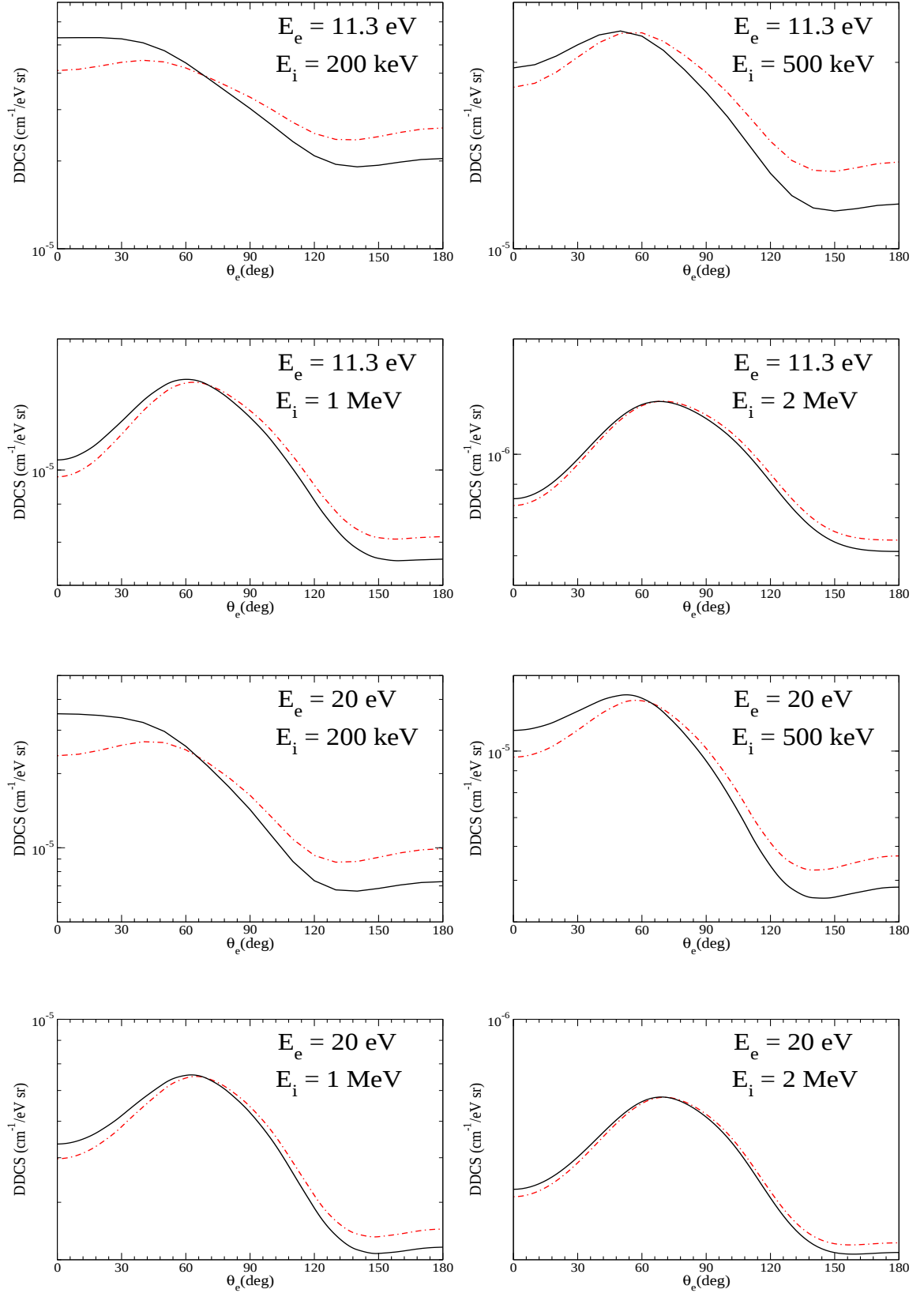
Figure 4.2 : La section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton de 2 MeV pour différentes énergies d'éjection. Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans l'effet de la troncature sur la base originale de Moccia [9].

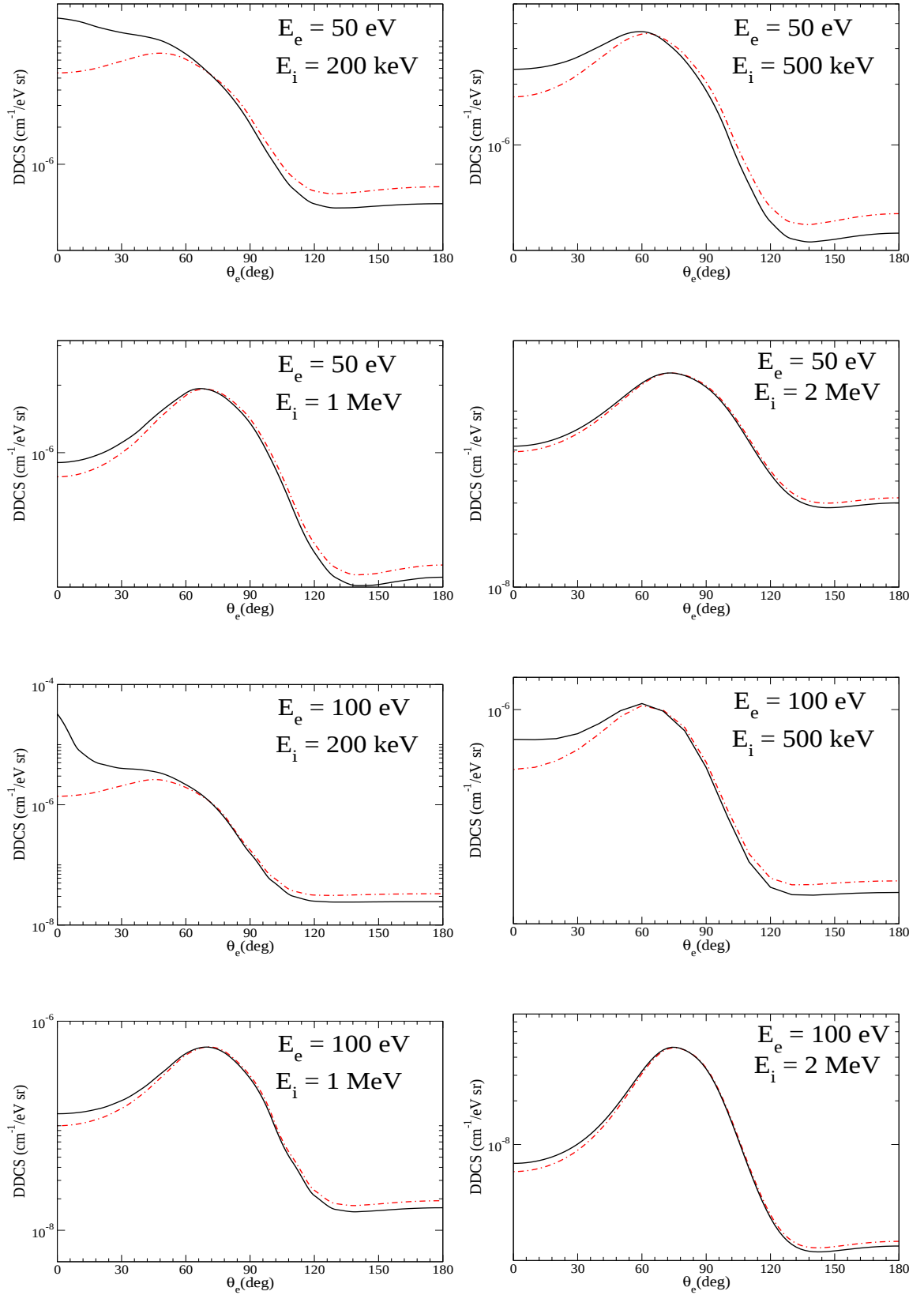
Nous pouvons dire que nos résultats par le modèle FBA-CW présentent un bon accord ce qui montre bien que la troncature de l'ensemble de base originale utilisé dans les travaux de Tachino *et al.* [5] n'a pas d'effet significatif sur la précision du calcul de la section efficace doublement différentielle.

4.2.3 Calcul des sections efficace doublement différentielle d'ionisation de la molécule de méthane par impact de proton pour différentes énergies d'incidence et d'éjection

Dans le chapitre précédent nous avons négligé le transfert d'électrons vers l'effet continuum dans les fonctions d'onde pour decrire les états initial et final (voir les équations (3.10) et (3.24)). Cependant, l'effet a été approximativement considéré en multipliant la section efficace triplement différentielle par un facteur dit le facteur de Salin S [10]. Pour étudier l'influence du transfert d'électrons à l'effet continuum sur la section efficace doublement différentielle dans le cas des énergies d'incidence élevées, nous avons présenté dans la figure (4.3) la distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton pour différentes énergies d'incidence $E_i = 200 \text{ KeV}, 500 \text{ KeV}, 1 \text{ MeV}$ et 2 MeV et les mêmes énergies d'éjection E_e précédentes. Dans la figure (4.3) nous pouvons voir lorsque l'énergie d'incidence est élevée les résultats avec et sans facteur de Salin sont très proches les uns des autres. Il apparaît que pour les énergies d'incidence élevées, le transfert d'électrons vers l'effet continuum a une influence significative sur la section efficace doublement différentielle, à l'exception de certaines conditions géométriques et énergétiques.

D'après les résultats donnés dans les figures (4.1) et (4.3), il est clairement noté que l'influence n'apparaît que pour l'énergie d'incidence $E_i = 2 \text{ MeV}$ et l'énergie d'éjection $E_e = 1000 \text{ eV}$. Ce cas montre qu'il y a un bon accord avec l'étude de la variation du facteur de Salin. Nous pouvons voir à partir des équations (3.34) et (3.35) lorsque l'angle d'éjection θ_e s'approche de zéro et la vitesse de l'électron éjecté v_e s'approche de celle du proton incident v , le facteur de Salin responsable du transfert d'électron à





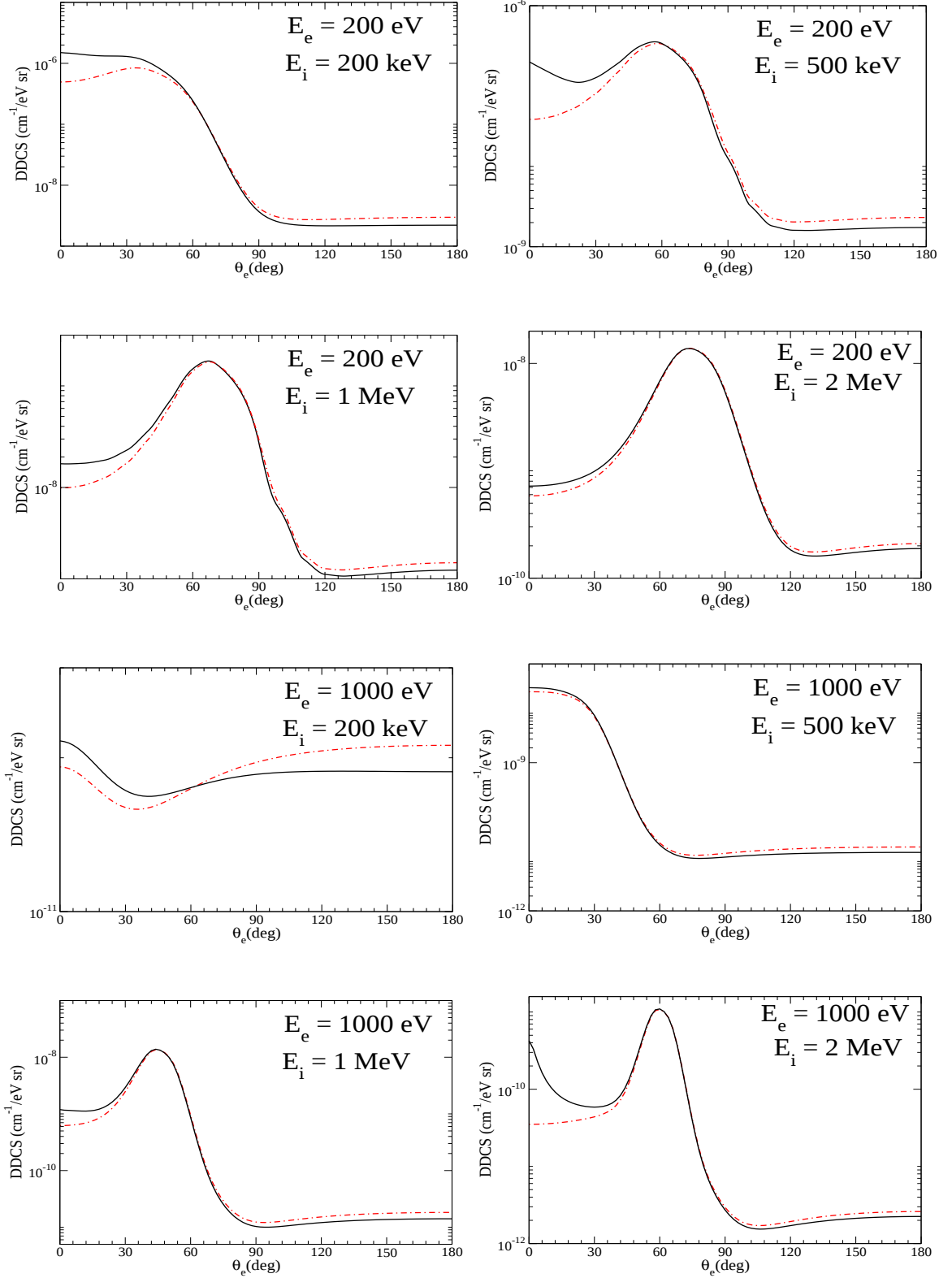


Figure 4.3 : Distribution angulaire de la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 par impact d'un proton pour différentes énergies d'incidence E_i et énergies d'éjection E_e . Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans facteur de Salin.

l'effet continuum, prend des grandes valeurs. Lorsque v_e s'approche de v alors $v_e^2 \sim v^2$ on a $E_e \sim E_i/\mu$ ou bien $E_i \sim \mu E_e$. La masse de proton est presque $\mu \simeq 1836$ a.u., pour $E_e = 1000$ eV, nous trouvons $\mu E_e = 1836000$ eV s'approche de $E_i = 2$ MeV. Nous observons la même chose dans les cas $E_i = 500\text{Kev}, E_e = 200$ eV et $E_i = 200\text{Kev}, E_e = 100$ eV dans la figure (4.3).

