



HAL
open science

Cinétique électronique dans les plasmas de bord : collisions avec cations d'hydrures, de nitrures et de gaz rares

Emerance Djuissi

► **To cite this version:**

Emerance Djuissi. Cinétique électronique dans les plasmas de bord : collisions avec cations d'hydrures, de nitrures et de gaz rares. Physique [physics]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMLH10 . tel-04160948

HAL Id: tel-04160948

<https://theses.hal.science/tel-04160948>

Submitted on 13 Jul 2023

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

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



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université Le Havre Normandie

Cinétique électronique dans les plasmas de bord : collisions avec cations d'hydrures, de nitrures et de gaz rares

Présentée et soutenue par
EMERANCE DJUISSI

**Thèse soutenue le 01/11/2022
devant le jury composé de**

M. MEHDI ADRIEN AYOZ	MAÎTRE DE CONFERENCES (HDR), CENTRALESUPELEC GIF SUR YVETTE	Rapporteur du jury
M. DAHBIA TALBI	DIRECTEUR DE RECHERCHE, UNIVERSITE MONTPELLIER 1	Rapporteur du jury
M. PASCAL BOUBERT	MAÎTRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. ADAM DAICH	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Le Havre Normandie	Membre du jury
MME ARMELLE MICHAU	INGENIEUR DE RECHERCHE, SORBONNE UNIVERSITE	Membre du jury
M. OLIVIER DULIEU	DIRECTEUR DE RECHERCHE, UNIVERSITE PARIS- SACLAY	Président du jury
M. IOAN SCHNEIDER	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Le Havre Normandie	Directeur de thèse
M. VINCENZO LAPORTA	ASSOCIATE PROFESSOR, ISTP - CNR - BARI ITALIE	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par IOAN SCHNEIDER (Laboratoire Ondes et Milieux Complexes) et VINCENZO LAPORTA (CNR - Istituto per la Scienza e Tecnologia dei Plasmi)



LABORATOIRE ONDES
et MILIEUX COMPLEXES

Cinétique électronique dans les plasmas de bord : collisions avec cations d'hydrures, de nitrures et de gaz rares

Thèse effectuée au Laboratoire Ondes et Milieux Complexes,
(UMR 6294)

Emerance DJUISSI

Directeur de Thèse : Ioan F. SCHNEIDER
Codirecteur de thèse : Vincenzo LAPORTA

Remerciements

Je ne saurais commencer ce manuscrit sans toutefois adresser ma reconnaissance et ma gratitude aux quelques personnes qui ont partagé avec moi ces moments forts de ma vie.

Je remercie vivement monsieur Ioan SCHNEIDER, que j'ai connu depuis 2015 en tant que responsable de formation (licence et master) et ensuite directeur de thèse. Je lui suis reconnaissante pour son sens de l'écoute, de sa patience, de ces différents conseils, de son soutien académique et personnel. Après avoir effectué mes deux stages de master, il m'a permis de réaliser l'un de mes plus grands rêves qui était celui de devenir docteur en physique. Comme je dis le plus souvent j'aurai pas demander mieux que lui comme directeur de thèse.

Je tiens à remercier monsieur Inocent MUTABAZI, qui m'avait accordé l'opportunité de réaliser mes travaux de recherche au sein du Laboratoire Onde et Milieux Complexes (LOMC). Il a été d'un grand soutien et d'un grand conseil durant mes années de master et de doctorat.

Je tiens à remercier mon codirecteur de thèse, monsieur Vincenzo LAPORTA pour sa disponibilité, son encadrement et son aide qu'il m'a apporté pour la réalisation de cette thèse.

Je suis reconnaissante vis-à-vis de madame Nicolina POP pour son encadrement et sa bonne collaboration durant ces années de doctorat.

Je voudrais remercier messieurs Zsolt MEIZEI, Felix IACOB, Jonathan TENNYSON pour leur collaboration et leur soutiens durant cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à l'encontre des membres du jury et en particulier, les rapporteurs, Monsieur Mehdi AYOUZ et Madame Dahbia TALBI, qui ont accepté de juger ces travaux de thèse.

Pour l'aspect théorique et technique des codes, je remercie Abdillah ABDOULANZIZ et Cheick BOP, qui ont répondu à de nombreuses fois à mes questions. Mes remerciements vont également à l'endroit de mes amis du laboratoire LOMC, Belaïd, Camille, Ellyn, Marc-Amaury, Yasmine, Tess, Nihad, Olivier, Bilel, Bouba, Paul, Oussama, Ziad,

Wallid, Anupam, Ichrak...

Sans oublier le soutien de ma famille, je dédie cette thèse à mes parents monsieur NDE, Madame Jeanne MAMBE et Madame Véronique WAGOU. Je remercie aussi mes frères et sœurs : Aliance KENGNE, Dorice MAJAQUE, Joël FONKOU, Brown DUPLEX et Elza DJONZO. Je tiens à remercier mon fiancé Jores TOUTSOP et sa maman madame Therese NGANGNING.

Pour terminer, je tiens à remercier tous ceux qui de loin ou de près m'ont aidée, encouragée et soutenue à relever les défis qui m'étaient confiés pendant cette période de thèse : Jean Jovis, Cléopâtre , Bassani, Tchoffo, Azonsop et ceux que j'ai pas pû citer, je m'en excuse.

Résumé

Les collisions électroniques sont des processus majeurs dans les milieux ionisés froids tels que les nuages moléculaires interstellaires, les aurores polaires, et dans de nombreux gaz d'intérêt énergétique, les plasmas souvent non thermiques tels que les plasmas de bord des machines à fusion et ceux de la rentrée atmosphérique. Pour mieux décrire la cinétique de ces milieux, des expériences de plus en plus sophistiquées sont réalisées et complétées par des calculs théoriques de plus en plus précis. Ces derniers nous permettent de surmonter les obstacles et les limites expérimentales. Tout au long de cette thèse, nous avons étudié les différents processus de collision électron/cation moléculaire, à savoir la recombinaison dissociative, les collisions élastiques, inélastiques (ou excitation ro-vibrationnelle) et super-élastiques (ou désexcitation ro-vibrationnelle). Aux énergies au-dessus du seuil de dissociation de l'ion moléculaire, nous avons étudié l'excitation dissociative. Nous nous sommes concentrés sur les molécules ArH^+ , BeH^+ , H_2^+ et HD^+ .

Pour les cas de ArH^+ et BeH^+ où nous avons travaillé à des énergies élevées en vue du besoin pour le plasma de bord des Tokamaks, nous avons, à l'aide des lois d'échelle et de la méthode de grille, produit des états dissociatifs super-excités, et discrétisé le continuum vibrationnel respectivement, afin d'effectuer nos calculs de dynamique. Nous avons calculé à l'aide de la Théorie du Défaut Quantique Multivoies (MQDT) les sections efficaces et les coefficients de vitesse des différents processus de collisions cités plus haut. Pour ces deux cas, la rotation est négligée.

Pour notre participation à l'étude de l'univers primordial, nous avons consacré une partie de cette thèse à l'étude de H_2^+ et HD^+ . La particularité de cette étude est d'utiliser la Théorie du Défaut Quantique Multivoies pour calculer les sections efficaces et les taux de réactions en prenant en compte de façon simultanée la vibration et la rotation.

Abstract

Electronic collisions are major processes in cold ionized media such as interstellar molecular clouds, polar auroras, and in many gases of energy interest often non-thermal plasmas such as the edge plasmas of fusion machines and those of atmospheric re-entry. Sophisticated experiments are being carried out, complemented by theoretical calculations of increasing precision in order to describe the kinetics of these media. Indeed, we are able to overcome barriers and experimental limitations, such as difficult access to excited levels of targets and state-by-state descriptions. Throughout this thesis we have studied the different electron/molecular collision processes, namely : dissociative recombination, elastic, inelastic (or ro-vibrational excitation) and super-elastic (or ro-vibrational de- excitation) collisions. At energies above the dissociation threshold of the molecular ion, we studied dissociative excitation. We focused on the molecules ArH^+ , BeH^+ , H_2^+ and HD^+ .

Regarding the cases of ArH^+ and BeH^+ , since we worked at high energies, we discretized the vibrational continuum using the grid method and we used scaling laws to produce super-excited dissociative states necessary for our dynamics calculations. Moreover, we calculated the cross-sections and rate coefficients of the collision processes mentioned above using the Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT). The rotation is neglected for these two cases.

We have devoted a part of this thesis to the study of H_2^+ and HD^+ as our participation in the study of the early universe.

The particularity of this study is to use the Multichannel Quantum Defect Theory to calculate the cross sections and rate coefficients by taking into account simultaneously the vibration and the rotation.

Table des matières

Intoduction générale	15
1 Contexte et motivation	17
1.1 Processus de collision électron/cation moléculaire	17
1.2 Application des processus de collision	18
1.2.1 Plasma de bord des machines à fusion	18
1.2.2 Application en astrophysique	19
1.2.3 Plasma d'air à la rentrée des navettes aérospatiales	19
1.2.4 Autres applications	19
1.3 Les mesures des taux de réaction dans les anneaux de stockage	20
2 Étude des états moléculaires	23
2.1 Équation de Schrödinger	23
2.2 Approximation de Born-Oppernheimer.	24
2.3 Traitement numérique de l'équation de Schrödinger nucléaire	25
2.3.1 Méthode de Numerov	26
2.3.2 Méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier	27
3 Étude théorique des processus de collision entre électrons et cations moléculaires : Approche de la Théorie du Défaut Quantique Multivoies (MQDT)	30
3.1 Notion de voie	31
3.2 Mécanisme direct et indirect dans la récombinaison dissociative	32
3.3 Matrice d'interaction	34
3.4 Formalisme de la matrice de réaction : cas non rotationnel	34
3.4.1 Cas à une voie	34
3.4.2 Cas à plusieurs voies de réaction	36