4.2.4 Calcul des sections efficaces doublement différentielle d'ionisation de la molécule de méthane par impact de proton en fonction de l'énergie d'éjection

La figure (4.4) représente la section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 en fonction de l'énergies d'éjection par impact d'un proton de 200 KeV pour différentes angles avant et arrière. Nous avons vu dans la figure (4.3) que l'énergie d'incidence $E_i = 200$ KeV n'est pas très élevée pour le modèle utilisé dans ce travail mais cette énergie est importante pour la comparaison entre nos résultats par le modèle FBA-CW et les résultats théoriques obtenus par le modèle CDW-EIS et les données expérimentales de Chowdhury *et al.* [11]. Théoriquement dans le travail de Chowdhury *et al.* [11], les états initial et final ont été décrits par des fonctions d'ondes distordues, qui donnent une description plus précise du transfert d'électron vers l'effet continuum par rapport au formalisme utilisé. Dans l'expérience de Chowdhury *et al.* [11] la technique de spectroscopie électronique a été utilisé pour mesurer les sections efficaces doublement différentielles des électrons émis dans les collisions de proton de 200 keV sur CH_4 , et les électrons sont détectés sous différents angles d'éjection variant de 20° dans le sens extrême avant à 160° dans le sens arrière.

Chowdhury *et al.* [11] ont défini les angles (20° , 30° et 45°) avec les angles avant et les angles (105° , 120° et 160°) avec les angles arrière. Ces angles dépendent du paramètre d'asymétrie angulaire avant-arrière $\alpha(k)$ où $\left(\alpha(k) = \frac{\sigma(k, \theta) - \sigma(k, \pi - \theta)}{\sigma(k, \theta) + \sigma(k, \pi - \theta)}\right)$ (pour plus de détails voir [11] et [12]).

Dans la figure (4.4) nous pouvons noter un accord acceptable entre nos résultats et les données expérimentales pour les énergies pour les angles d'éjection avant 20° et 30° $E_e \geq 20$ eV, et un bon accord entre la théorie et l'expérience pour l'angle 45° . La comparaison de nos résultats pour l'angle avant 20° montre que pour les faibles

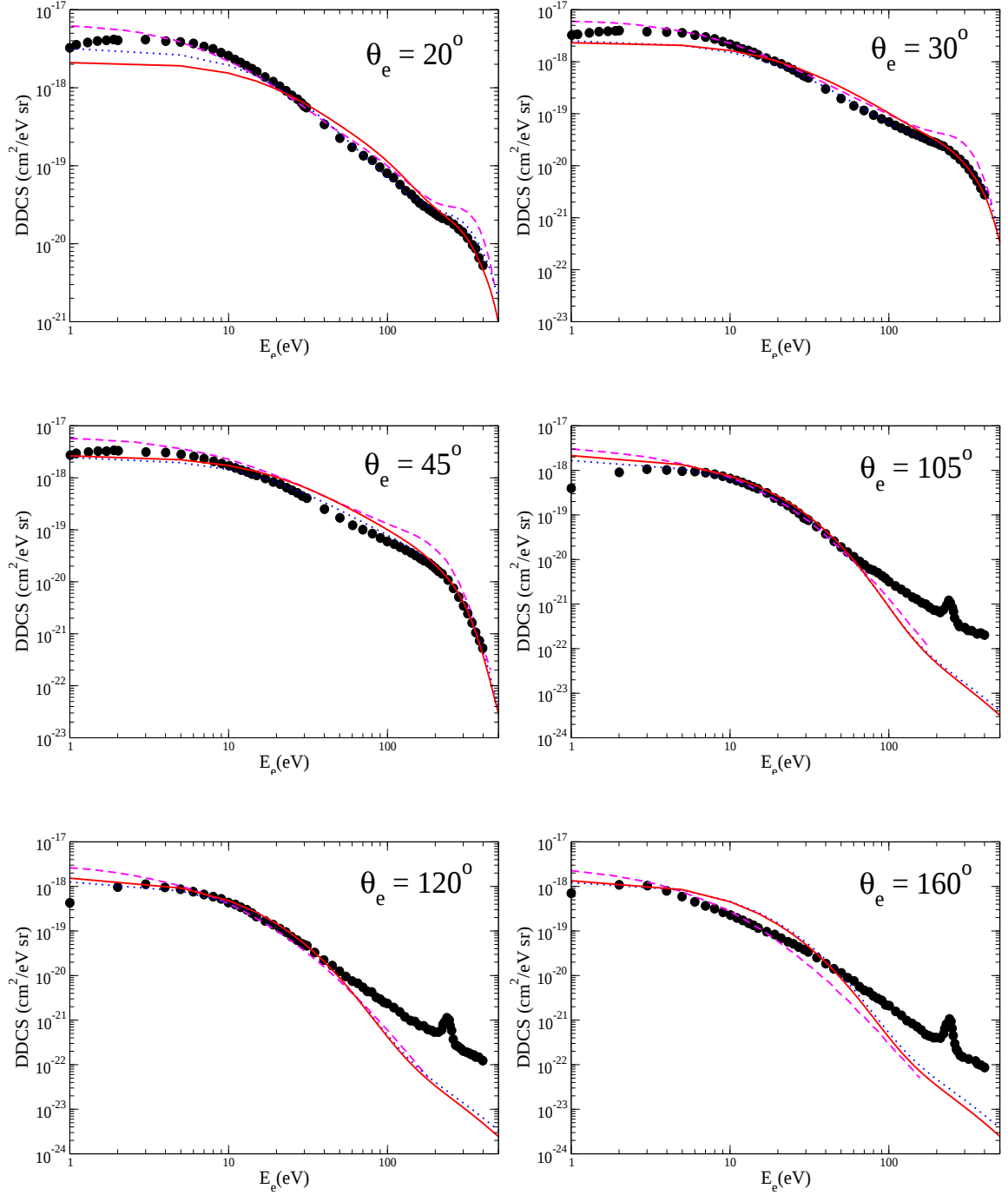


Figure 4.4 : La section efficace doublement différentielle d'ionisation simple de CH_4 en fonction de l'énergies d'éjection par impact d'un proton de 200 KeV pour différentes angles avant et arrière. Lignes continue et pointillée respectivement nos résultats par le modèle FBA-CW avec et sans facteur de Salin. Ligne discontinue les résultats donnés par le modèle CDW-EIS de Chowdhury *et al.* [11]. Points pleins les données expérimentales de Chowdhury *et al.* [11].

énergies d'éjection, le transfert d'électron vers l'effet continuum est considérablement négligeable pour les énergies élevées. Dans le travail de Chowdhury *et al.* [11], un pic "humplike" a été observé expérimentalement et théoriquement dans les angles avant pour les énergies entre 200 et 400 eV. Ce pic est connu comme le pic de la rencontre binaire (BE) et il est due à la nature binaire de la collision entre le proton et l'électron actif. Cet pic est très bien décrit par le formalisme utilisé sans le facteur de Salin, mais il est décrit avec moins de précision par le formalisme avec le facteur de Salin.

Pour les faibles énergies d'incidence de moins 200 keV nous aboutissons à ce que , la description du transfert d'électrons vers l'effet continuum par le facteur de Salin peut affecter la précision d'un formalisme. Cependant, cette justification peut être confirmée par d'autres études plus détaillée.

Pour les angles d'éjection arrière 105° et 120° nous pouvons remarqué un bon accord avec nos résultats et l'expérience pour les énergies $E_e \leq 50\text{eV}$ ainsi qu' avec les résultats obtenus par le modèle CDW-EIS. Nous pouvons observé aussi qu'il n'y a pas de différence entre les courbes de nos résultats avec et sans facteur de Salin et le modèle CDW-EIS pour ces deux angles d'éjection arrière. C'était à prévoir pour certaines valeurs des angles arrière le transfert d'électron vers l'effet continuum est négligeable dans cette région sur le formalisme utilisé et le modèle CDW-EIS avec le même degré de précision.

La figure (4.4) montre que pour l'angle d'éjection arrière 160° il y a une différence significative entre nos résultats par le modèles FBA-CW et CDW-EIS. Nous pouvons dire que le formalisme utilisé n'est pas suffisant pour décrire la dynamique pour les angles arrière plus élevés, alors nous avons besoin d'une description plus précis. Le désaccord important entre la théorie et l'expérience pour les énergies $E_e > 40\text{ eV}$ est dû à d'autres processus qui surviennent lors de la collision d'un proton des faibles énergie avec une cible moléculaire qui ne sont pas pris en compte dans les formalismes théoriques, comme l'émission des électrons K-LL Auger [13] à partir du carbone qui est très bien illustrée dans les données expérimentales par le pic aigu observé pour les angles arrière à environ 240 eV.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus des sections efficaces doublement différentielles pour la simple ionisation de CH_4 par impact d'un proton. Les résultats concernant la distribution angulaire des sections efficaces doublement différentielles sont présentés et analysés pour l'énergie d'incidence très élevée et différentes valeurs des énergies d'éjection. Le bon accord de nos résultats par le modèle FBA-CW avec les mesures expérimentales montre que le formalisme donné dans cette thèse est bien adapté à l'étude de la simple ionisation des cibles moléculaires sous types XH_n pour les énergies d'éjection et d'incidence très élevée. Par contre pour les énergies d'éjection plus faibles nous avons remarqué que le modèle FBA-CW utilisé et le modèle CDW-EIS de Tachino *et al.* ne décrivent pas correctement la réaction (e , $2e$) de collision. Nous croyons qu'il existe d'importantes transitions de l'électron à partir de l'état intermédiaire et différentes interactions dans le système collisionnel doivent être considérées. Dans notre étude de l'effet de la troncature sur la base originale de Moccia nos résultats avec et sans l'effet de la troncature montrent qu'il n'y a pas d'effet significatif sur la précision du calcul de la section efficace doublement différentielle. Nous avons trouvé dans l'étude du facteur de Salin quand on étudie l'influence du transfert d'électrons à l'effet continuum sur la section efficace doublement différentielle qui est souvent considéré une excellente correction particulièrement dans les conditions énergétiques et géométriques ($E_i \sim \mu E_e$ et $\theta_e = 0$).

Par ailleurs, nous avons remarqué que nos résultats sans le facteur de Salin sont proches des données expérimentales par rapport à nos résultats avec ce facteur pour les angles avant pour des énergies d'éjection $E_e \leq 20$ eV, et que nos résultats sont moins précis que ceux de Chowdhury *et al.*. Pour les faibles énergies d'éjection, ainsi que les deux modèles FBA-CW utilisé et CDW-EIS sont moins précis dans la région des angles arrière par rapport aux résultats dans la région des angles avant. Donc nous avons conclu que le formalisme utilisé fournit un bon accord avec les données expérimentales lorsque l'ionisation simple de la molécule de méthane par impact de proton avec une énergie très élevée, avec quelques réserves pour de certaines angles d'éjection dans les angles avant et arrière.

- [1] V. Heine. , H. Ehrenreich., F.Seitz. and D. Turnbull., The pseudopotential concept , in ,eds.solid state physics vol.24(Academic press, Newyork)1-36(1970).
- [2] P.Kireev., la physique des semiconducteurs, 2^{me} édition Mooscou, (1975).
- [3] U. Von Barth. and C.D. Gelatt., Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations .Phys.Rev.B21,2222-2228(1980).
- [4] W.E. Picket., Pseudopotential method in condensed matter applications, computer physics report 9,115-198(1989).
- [5] C. A. Tachino, J. M. Monti, O. A. Fojon, C. Champion and R. D. Rivarola1., J. Phys : Conf. Ser., 583 012020 (2015).
- [6] B. Senger, Zeitschrift fr Physik D Atoms, Molecules and Clusters., 9, 79 (1988).
- [7] D. J. Lynch, L. H. Toburen, and W. E. Wilson, J. Chem. Phys., 64, 2616 (1976).
- [8] W.E. Wilson, : Private communication.
- [9] R. Moccia., J. Chem. Phys. 40, 2164 (1964).
- [10] A. Salin, J. Phys. B., 2, 631 (1969).
- [11] M. R. Chowdhury, A. Mandal and A. Bhogale et al., Phys. Rev. A 102, 012819 (2020).
- [12] P. D. Fainstein, L. Gulyás, F. Martín, and A. Salin, Phys. Rev. A 53, 3243 (1996).
- [13] W. E. Moddeman, Thomas A. Carlson, Manfred O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull and G. K. Schweitzer.J. Chem. Phys. doi : 10.1063/1.1676411.55, 2317(1971).

Conclusion générale

L'objectif du travail que nous venons de présenter dans ce manuscrit est d'étudier le plus finement possible l'*Effets d'Ionisation de la Molécule de Méthane par Impact de Proton dans les Plasmas*. Pour cela, nous avons utilisé la première approximation de Born à l'aide d'approximation d'onde coulombienne FBA-CW "the First Born Approximation - Coulomb Wave". Les approximations dans le cadre de la série de Born jouent un rôle dominant dans l'étude des collisions atomiques qui sont considérées comme la clé pour la compréhension de la structure de la matière et de la dynamique des atomes et des molécules ainsi que du mécanisme de la réaction (e^- , $2e^-$). De plus, le modèle FBA-CW est suffisant dans la plupart des cas à reproduire les données expérimentales, de la section efficace différentielle lorsque la vitesse de la particule incidente est plus grande que celle des électrons de la cible (condition de validité de l'approximation de Born). Les points essentiels pour caractériser notre approche théorique sont : une description précise de l'état initial dans lequel est placée la molécule de méthane, un choix adéquat des fonctions d'ondes de l'état initial et l'état final de système qui décrit les électrons du continuum de l'ionisation simple de la molécule de méthane par impact de proton, la construction de l'amplitude de transition atteinte après l'interaction et un potentiel qui met en évidence l'électron actif de la cible moléculaire.

Pour atteindre ces points essentiels nous avons présenté les importantes définitions des éléments fondamentaux de la théorie des collisions tels que les sections efficaces total et multiplement différentielles (simplement, doublement, triplement), les conditions cinématiques et géométriques, et les divers modèles théoriques proposés pour décrire la description analytique de l'ionisation simple. Nous sommes aussi intéressé aux importants modèles théoriques dans le cadre des séries de Born qui sont proposés pour obtenir des bonnes fonctions d'ondes de l'état initial et l'état final d'un système collisionnel. Nous sommes aussi intéressé à étudier les détails du modèle théorique FBA-CW pour exprimer analytiquement les différentes sections efficaces triplement et doublement différentielles en fonction des angles d'Euler décrivant l'orientation spatiale de la molécule cible.

Nous avons trouvé le formalisme utilisé qui fournit un bon accord avec les données expérimentales lorsque l'ionisation simple de la molécule de méthane par impact de proton avec une énergie très dans certaines conditions énergétiques et géométriques. Le facteur de Salin augmente considérablement la précision du formalisme particulièrement au près des conditions E_i , E_e et θ_0 . Cependant, certaines corrections sont nécessaires dans le but d'améliorer la précision du formalisme, en particulier pour les faibles énergies d'émission et lorsque l'énergie incidence n'est pas assez grande. Comme par exemple, la prise en compte de l'effet de distorsion de l'électron éjecté par l'ion moléculaire résiduel. On peut également décrire avec plus de précision le transfert d'électrons vers l'effet continuum. Nous pensons également que si l'interaction post-collision entre l'électron éjecté et le proton diffusé est prise en compte, cela améliorera la précision du formalisme utilisé.

Les simplifications des expressions analytiques faites dans le modèle FBA-CW mènent au développement de programme numérique que nous espérons créer une voie à des nouvelles études pour calculer les sections différentielles et totales correspondant à des collisions particules chargées-molécules complexes.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets d'ionisation simple de cible moléculaire par impact de proton dans les plasmas. Le modèle que nous avons choisi pour calculer l'amplitude de transition et les sections efficaces différentielles est connu par l'approximation de Born au premier ordre à l'aide d'approximation d'onde coulombienne. Les protons incident et diffusé sont décrits par une onde plane alors que l'électron éjecté sera décrit par une onde coulombienne. Nous avons appliqué ce modèle à l'étude de l'ionisation de la molécule de méthane. La comparaison entre nos résultats et les données expérimentales montrée un bon accord.

Mots clés : Section efficace, Approximation de Born, Approximation d'onde coulombienne, Ionisation par impact de proton.

Abstract

The aim of this work is to study the effects of the single ionization of molecular by swift proton impact in plasmas. The model that we have chosen for the calculation of the transition amplitude and the differential cross sections is known the first-order Born approximation using the Coulomb wave approximation. The incident and scattered proton are described by a plane wave and the ejected electron by a Coulomb wave, we have applied this model to study the ionization of methane molecule. The comparison between our results and the experimental data showed good agreement.

Key words : Cross section, Born approximation , coulomb wave approximation, ionization by proton impact .

ملخص

المهدف من هذا العمل هو دراسة عملية التأين البسيط على هدف جزيئي بالصدمة بواسطة بروتون مسرع في البلازما . النموذج الذي اخترناه لحساب السعة الانتقالية و المقاطع الفعالة التفاضلية هو ما يعرف بالتقريب الاول لبورن بالإضافة الى تقريب موجة كولومب، حيث يوصف البروتون الوارد و المنتشت بموجة مستوية في حين يوصف الالكتران المرتد بموجة كولومبيان، ولقد طبقنا هذا النموذج في دراسة تأين جزيء الميثان . النتائج التي تحصلنا عليها أبدت توافق جيد مع المعطيات التجريبية.

الكلمات المفتاحية : المقاطع الفعالة ، تقريب بورن ، تقريب موجة كولومب ، التأين بالصدمة بواسطة بروتون .

Double differential cross section for the single ionization of methane molecule by swift proton projectile

Souhaila Askri, Mohammed Sahlaoui, Abdel Karim Ferouani, Lalia Aïci, El Habib Guedda, and Abdessamad Sekkal

Abstract: In the present work, single ionization of the methane molecule is studied. The double differential cross section for the ejected electron is considered. The target is ionized by the effect of perturbation created by proton impact with high incident velocity. In our theoretical formalism, the one Coulomb wave model is employed in the framework of the first Born approximation, which means that the final state is considered as a product of a plane wave function for the scattered heavy particle and a Coulomb wave function for the ejected electron. The initial state is a product of a plane wave function for the fast incident charge and wave functions centered over the heavy nuclei to describe the active electron. In our formalism, the one Coulomb wave model is corrected by a Salin factor to take into account the effect of the electron transfer to the continuum. The obtained results are compared to the available experimental data.

Key words: cross section, methane molecule, 1CW model, Born approximation, single ionization.

Résumé : Ce travail étudie l'ionisation simple d'une molécule de méthane. Nous considérons la section efficace doublement différentielle pour l'électron éjecté. La cible est ionisée par la perturbation générée par l'impact d'un proton incident à haute vitesse. Dans notre formalisme théorique, nous utilisons le cadre du modèle de Coulomb à une onde dans la première approximation de Born, ce qui signifie que l'état final est constitué du produit d'une onde plane pour la particule lourde diffusée et d'une onde de Coulomb pour l'électron éjecté. L'état initial est un produit d'une onde plane pour le proton incident à haute vitesse et de fonctions d'onde centrées sur le noyau lourd pour décrire l'électron actif. Nous introduisons le facteur de Salin pour corriger le modèle de Coulomb à une onde, afin de tenir compte de l'effet du transfert de l'électron dans le continuum. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles. [Traduit par la Rédaction]

Mots-clés : section efficace, molécule de méthane, modèle de Coulomb à une onde, approximation de Born, ionisation simple.

1. Introduction

Studying the ionization of atoms and molecules by charged particles is important for a large number of areas, such as plasma physics, radiation physics, astrophysics, radiation therapy, and planetary atmospheres [1–3]. Cross sections, differential in energy, and emission angle give substantial information about the different ionization processes. This is why interactions of charged particles and ions with molecules have actually important consideration, especially in astronomy [1, 4, 5], medicine, and biology [6, 7], for the irradiation of living matter [8, 9] destined for cancer treatment [10]. The methane molecule is the simplest organic molecule, so, mastering the problem of the ionization of this latter by charged particles allows us to study more complex biological molecules [11]. The CH_4 molecule is also a critically important molecule in the atmosphere of some planetary bodies and the interstellar medium [12–14].

Several works have been interested in the interaction of CH_4 with ions and electrons [15–23]. In this work, we are interested in the single ionization of this molecule by fast proton impact. This problem is a true challenge; this is why we want to present a simple analytical formalism based on the computation of the triple

differential cross section (TDCS) in the frame of the first Born approximation for the treatment of ionization of molecules by swift proton impact. The method given here allows us to save a huge amount of computational time, because all the integrals in the transition amplitude are performed analytically and the obtained expression of TDCS is written in a simple mathematical form (the expression does not contain infinite sums or integrals as in the partial wave method). The formalism has proved its worth previously in the study of the single ionization of water, methane, and ammonia by electron impact [17, 18, 24–27]. In this formalism, the molecular target is described by Slater-type functions centered at the carbon atom, according to the description proposed by Moccia [28]. The continuum of the ejected electron is described by a Coulomb wave function because this electron interacts, asymptotically, with the residual molecular ion. The incidence and scattering states of the proton are described by plane wave functions and the electron transfer to the continuum is taken into account by multiplying the TDCS by the so-called Salin factor [29].

Several sophisticated formalisms have been employed to study the single ionization of atoms and molecules by proton and heavy-ion impact. For example, the first-order Born one Coulomb wave approximation (1CW) with correct boundary conditions

Received 12 August 2020. Accepted 4 March 2021.

S. Askri and E.H. Guedda. LEVRES Laboratory, Faculty of Exact Sciences, University Echahid Hamma Lakhdar, El Oued, Algeria.

M. Sahlaoui and A.K. Ferouani. Higher School of Applied Sciences of Tlemcen, Algeria.

L. Aïci. Theoretical Physics Laboratory, Faculty of Sciences, University Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algeria.

A. Sekkal. Higher School of Applied Sciences of Algiers, Algeria.

Corresponding author: Souhaila Askri (email: souhaila.askri20@gmail.com).

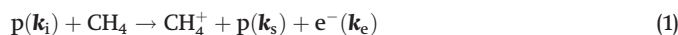
Copyright remains with the author(s) or their institution(s). Permission for reuse (free in most cases) can be obtained from copyright.com.

used to study the ionization of uracil by high-energy proton impact [30] and the four-body distorted wave [31] model used to study the helium atom. There is also the distorted plane wave Born approximation, the first-order Born 1CW and the two Coulomb wave model used to study the ionization of water molecule [32]. The Monte Carlo technique has also used to study the ionization of adenine [33] and the classical-trajectory Monte Carlo technique, recently upgraded to include a time-dependent mean field [34], is a good model for fast heavy-ion collisions. We have also the continuum distorted wave – eikonal initial state (CDW-EIS) approach [23, 35–37] known as an effective method in the intermediate and high-energy regime of the projectile, because this approach assumes that the active electron is influenced by the long-range Coulomb field of both the projectile and the target. However, the approach presented in this paper is the simplest one among all the approaches mentioned above, but very efficient for high-energy regime of the projectile. In this approach, the computation of the TDCS is fully resolved analytically; this is what allows us to quickly compute the double differential cross sections (DDCSs) by numerical integration.

Atomic units are used in the present work (unless otherwise indicated).

2. Theory

We will be interested in the single ionization of the methane target by proton impact, which can be defined by the following equation:



where $\mathbf{k}_i$ is the projectile momentum, $\mathbf{k}_s$ is the scattered proton momentum, and $\mathbf{k}_e$ is the ejected electron momentum. It is well known that the TDCS of this reaction, in atomic units (a.u.), takes the following form:

$$\frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} = \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2)$$

where we have

$$k_i = \sqrt{2\mu E_i} \quad k_s = \sqrt{2\mu E_s} \quad \text{and} \quad k_e = \sqrt{2E_e} \quad (3)$$

where μ is the proton mass (the electron mass is equal to 1 in a.u.).

After the TDCS is well defined, the DDCS of the ejected particle can be deduced from the TDCS by double integration over the scattering solid angle $\hat{k}_s$

$$\frac{d^{(2)}\sigma}{d\hat{k}_e dE_e} = \int d\hat{k}_s \frac{d^{(3)}\sigma}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} \quad (4)$$

The interaction potential energy V in eq. (2) is defined as

$$V = \sum_{j=1}^4 \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_j|} + \frac{6}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_C|} - \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} \quad (5)$$

where $\mathbf{r}_0$ is the proton position vector with respect to the center of mass, the other $\mathbf{r}_i$ are the positions of the 10 molecular electrons, $\mathbf{R}_j$ are the positions of the hydrogen nuclei, and $\mathbf{R}_C$ is the position of the carbon nucleus.

The initial and final states of reaction (1) can be written in the following forms:

$$|\Psi_i\rangle = |\varphi_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{10})\rangle \quad (6)$$

$$|\Psi_f\rangle = |\varphi_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{10})\rangle \quad (7)$$

where $\varphi_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_0)$ and $\varphi_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}_0)$ represent the wave functions of the proton before and after the collision. The vectors $\mathbf{k}_i$ and

$\mathbf{k}_s$ are the momenta of the incident and scattered protons, respectively.

Because of the complexity of the problem, where there are several interactions between several charged particles, 10 electrons, and five nuclei, it is necessary to apply the so-called frozen core approximation (FCA) to reduce the problem to one proton and one active electron. This brings us to the initial and final states in the following form:

$$|\Psi_i\rangle = |\varphi_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_0) \Phi_j(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (8)$$

$$|\Psi_f\rangle = |\varphi_s(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (9)$$

where $\mathbf{r}_1$ is the position vector of the active electron with respect to the center of mass and the label j in $\Phi_j(\mathbf{r}_1)$ points out the j th molecular orbital. In the framework of the FCA, the potential energy can also be reduced to the following form:

$$V = \frac{1}{r_0} - \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} \quad (10)$$

In this work, we have an interaction of a proton with a molecular target. This means that the target is very heavy compared to the projectile. In this case, the center of mass will be very close to the carbon nucleus. In addition, when the projectile is very fast compared to the velocity of the active electron ($v \gg k_e$) before and after the collision, it is evident that the proton position will be very far from the center of mass compared to that of the active electron ($\mathbf{r}_0 \gg \mathbf{r}_1$). In this case, the initial state $|\Psi_i\rangle$ and the final state $|\Psi_f\rangle$ can be described by the distorted wave functions [30]

$$|\Psi_i\rangle = \frac{\exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0)}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_j(\mathbf{r}_1) \exp\left[-i\frac{Z_p}{v} \ln(vr_0 - \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_0)\right] \quad (11)$$

$$|\Psi_f\rangle = \frac{\exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_0)}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} N^*(\xi) {}_1F_1[-i\xi, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)] \times \exp\left[+i\frac{Z_p}{v} \ln(vr_0 + \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_0)\right] \quad (12)$$

where Z_p is the proton charge, $\xi = 1/k_e$ the Sommerfeld parameter, and $N(\xi) = \exp[(\pi/2)\xi] \Gamma(1 - i\xi)$ is the normalization factor of ${}_1F_1[a, b, z]$, the Kummer confluent hypergeometric function ($\Gamma(z)$ is the Euler gamma function). It is important to highlight that the functions given in eqs. (11) and (12) preserve the asymptotic boundary conditions associated with the interaction of the projectile and the active electron. In the present work, we focus on the high incidence and scattering energies; in other words, we are interested in ionization of a molecule by a proton with very fast velocity. In this case, as we can see from eqs. (11) and (12), the phase terms in the exponential function will be very small

$$\lim_{v \rightarrow +\infty} \frac{Z_p}{v} \ln(vr_0 \pm \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_0) = 0 \quad (13)$$

Therefore, for a very high incident velocity, the initial and final states take the approximate forms

$$|\Psi_i\rangle = \frac{\exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0)}{(2\pi)^{3/2}} \Phi_j(\mathbf{r}_1) \quad (14)$$

$$|\Psi_f\rangle = \frac{\exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_0)}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} N^*(\xi) {}_1F_1[-i\xi, 1, -i(\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_1)] \quad (15)$$

We recall that by the description given above to the initial and final states, we are in the framework of the 1CW. The cost of using

the approximation given above is to lose the electron transfer to the continuum effect guaranteed by the continuum distortion factors given in eqs. (11) and (12). However, this approximation allows us to analytically resolve the TDCS [26, 27, 38]. To take into account this effect, we can multiply the TDCS given in eq. (2) by the so-called Salin factor S [29]

$$\frac{d^{(3)}\sigma_j}{dk_s dk_e dE_e} = \mu^2 \frac{k_e k_s}{k_i} S(s) |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2 \quad (16)$$

where

$$S(s) = \frac{s}{1 - \exp(-s)} \quad s = \frac{2\pi}{|k_i/\mu - k_e|} \quad (17)$$

The label j is added to $d^{(3)}\sigma_j$ to refer to the ionization of the j th molecular orbital. $S(s)$ is an increasing function on the interval $s \in [0, +\infty[$ with

$$\lim_{s \rightarrow 0} S = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{s}{1 - (1 - s)} = 1 \quad \text{and} \quad \lim_{s \rightarrow +\infty} S = +\infty \quad (18)$$

we can see from eq. (17) that $s \rightarrow 0$ for $k_i \rightarrow +\infty$ or $k_e \rightarrow +\infty$. This means that if one of the particles, proton or ejected electron, is very fast compared to the other particle, the electron transfer to the continuum effect will be negligible, but this effect will be very significant when $|k_i/\mu - k_e| \rightarrow 0$. As we have

$$|k_i/\mu - k_e|^2 = \frac{k_i^2}{\mu^2} + k_e^2 - 2 \frac{k_i}{\mu} k_e \cos(\theta_e) \quad (19)$$

remember that the Oz axis is chosen in the direction of the incident proton beam; this is why the angle (k_i, k_e) between the vectors k_i and k_e is equal to the emission angle θ_e . So, for $|k_i/\mu - k_e| \rightarrow 0$ it will be necessary at first that $\theta_e \rightarrow 0$. This means that, in this case, the ejected electron wave will emerge in the same direction as the incident proton beam. Secondly, and more importantly, the two waves of the proton and the ejected electron emerge with the same velocity,

$$\left| \frac{k_i}{\mu} - k_e \right| = 0 \Rightarrow \frac{k_i^2}{\mu^2} + k_e^2 - 2 \frac{k_i}{\mu} k_e = 0 \Rightarrow k_e = \frac{k_i}{\mu} \Rightarrow v_e = v \quad (\text{for } \theta_e = 0) \quad (20)$$

so that the electron transfer to the continuum effect will be very significant when the two waves of the proton and the ejected electron emerge with the same velocity and in the same direction. This is entirely logical, since the effect becomes very important when the ejected electron is very close to the incident proton.