3.5	Calcul de sections efficaces pour différents processus de collisions électron/cation moléculaire	38
3.5.1	La recombinaison dissociative	40
3.5.2	Approche simplifié pour la Recombinaison dissociative	41
3.5.3	L'excitation et de la désexcitation vibrationnelle	41
3.5.4	L'excitation dissociative	41
3.6	Cas ro-vibrationnel	42
4	Étude des processus de collision électron/ArH⁺	45
4.1	Données moléculaires de ArH ⁺	46
4.2	La loi d'échelle	49
4.3	Étude de la convergence : détermination du nombre maximal de courbes générées pour le calcul de section efficace	50
4.4	Sections efficaces	52
4.5	Taux de réaction	57
4.6	Article soumis	59
4.7	Conclusion	74
5	Étude des processus collision électron/BeH⁺	75
5.1	Données moléculaires	77
5.2	Etude du comportement de la section efficace à l'ajout des différentes voies dissociatives générées	80
5.3	Étude de la convergence des sections efficaces	80
5.4	Sections efficaces : étude de l'excitation dissociative pour le cas à deux cœurs ioniques	82
5.5	Étude systématique des collisions électron/BeH ⁺ : sections efficaces	84
5.6	Coefficients de vitesse des réactions de collision électron/BeH ⁺	86
5.7	Conclusion et perspective	87
6	Étude des processus de colision électron/H₂⁺ et HD⁺ : mise en évidence des effets rovibrationnels	89
6.1	Données moléculaires	93
6.2	Sections efficaces pour H ₂ ⁺	93
6.3	Coefficients de vitesse pour H ₂ ⁺	97
6.3.1	Recombinaison dissociative	98
6.3.2	Collisions élastiques	99
6.3.3	Excitation vibrationnelle	100

6.3.4	Déexcitation vibrationnelle	101
6.3.5	Excitation rotationnelle	102
6.3.6	Excitation rovibrationnelle	103
6.3.7	Excitation rotationnelle et déexcitation vibrationnelle	104
6.3.8	Déexcitation rotationnelle	105
6.3.9	Déexcitation rotationnelle et excitation vibrationnelle	106
6.3.10	Déexcitation rovibrationnelle	107
6.4	Sections efficaces pour HD^+	108
6.5	Coefficients de vitesse de HD^+	110
6.5.1	Récombinaison dissociative	110
6.5.2	Collisions élastiques	111
6.5.3	Excitation vibrationnelle	111
6.5.4	Déexcitation vibrationnelle	112
6.5.5	Excitation rotationnelle	112
6.5.6	Excitation rovibrationnelle	113
6.5.7	Excitation rotationnelle et déexcitation vibrationnelle	114
6.5.8	Déexcitation rotationnelle	114
6.5.9	Déexcitation rotationnelle et excitation vibrationnelle	115
6.5.10	Déexcitation rovibrationnelle	115
6.6	Étude des effets isotopiques de H_2^+ et HD^+	116
6.7	Conclusion et perspective	116

Conclusions générale **116**

Table des figures

1.1	Schéma d'un anneau de stockage de première génération (avant 2012) : CRYRING à Stockholm, en Suède.	21
2.1	Comparaison entre la méthode de grille et de Numerov : Représentation des niveaux d'énergies et des fonctions d'ondes.	29
3.1	Voies ouvertes et voies fermées : la courbe bleue représente la courbe de l'ion fondamental, la courbe rouge en pointillé est la voie ou la courbe de dissociation et les traits horizontaux sont les niveaux de vibration associés à des voies d'ionisation.	31
3.2	Espace de configuration des zones de réaction : L'abscisse représente les distances internucléaire et l'ordonnée les distances électroniques.	33
4.1	États moléculaires : les courbes noires représentent les courbes d'énergies potentielles de l'ion fondamental et excité de ArH^+ , les autres courbes sont les différents états dissociatifs de la molécule neutre de la symétrie $^2\Sigma^+$ obtenue par la méthode de la matrice-R et enfin les traits horizontaux sont les limites asymptotiques prises en compte pour l'extrapolation des courbes dissociatives.	47
4.2	Les différents couplages de la symétrie $^2\Sigma^+$ obtenue par la méthode de la matrice-R. Le premier couplage (c1) est le plus important. Il sera donc celui qui contribuera le plus dans le calcul de la section efficace	48

4.3	Données moléculaires de ArH^+ pour les différentes symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$: sur la première ligne, nous avons les courbes des énergies potentielles de l'ion fondamental et de l'ion excité (courbes noires). Les courbes de dissociation d'ArH obtenues par des méthodes ab-initio de la chimie quantique (en couleurs et traits continus), les courbes dissociatives générées obtenues à l'aide de la loi d'échelle (marron en traits discontinus) et les voies d'ionisation en traits horizontaux. Sur la deuxième ligne nous avons les couplages entre les différentes voies de dissociation et l'ion fondamental. Et enfin sur la troisième ligne nous avons les défauts quantiques pour chaque symétrie.	50
4.4	Étude de l'évolution de la section efficace de la recombinaison dissociative (figure à gauche) et l'excitation dissociative (figure à droite) liée à la contribution de chaque courbe dissociative. Pour la figure à gauche, la courbe noire qui représente la section efficace globale (somme des sections efficaces partielles obtenue pour chaque voie dissociative) et la courbe rouge qui correspond à la section efficace de la première voie dissociative sont presque identiques. Cela se justifie par son couplage qui est plus grand que les autres (voir figure 4.3 symétrie $^2\Sigma^+$) Les autres courbes contribuent moins car elles ont un faible couplage. Pour le cas de l'excitation dissociative, nous pouvons remarquer que contrairement à la recombinaison dissociative, la section efficace croit avec les courbes dissociatives cela est dû au fait que l'excitation dissociative devient de plus en plus importante quand on converge vers le continuum vibrationnel. .	51
4.5	Étude de la convergence de la recombinaison dissociative : comparaison des sections efficaces obtenues avec 5 ou 10 courbes générées	51
4.6	Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 0 - 5$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta). . . .	53
4.7	Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 6 - 11$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta). . . .	54

4.8	Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 12 - 17$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta). . . .	55
4.9	Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 18 - 23$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta). . . .	56
4.10	Coefficient de vitesse de la recombinaison dissociative et des processus compétitifs (excitation dissociative, excitation et désexcitation vibrationnelle) de $\text{ArH}^+(X^2\Sigma^+, v_i^+ = 0 - 23)$ en fonction de la température de l'électron incident	58
5.1	Données moléculaires de $\text{BeH}^+ (X^1\Sigma^+)$ et du BeH : Courbes des énergies potentielles de l'ion fondamental, du premier état électronique excité et les états résonnants de BeH . Les niveaux vibrationnels du $\text{BeH}^+ (v_i^+)$. Couplages électroniques entre les états dissociatifs de BeH et le continuum d'ionisation pour les différentes symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$	79
5.2	Sections efficaces de la recombinaison dissociative(DR) de $\text{BeH}^+ (X^1\Sigma^+)$ (symétrie $^2\Pi$) : chaque courbe correspond à la somme des sections efficaces obtenue pour chaque voie dissociative prise en compte dans le calcul. Par exemple la courbe noire (ND4), correspond à la section efficace globale provenant des 4 premières voies dissociatives. De même, le cas ND30 correspond à la section globale provenant des 30 premières courbes dissociatives.	80
5.3	Étude de la convergence liée à contribution des voies dissociatives dans le calcul de section efficace : calcul de l'erreur relative.	81
5.4	Sections efficaces de l'excitation dissociative de $\text{BeH}^+ (X^1\Sigma^+)$ pour $v_i^+ = 0, 1$ et 2 : mise en évidence l'excitation dissociative de première espèce et de seconde espèce.	83
5.5	Sections efficaces des différents processus possibles de collision électron/ $\text{BeH}^+ (X^1\Sigma^+)$ des trois niveaux vibrationnels les plus bas ($v_i^+ = 0, 1$ et 2) : recombinaison dissociative (DR), excitation dissociative (DE), excitation et désexcitation vibrationnelle (VE/VdE)	85

5.6	Coefficients de vitesse pour les collisions électron/BeH ⁺ (X ¹ Σ ⁺) pour v _i ⁺ = 0.	86
5.7	Coefficients de vitesse pour les collisions électron/BeH ⁺ (X ¹ Σ ⁺) pour v _i ⁺ = 1.	86
5.8	Coefficients de vitesse pour les collisions électron/BeH ⁺ (X ¹ Σ ⁺) pour v _i ⁺ = 2.	87
6.1	Schéma explicatif des réactions de formation de H ₂ (droite) et HD (gauche) dans l'univers primordial.	89
6.2	Tableau des 30 premiers états ro-vibrationnels les plus bas de H ₂ ⁺	90
6.3	Tableau des 48 premiers états ro-vibrationnels les plus bas de HD ⁺	91
6.4	Sections efficaces de recombinaison dissociative de l'ion H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N _i ⁺ , v _i ⁺)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	94
6.5	Excitation rovibrationnelle de H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N _i ⁺ , v _i ⁺)], les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible. La première figure représente les sections efficaces des transitions purement rotationnelles (Δ N ⁺ = 2, 4; Δ v ⁺ = 0) alors que la deuxième celles des transitions rovibrationnelles (Δ N ⁺ = 2, 4; Δ v ⁺ = 1).	95
6.6	Désexcitation rotationnelle de H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N _i ⁺ , v _i ⁺)], les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible. La première figure représente les sections efficaces des transitions purement rotationnelles (Δ N ⁺ = -2, -4; Δ v ⁺ = 0) alors que la deuxième celles des transitions rovibrationnelles (Δ N ⁺ = -2, -4; Δ v ⁺ = 1)	96
6.7	Coefficients de vitesse de la recombinaison dissociative de l'ion H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N _i ⁺ , v _i ⁺ = 0; 1 et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	98
6.8	Coefficients de vitesse des collisions élastiques de H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N _i ⁺ , v _i ⁺ = 0, 1 et 2)] (Δ N ⁺ = 0, Δ v ⁺ = 0) : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	99
6.9	Coefficients de vitesse d'excitation vibrationnelle (Δ N ⁺ = 0, Δ v ⁺ = 1) de H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N ⁺ , v _i ⁺ = 0; 1 et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	100
6.10	Coefficients de vitesse de la désexcitation vibrationnelle (Δ N ⁺ = 0, Δ v _i ⁺ = -1) de H ₂ ⁺ [² Σ _g ⁺ (N _i ⁺ , v _i ⁺ = 1 et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	101