In the CH_4 molecule, the electrons are distributed among the five molecular orbitals: $1A_1$, $2A_1$, $1T_{2x}$, $1T_{2y}$, and $1T_{2z}$. Because the carbon nucleus is heavy compared to the hydrogen nucleus, each molecular orbital can be defined as a linear combination of Slater-type functions centered over the carbon atom [28]

$$\Phi_j(\mathbf{r}_1) = \sum_{k=1}^{N_l} a_{ik} \phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\mathbf{r}_1) \quad (21)$$

where a_{ik} are the weights of the basis elements $\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\mathbf{r}_1)$ given in the molecular frame as follows:

$$\phi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\xi_{ik}}(\mathbf{r}_1) = R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1) S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{r}_1) \quad (22)$$

$R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1)$ is the radial part chosen as a Slater function

$$R_{n_{ik}}^{\xi_{ik}}(r_1) = \frac{(2\xi_{ik})^{n_{ik}+1/2}}{(2n_{ik})!} r_1^{n_{ik}-1} \exp(-\xi_{ik} r_1) \quad (23)$$

and $S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{r}_1)$ is a real spherical harmonic,

$$S_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{r}_1) = \left(\frac{m_{ik}}{2|m_{ik}|} \right)^{-1/2} \left\{ Y_{l_{ik} -|m_{ik}|}(\hat{r}_1) + (-1)^{m_{ik}} \left(\frac{m_{ik}}{|m_{ik}|} \right) Y_{l_{ik} |m_{ik}|}(\hat{r}_1) \right\} \quad (24)$$

with $S_{l_{ik} 0}(\hat{r}_1) = Y_{l_{ik} 0}(\hat{r}_1)$.

It is important to emphasize that the molecular wave function given in eq. (21) is defined in a molecular reference frame, where the Oz axis is the principal axis (the axis of highest molecular symmetry). However, the collision reaction is studied in a laboratory reference frame where the Oz axis is usually chosen according to the incident direction. It is therefore necessary to establish a transformation of the molecular wave function from the molecular reference frame to the laboratory reference frame. This is possible thanks to the formula

$$Y_{l_{ik} m_{ik}}(\hat{r}_1) = \sum_{\mu=-l_{ik}}^{l_{ik}} D_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_{ik} \mu_{ik}}(\hat{r}_1) \quad (25)$$

where $D_{\mu_{ik}, m_{ik}}^{l_{ik}}(\alpha, \beta, \gamma)$ is the rotation operator, and α , β , and γ are the Euler angles. It is obvious that a molecular target is randomly oriented before the collision. It is therefore indispensable to average the DDCS over all the possible orientations:

$$\frac{d^{(2)}\bar{\sigma}_j}{dk_e dE_e} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\beta \sin\beta d\alpha d\gamma \frac{d^{(2)}\sigma_j}{dk_e dE_e} \quad (26)$$

It is evident that

$$\frac{d^{(2)}\sigma_j}{dk_e dE_e} = \int d\hat{k}_s \frac{d^{(3)}\sigma_j}{d\hat{k}_s d\hat{k}_e dE_e} \quad (27)$$

For more details, the reader can see our previous works [17, 24–27, 38].

It is important to clarify that in a collision experiment, when we are interested in the DDCS of the ejected electron, we cannot guess from which orbital the electron has been ejected. That is to say, the electron beam that comes to the detector is constituted from electrons ejected from different molecular orbitals. Thus, making several measurements for the same geometrical and energetic conditions is similar to measuring the sum of all the ionization cross sections of different molecular orbitals. In the CH_4 molecule, there are five molecular orbitals ($1A_1$, $2A_1$, $1T_{2x}$, $1T_{2y}$, and $1T_{2z}$); the measured DDCS is then defined as

$$\frac{d^{(2)}\bar{\sigma}}{dk_e dE_e} = \sum_{j=1}^5 \frac{d^{(2)}\bar{\sigma}_j}{dk_e dE_e} \quad (28)$$

3. Results and discussions

In this section, we study the DDCS for single ionization of the CH_4 molecule by proton impact. In Fig. 1, we present the results concerning the electronic ejection distribution. The considered ejection energies are: $E_e = 11.3, 20, 50, 100, 200$, and 1000 eV. The proton is considered to be approaching with incident energy $E_i = 2$ MeV. This is a very high energy considering that the proton mass is very important compared to the electron one, which justifies the choice of the first Born approximation as a good approximation in this case. Our results are compared to the theoretical findings of Tachino et al. [15] and to the experimental data found by Senger [39] (Senger used the experimental data of Lynch et al. [40] and Wilson (pers. comm., XXXX)). In the work of Tachino et al. [15], the CDW-EIS model is employed to compute the DDCS, where the Moccia [28] description of the molecular wave function

F1

AQ1

Fig. 1. DDSCS of the single ionization of the CH₄ molecule by 2 MeV proton impact. Solid and dotted lines correspond to our results with and without Salin factor, respectively. The dashed-line shows the theoretical results from the CDW-EIS model of Tachino et al. [15]. Solid circles the experimental data [39]. [Colour online.]

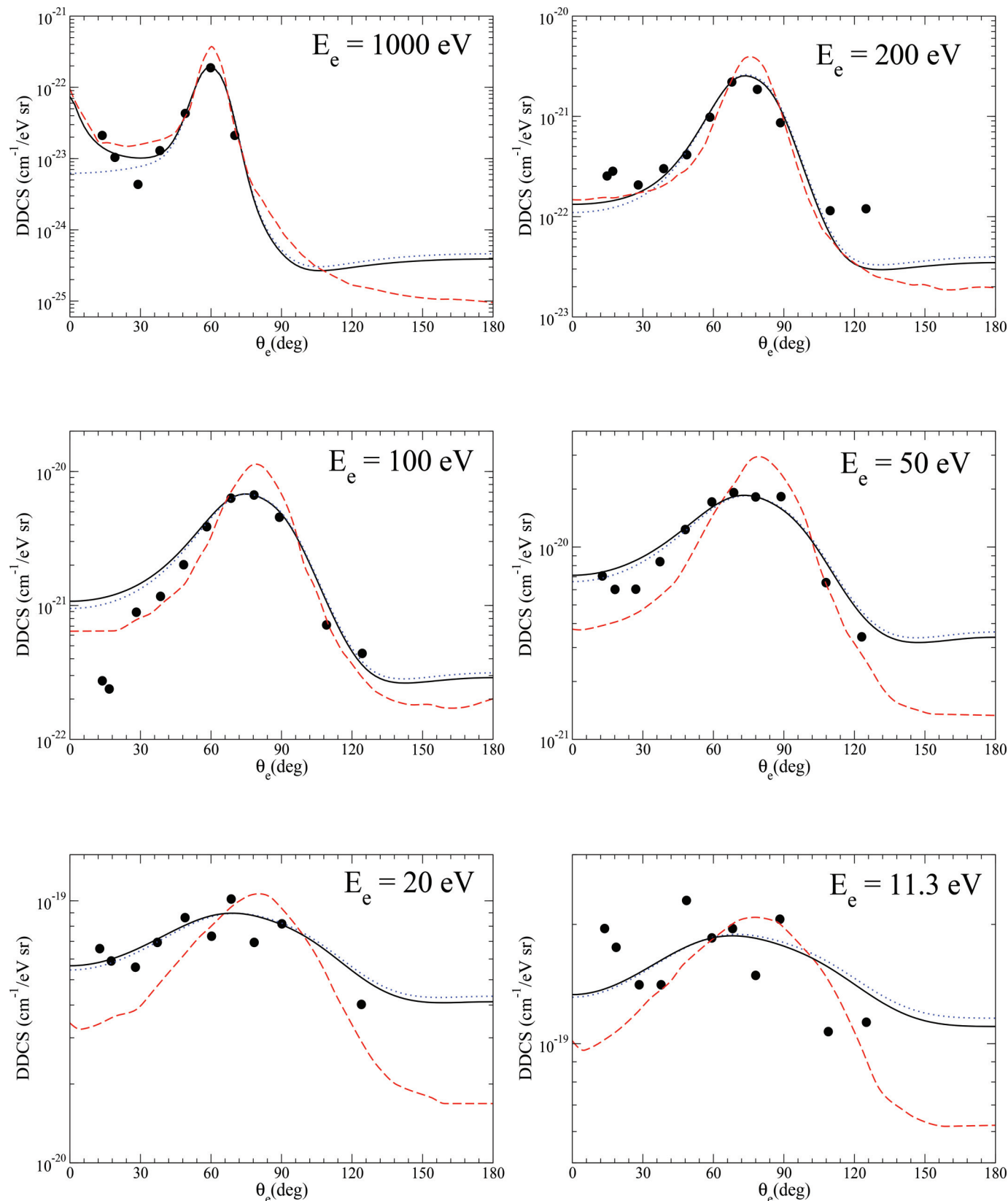
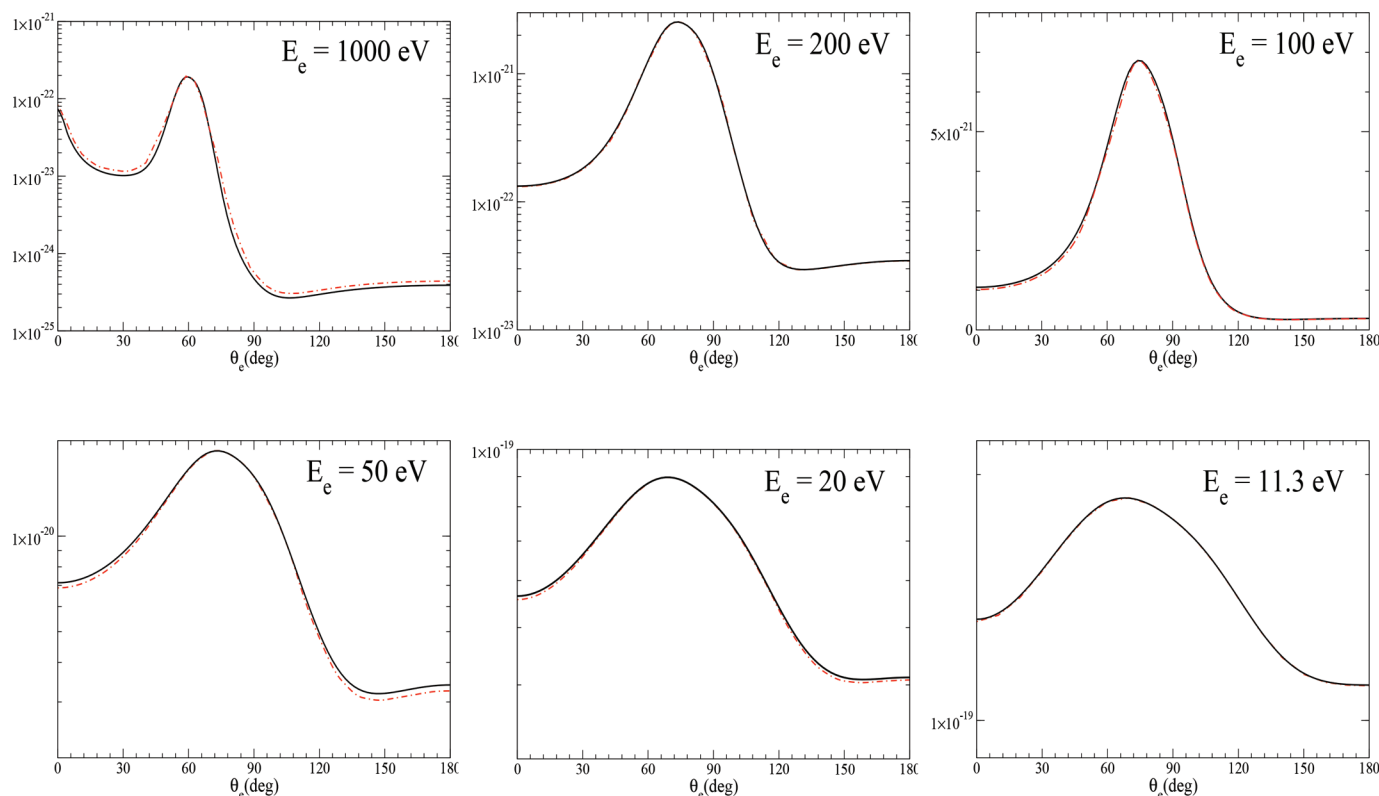


Fig. 2. DDSCS of the single ionization of the CH_4 molecule by 2 MeV proton impact. Solid and dashed-dotted lines correspond to our results with and without truncation of the original basis set given by Moccia [28], respectively. The results are computed with Salin factor. [Colour online.]



is used. We recall that in the Moccia description [28], each molecular orbital is described by a molecular wave function expanded over a Slater-type basis centered over the carbon atom under the assumption that this atom is the heaviest compared to the hydrogen atoms. The very high incident energy $E_i = 2$ MeV, informs us that the collision reaction arises in a very short time (very fast collision reaction), which justifies the use of the so-called FCA.

Figure 1 shows the results of the DDSCS (in logarithmic scales). To see the effect of the electron transfer to the continuum, our results are presented with and without the Salin factor. Generally speaking, from comparison of the present results with the experimental data, we can say that our results are in good agreement with the experiments for ejection energies from 100 to 1000 eV, and acceptable agreement for the energies 20 and 50 eV. Our results are also close to the experimental data in the peaks compared to the previous theoretical results of Tachino et al. [15]. Concerning the results at $E_e = 13.1$ eV, it is clear that our formalism and that of Tachino et al. [15] cannot correctly describe the collision reaction for this ejection energy as well as for lower energies. We think that when the electron leaves the molecule with low velocity, different interactions must be considered, like the distortion of the ejection wave function due to the interaction of the ejected electron with the residual ion. We also believe that there are transitions of the electron from the intermediate state, which requires calculations of the transition amplitude with orders higher than the first Born approximation.

Note that, in the work of Tachino et al. [15] to simplify the computation of the DDSCS, the original basis set given by Moccia [28] to describe the molecular wave function has been truncated leaving out the contribution of Slater-type orbitals (see eqs. (21) and (22)) corresponding to values of the principal number $n \geq 7$. The

other Slater-type orbitals are considered as a negligible contribution to the molecular orbitals. In our formalism, all the basis elements have been considered to use the most accurate possible description of the molecular target. We note that, by using the present formalism, we resolve the problem of times computation (numerical integration of the TDCS). To study the effect of the truncation of the original basis set on the accuracy of the DDSCS, we calculated this latter with and without truncation. As we can see from Fig. 2, the truncation of the original basis set used in the work of Tachino et al. [15] does not have significant effect on the accuracy of computation of the DDSCS.