6.11	Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v_i^+ = 0$) de $H_2^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+ = 0, 1 \text{ et } 2)]$: les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	102
6.12	Coefficients de vitesse de l'excitation rovibrationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v_i^+ = 1$) de $H_2^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+ = 0, 1 \text{ et } 2)]$: les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	103
6.13	Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2$) et de la désexcitation vibrationnelle ($\Delta v_i^+ = -1$) de $H_2^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+ = 1 \text{ et } 2)]$: les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	104
6.14	Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2, \Delta v_i^+ = 0$) de $H_2^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+ = 0, 1 \text{ et } 2)]$: les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	105
6.15	Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2$) et de l'excitation vibrationnelle ($\Delta v_i^+ = 1$) de $H_2^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+ = 0, 1 \text{ et } 2)]$: les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	106
6.16	Coefficients de vitesse de la désexcitation rovibrationnelle ($\Delta N^+ = -2, \Delta v_i^+ = -1$) de $H_2^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+ = 1 \text{ et } 2)]$: les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	107
6.17	Sections efficaces de la recombinaison dissociative et de la diffusion élastique de l'ion $HD^+(X_g^{2+})$, les effets de l'excitation de la cible. Les courbes noires sont obtenues à partir de l'état fondamental de la cible ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 0$). Quant aux courbes rouges et bleues, elles représentent les résultats des premiers états rotationnels ($N_i^+ = 1; v_i^+ = 0$) et vibrationnelle ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 1$) excités de $HD^+(X_g^{2+})$	108
6.18	Excitation rovibrationnelle de $HD^+[X_g^{2+}(N_i^+, v_i^+)]$, les effets de l'excitation de la cible. De gauche vers la droite, nous avons les sections efficaces de l'état fondamental de la cible ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 0$), ensuite celles des premiers états vibrationnels ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 1$) excité et enfin les sections efficaces des premiers états rotationnels ($N_i^+ = 1; v_i^+ = 0$) excité de $HD^+(X_g^{2+})$	109
6.19	Coefficients de vitesse de la recombinaison dissociative (DR) de $HD^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$: Les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	110
6.20	Coefficients de vitesse de la diffusion élastique ($\Delta N^+ = 0, \Delta v^+ = 0$) de $HD^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$: Les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	111

6.21	Coefficients de vitesse de l'excitation vibrationnelle ($\Delta N^+ = 0, \Delta v_i^+ = 1$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	111
6.22	Coefficients de vitesse de la désexcitation vibrationnelle ($\Delta N^+ = 0, \Delta v^+ = -1$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique de : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	112
6.23	Excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v^+ = 0$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$: par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	112
6.24	Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle et vibrationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v_i^+ = 1$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	113
6.25	Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2$) et désexcitation vibrationnelle ($\Delta v^+ = -1$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible. . . .	114
6.26	Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2, \Delta v^+ = 0$) de $\text{HD}^+ (^2\Sigma_g^+, N_i^+, v_i^+)$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	114
6.27	Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2$) et excitation vibrationnelle ($\Delta v^+ = 1$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible. . . .	115
6.28	Coefficients de vitesse de la désexcitation rovibrationnelle ($\Delta N_i^+ = -2, \Delta v_i^+ = -1$) de $\text{HD}^+ [^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.	115
6.29	Étude de l'effet isotopique : Coefficients de vitesse de la recombinaison dissociative, la diffusion élastique et l'excitation rovibrationnelle de H_2^+ et HD^+ dans leur état fondamental.	116

Liste des tableaux

4.1	Tableau des énergies de différents niveaux vibrationnels obtenu à partir de la méthode de grille de Fourier. les énergies de dissociation sont $D_e = 4.039$ ev et $D_0 = 3.8725$ ev. la valeur de la distance d'équilibre est $R_{eq} = 2.419$ a.u.	52
6.1	Tableau des nombres rotationnels impliqués dans le calcul des sections efficaces de H_2^+ et de HD^+ : N_i^+ est le nombre quantique rotationnel initial de l'ion, N le nombre quantique rotationnel de la molécule neutre, N^+ les nombres de rotations de l'ion pour un N_i^+ et un N donné et Λ le nombre quantique pour la projections du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire. Ces valeurs sont obtenues pour les cas où les ondes partielles "s" et "d" interviennent.	92

Introduction générale

L'abondance des électrons dans tous les états de la matière et dans l'univers tout entier donne une place importante aux processus de diffusion électronique par les molécules dans plusieurs domaines physicochimiques et le développement de nouvelles technologies.

Le processus de recombinaison dissociative (DR) des ions diatomiques, ainsi que ses réactions concurrentes - excitation/désexcitation rovibrationnelles et l'excitation dissociative à plus haute énergie jouent un rôle décisif dans les phénomènes astrophysiques [1, 2, 3] et planétaires [4, 5], dans le plasma de bord des machines à fusion nucléaire [6, 7], et la plupart des plasmas froids d'intérêt technologique.

L'étude de la recombinaison dissociative a connu une évolution considérable de nos jours [8]. La recombinaison dissociative en abrégé DR (dissociative recombination) est une réaction entre un électron et un cation moléculaire. C'est le processus qui consiste à capturer un électron par un cation moléculaire pour donner une molécule neutre, mais instable (passage par un état doublement excité) qui se dissocie immédiatement. Il se produit suivant deux mécanismes [9] : le mécanisme direct et le mécanisme indirect. Le processus direct consiste à capturer un électron pour donner deux atomes neutres en passant par une molécule dans un état doublement excité. Le processus indirect quant à lui, permet de capturer un électron dans un état de Rydberg de la molécule neutre pré-dissocié par un état doublement excité qui débouche en la dissociation de la molécule en deux atomes neutres.

La recombinaison dissociative étant toujours en compagnie d'autres processus de collision telle que l'auto-ionisation de la molécule, en considérant le cas où l'électron incident possède une énergie suffisamment grande, un nouveau processus est pris en compte : c'est l'excitation dissociative. La connaissance des probabilités de ces processus est une étape importante dans la modélisation de la cinétique des plasmas et des milieux astrophysiques. Ce qui nous conduit à l'objectif principal de cette thèse qui est de calculer les sections efficaces et les taux de réactions des différents processus de collisions entre électron et cations d'hydrures. Les études des hydrures de Béryllium et d'Argon

étant plus complexes que ce que nous nous attendions, nous avons renoncé à étudier les nitrures. Dans l'optique de détailler notre activité, nous avons réparti notre travail en six grands chapitres.

Le chapitre 1 qui est dédié au contexte et motivation nous permettra de décrire les différents processus de collision électron/cation moléculaire, suivi des différentes applications liées à cette étude et un bref aperçu sur la méthode expérimentale.

Le deuxième chapitre sera dédié à l'étude des états moléculaires. Dans ce chapitre nous allons présenter l'équation de Schrödinger et retracer les méthodes de résolution de cette dernière pour le mouvement internucléaire.

Le chapitre 3 sera consacré à la description de la méthode théorique utilisée tout au long de cette thèse pour calculer la matrice de réaction et ensuite les sections efficaces.

Quant au chapitre 4 qui sera la première application de la méthode théorique, il traite des collisions électron/ ArH^+ . Ce travail, fait pour répondre aux attentes des modélisateurs des plasmas, nous a permis d'étudier ce système à des énergies aux dessus du seuil de dissociation de l'ion. Ce qui nous a permis de mettre en évidence la loi d'échelle et l'excitation dissociative à un seul cœur (l'ion fondamental ArH^+).

Le cinquième chapitre dédié à l'étude des plasmas des machines à fusion thermonucléaire décrit les collisions électron/ BeH^+ . De même que le chapitre 4, ce chapitre permet de faire des études à haute énergie, mais en prenant en compte le cœur excité de l'ion moléculaire (excitation dissociative à doubles cœurs).

Afin de répondre aux attentes des modélisateurs de l'univers primordial, nous avons consacré le sixième chapitre à l'étude des collisions électron/ H_2^+ et HD^+ . Dans ce chapitre nous avons pris en considération les effets rotationnels et vibrationnels de façon simultanés.

Nous avons terminé ce travail par une conclusion et des perspectives.

Chapitre 1

Contexte et motivation

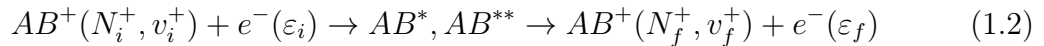
1.1 Processus de collision électron/cation moléculaire

Les milieux ionisés sont le siège de plusieurs processus collisionnels et radiatifs à l'échelle atomique et moléculaire. La recombinaison dissociative (DR) [10] est la réaction de production des neutres suite à la collision entre un électron et un ion moléculaire ;



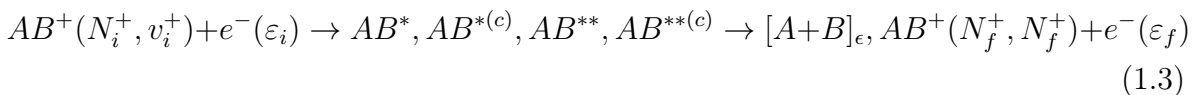
où N_i^+ et v_i^+ sont les nombres quantiques initiaux rotationnel et vibrationnel. Le processus de la recombinaison dissociative est en compétition avec plusieurs autres réactions collisionnelles liées à l'auto-ionisation qui se différencie par l'énergie finale. On distingue comme suit :

- les collisions inélastiques ou excitation ro-vibrationnelle (RVE) qui se traduit par une augmentation de l'énergie de l'ion,
- les collisions élastiques (EC) qui ont lieu lorsqu'on a une conservation des énergie rotationnelles et vibrationnelles
- les collisions super-élastique (ou désexcitation ro-vibrationnelle (RVdE) dont on observe une diminution de l'énergie de l'ion [11]

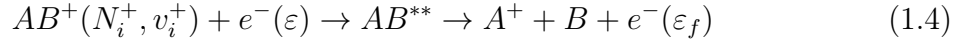


N_i^+ et v_i^+ sont les nombres quantiques rotationnel et vibrationnel initiaux de la molécule alors que N_f^+ et v_f^+ sont les nombres quantiques rotationnel et vibrationnel finaux.

Les processus (1.1) et (1.2) sont des collisions complexes qui passent par des états intermédiaires simplement ou doublement excités dans différents contextes ;



AB^* représente des états liés à la fois électroniques et vibrationnels, $AB^{*(c)}$ représente les états du continuum mono-électronique et non-dissociatifs, AB^{**} correspond aux états liés du point de vue dissociatif (c'est-à-dire du continuum vibrationnel) et $AB^{**(c)}$ des états liés du continuum mono-électronique et dissociatifs. Lorsque nous sommes au-dessus du seuil de dissociation, un autre processus intervient : c'est l'excitation dissociative (DE) :



Tous ces processus jouent un rôle important dans la cinétique des milieux interstellaires et des plasmas froids.