In our formalism, we have used approximated wave functions, given in eqs. (14) and (15), to describe the initial and final states. Using this approximation, we have neglected the electron transfer to the continuum effect in the wave functions. However, the effect has been approximately considered by multiplying the TDCS by the so-called Salin factor S [29]. To study the influence of the electron transfer to the continuum effect on the DDSCS in the case of high incident energies, we have presented in Fig. 3 the DDSCS with and without Salin factor for the same ejection energy and for decreasing values of incident energies. As we can see from Fig. 3, the higher the incident energy, the closer the results (with and without Salin factor) to each other. It seems that for high incident energies, the electron transfer to the continuum effect does not have a significant influence on the DDSCS, except for certain geometric and energetic conditions. From the results given in Figs. 1 and 3, it is clearly observed that the influence only appears for incident energy $E_i = 2$ MeV and ejection energy $E_e = 1000$ eV. This case is in good agreement with the discussion given in the previous section where the variation of Salin factor has been studied. We can see from eqs. (19) and (20) that when the

F2

F3

Fig. 3. DDCS of the single ionization of the CH₄ molecule by proton impact for different incident E_i and ejection E_e energies. Solid line, with Salin factor; and dashed-dotted lines, without Salin factor. [Colour online.]

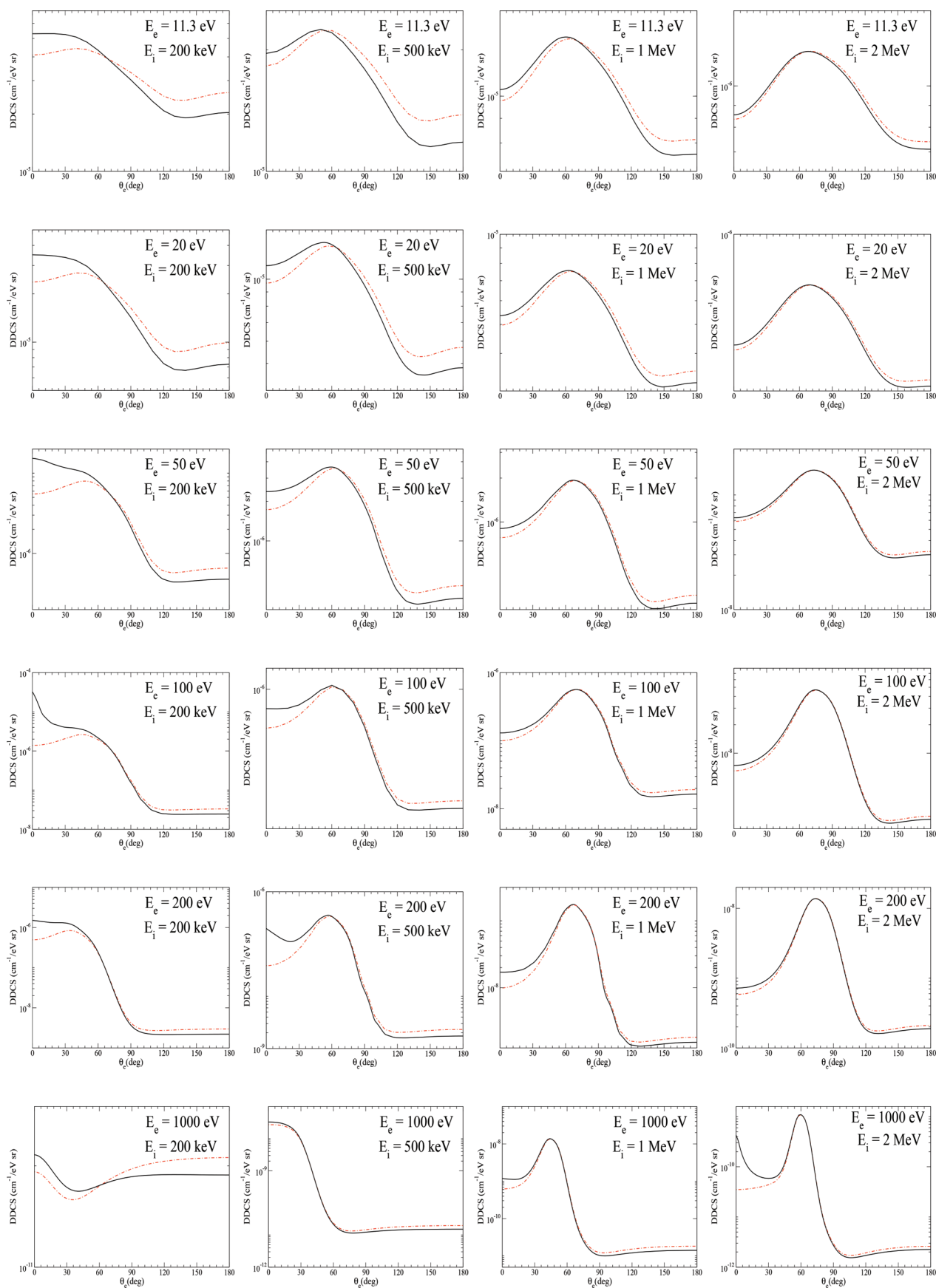
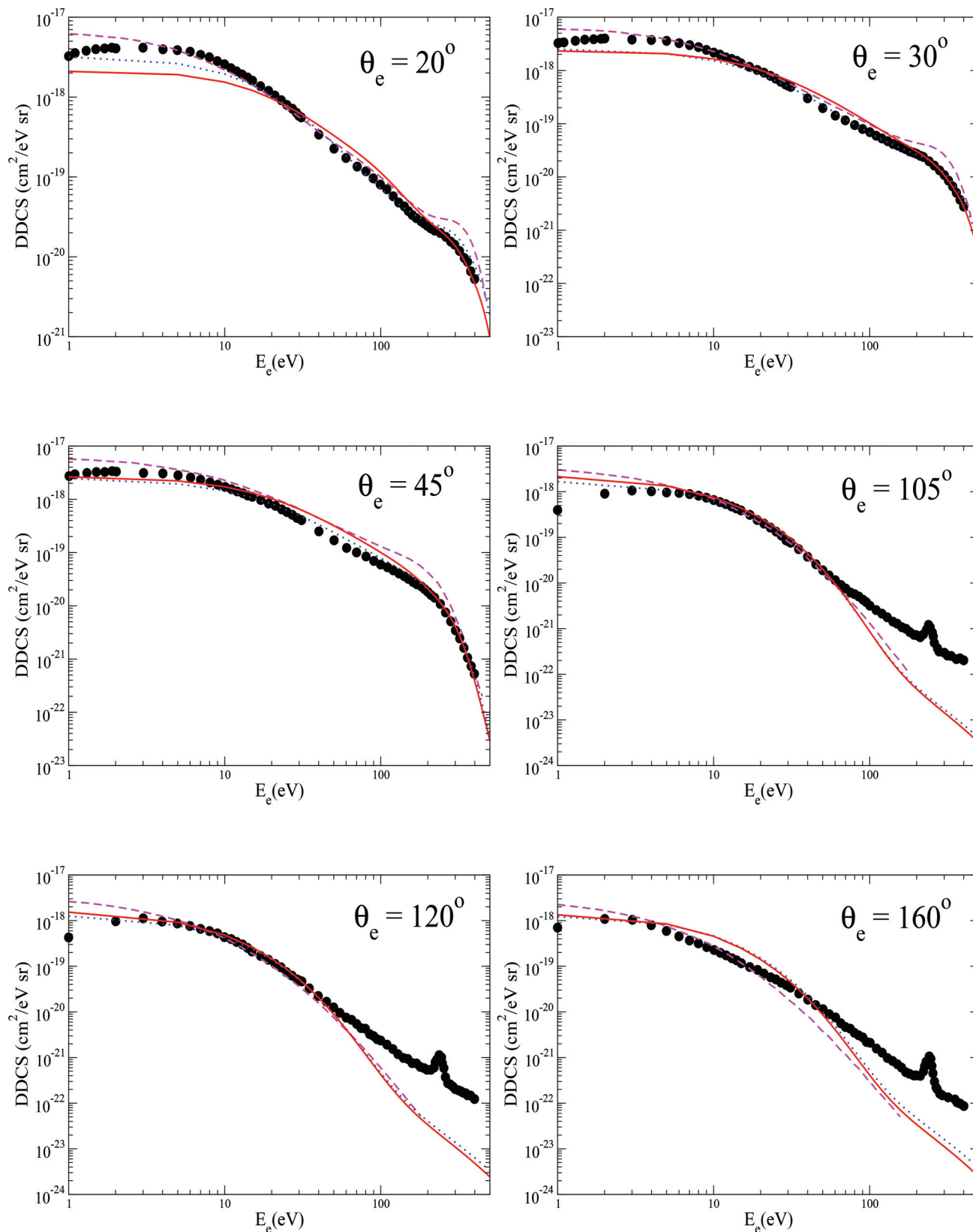


Fig. 4. DDCS of the single ionization of the CH₄ molecule by 200 keV proton impact as a function of emission energies for different forward and backward angles. Solid and dotted lines correspond to our calculations with and without Salin factor, respectively. Dashed line, the theoretical results from the CDW-EIS formalism of Chowdhury et al. [23]. Solid circles, the experimental data of Chowdhury et al. [23]. [Colour online.]



ejection angle θ_e is close to zero and the ejection velocity v_e is close to the incident velocity v , the Salin factor responsible for the electron transfer to the continuum effect takes greater values; v_e close to v then $v_e^2 \sim v^2 \Rightarrow E_e \sim E_i/\mu$ or $E_i \sim \mu E_e$. The proton mass is approximately $\mu \simeq 1836$ a.u., for $E_e = 1000$ eV we have $\mu E_e = 1836\,000$ close to $E_i = 2$ MeV. We can also observe this case in Fig. 3 for $E_i = 500$ keV, $E_e = 200$ eV and $E_i = 200$ keV, $E_e = 100$ eV.

F4 Figure 4 displays the DDCS for the ionization of the CH₄ molecule by 200 keV proton impact for different forward and backward (fixed) ejection angles θ_e and for energy distribution. As we have seen from Fig. 3, 200 keV is not a very high energy for the method used in this work, but it is important for a comparison between our 1CW and the CDW-EIS methods of Chowdhury et al. [23]. In the work of Chowdhury et al. [23], the initial and final channels have been considered as distorted wave functions, which give more precise description of the electron transfer to the continuum effect compared to our formalism.

From Fig. 4, we can see that for the forward angles 20° and 30°, an acceptable agreement is observed between our theoretical results and the experimental data for the energies $E_e \geq 20$ eV and a good agreement between the theory and the experiment for the angle $\theta_e = 45^\circ$. The comparison of our curves for the forward angle 20° shows that for small emission energies, the electron transfer to the continuum effect is considerable and negligible for high energies. As has been previously mentioned in the paper of Chowdhury et al. [23], the hump observed experimentally and theoretically in the forward angles between 200 and 400 eV is known as the binary encounter peak and is due to the binary nature of the collision between the proton and the active electron. This hump is very well described by our formalism without Salin factor, but described with less accuracy by the formalism with Salin factor. This is obviously due to the fact that the 200 keV projectile energy is not high enough, but this can also inform us that for certain low energies, the description of the electron transfer to the continuum effect by Salin factor can affect the precision of the formalism. However, this can only be confirmed by a more detailed study. For the backward angles $\theta_e = 105^\circ$ and 120° , we can observe good agreement between our results and the experiment for $E_e \leq 50$ eV, as in the results of the CDW-EIS methods. For these two backward angles, our curves, with and without Salin factor, and those of the CDW-EIS methods are almost the same. This has been expected, because for certain backward angles, the electron transfer to the continuum effect is negligible and in this region, our method has the same degree of precision as the CDW-EIS methods. For the backward angle $\theta_e = 160^\circ$, it is clear that there is a remarkable difference between the two methods. This means that a more precise description of our formalism is required for higher backward angles. The significant disagreement between the theory and experiment for energies $E_e > 40$ eV is due to other processes that arise during the collision of a low-energy proton with a molecular target, which are not taken into account in the theoretical formalisms, such as the K-LL Auger electron emission from carbon, which is very well illustrated in the experimental data by the sharp peak observed in the backward angles at about 240 eV. The good agreement between our results and the experimental data for the high emission energies $E_e \geq 20$ eV signifies that our formalism is very accurate for the high ejection energies in the forward angle region.

The fact that our results without Salin factor are close to the experimental data compared to our results with this factor in the forward angles for the emission energies $E_e \leq 20$ eV, and that our results are less accurate than those of Chowdhury et al. for the small emission energies, and also that both the 1CW and the CDW-EIS methods are less accurate in the backward angle region compared to the results in the forward angle region (especially for the angle $\theta_e = 160^\circ$, where the remarkable difference between the two methods is observed), it is clear that for lower energies, different interactions must be considered. The same remark has

been given on the results for $E_e = 13.1$ eV given in Fig. 1. Even the results for $E_e = 20$ eV given in Fig. 1 can be included in this remark. This leads us to think that there is an interaction, which cannot be negligible, between the ejected electron and the residual ion. This interaction can be considered, for example, by describing the ionized electron by a distorted wave function. Again, we think that for low ejection energies, there are also electron transitions from the intermediate states, which requires higher orders than the first Born approximation in the computation of the transition amplitude. Remember that, in our formalism, we have employed the so-called FCA, which becomes precise when the collision reaction is very fast (i.e., in the case of very high incident energies as for $E_i = 2$ MeV). In the case of proton (i.e., a particle with a mass of about 2000 times the electron mass) coming with kinetic energy $E_i = 200$ keV (very small compared to $E_i = 2$ MeV), the collision reaction may not be fast enough so that the FCA is valid.

The present formalism provides a good agreement with the experimental data when the proton comes with a very high energy, with some reservations for small emission angles in the forward and backward angles. Provided that the ejection energy is large enough. Salin factor gives an excellent correction particularly near the conditions $E_i \sim \mu E_e$ and $\theta = 0^\circ$ where the electron transfer to the continuum effect becomes important. However, the formalism falls in the case where the emission energy is very small and if the incident energy it is not big enough.

4. Conclusion

Single ionization of a methane molecule by proton impact energy was considered. Our results are compared to the theoretical results of Tachino et al. [15] obtained from the CDW-EIS model and to the experimental data given in the paper of Senger [39]. To study the accuracy of our formalism, we have compared our 1CW method to the CDW-EIS method of Chowdhury et al. [23] where more precise description of the electron transfer to the continuum effect is used compared to our formalism. In general, our results are in good agreement with the experiment. This proves that our simple formalism can provide very accurate results, under certain energetic and geometric conditions. The Salin factor increases the accuracy of the formalism considerably, particularly near the conditions $E_i \sim \mu E_e$ and $\theta \sim 0^\circ$. However, certain corrections are needed in the attempt to improve the accuracy of the formalism, especially for small emission energy and when the incident energy it is not big enough. As, for example, the consideration of the distortion effect of the ejected electron by the residual molecular ion. We may also describe with more accuracy the electron transfer to the continuum effect. We also believe that if the post-collision interaction between the ejected electron and the scattered proton were considered, it would improve the accuracy of our formalism.

References

1. C.S. Enos, A.R. Lee, and A.G. Brenton. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **104**, 137 (1991). doi:10.1016/0168-1176(91)80005-8.
2. S.P. Khare, M.K. Sharma, and S. Tomar. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 3147 (1999). doi:10.1088/0953-4075/32/13/305.
3. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, and Y. Urano. J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 1727 (1984). doi:10.1088/0022-3727/17/8/026.
4. D.H. Katayama, R.E. Huffman, and C.L. O'Bryan. J. Chem. Phys. **59**, 4309 (1973). doi:10.1063/1.1680627.
5. E.W. McDaniel, J.B.A. Mitchell, and M.E. Rudd. Atomic Collisions. Wiley, New York (1993).
6. G.H. Olivera, A.E. Martínez, R.D. Rivarola, P.D. Fainstein, and A.E. Martínez. Radiat. Res. **144**, 241 (1995). doi:10.2307/3579265.
7. M. Dingfelder, M. Inokuti, and H.G. Paretzke. Radiat. Phys. Chem. **59**, 255 (2000). doi:10.1016/S0969-806X(00)00263-2.
8. Z. Nikitaki, V. Nikolov, I.V. Mavragani, et al. Free Radic. Res. **50**, S64 (2016). doi:10.1080/10715762.2016.1232484.

9. S. Meylan, S. Incerti, M. Karamitros, N. Tang, M. Bueno, I. Clairand, and C. Villagrasa. *Sci. Rep.* **7**, 11923 (2017). doi:[10.1038/s41598-017-11851-4](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11851-4). PMID: [28931851](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28931851/).
10. E. Alizadeh, T.M. Orlando, and L. Sanche. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66**, 379 (2015). doi:[10.1146/annurev-physchem-040513-103605](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103605).
11. K. Purkait, S. Samaddar, S. Halder, C.R. Mandal, and M. Purkait. *Braz. J. Phys.* **49**, 473 (2019). doi:[10.1007/s13538-019-00669-2](https://doi.org/10.1007/s13538-019-00669-2).
12. X. Liu and D.F. Shemansky. *J. Geophys. Res. Space Phys.* **111** (2006). doi:[10.1029/2005JA011454](https://doi.org/10.1029/2005JA011454).
13. E.H. Wilson and S.K. Atreya. *J. Geophys. Res.* **109**, E06002 (2004). doi:[10.1029/2004JE002247](https://doi.org/10.1029/2004JE002247).
14. Y.L. Yung, M. Allen, and J.P. Pinto. *Astrophys. J. Suppl.* **55**, 465 (1984). doi:[10.1086/190963](https://doi.org/10.1086/190963).
15. C.A. Tachino, J.M. Monti, O.A. Fojón, C. Champion, and R.D. Rivarola. *J. Phys: Conf. Ser.* **583**, 012020 (2015). doi:[10.1088/1742-6596/583/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/583/1/012020).
16. N.B. Malhi, I. Ben-Itzhak, T.J. Gray, J.C. Legg, V. Needham, K. Carnes, and J.H. McGuire. *J. Chem. Phys.* **87**, 6502 (1987). doi:[10.1063/1.453732](https://doi.org/10.1063/1.453732).
17. A. Bouchikhi, M. Sahlaoui, B. Lasri, A. Sekkal, and M. Bouamoud. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **52**, 015201 (2019). doi:[10.1088/1361-6455/aada77](https://doi.org/10.1088/1361-6455/aada77).
18. M. Yavuz, N. Okumus, Z.N. Ozer, M. Ulu, M. Dogan, M. Sahlaoui, H. Benmansour, and M. Bouamoud. *J. Phys: Conf. Ser.* **488**, 052031 (2014). doi:[10.1088/1742-6596/488/5/052031](https://doi.org/10.1088/1742-6596/488/5/052031).
19. S. Mondal, R.K. Singh, and R. Shanker. *Pramana J. Phys.* **60**, 1203 (2003). doi:[10.1007/BF02704287](https://doi.org/10.1007/BF02704287).
20. K.N. Joshipura. *Pramana J. Phys.* **50**, 555 (1998). doi:[10.1007/BF02846046](https://doi.org/10.1007/BF02846046).
21. R. Raizada and K.L. Baluja. *Pramana J. Phys.* **46**, 431 (1996). doi:[10.1007/BF02852270](https://doi.org/10.1007/BF02852270).
22. K.N. Joshipura and M. Vinodkumar. *Pramana J. Phys.* **47**, 57 (1996). doi:[10.1007/BF02847166](https://doi.org/10.1007/BF02847166).
23. M. Roy Chowdhury, A. Mandal, A. Bhogale, et al. *Phys. Rev. A*, **102**, 012819 (2020). doi:[10.1103/PhysRevA.102.012819](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.012819).
24. M. Sahlaoui, B. Lasri, and M. Bouamoud. *Can. J. Phys.* **92** (2), 136 (2014). doi:[10.1139/cjp-2013-0342](https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0342).
25. M. Sahlaoui, M. Bouamoud, B. Lasri, and M. Dogan. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 115206 (2013). doi:[10.1088/0953-4075/46/11/115206](https://doi.org/10.1088/0953-4075/46/11/115206).
26. M. Sahlaoui and M. Bouamoud. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 085201 (2012). doi:[10.1088/0953-4075/45/8/085201](https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/8/085201).
27. M. Sahlaoui and M. Bouamoud. *Can. J. Phys.* **89** (6), 723 (2011). doi:[10.1139/p11-048](https://doi.org/10.1139/p11-048).
28. R. Moccia. *J. Chem. Phys.* **40**, 2164 (1964). doi:[10.1063/1.1725489](https://doi.org/10.1063/1.1725489).
29. A. Salin. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **2**, 631 (1969). doi:[10.1088/0022-3700/2/6/301](https://doi.org/10.1088/0022-3700/2/6/301).
30. A. Itoh, Y. Iriki, M. Imai, C. Champion, and R.D. Rivarola. *Phys. Rev. A*, **88**, 052711 (2013). doi:[10.1103/PhysRevA.88.052711](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.88.052711).
31. J.M. Monti, O.A. Fojón, J. Hanssen, and R.D. Rivarola. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 195201 (2009). doi:[10.1088/0953-4075/42/19/195201](https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/19/195201).
32. O. Boudrioua, C. Champion, C. Dal Cappello, and Y.V. Popov. *Phys. Rev. A*, **75**, 022720 (2007). doi:[10.1103/PhysRevA.75.022720](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.022720).
33. C. Champion, M.E. Galassi, P.F. Weck, et al. *J. Phys: Conf. Ser.* **488**, 012038 (2014). doi:[10.1088/1742-6596/488/1/012038](https://doi.org/10.1088/1742-6596/488/1/012038).
34. A. Jorge, M. Horbatsch, C. Illescas, and T. Kirchner. *Phys. Rev. A*, **99**, 062701 (2019). doi:[10.1103/PhysRevA.99.062701](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.99.062701).
35. C.A. Tachino, J.M. Monti, O.A. Fojón, C. Champion, and R.D. Rivarola. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 035203 (2014). doi:[10.1088/0953-4075/47/3/035203](https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/3/035203).
36. M.A. Bernal and J.A. Liendo. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **262** (1), 1 (2007). doi:[10.1016/j.nimb.2007.05.001](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.05.001).
37. G.H. Olivera, P.D. Fainstein, and R.D. Rivarola. *Phys. Med. Biol.* **41**, 1633 (1996). doi:[10.1088/0031-9155/41/9/005](https://doi.org/10.1088/0031-9155/41/9/005).
38. M. Sahlaoui and M. Bouamoud. *Can. J. Phys.* **88** (12), 905 (2010). doi:[10.1139/p10-088](https://doi.org/10.1139/p10-088).
39. B. Senger. *Z. Phys. D Atoms, Molecules and Clusters*, **9**, 79 (1988). doi:[10.1007/BF01384450](https://doi.org/10.1007/BF01384450).
40. D.J. Lynch, L.H. Toburen, and W.E. Wilson. *J. Chem. Phys.* **64**, 2616 (1976). doi:[10.1063/1.432515](https://doi.org/10.1063/1.432515).

EFFECT OF PRESSURE ON THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CH₄ THERMAL PLASMAS MIXED WITH H₂

S. Askri,¹ A.K. Ferouani,^{2,3,*} B. Liani,² S. Ailas,² &
E.H. Guedda¹

¹LEVRES Laboratory, University of El Oued, 39000, Algeria

²LPT Laboratory, University A. Belkaid of Tlemcen, 13000, Algeria

³Ecole Supérieure en Sciences Appliquées, Tlemcen, 13000, Algeria

*Address all correspondence to: A.K. Ferouani, LPT Laboratory, University A. Belkaid of Tlemcen, 13000, Algeria; Tel.: +213 43 216 370; Fax : +213 43 216 368, E-mail: ferouani_karim@yahoo.fr

Original Manuscript Submitted: 11/10/2019; Final Draft Received: 12/2/2019

Thermodynamic properties at high temperature in gases and/or in plasmas are very important in various fields, namely, in the field of breaking technology in arc, cutting plasma, welding or burning. Knowledge of thermodynamic coefficients is necessary for any modeling involving hydrodynamic equations. This paper is devoted to the calculation of thermodynamic properties of equilibrium compositions: mass density, enthalpy, and specific heat of methane (CH₄) thermal plasmas mixed with hydrogen (H₂). These data are computed in the temperature range 300–30,000 K and at various pressures (0.1–24) atm. The general results show that the influence of the methane presence on the thermodynamic properties can be important in this temperature range.

KEY WORDS: *equilibrium compositions, thermal plasma, thermodynamic properties*

1. INTRODUCTION

On the assumption of local thermodynamic equilibrium, which is appropriate in various applications involving thermal plasmas, there is need for equilibrium composition and thermodynamic properties of the mixture that forms a closed heterogeneous system.

Thermal plasma temperature is a key parameter in the study of intrinsic properties as well as in the control and optimization of industrial processes. To determine the temperature, emission spectroscopy is often used because the intensity of plasma radiation changes strongly according to its temperature.

Thermal plasma processes have proven their technological advantage in a wide variety of fields for over twenty years. The use of CH₄–H₂ mixtures has been significant in the area of processing the materials (Hayes et al., 1989) which are of promising use in optoelectronics, metallurgy, solar cells, laser diodes (Fan et al., 1999), semi-conductors (Manasreh, 2000), microwave plasma (Derkaoui, 2014), petroleum and chemical industries..., various studies have investigated CH₄–H₂ production technology (Guarino et al., 2014).

Due to the increasing industrial application of hydrogen and hydrogen-rich gas, methane $\text{CH}_4\text{--H}_2$ mixtures are widely used in various fields from which we mention the conversion of methane into acetylene and the decomposition of methane to produce special materials (i.e., diamond film...), (Sharma and Ghoshal, 2015).

The transport coefficients are calculated by the Chapman–Enskog method (Chapman et al., 1990) solving the Boltzmann equation using a velocity distribution function close to the Maxwell distribution. Considerable data have been published on the transport and thermodynamic properties in pure gases: argon or hydrogen or mixtures of these (for example, see Liani et al., 1997; Kovitya, 1985; Gleizes, 1993; Guarini et al., 2014), but few data are available concerning Ar–Cu (Cressault and Gleizes, 2013) and ternary mixtures.

Thermodynamic properties of thermal plasmas are strongly dependent on the chemical species in the mixture. As a consequence, the first step to obtain these data is the determination of the plasma composition. This calculation was performed under the assumption of thermodynamic equilibrium. In this paper, we are interested in calculating the thermodynamic properties (composition, mass density ρ , enthalpy H , specific heats C_P) of a mixture of methane (CH_4) and hydrogen (H_2) at various atmospheric pressures in the temperature range between 300 and 30,000 K, obtained for various mixtures studied.

2. COMPUTATION METHOD

2.1 Equilibrium Composition

The first step is the determination of plasma composition, which is essential for obtaining thermodynamic properties (Gurvich et al., 1989; McBride and Gordon, 1992; McBride et al., 2002) and radiative properties (Ailas et al., 2016). The equilibrium plasma composition is calculated at a specified temperature T and pressure p by solving the following equations: perfect gas law; electrical neutrality; stoichiometric equilibrium between CH_4 and H_2 ; dissociation equilibrium (Guldberg–Waage law), and ionization equilibrium (Saha law) (Gleizes et al., 2005). We calculate the composition of plasma (i.e., $\text{CH}_4\text{--H}_2$ mixtures) in a temperature range from 300 K to 30,000 K under the assumption of the local thermal equilibrium (LTE) from the laws of equilibrium and the constraints associated with plasma.

The calculation of the composition of plasmas is an essential first step in determining the thermodynamic properties. The LTE is often assumed to simplify the calculation (Murphy, 2001; Kovacs, 1969; Kuznetsova and Surzhikov, 1999), which means that the electrons, ions and neutral particles have the same kinetic temperature. Combined with particular conditions: electrical neutrality, state equation and chemical equilibrium, two methods can be adopted to calculate the equilibrium compositions (Gleizes et al., 1993, 2005; Babou, 2007; Bilous et al., 2014, 2015): using the Saha and Guldberg–Waage laws if only gaseous species are considered, or using the minimization of the Gibbs free energy if several phases are considered.

The calculation of chemical composition is necessary to undertake the study of the thermodynamic and radiative properties of thermal plasmas. In this paper, we develop the method used to calculate the plasma composition of $\text{CH}_4\text{--H}_2$ mixtures as a function of temperature and pressure. It is based on the calculation of partition functions for all species and on the laws of local thermodynamic equilibrium. This method is fully described by Godin and Trépanier (2004), high temperature (Debye–Hückel) (Herzberg, 1950; Boulos et al., 1994) and low-temperature (Virial) (Hirschfelder et al., 1964), pressure corrections are taken into account. The calculation of internal partition functions (IPF) of atoms and their positive ions with electronic level energies

and degeneracies are extracted from the NIST database “Atomic Spectra Database.” For more molecule species, the spectroscopic data essential to the calculation of the IPF of molecules are extracted from Chase et al. (1985).

2.2 Thermodynamics Properties of Thermal Plasmas

With the knowledge of the chemical compositions, the thermodynamic properties of different mixtures can be calculated quite simply from the densities of the species. The thermochemical properties of species have been computed directly from partition functions and particle number densities. We calculated thermodynamic functions for 1 kg of plasma. The most interesting thermodynamic properties to be calculated, namely, mass density ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) and specific enthalpy H ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), directly obtained from the equilibrium composition, and the specific heat at constant pressure C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) are those generally used in the hydrodynamic models.

2.2.1 Mass Density

Mass density, also known as the density, measures the amount of mass contained in m^3 plasma. Assuming a thermodynamic equilibrium gas consisting of different species i , mass m_i (in kg), and of density n_i (in m^{-3}), it is expressed in the following form (André and Koalaga, 2010):

$$\rho(T) = \sum_i^{N_\alpha} m_i n_i(T), \quad (1)$$

where N_α refers to the total number of species considered.