1.2 Application des processus de collision

1.2.1 Plasma de bord des machines à fusion

La physique de la région limite (bord) des plasmas de fusion magnétiquement confinés est un défi scientifique majeur. La diversité des espèces atomiques et moléculaires rend l'évolution des populations extrêmement complexes dans cette région. Sachant que la région du diverteur des plasmas de bord joue un rôle spécifique dans les machines à fusion, il est donc nécessaire d'examiner les processus atomiques et moléculaires dans cette région. Ils présentent trois aspects majeurs. Ces processus influencent le transport du plasma et des impuretés dans cette région, ils déterminent presque entièrement le transport des particules neutres, et ils fournissent les mécanismes de base pour l'échappement d'énergie de cette région. Janev et al [12] ont démontré que l'étude des processus de collision atomique et moléculaire a une grande importance dans la description de l'état physique des plasmas de bord et la compréhension du bilan énergétique dans les machines à fusion thermonucléaire. Les processus de transport dans les chambres de dérivation spéciales, où le plasma n'est que partiellement ionisé, déterminent l'interaction plasma-surface (PSI), dont dépend en grande partie le succès de la fusion nucléaire [13]. Ces interactions sont responsables de l'évolution des populations, notamment des impuretés. L'étude des différentes réactions telles que les réactions de collisions réactives entre électrons et ions moléculaires permettant une bonne connaissance de la cinétiques demeure donc importante pour l'amélioration du rendement de la fusion nucléaire. L'état actuel de ces données, telles qu'elles sont utilisées dans la modélisation du plasma de bord, continue d'être un sujet préoccupant pour les chercheurs du domaine des plasmas. L'objectif premier de cette thèse est donc d'étudier le comportement de certaines particules présentes dans les plasmas de bord des machines à fusion.

1.2.2 Application en astrophysique

Les collisions électron/molécules/ion moléculaires jouent un rôle très important dans la cinétique des milieux astrophysiques froids, à savoir l'univers primordial, les milieux interstellaires et les comètes. L'étude de ces processus nous permettent de remonter à la composition atomique et moléculaire de ces milieux.

Depuis les années 60, l'observation des molécules a connu un grand essor avec la radioastronomie qui permet d'observer les transitions rotationnelles . Ainsi, plusieurs molécules ont été découvertes [8, 14]. De nos jours, nous dénombrons plusieurs espèces chimiques (molécules, radicaux libres ou ions) dans le milieu interstellaire. Plusieurs processus chimiques, à l'instar des réactions d'ionisation, les réactions ion/neutre, les réactions neutre/neutre et des réactions électron/molécule sont à l'origine de la formation et la destruction de ces espèces chimiques. La modélisation de ces réactions a donc un intérêt majeur pour la détermination de la composition chimique des différents milieux astrophysiques.

1.2.3 Plasma d'air à la rentrée des navettes aérospatiales

Les différents processus à l'origine des électrons et ions dans l'atmosphère des planète sont la photoionisation des particules neutres par le rayonnement solaire et les transferts de charge par collision entre les particules neutres et/ou chargées. Ces différents processus nous permettent de définir les espèces chimiques constituant chaque planète. Lors de la rentrée des navettes dans les couches supérieures des planètes, la navette entre en contact avec des couches denses de l'atmosphère et comprime l'air autour des parois. Cela induit donc des forces de frottement le long du véhicule et donc un échauffement. On assiste donc à une augmentation rapide de la température, dépassant parfois les points de diffusion des matériaux de la paroi. Ainsi sous l'effet de cette chaleur, les gaz se dissocient et passent à l'état de plasma [5]. Une étude détaillée basée sur les collisions réactives des espèces chimiques présentes pour chaque planète devient importante dans la cinétique et le bilan énergétique (température des gaz, réchauffement de la surface des parois...) du plasma. Ce qui permet de déterminer le matériel qui doit être capable de supporter ces flux à haute énergie.

1.2.4 Autres applications

Dans le cadre de la biologie, les études de collisions sont nécessaires pour la modélisation des effets indirects de radiation sur les cellules. Ces collisions électroniques

peuvent aussi intervenir à la mutation génétique. Elles peuvent aussi servir dans le traitement des tumeurs cancéreuses par radiothérapie.

Une connaissance des processus d'ionisation moléculaire à travers les processus de collision avec les électrons est importante pour la modélisation des systèmes à haute tension. Par exemple, la décharge électrique dans l'air pourrait être utilisée comme un moyen de production de l'ozone.

Une autre application des études de collision serait la diffusion des électrons qui est utilisée en science des matériaux pour explorer la structure des matériaux tels que les cristaux.

1.3 Les mesures des taux de réaction dans les anneaux de stockage

Dans les années 90, une nouvelle étude expérimentale basée sur les anneaux de stockage d'ions lourds a été développée pour étudier la recombinaison dissociative entre électron et ion moléculaire. L'anneau de stockage d'ions lourds représentait une évolution de la technique du synchrotron, utilisée pour accélérer et stocker les électrons. Elle a été développée initialement pour des expériences en physique des particules. À la fin des années 80 et au début des années 90, on s'est rendu compte que ces installations offraient de grandes possibilités pour la physique atomique et moléculaire [15]. Pendant deux décennies, une première génération d'anneaux de stockage d'ions lourds ont été utilisés pour les études de la recombinaison des électrons avec des ions moléculaires r : CRYRING à Stockholm en Suède, TSR à Heidelberg en Allemagne, ASTRID à Aarhus au Danemark, TARNII au Japon [15].

Les avantages de l'anneau de stockage par rapport à l'ancien appareil à faisceaux confluents sont nombreux. Premièrement, les anneaux de stockage sont des expériences à passages multiples, alors que les expériences à faisceaux confluents antérieures sont à passage unique. Ainsi, les ions traversent la région d'interaction plus de 105 fois par seconde, ce qui augmente non seulement le taux de prise de données, mais aussi les chances de réaction. Deuxièmement, les ions sont accélérés à une énergie beaucoup plus élevée, typiquement des MeV plutôt que des keV, ce qui signifie que la cible du faisceau d'électrons a également une énergie cinétique raisonnable et permet d'utiliser des faisceaux d'électrons à plus haute densité, ce qui augmente également le taux de réaction. Troisièmement, les anneaux de stockage fonctionnent dans des conditions UHV (Ultra-High Vacuum), avec une pression inférieure faible [16]. Ces conditions UHV

signifient que le nombre de particules de gaz résiduelles, principalement constituées de H_2 , CH_4 et de gaz rares, est faible. Pour les faisceaux d'ions d'une énergie de MeV, cela signifie que les pertes de faisceaux dues aux collisions avec ces particules sont réduites au minimum, ce qui permet d'augmenter le rapport signal/bruit et les taux de prise de données. Dans la description suivante, l'anneau de stockage CRYRING est pris comme exemple, bien que la majorité des caractéristiques soient communes aux quatre anneaux de stockage mentionnés ci-dessus. Une étude comparative entre les anneaux a été faite sur les différents aspects des anneaux de stockage et la façon dont les différents aspects jouent un rôle dans la mesure d'une réaction de recombinaison dissociative [17]. La conclusion importante de cette comparaison est que les données mesurées dans les anneaux de stockage sont en excellent accord les unes avec les autres et que les différences qui sont observées dans les données mesurées peuvent être facilement expliquées. La figure 1.1 montre l'anneau de stockage d'ions CRYRING situé au Manne Siegbahn Laboratory à Stockholm, en Suède. Il diffère dans la conception des anneaux de stockage ASTRID et TSR, mais les principes de fonctionnement sont similaires. CRYRING combine des sources de production d'ions, des dispositifs d'accélération et un système d'anneau dans lequel un faisceau de particules chargées est confiné par un dispositif de confinement des champs magnétiques. L'anneau avait une circonférence de 51,6 m et présentait une symétrie de réseau sextuple, avec 12 aimants dipolaires utilisés pour confiner l'orbite des ions. La moitié des sections droites contenait des aimants quadripolaires et sextupolaires utilisés comme éléments de focalisation et de correction de l'orbite du faisceau. Les sections restantes étaient utilisées pour l'injection et l'accélération du faisceau d'ions, le diagnostic du faisceau, et les expériences.

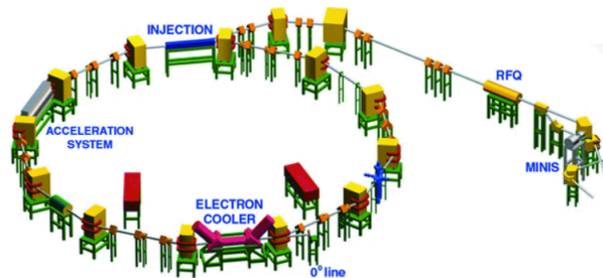


FIGURE 1.1 – Schéma d'un anneau de stockage de première génération (avant 2012) : CRYRING à Stockholm, en Suède.

Une comparaison des résultats de nos travaux est faite à l'aide des données expérimentales obtenues dans les anneaux de stockage d'ions lourds. Dans ce cas, les vitesses de réaction sont obtenues par produit de convolution à l'aide d'une fonction de dis-

tribution anisotrope des vitesses électroniques. Considérons la fonction de distribution $f(v)$, α le résultat de la convolution donné par : $\alpha = \langle v\sigma \rangle$ représentant le coefficient de vitesse de la réaction donnée en cm^3s^{-1} :

$$\alpha = \langle v\sigma \rangle = \iiint \sigma(v)v f(v_d, \vec{v}) d\vec{v} \quad (1.5)$$

σ est la section efficace, \vec{v} la vitesse du centre de masse et v_d la vitesse de mise au point au centre de distribution des vitesses. La fonction $f(v_d, \vec{v})$ est donnée par le produit de deux fonctions de distribution de Maxwell [18] :

$$f(v_d, v) = \frac{m}{2\pi k_B T_{e\perp}} \exp\left(-\frac{mv_{\perp}^2}{2\pi k_B T_{e\perp}}\right) \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_{e\parallel}}} \exp\left(-\frac{m(v_{\parallel} - v_d)^2}{2\pi k_B T_{e\parallel}}\right) \quad (1.6)$$

Ici m est la masse de l'électron, k_B la constante de Boltzmann, v_{\perp} et v_{\parallel} la vitesse longitudinale et transversale. $T_{e\parallel}$ et $T_{e\perp}$ sont les températures transversale et longitudinale. Plus elles sont petites, plus les données sont précises.

L'appréciation de ces résultats nécessite une comparaison avec des données théoriques traitant correctement les processus dominants qui mettront en évidence le rôle des états moléculaires et leurs interactions.