2.2.2 Specific Enthalpy

The calculation of the enthalpy H (in J/kg) by unit mass of plasma is based on the results of the composition and on the laws of statistical thermodynamics (Chervy et al., 1994; Wang et al., 2012):

$$H = G + TS, \quad (2)$$

where G stands for the Gibbs energy (in J) given by

$$G = -k_\beta T \cdot \sum_i^{N_\alpha} N_i \ln \left(\frac{Q_i^{tot}}{N_i} \right) + \sum_i^{N_\alpha} N_i \varepsilon_i, \quad (3)$$

where Q_i^{tot} is the total partition function for each species i , N_i is the total number of particles i present in the system, ε denotes the difference in energy between the fundamental levels of the species i , and S is the entropy (in J·K) written as follows:

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad (4)$$

whence

$$S = k_\beta T \sum_i^{N_\alpha} N_i \left(\frac{\partial \ln Q_i^{tot}}{\partial T} \right)_{P, N_i} + k_\beta \sum_i^{N_\alpha} N_i \ln \left(\frac{Q_i^{tot}}{N_i} \right). \quad (5)$$

Now substituting expressions (3) and (5) in Eq. (2), we obtain the final expression of the enthalpy written as follows:

$$H = \sum_i^{N_\alpha} N_i k_\beta T^2 \left[\frac{\partial \ln Q_i^{tot}}{\partial T} \right]_{P, N_i} + \sum_i^{N_\alpha} N_i \xi_i. \quad (6)$$

2.2.3 Specific Heat at Constant Pressure

The specific heat (in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) makes it possible to measure the rate of variation of the enthalpy according to the temperature, it is given by (Chervy et al., 1996; Murphy, 2001)

$$C_p = k_\beta \sum_i^{N_\alpha} N_i \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q_i^{tot}}{\partial T^2} \right)_{P, N_i} + 2T \left(\frac{\partial \ln Q_i^{tot}}{\partial T} \right)_{P, N_i} \right]. \quad (7)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

For calculating the partition functions of different species, we used values from the literature for atomic species (Drawin and Emard, 1973; Dunham, 1932), adapted methods for diatomic species (Bacri and Raffanel, 1987; Ailas, 2017) and applied general formulas for more molecules extrapolation of the JANAF data (Chase et al., 1985; Herzberg, 1950).

3.1 Plasma Composition

The composition of the plasma is a fundamental datum for numerical computation of the thermodynamic properties. In our case, we calculate the composition of the plasma (here a mixture of CH_4 and H_2) in a temperature range from 300 K to 30,000 K at atmospheric pressure.

A large number of chemical species have been taken into account in this work, atomic, diatomic, and polyatomic species as well as electrons; 25 chemical species were considered in the calculation of the mixture: e^- , C, C^+ , C^{++} , C^{+++} , H, H^+ , C_2 , C_2^+ , C_2^- , H_2 , H_2^+ , H_2^- , CH, CH^- , CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_3 , C_3^- , C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , C_4 , and C_5 . Figure 1 shows the computation of the plasma composition of an 80% CH_4 –20% H_2 mixture as a function of the whole temperature range 300–30,000 K at atmospheric pressure [seen from Fig. 1(a)]. In the low-temperature range $300 \leq T \leq 3200$ K, the mixture is largely dominated by molecules in such a way CH_4 , H_2 , and C_2H_4 . For $3400 \leq T \leq 13,000$ K, atomic species are dominant (plasma is dissociated) and for $T \geq 14,100$ K, charged particles are a majority such that the effect ionization. It can also be noticed from Figs. 1(a) and 1(b) that the dissociation of H_2 gives rise to the appearance of the atomic species of hydrogen H, H^+ in the region 900 to 1500 K in a nonnegligible way without reaching high values. However, these species remain the dominant at a high temperature when ($T \geq 4000$ K), justified by the very high proportion of hydrogen in the mixtures.

3.2 Thermodynamic Properties at Atmospheric Pressure

In this section, the influences of the proportion on the thermodynamic properties are investigated, composition of a compound plasma methane (CH_4) and hydrogen (H_2) is calculated numerically. Next, we trace and discuss different results (specifically, mass density, enthalpy, specific heat). In all subsequent results presented in Figs. 2–4, the CH_4 – H_2 mixture is calculated for two

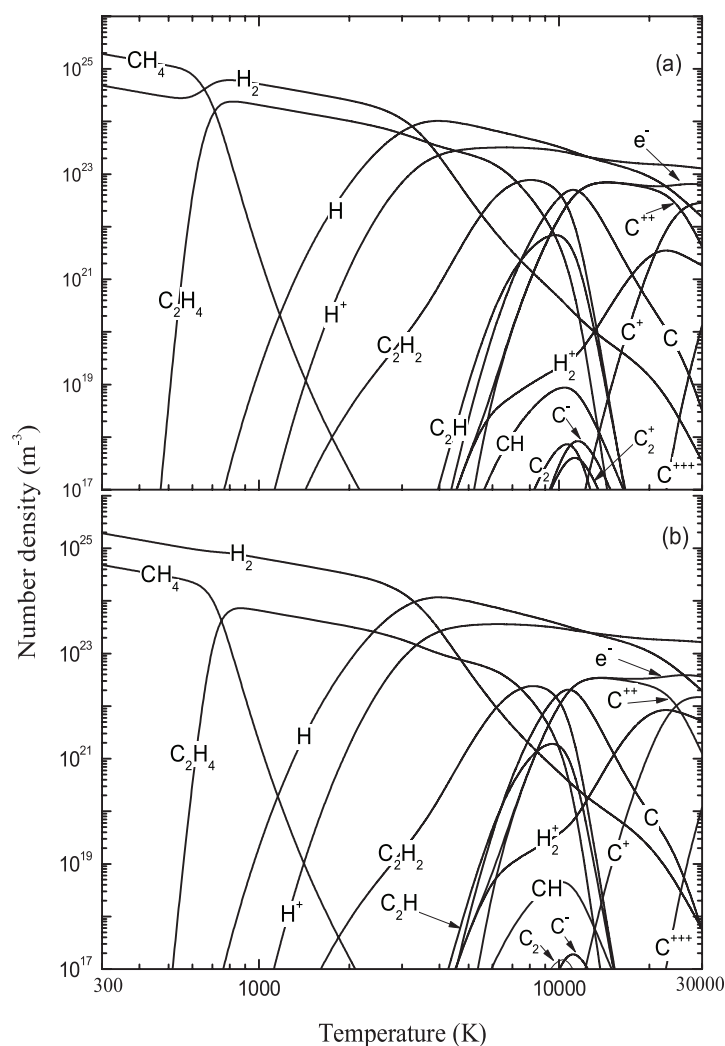


FIG. 1: Equilibrium composition of a $\text{CH}_4\text{--H}_2$ mixture as a function of temperature at atmospheric pressure. Shown for two cases selected: (a) 80% CH_4 –20% H_2 , (b) 20% CH_4 –80% H_2 .

selected values, 80% CH_4 –20% H_2 and 20% CH_4 –80% H_2 , in a temperature range from 300 K to 30,000 K at atmospheric pressure ($p = 1$ atm).

Figure 2 shows the evolution of the mass density of a plasma composed of methane (CH_4) and hydrogen (H_2) depending on temperature. We see in Fig. 2 that the density of mass (ρ) varies according to the temperature, and the studied gas. The decay with temperature is explained by both the effect of rare faction linked to the law of perfect gases (at constant pressure the total number of particles decreases in $1/T$) and the dissociation and ionization of molecules, replaced gradually at high temperatures by lighter atoms and electrons. It should be mentioned that the comparison of the two results (i.e., two mixtures) at constant pressure shows that the higher the initial gas, the higher the mass density: the mass density of a plasma 80% CH_4 –20% H_2 is therefore higher than that of a plasma 20% CH_4 –80% H_2 for a given couple (T, p). Finally, the

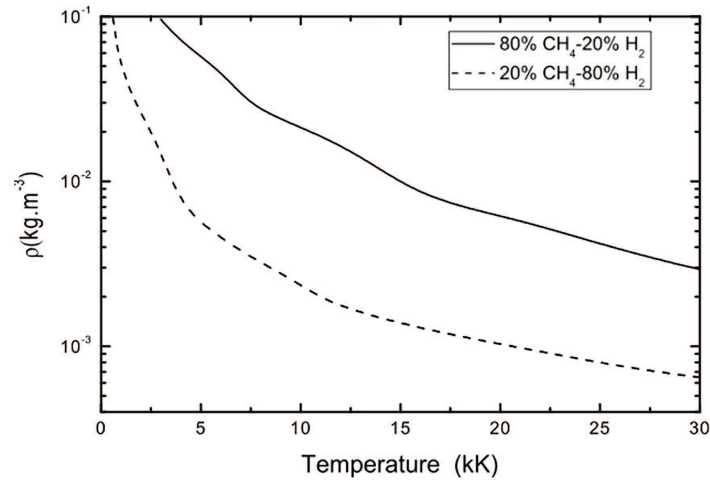


FIG. 2: Mass density of CH₄-H₂ mixtures as a function of temperature

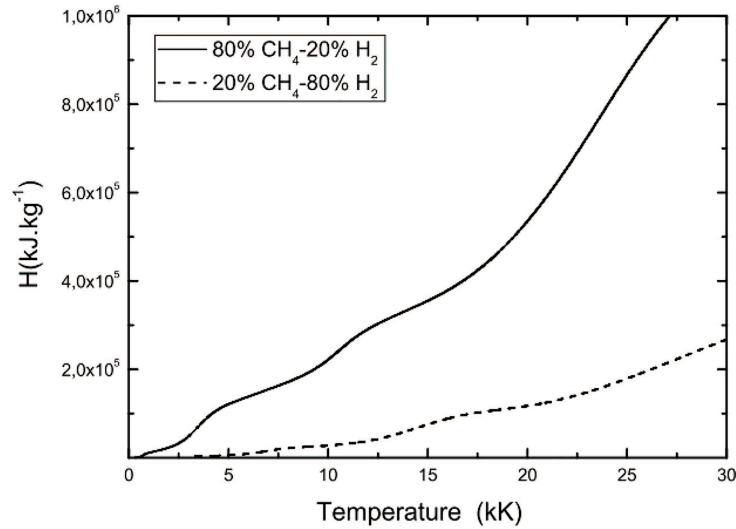


FIG. 3: Variation of the enthalpy of CH₄-H₂ mixtures with temperature

differences observed between the different ρ values are related to the masses of elementary constituents of each plasma studied.

In Fig. 3 we have plotted the enthalpy versus temperature for the seven values of pressure selected. The variation of the enthalpy (H) with temperature for two mixtures is presented in Fig. 3. The rapid increases observed on the curves correspond to the presence of different chemical reactions in the medium dissociation of the molecules. Figure 3 shows that to know a continuous and increasing function of the temperature with more or less rapid evolution phases correspond to the reactivity of the environment and more particularly to dissociation and ionization phenomena. It is also noted that the enthalpy varies inversely with the mass density and pressure.

Figure 4 shows the change in specific heat of mass at constant pressure as a function of temperature. It can be seen from this figure that the specific heat C_p strongly depends on the

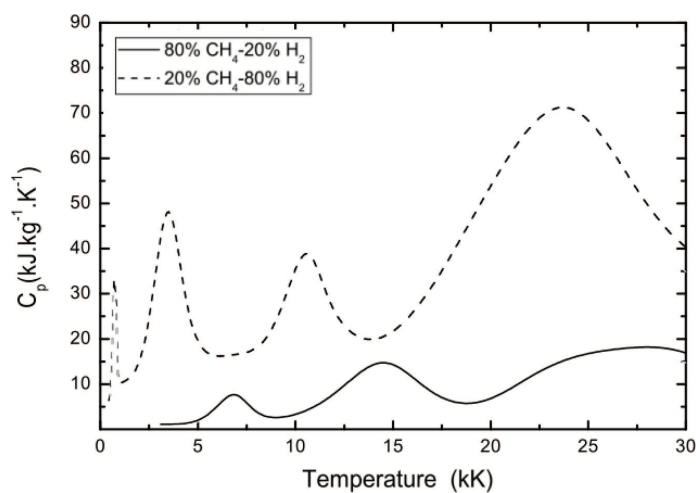


FIG. 4: Specific heat for $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixtures

nature of gas and the temperature with the appearance of peaks in the regions where the enthalpy varies rapidly. These peaks reflect dissociations of molecules at low temperatures and ionizations of atoms at higher temperatures.

3.3 Effect of Pressure on Thermodynamic Properties

In this section, the thermodynamic properties of the $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixtures are calculated at various pressures in the temperature range of 300–30,000 K and are illustrated in Figs. 5–7, at 80% CH_4 –20% H_2 .

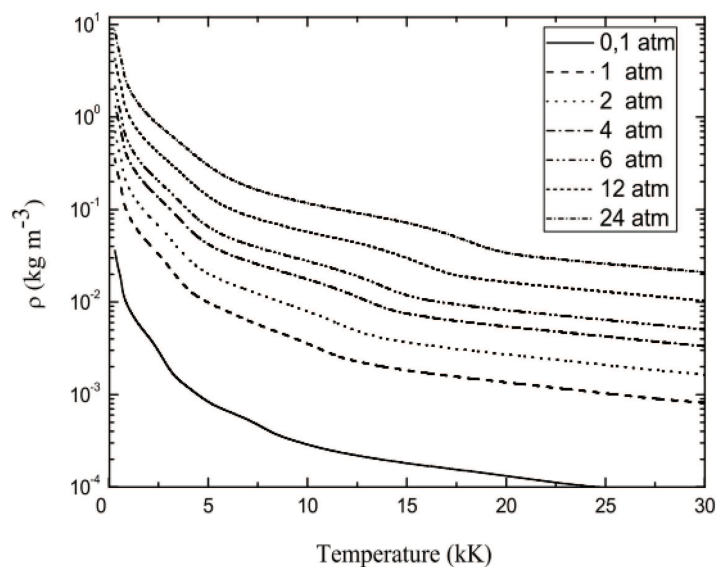


FIG. 5: Influence of pressure on the mass density for the mixtures (in molar proportions)

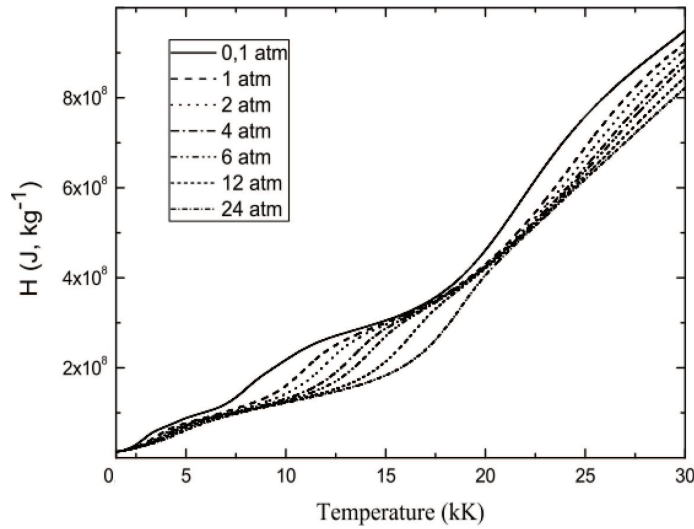


FIG. 6: Specific enthalpy of mixtures for different pressures

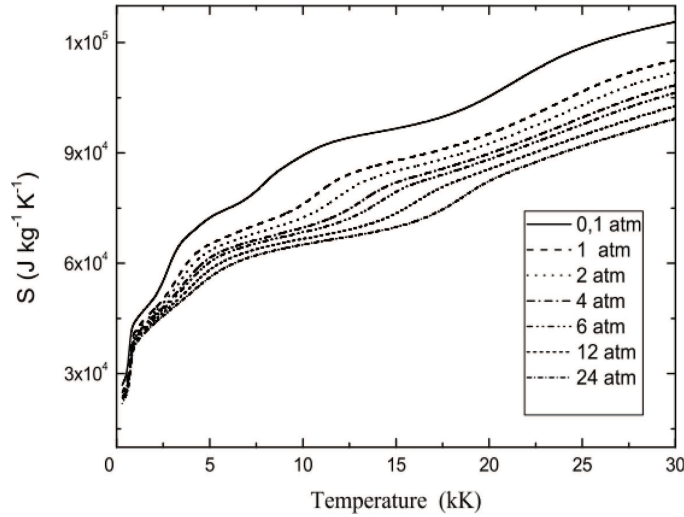


FIG. 7: Specific entropy of mixtures for different pressures

It is clear that different values of pressure can change considerably the $\text{CH}_4\text{--H}_2$ mixtures and this whatever the percentages. Figure 5 highlights the influence of pressure on the mass density for the $80\%\text{CH}_4\text{--}20\%\text{H}_2$ mixture. For a given temperature, the increase in pressure enhances the number density and consequently raises the mass density.