Chapitre 2

Étude des états moléculaires

2.1 Équation de Schrödinger

Les systèmes moléculaires sont décrits par l'équation de Schrödinger dépendant ou non du temps. Dans notre cas, nous allons nous intéresser à celle indépendante du temps encore appelée équation stationnaire de Schrödinger donnée pour une molécule diatomiques dans le référentiel du laboratoire par la formule suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{q}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = E\Psi(\vec{q}, \vec{R}_A, \vec{R}_B) \quad (2.1)$$

\hat{H} est l'hamiltonien, Ψ la fonction d'onde, E l'énergie totale du système; $\vec{q} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est une coordonnée électronique collective qui rassemble tous les vecteurs de position \vec{r}_k des électrons et \vec{R}_A et \vec{R}_B sont les vecteurs de position pour les noyaux.

Pour un système à N noyaux et n électrons l'hamiltonien s'écrit comme la somme des énergies cinétique et potentielle des éléments constituant la molécule.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_e = T_e + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.3)$$

\hat{H}_e est l'hamiltonien électronique, \hat{T}_N et \hat{T}_e représentent l'opérateur énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, V_{eN} , V_{NN} , V_{ee} , sont des énergies potentielles des interactions électrons-noyaux; noyaux-noyaux et électrons-électrons. Ces composantes pour une molécule diatomiques (N=2) sont données par les équations suivantes :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_{\vec{R}_A} - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_{\vec{R}_B} \quad (2.4)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^n \Delta_{\vec{r}_k} \quad (2.5)$$

$$V_{eN} = - \sum_{k=1}^n \left(\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{R}_A|} \right) + \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{R}_B|} \right) \right) \quad (2.6)$$

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 (|\vec{R}_B - \vec{R}_A|)} \quad (2.7)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{j \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (|\vec{r}_k - \vec{r}_j|)} \quad (2.8)$$

Les interactions spins-spins et spins-orbites sont négligées. La nature multi-corps de ce système rend donc la résolution de l'équation 2.1 de façon analytique impossible. Ainsi, le traitement quantique de la structure moléculaire nécessite donc certaines approximations. celle la plus utilisée est l'approximation de Born-Oppenheimer [19, 20].

2.2 Approximation de Born-Oppernheimer.

L'approximation de Born-Oppenheimer est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger qui consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Cette approximation repose sur le fait que la masse de l'électron est plus petite que celle du noyau. Donc l'électron risque d'être plus rapide que les noyaux. La fonction d'onde Ψ pourrait donc s'écrire dans le référentiel du centre de masse comme [21] :

$$\Psi(\vec{q}, \vec{R}) = \psi_N(\vec{R}) \phi_e(\vec{q}, R) \quad (2.9)$$

où $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$, $\psi_N(\vec{R})$ est la fonction d'onde internucléaire et $\phi_e(\vec{q}, R)$ la fonction d'onde électronique.

En introduisant l'expression de Ψ dans l'équation

$$\hat{H}\Psi(\vec{q}, \vec{R}) = T_N\Psi(\vec{q}, \vec{R}) + H_e\Psi(\vec{q}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{q}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

et en utilisant la normalisation de la fonction d'onde électronique $\phi_e(\vec{q}, R)$ on obtient [22] :

$$\begin{aligned} & [\langle \phi_e(\vec{q}, R) | H^{(e)} | \phi_e(\vec{q}, R) \rangle + T_N + \langle \phi_e(\vec{q}, R) | T_N | \phi_e(\vec{q}, R) \rangle] \psi_N(\vec{R}) + \\ & \left[-\frac{\hbar^2}{\mu} \langle \phi_e(\vec{q}, R) | \frac{\partial}{\partial R} \phi_e(\vec{q}, R) \rangle \frac{\partial}{\partial R} \right] \psi_N(\vec{R}) = E \psi_N(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

En définissant un opérateur \hat{B} et un terme d'énergie $U(R)$ donnés par les équations suivantes :

$$\hat{B} = \langle \phi_e(\vec{q}, R) | T_N | \phi_e(\vec{q}, R) \rangle - \langle \phi_e(\vec{q}, R) | \hat{C} \phi_e(\vec{q}, R) \rangle \hat{C} \quad (2.12)$$

$$\hat{C} = \frac{\hbar}{\sqrt{\mu}} \vec{\nabla} \quad (2.13)$$

$$U(R) = \langle \phi_e(\vec{q}, R) | H^{(e)} | \phi_e(\vec{q}, R) \rangle , \quad (2.14)$$

l'équation 2.11 devient :

$$\left[U(R) + T_N + \hat{B} - E \right] \psi_N(\vec{R}) = 0 \quad (2.15)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger le terme $\hat{B}\psi_N(\vec{R})$

$$\hat{B}\psi_N(\vec{R}) \approx 0 \quad (2.16)$$

ce qui est partiellement justifié par le fait que le rapport de masse entre les noyaux et les électrons est élevé. L'équation 2.15 devient donc :

$$[U(R) + T_N - E] \psi_N(\vec{R}) = 0 \quad (2.17)$$

Pour les fonctions d'ondes électroniques, le choix le plus naturel est celui d'une représentation adiabatique. Celui consiste à considérer que les états électroniques sont décrits par les solutions du problème aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien électroniques :

$$\hat{H}_e \phi_e = E_e(R) \phi_e. \quad (2.18)$$

ce qui implique

$$U(R) = E_e(R). \quad (2.19)$$

.

Néanmoins, dans le cas des collisions électron/cation moléculaire, pour les systèmes moléculaires dont les énergies électroniques adiabatiques présentent des croisements évités, on utilise souvent une représentation quasi-adiabatique [23, 24].

2.3 Traitement numérique de l'équation de Schrödinger nucléaire

Au vu de ce qui précède, nous avons constaté que l'équation de Schrödinger pouvait être résolue en 2 étapes : une première liée aux mouvements des électrons et une deuxième liée aux mouvements des noyaux - rotation et vibration. La résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire (équation 2.17) sera effectuée avec les méthodes de Numerov et celle de grille.

2.3.1 Méthode de Numerov

La description de cette méthode est basé sur les références suivantes : [25, 26, 27].

La méthode de Numerov encore appelée méthode de Cowell a été développée par l'astronome russe Boris Vasil'evich Numerov. Cette méthode de différences finies est utilisée pour la résolution par discrétisation d'une équation différentielle de second degré sans l'existence de la dérivée première. L'équation de Schrödinger est donc résolu par itération de la variable R sur un intervalle $[a; b]$. La forme générale des équations résolues par la méthode de Numerov sont définies comme suit :

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + f(x)y(x) = g(x)y(x). \quad (2.20)$$

Considérons l'équation de Schrödinger radiale définir suivant :

$$-\frac{\hbar^2 d^2 \psi_N(R)}{2\mu dR^2} + U_k(R)\psi_N(R) = E\psi_N(R), \quad (2.21)$$

Avec U_k la résultante d'un potentiel vibrationnel $V_k(R)$ et d'un terme centrifuge représentant le potentiel de rotation.

$$U_k(R) = V_k(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (2.22)$$

$\psi_N(R)$ est la fonction d'onde rovibrationnelle, E est l'énergie totale du système.

Posons $K^2 = \frac{-2\mu}{\hbar^2}(V_k(R) + \frac{J(J+1)}{R^2} - E)$ et l'équation 2.21 devient :

$$\frac{d^2 \psi_N(R)}{dr^2} + K^2 \psi_N(R) = 0. \quad (2.23)$$

Le développement limité de Taylor de $\psi(R_{n+1})$ et $\psi(R_{n-1})$ autour de R_n nous donne :

$$\psi_N(R_n \pm 1) = \psi(R_n) \pm h\psi_N^{(1)}(R_n) + \frac{h^2}{2}\psi_N^{(2)}(R_n) \pm \frac{h^3}{3!} + \frac{h^4}{4!}\psi_N^{(4)}(R_n) \pm \frac{h^5}{5!}\psi_N^{(5)} + O(h^6), \quad (2.24)$$

$$\psi_N(R_{n+1}) + \psi_N(R_{n-1}) = 2\psi_N(R_n) + h^2\psi_N^{(2)}(R_n) + \frac{h^4}{4!}\psi_N^{(4)}(R_n) + O(h^6) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2h^{(2j)}}{(2j)!} \psi_N^{(2j)}(R_n) \quad (2.25)$$

$\psi_N^{2j+2}(R_n)$ est la $(2j)^{ieme}$ dérivée de $\psi_N(R)$ au point R_n . Une dérivée seconde de cette équation nous donne :

$$\psi_N^{(2)}(R_{n+1}) + \psi_N^{(2)}(R_{n-1}) = 2\psi_N^{(2)}(R_n) + h^4\psi_N^{(4)} + O(h^6)(R_n) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2h^{(2j)}}{(2j)!} \psi_N^{(2j+2)}(R_n) \quad (2.26)$$

En faisant (2.25) - $\frac{h^2}{12}$ (2.26), on obtient :

$$[\psi_N(R_{n+1}) - \frac{h^2}{12}\psi_N^{(2)}(R_{n+1})] - 2[\psi_N^{(1)}(R_n) - \frac{h^2}{12}\psi_N^{(2)}(R_n)] + [\psi_N(R_{n-1}) - \frac{h^2}{12}\psi_N^{(2)}(R_{n-1})] = h^2\psi_N^{(2)}(R_n) \quad (2.27)$$

En remplaçant $\psi_N^{(2)}(R_n)$ par sa valeur tirée de l'équation 2.23, et en développant l'équation 2.27 on obtient la formule d'itération dite de Numerov :

$$\psi_N(R_{n+1}) = \frac{2(1 - \frac{5}{12}h^2K^2(R_n))\psi_N(R_n) - (1 + \frac{1}{12}h^2K^2(R_{n-1}))\psi_N(R_{n-1})}{(1 + \frac{1}{12}h^2k^2(R_{n+1}))}. \quad (2.28)$$

Cette équation montre que si la fonction d'onde est connue à 2 points adjacents alors elle sera aussi connue au troisième point adjacent.

En venant de gauche vers la droite et la droite vers la gauche, on détermine aussi l'énergie.

2.3.2 Méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier

La description de cette méthode a été basée sur les références suivantes : [28, 29, 30].

La méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier sous l'acronyme FGHR (Fourier Grid Hamiltonian Representation) abordé la première fois par R. Kosloff [31] dans la résolution numérique des problèmes quantiques dépendants du temps. Cette méthode de représentation discrète est développée sur une base des fonctions d'onde planes :

$$\psi(R) = \sum_{k=0}^{N/2} a_k e^{\frac{i2kR}{L}}. \quad (2.29)$$

L'obtention des énergies propres E et les fonctions d'ondes $\psi(R)$ se fait par l'évaluation sur une grille de points et la diagonalisation de la matrice hamiltonienne.

Pour une résolution facile de l'équation de Schrödinger radiale par la méthode de FGHR, on doit utiliser l'hamiltonien décrit dans la représentation des positions ou dans celle des impulsions. Ainsi l'opérateur énergie potentiel V doit être décrit dans la représentation spatiale des positions et celui de l'énergie cinétique dans la représentation spatiale des impulsions.

Les relations d'orthogonalité :

$$\langle R|R' \rangle = \delta(R - R'), \quad (2.30)$$

$$\langle k|k' \rangle = \delta(k - k'), \quad (2.31)$$

et de complétude :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |R \rangle \langle R| dR = \bar{I}_R, \quad (2.32)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |k \rangle \langle k| dk = \bar{I}_k, \quad (2.33)$$

Où \bar{I}_r et \bar{I}_k sont des opérateurs identités, permettent le passage d'une transformation à l'autre en utilisant des transformations de Fourier associant à toute fonction $\psi(R)$ une fonction d'onde $\psi(k)$:

$$\psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikR} \psi(R) dR, \quad (2.34)$$

Les matrices des opérateurs énergie potentiel V et énergie cinétique T diagonaux respectivement dans la représentation spatiale des positions et dans la représentation spatiale des impulsions sont donc données par :

$$\langle R'|V|R \rangle = V(R)\delta(R - R') \quad (2.35)$$

$$\langle k'|T|k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k'). \quad (2.36)$$

De ces deux équations nous pouvons déduire l'opérateur hamiltonien dans la représentation de l'espace des positions :

$$\langle R'|H|R \rangle = \langle R'|T|R \rangle + V(R)\delta(R - R') \quad (2.37)$$

$$= \langle R'|T \left(\int_{-\infty}^{+\infty} |k \rangle \langle k| dk \right) |R \rangle + V(R)\delta(R - R') \quad (2.38)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle R'|k \rangle \frac{k^2}{2\mu} \langle k|R \rangle dk + V(R)\delta(R - R') \quad (2.39)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(R'-R)} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} dk + V(R)\delta(R - R') \quad (2.40)$$

Pour le calcul numérique on doit procéder à une discrétisation sur N points des valeurs dans la représentation de positions et des impulsions, d'où on parlera : 1- de la grille spatiale (R_i) ayant une longueur $L = \sum_i^N R_i$, un pas de $\Delta R = \pi/k_{max}$ et pour les points de la grille $R_j = (j-1)\Delta r$, $j=1, \dots, N$ et de 2- de la grille des impulsions (k_i) avec un pas $\Delta k = 2\pi/L$, une extension $[-k_{max}, k_{max}]$ ($k_{max} = \pi/dR$) et un nombre de pas de la grille $k_n = \sum k_i$.

La discrétisation sur les N valeurs de la grille de la fonction d'onde $\psi(R)$ est :

$$\langle R_j|\psi \rangle = \psi(R_j) = \psi_j, \quad (2.41)$$

$\psi(R)$ étant une fonction d'onde plane, (équation 2.29) ses coefficients a_n sont donnés par :

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \psi_j e^{-2i\pi \frac{n_j}{N}}. \quad (2.42)$$

Connaissant la valeur de ψ la seule inconnue restante de l'équation est l'énergie qui pourrait être déterminée par la méthode variationnelle [32].

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{ij} \psi_i^* \Delta R H_{ij} \psi_j}{\sum_i |\psi_i|^2} \quad (2.43)$$

où H_{ij} est l'hamiltonien normalisée.

L'importance de cette méthode est lié à son caractère global, permettant d'obtenir suite à une seule diagonalisation toutes les valeurs propres. Néanmoins, la dimension N c'est-à-dire le nombre de point sur lequel la matrice est diagonalisée pourrait poser un problème. Pour mieux comprendre, prenons le cas où nous voudrions décrire les derniers états excités. Il faudra utiliser une grille avec un nombre de points très élevés. En outre le pas devra être suffisamment petit pour mieux décrire les oscillations rapides de la fonction d'onde dans la zone interne où le potentiel est très attractif. Une solution à cette difficulté serait d'introduire une grille à pas variable qui permettra de réduire de manière considérable la taille de la matrice à diagonaliser.

Une comparaison entre les deux méthodes ont permis de reproduire le graphe ci-dessous. - Figure 2.1

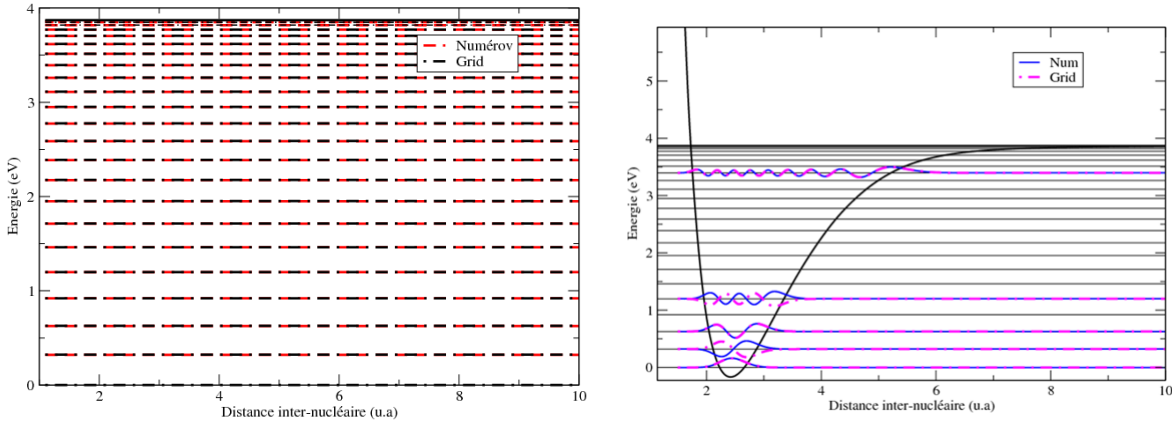


FIGURE 2.1 – Comparaison entre la méthode de grille et de Numerov : Représentation des niveaux d'énergies et des fonctions d'ondes.

La figure 2.1 présente la comparaison entre la méthode de FGHR et la méthode de Numerov. On constate que les niveaux d'énergie sont presque confondus. Mais nous avons un niveau de plus pour la méthode de FGRH. Ainsi au lieu de 23 niveaux, nous avons 24. Nous pouvons aussi remarquer que les fonctions d'onde ont le signe contraire pour les niveaux vibrationnels impairs.

Chapitre 3

Étude théorique des processus de collision entre électrons et cations moléculaires : Approche de la Théorie du Défaut Quantique Multivoies (MQDT)

Les niveaux d'énergies de l'atome d'hydrogène sont données par la loi de Balmer :

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (3.1)$$

S'inspirant de cette loi, Rydberg va l'étendre aux systèmes à plusieurs électrons, y compris aux molécules :

$$E_n = -\frac{1}{2(n - \mu)^2} \quad (3.2)$$

où n est le nombre quantique principal et μ le défaut quantique. Au fur et à mesure que l'énergie augmente le long de la série de Rydberg, le mouvement des électrons de Rydberg devient progressivement lent et se rapproche de celui des vibrations et rotations du noyau et l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valable.

Une méthode basée sur la Théorie du Défaut Quantique Multivoies (MQDT) sera ainsi développée pour expliquer de façon efficace la récombinaison dissociative [33].

Cette méthode introduite pour la première fois par Seaton [34] servait à décrire les états atomiques excités près du seuil d'ionisation. Elle a été ensuite généralisée aux problèmes moléculaires [35]. En prenant en compte le processus direct et indirect, l'étude de la DR à l'aide de la MQDT sera réalisée pour la première fois par Lee [36] et Guisti [37]. Une étude des effets rotationnels sera intégrée par Takagi [38] Schneider

et al [39]; Motapon et al [40] et plus récemment les effets ro-vibrationnels ont été pris en compte par Djuissi et al [41]. Pour intégrer les études à haute énergie Chakrabarti et al [42] se sont penché sur la discrétisation du continuum et sur l'utilisation des lois d'échelle de type Rydberg pour générer des états dissociatifs.

3.1 Notion de voie

Une voie est définie comme un ensemble, d'états ayant en commun les mêmes nombres quantiques et le même seuil de fragmentation mais différents en énergie. Ainsi on distingue :

- * Les voies d'ionisation qui décrivent la diffusion de l'électron par l'ion moléculaire et correspondent à des états simplement excités .

- * Les voies de dissociation qui décrivent la diffusion atome-atome et qui correspondent à des états doublements excités de la molécule ayant une limite asymptotique plus basse que le niveau d'énergie vibrationnel initiale de l'ion moléculaire .

Une voie est dite ouverte si l'énergie totale du système moléculaire est supérieure à l'énergie du seuil de fragmentation de la voie considérée et fermée dans le cas contraire.