In Fig. 6 we present the results obtained for the specific enthalpy of the $80\%\text{CH}_4\text{--}20\%\text{H}_2$ mixtures for different pressures at temperatures of 300–30,000 K. At temperatures lower than ~ 1900 K before evaporation of the condensed phases, an increase of CH_4 raises the specific enthalpy H . In contrast, at temperatures of about 1950–8000 K and 12,060–30,000 K, increasing the methane proportion has an opposite effect on H . However, in the temperature range of 8000–12,000 K, specific enthalpy is almost independent of the methane proportion. The change in H

with the CH_4 proportion is mainly attributed to the reactions in the mixtures as well as the change of mass density.

In Fig. 7 we present the results obtained for the specific entropy of the 80% CH_4 –20% H_2 mixtures for different pressures at temperatures of 300–30,000 K. The specific entropy S (in, $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) of the 80% CH_4 –20% H_2 mixtures is reduced with an increase in the methane proportion in all temperature ranges. The reactions occurring in the mixtures and the variation of mass density also explain the changes in S . As seen from Figs. 6 and 8, two remarkable increases of H and S can be observed at around 1790 and 16,000 K at which phase transitions and multiple ionization start to occur.

In Fig. 8 we finally show this property for different percentages of the CH_4 – H_2 mixtures. We also find peaks of dissociation at around 2000 and 3600 K in pure methane and hydrogen gases. But the presence of methane at higher temperatures modifies the behavior of specific heat. Indeed, we notice a reduction in the amplitude of the peak for H_2 dissociation, an increase of the ionization peaks for temperatures close to 10,000 K and 20,000 K. As a conclusion, we can say that the shape of C_p depends on the nature of gases in the mixture and specifically on the chemical reactions occurring in the plasma, as shown in Figs. 4–8.

Figure 9 represents the specific heat for a pure hydrogen H_2 plasma in comparison with the literature data. For a pure hydrogen gas and temperatures close to ~ 3500 K, we notice the presence of a peak due to the dissociation of H_2 molecules. Our results for this gas are in good agreement with the values computed by Pateyron et al. (1992) and Cressault and Gleizes (2004).

For the future prospects, numerical calculations of the transport coefficients (i.e., viscosity, thermal conductivity, electrical conductivity, etc.) have been started in a thermal plasma formed by mixtures of methane (CH_4) and hydrogen (H_2).

4. CONCLUSIONS

This paper is devoted to the calculation of equilibrium compositions, thermodynamic properties (mass density, enthalpy, and heat) at constant pressure, and different values of p . We presented

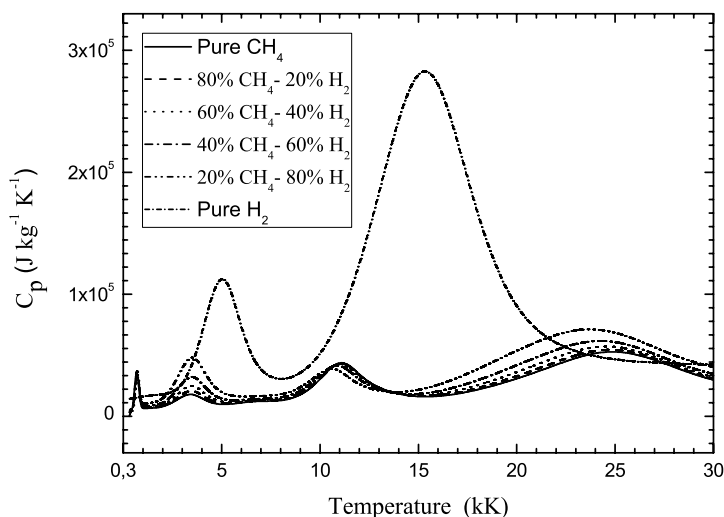


FIG. 8: Specific heat for CH_4 – H_2 mixtures

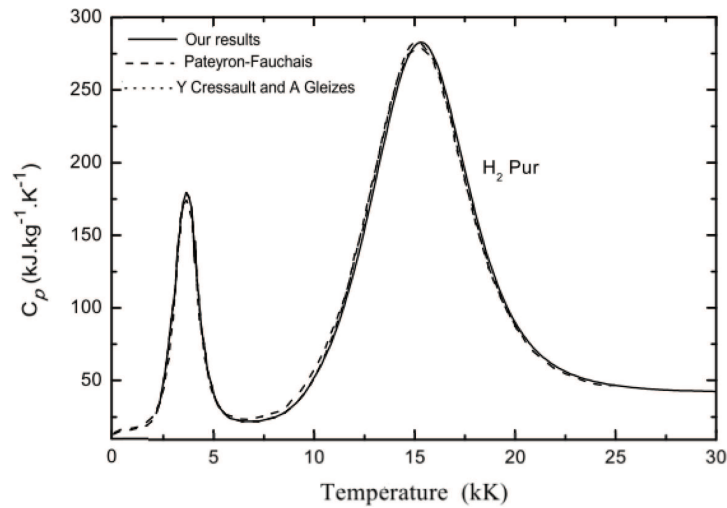


FIG. 9: Specific heat for H_2 . Our results for this gas are in good agreement with the values computed by Pateyron et al. (1992) and Cressault and Gleizes (2004).

a numerical model allowing the computation of the composition of a thermal plasma formed of mixtures of methane (CH_4) and hydrogen (H_2). These data are computed in the temperature range 300–30,000 K. This simulation is performed under the conditions of local thermodynamic equilibrium.

We have also presented the thermodynamic properties, namely, the density of mass ρ , the enthalpy H , and the specific heat at constant pressure C_p of a mixture of methane and hydrogen at atmospheric pressure. It can be seen that these properties strongly depend on the nature of the gas. The higher the amount of methane in the mixture, the higher the plasma mass density is for a given torque (T, p). It can also be seen that the enthalpy varies inversely with the mass density. With increase in the percentage of hydrogen increases in the plasma enthalpy becomes important. In contrast to enthalpy, the specific heat at constant pressure C_p increases with the percentage increase of hydrogen in the mixture.

ACKNOWLEDGMENTS

A.K. Ferouani is grateful to M. Koubiti, team leader at the Laboratory of Physics of Ionic and Molecular Interactions (PIIM) Aix–Marseille, France, for his visit to Laboratory 2017, for the discussions and his assistance in the development of this work. We also gratefully acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Research (PRFU-code B00L02UN1301201900 02).

REFERENCES

- Ailas, S., *Étude du Spectre Moléculaire Émis par un Plasma Thermique Formé De Mélange CH_4 – H_2* , PhD, University Tlemcen, Tlemcen, Algeria, 2017.
- Ailas, S., Liani, B., and Ferouani, A.K., Effect of Molecules in Radiative Emission from the Thermal Plasmas of CH_4 – H_2 Mixtures, *High Temp. Mat. Proc.: An Int. Quart. High-Tech. Plasma Proc.*, vol. **20**, pp. 279–294, 2016.

- André, P. and Koalaga, Z., Composition of a Thermal Plasma Formed from PTFE with Copper in Non-Oxidant Atmosphere. Part I: Definition of a Test Case with the SF₆, *High Temp. Mat. Proc.: An Int. Quart. High-Tech. Plasma Proc.*, vol. **14**, no. 3, pp. 285–294, 2010.
- Babou, Y., *Transferts Radiatifs Dans Les Plasmas De Mélanges CO₂–N₂: Base De Données Spectroscopiques, Étude Expérimentale et Application Aux Rentrées Atmosphériques*, PhD, University Paris Sud, Paris, France, 2007.
- Bacri, J. and Raffanel, S., Calculation of Some Thermodynamic Properties of Air Plasmas: Internal Partition Functions, Plasma Composition, and Thermodynamic Functions, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, vol. **7**, no. 1, pp. 53–87, 1987.
- Boulos, M.I., Fauchais, P., and Pfender, E., *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications*, vol. **1**, New York, NY: Springer Science and Business Media, 1994.
- Chapman, S., Cowling, T.G., and Burnett, D., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1990.
- Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Jr., Frurip, D.J., and McDonald, R.A., JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, vol. **14**, suppl. 1, 3rd ed., 1985.
- Chervy, B., Gleizes, A., and Razafinimanana, M., Thermodynamic Properties and Transport Coefficients in SF₆–Cu Mixtures at Temperatures of 300–30,000 K and Pressures of 0.1–1 MPa., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **27**, no. 6, pp. 1193–1206, 1994.
- Chervy, B., Riad, H., and Gleizes, A., Calculation of the Interruption Capability of SF/sub 6/-CF/sub 4/ and SF/sub 6/-C/sub 2/F/sub 6/ Mixtures. I. Plasma Properties., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. **24**, no. 1, pp. 198–209, 1996.
- Cressault, Y. and Gleizes, A., Thermal Plasma Properties for Ar–Al, Ar–Fe, and Ar–Cu Mixtures Used in Welding Plasmas Processes: I. Net Emission Coefficients at Atmospheric Pressure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **46**, p. 415206, 2013.
- Cressault, Y. and Gleizes, A., Thermodynamic Properties and Transport Coefficients in Ar–H₂–Cu Plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **37**, no. 4, pp. 560–572, 2004.
- Derkaoui, N., Rond, C., Gries, T., Henrion, G., and Gicquel, A., Determining Electron Temperature and Electron Density in Moderate Pressure H₂/CH₄ Microwave Plasm, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **47**, no. 20, p. 205201, 2014.
- Drawin, H.W. and Emard, F., Optical Escape Factors for Bound-Bound and Free-Bound Radiation from Plasmas. I. Constant Source Function, *Beitr. Plasma. Phys.*, vol. **13**, pp. 143–168, 1973.
- Dunham, J.L., The Energy Levels of a Rotating Vibrator, *Phys. Rev.*, vol. **41**, no. 6, pp. 721–731, 1932.
- Fan, W.Y., Knewstubb, P.F., Käning, M.L., Mechold, L., Röpcke, J., and Davies, P.B., A Diode Laser and Modeling Study of Mixed (CH₄–H₂–O₂) AC Plasmas, *J. Phys. Chem. A.*, vol. **103**, no. 20, pp. 4118–4128, 1999.
- Gleizes, A., Gonzalez, J.J., and Freton, P., Thermal Plasma Modelling, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **38**, no. 9, R153, 2005.
- Gleizes, A., Gonzalez, J.J., Liani, B., and Raynal, G., Calculation of Net Emission Coefficient of Thermal Plasmas in Mixtures of Gas with Metallic Vapor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **26**, no. 11, pp. 1921–1927, 1993.
- Godin, D. and Trepanier, J.Y., A Robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, vol. **24**, pp. 447–473, 2004.
- Guarino, G., DiCristofaro, F., Carotenuto, C., Morrone, B., and Minale, M., Effect of Thermal and Mechanical Pre-Treatments on the CH₄–H₂ Production from Water Buffalo Manure in Different Process Conditions, *Chem. Eng. Trans.*, vol. **38**, pp. 205–210, 2014.

- Gurvich, L.V., Veyts, L.V., and Alcock, E.B., *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, vol. 1, Parts 1 and 2, 4th ed., New York, NY: Hemisphere Publishing Corp., 1989.
- Hayes, T.R., Dreisbach, M.A., Thomas, P.M., Dautremont-Smith, W.C., and Heimbrook, L.A., Reactive Ion Etching of InP Using CH₄/H₂ Mixtures: Mechanisms of Etching and Anisotropy, *J. Vacuum Sci. Tech. B*, vol. 7, no. 5, pp. 1130–1140, 1989.
- Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, New York, NY: Van-Nostrand-Reinhold, 1950.
- Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F., and Byron, B.R., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York, NY: Wiley, 1964.
- Kovacs, I., *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, London, UK: Adam Hilger Ltd., 1969.
- Kovitya, P., Physical Properties of High-Pressure Plasmas of Hydrogen and Copper in the Temperature Range 5000–60,000 K, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 587–594, 1985.
- Kuznetsova, L. and Surzhikov, S., Absorption Cross Sections of Diatomic Molecules for Problems of Radiative Heat Transfer in Low-Temperature Plasma, *High Temp.*, vol. 37, no. 3, pp. 374–385, 1999.
- Liani, B., Rahmouni, M., Belbachir, A.H., Riad, H., and Gleizes, A., Computation of Net Emission Of Thermal Plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 30, no. 21, pp. 2964–2971, 1997.
- Manasreh, M.O., *InP and Related Compounds: Materials, Applications and Devices. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2000.
- McBride, B.J. and Gordon, S., *Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions*, Washington, DC: NASA, RP-1271, p. 92, 1992.
- McBride, B.J., Zehe, M.J., and Gordon, S., NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, NASA Rep., p. 286, 2002.
- Murphy, A.B., Thermal Plasmas in Gas Mixtures, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, R151, 2001.
- Pateyron, B., Elchinger, M.F., Delluc, G., and Fauchais, P., Thermodynamic and Transport Properties of Ar–H₂ and Ar–He Plasma Gases Used for Spraying at Atmospheric Pressure. I: Properties of the Mixtures, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, vol. 12, no. 4, pp. 421–448, 1992.
- Sharma, S. and Ghoshal, S.K., Hydrogen the Future Transportation Fuel: From Production to Applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1151–1158, 2015.
- Wang, W.Z., Murphy, A.B., Yan, J.D., Rong, M.Z., Spencer, J.W., and Fang, M.T.C., Thermophysical Properties of High-Temperature Reacting Mixtures of Carbon and Water in the Range 400–30,000 K and 0.1–10 Atm. Part 1: Equilibrium Composition and Thermodynamic Properties, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, vol. 32, no. 1, pp. 75–96, 2012.