Lorsqu'une voie d'ionisation est fermée, elle introduit dans le calcul des états de Rydberg qui sont le siège du mécanisme indirect. - Figure 3.1 [23]

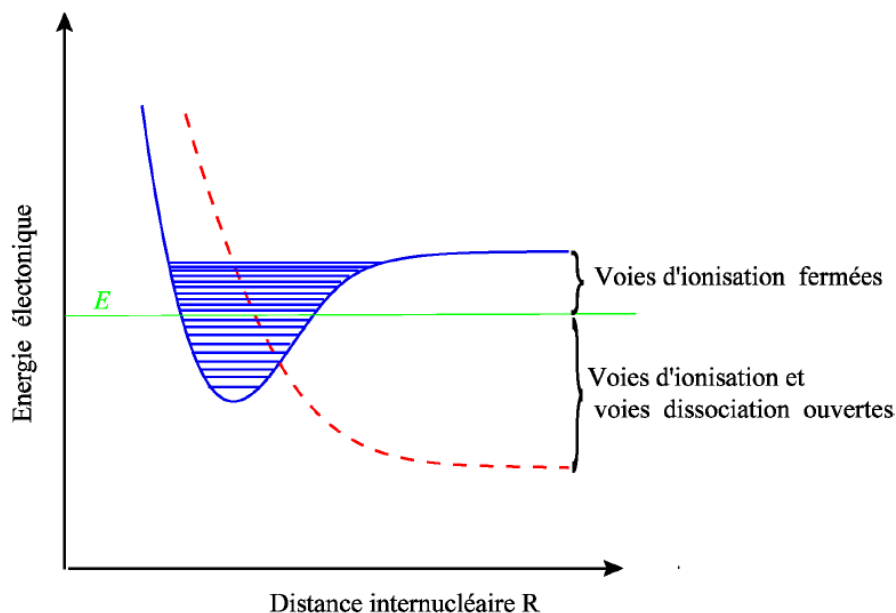
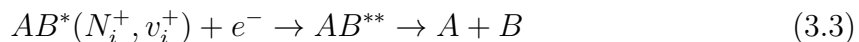


FIGURE 3.1 – Voies ouvertes et voies fermées : la courbe bleue représente la courbe de l'ion fondamental, la courbe rouge en pointillé est la voie ou la courbe de dissociation et les traits horizontaux sont les niveaux de vibration associés à des voies d'ionisation.

3.2 Mécanisme direct et indirect dans la récombinaison dissociative

La récombinaison dissociative est décrite par 2 mécanismes : le processus direct (cas des voies d'ionisation ouvertes) et le processus indirect (cas des voies d'ionisation fermées).

Le mécanisme direct est décrit par le fait que l'électron incident est capturé dans un état doublement excité AB^{**} électroniquement avec une énergie électronique asymptotique inférieure à l'énergie d'ionisation du niveau ro-vibrationnel initial de la cible. La molécule se dissocie en fragments neutres suivant l'équation :



Quant au mécanisme indirect, l'électron incident cède une partie de son énergie cinétique aux mouvements ro-vibrationnels du cation moléculaire cible et la conséquence est sa capture temporaire dans un état de Rydberg simplement excité AB^* puis pré-dissocié par l'état doublement excité AB^{**} . Ce processus se traduit par l'équation suivante :



La prise en compte simultanée des deux processus permet d'obtenir le mécanisme total. La description de ce problème pourrait être subdivisée en quatre régions spatiales distinctes défini comme suit [10] :

Région I : Comprise entre r_o (pour les coordonnées électroniques) et R_o (pour les coordonnées internucléaire). Avec r_o et R_o des nombres finis de l'ordre de quelques dixièmes d'unité atomique. C'est la zone de réaction interne, où toutes les interactions entre les corps multiples sont prises en compte et l'approximation de Born-Oppenheimer est valable.

Région II : Correspondant à la zone comprise entre $r > r_o$ (mais fini) et $R < R_o$, c'est la zone de réaction extérieure. L'électron externe est sous l'influence du potentiel de Coulomb des noyaux et aussi du potentiel à portée finie des électrons de l'ion, $V(R)$. C'est la région d'interaction à courte portée des noyaux et le mouvement de l'électron est couplé à celui des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valable.

Région III : Dans ces régions, l'électron extérieur est soumis à l'influence du potentiel de Coulomb isotrope de l'ion. Les conditions aux limites asymptotiques sont appliquées pour décrire un événement d'ionisation ($r \rightarrow \infty$). Le potentiel d'interaction entre les noyaux disparaît et à ($R \rightarrow \infty$) la molécule se dissocie.

Région IV : Dans cette région, on assiste à la dissociation de la molécule suite à l'étirement de la molécule à travers le mouvement internucléaire ($R \rightarrow \infty$ et $r \geq r_o$).

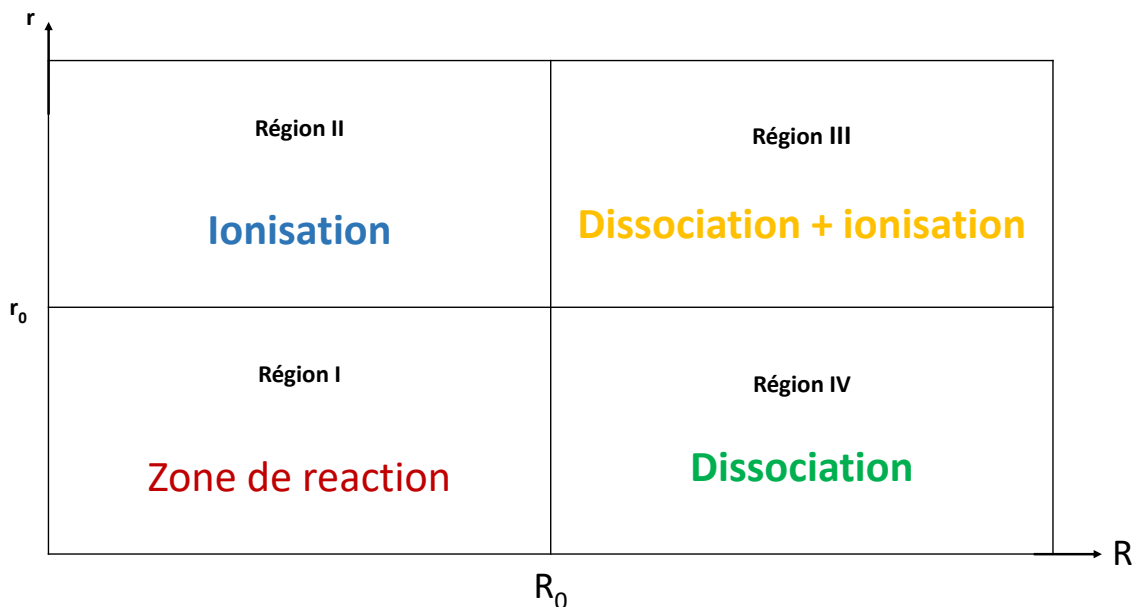


FIGURE 3.2 – Espace de configuration des zones de réaction : L'abscisse représente les distances internucléaire et l'ordonnée les distances électroniques.

La théorie du défaut quantique [43, 44] considère le système du point de vue des collisions comme un électron extérieur interagissant avec le noyau ionique, qui possède une extension spatiale finie. Il existe une sphère de rayon r_o incluant tous les électrons du noyau. Au-delà de r_o , l'électron est soumis à des interactions à longue portée d'un potentiel de Coulomb pur ; dans cette région, la fonction radiale décrivant l'électron dans une voie de collision ou de dissociation bien défini peut-être représentée analytiquement par une combinaison linéaire de fonctions de Coulomb. Chaque voie de collision est liée à un "état cible"

Les interactions non coulombiennes à courte distance induisent des transitions du système ion plus électron d'une voie à une autre. Dans le formalisme de Seaton [43] les interactions électron-ion à courte portée sont représentées par la matrice de réaction \mathcal{K} (réelle et symétrique) ou par la matrice de diffusion X (unitaire et symétrique) qui découlent de la matrice d'interactions \mathcal{V} .

3.3 Matrice d'interaction

L'étude de la dynamique moléculaire commence par l'évaluation des grandeurs physiques analysant les interactions entre les différents états moléculaires dans la région I où la représentation de Born-Oppenheimer est valide. Ces interactions sont essentiellement dues à la corrélation électronique et sont définies par le couplage électronique renormalisé au continuum $V(R)$. Il est dépendant de la distance internucléaire. Mais, peu dépendant de l'excitation de l'état électronique dans le cadre de la même voie d'ionisation, Et est légèrement dépendant à l'énergie des états électroniques dépendant de la même voie d'ionisation. L'intégration de ce couplage sur la distance internucléaire nous conduit à la matrice d'interaction avec la pondération de type Franck Condon, dont les éléments sont :

$$\mathcal{V}_{d_j, v^+}(E) = \langle \chi_{d_j}(E, R) | V(R) | \chi_{v^+}(R) \rangle \quad (3.5)$$

Où χ_{d_j} est la fonction d'onde nucléaire de la dissociation associée à l'état d_j du neutre et χ_{v^+} est la fonction d'onde nucléaire associé au niveau vibrationnel v^+ de l'ion et l'intégrale est faite sur les coordonnées électroniques. [hereIam](#)

3.4 Formalisme de la matrice de réaction : cas non rotationnel

Dans cette partie, nous nous limitons aux cas où l'excitation rotationnelle et les couplages rotationnels sont négligés.

3.4.1 Cas à une voie

Considérons un système moléculaire dans un espace de configuration avec une voie de fragmentation ; c'est-à-dire, on considère la coordonnée nucléaire dans le cas de la dissociation moléculaire ou la coordonnée de l'électron pour la ionisation Soit le Hamiltonien suivant :

$$H = H_0 + V(r) \quad (3.6)$$

Où H_0 est l'hamiltonien non perturbé

Soit E l'énergie électronique pour laquelle H_0 a deux fonctions d'ondes propres $\psi_E(r)$ régulière et $\bar{\psi}_E(r)$ irrégulière :

$$H_0 | \psi_E(r) \rangle = E | \psi_E(r) \rangle, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \psi_E(r) = 0 \quad (3.7)$$

$$H_0|\bar{\psi}_E(r)\rangle = E|\bar{\psi}_E(r)\rangle, \quad \lim_{r \rightarrow 0} \bar{\psi}_E(r) = \infty \quad (3.8)$$

Une fonction propre de l'hamiltonien total de l'équation 3.6 est donnée sous la forme [37] :

$$\Phi_E(r) = \psi_E(r) + P \int dE' \frac{\mathcal{K}(E', E)}{E - E'} \psi_{E'}(r) \quad (3.9)$$

Où $\mathcal{K}(E, E')$ satisfait à l'équation intégrale suivante :

$$\mathcal{K}(E, E') = \langle \psi_{E'} | V | \psi_E \rangle + P \int dE'' \frac{\langle \psi_{E'} | V | \psi_{E''} \rangle}{E - E''} \mathcal{K}(E'', E) \quad (3.10)$$

Cette équation est appelée "équation de Lippman-Schwinger".

Considérons le cas où $V(r)$ est un potentiel de portée limitée :

$$V(r) = 0, \quad r < r_0 \quad (3.11)$$

Pour la même valeur énergétique, la fonction d'onde totale dans cette zone ($r_0 > r$) pourrait s'écrire comme une combinaison linéaire de $\psi_E(r)$ et $\bar{\psi}_E(r)$

$$\Phi_E(r) = \psi_E(r) + \alpha(E) \bar{\psi}_E(r) \quad (3.12)$$

Dans leur extension de la méthode du défaut quantique, Green et al [45] ont montré que pour les cas $r_0 > r$, il existe une analogie entre les équations 3.9 et 3.12 et que le deuxième terme de l'équation 3.9 est proportionnel à la fonction propre irrégulière de H_0 . On peut donc écrire :

$$P \int dE' \frac{\mathcal{K}(E', E)}{E - E'} \psi_{E'}(r) = \pi \mathcal{K}(E, E) \bar{\psi}_E(r) \quad (3.13)$$

La fonction d'onde de la voie de réaction à l'extérieur de la zone de réaction est donnée par l'équation suivante :

$$\Phi_E(r) = \psi_E(r) + \pi \mathcal{K}(E, E) \bar{\psi}_E(r) \quad (3.14)$$

En posant $\mathcal{K}(E, E) = K(E)$ et en assimilant les équations 3.12 et 3.14, nous constatons que

$$\alpha(E) = \pi K(E) \quad (3.15)$$

En se référant aux cas où E est supérieure à l'énergie de dissociation moléculaire et en regardant le comportement asymptotique des fonctions d'onde régulières et irrégulières à l'origine, on a :

$$\psi_E(r) = A(E) \Phi_E(r) \sin(kr + \delta(E)); \quad r \rightarrow \infty \quad (3.16)$$

$$\bar{\psi}_E(r) = A(E)[\Phi_E(r)\sin(kr + \delta(E) - \pi/2)] = A(E)\Phi_E(r)\cos(kr + \delta(E)); \quad r \rightarrow \infty \quad (3.17)$$

avec $\Phi_E(r)$ l'amplitude de l'onde et k le nombre d'onde correspondant à E . En prenant en compte les équations 3.16 et 3.17, le développement de l'équation 3.14 nous conduit à :

$$\Phi(r) = A(E)[\Phi_E(r)\sin(kr + \delta(E)) - \alpha(E)\Phi_E(r)\cos(kr + \delta(E))] \quad (3.18)$$

Définissons un coefficient de couplage entre les fonctions $\psi_E(r)$ et $\bar{\psi}_E(r)$ dans la zone externe, qui nous permet d'obtenir une forme simple de la fonction d'onde dans laquelle toutes les interactions sont rassemblées dans les déphasages :

$$\alpha(E) = -\tan\eta(E) \quad (3.19)$$

En introduisant 3.18 dans 3.19, la fonction d'onde totale se réduit à :

$$\Phi_E(r) = \frac{A(E)}{\cos\eta(E)}\Phi_E(r)\sin(kr + \delta(E) + \eta(E)) \quad (3.20)$$

En combinant les équations 3.15 et 3.20, on obtient la relation entre le déphasage $\eta(E)$ de la fonction d'onde totale dans la zone asymptotique et la matrice de réaction :

$$\tan\eta(E) = -\pi\mathcal{K}(E) \quad (3.21)$$

3.4.2 Cas à plusieurs voies de réaction

Dans le cas à plusieurs voies, le hamiltonien non perturbé H_0 possède plusieurs solutions régulières et irrégulières à l'origine :

$$H_0|\psi_{iE}(Q)\rangle = E|\psi_{iE}(Q)\rangle, \quad \lim_{r_m \rightarrow 0} \psi_{iE}(Q) = 0 \quad (3.22)$$

$$H_0|\bar{\psi}_{iE}(Q)\rangle = E|\bar{\psi}_{iE}(Q)\rangle, \quad \lim_{r_m \rightarrow 0} \bar{\psi}_{iE}(Q) = \infty \quad (3.23)$$

Avec $Q = (r_m, \Omega_m; m=1, \dots, N)$ où r_m est une coordonnée radiale et Ω_m reliant les coordonnées angulaire et de spin.

La fonction d'onde totale est donnée par :

$$\phi_{iE}(Q) = \psi_{iE}(Q) + \sum_j P \int dE' \frac{\mathcal{K}_{ij}(E', E)}{E - E'} \psi_{jE'}(Q) \quad (3.24)$$

$\mathcal{K}_{ji}(E', E)$ représente les éléments de la matrice de réaction \mathcal{K} de plusieurs voies de réaction. On peut montrer qu'elle satisfait l'équation généralisée de "Lippmann-Schwinger" :

$$\mathcal{K}_{ji}(E', E) = \langle \psi_{jE'} | V | \psi_{iE} \rangle + \sum_k P \int dE'' \frac{\langle \psi_{jE'} | V | \psi_{kE''} \rangle}{E - E''} \mathcal{K}_{ki}(E'', E) \quad (3.25)$$

Considérons comme dans le cas à une voie , la condition d'un potentiel à portée limitée :

$$V(Q) = 0; \quad r_I > r_{I,0} \quad \text{avec} \quad I = 1, 2, \dots, N \quad (3.26)$$

N est le nombre de coordonnées radiales possibles. Une analogie avec les équations 3.13 et 3.14 nous permet d'écrire :

$$P \int dE' \frac{\mathcal{K}_{ij}(E', E)}{E - E'} \psi_{iE'}(Q) = \pi \mathcal{K}_{ij}(E, E) \bar{\psi}_{iE}(Q) \quad (3.27)$$

$$\Phi_{iE}(Q) = \psi_{iE}(Q) + \pi \sum_j \mathcal{K}_{ij}(E, E) \bar{\psi}_{jE}(Q) \quad (3.28)$$

Pour les cas où l'énergie est supérieure à l'énergie du seuil de dissociation de la voie i supposée ouverte suivant la coordonnée r_I . Le comportement asymptotique de la fonction d'onde régulière et irrégulière est :

$$\psi_{iE}(Q_I) = A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \sin(k_I r_I + \delta_i(E) - \pi/2)]; \quad r_I \rightarrow \infty \quad (3.29)$$

$$\bar{\psi}_{iE}(Q_I) = A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \sin(K_I r_I + \delta_i(E))]; \quad r_I \rightarrow \infty \quad (3.30)$$

avec Q_I reliant toutes les coordonnées à l'exception de la coordonnée radiale r_I . En se servant des équations 3.24; 3.29 et 3.30; le comportement de la fonction d'onde total est :

$$\Phi_{iE}(Q_I) = A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \sin(k_I r_I + \delta_i(E))] - \pi \sum_j \mathcal{K}_{ji} A_{jE} [\Phi_{jE}(Q_I) \cos(k_I r_I + \delta_j(E))] \quad r_I \rightarrow \infty \quad (3.31)$$

Suivant l'équation précédente, nous devrions effectuer un changement de base permettant d'obtenir une expression de la fonction d'onde totale dans la zone asymptotique. Ainsi considérons la base de la fonction d'onde ψ_α associée à l'ancienne base Φ_i (avec i et α allant de 1 à N) via :

$$\psi_{\alpha E} = \sum_i C_{i\alpha E} \Phi_{iE} \quad (3.32)$$

La prise en compte de l'équation 3.18 dans le développement de l'équation 3.32 nous permet d'obtenir les équations suivantes :

$$\psi_{\alpha E}|_{r \rightarrow \infty} = \sum_i C_{i\alpha E} \Phi_{iE}(Q_I)|_{r_I > R_{I0}} \quad (3.33)$$

$$= \sum_i C_{i\alpha} A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \sin(k_I r_I + \delta_i(E))] \quad (3.34)$$

$$- \pi \sum_i C_{i\alpha E} \sum_j \mathcal{K}_{ji} A_{jE} [\Phi_{jE}(Q_I) \cos(k_I r_I + \delta_j(E))] \quad (3.35)$$

En posant $C_{i\alpha E} = \cos\eta_\alpha \mathcal{U}_{i\alpha}$, l'expression de $\psi_\alpha E|_{r \rightarrow \infty}$ devient :

$$\psi_\alpha E|_{r \rightarrow \infty} = \sum_i \cos\eta_\alpha \mathcal{U}_{i\alpha} A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \sin(k_I r_I + \delta_i(E))] \quad (3.36)$$

$$- \pi \sum_i \cos\eta_\alpha \mathcal{U}_{i\alpha} \sum_j \mathcal{K}_{ji} A_{jE} [\Phi_{jE}(Q_I) \cos(k_I r_I + \delta_j(E))] \quad (3.37)$$

La matrice \mathcal{K} étant symétrique, en posant :

$$\pi \sum_j \mathcal{K}_{ji} \mathcal{U}_{j\alpha} = \tan\eta_\alpha \mathcal{U}_{i\alpha}; \quad (3.38)$$

L'équation précédente devient :

$$\psi_\alpha E|_{r \rightarrow \infty} = \sum_i \cos\eta_\alpha \mathcal{U}_{i\alpha} A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \sin(k_I r_I + \delta_i(E))] \quad (3.39)$$

$$+ \cos\eta_\alpha \tan\eta_\alpha \sum_i \mathcal{U}_{i\alpha} A_{iE} [\Phi_{iE}(Q_I) \cos(k_I r_I + \delta_i(E))] \quad (3.40)$$

Une forme reduite de cette équation est :

$$\psi_\alpha E|_{r \rightarrow \infty} = \sum_i \mathcal{U}_{i\alpha} A_{iE} \Phi_{iE}(Q_I) \sin(k_I r_I + \delta_i(E) + \eta_\alpha(E)) \quad (3.41)$$

$\eta_\alpha(E)$ est le déphasage de la fonction d'onde issu de la diagonalisation de la matrice de réaction K .

3.5 Calcul de sections efficaces pour différents processus de collisions électron/cation moléculaire

Dans le cas des collisions électron/cation moléculaire, l'approche de la MQDT commence par la construction de la matrice de réaction \mathcal{V} qui a lieu dans la région I où l'approximation de Born-Oppenheimer est approprié pour la description des systèmes de collisions [46]. Dans cette région, les états dépendant de la voie d'ionisation peuvent être décrits en utilisant les états hydrogénoïdes et le défaut quantique μ_l dépendant de la distance internucléaire, sa dépendance de l'énergie étant négligée.

Une voie d'ionisation est couplée à une voie de dissociation nommée d_j électroniquement d'abord par un terme d'interaction Rydberg-valence $V_{d_j,l}(R)$ indépendant de l'énergie mais dépendant de la distance internucléaire,

$$V_{d_j,l} = \langle \phi_{d_j} | H_{el} | \phi_l \rangle . \quad (3.42)$$

où ϕ_{d_j} est la fonction d'onde électronique de l'état dissociative, H_{el} l'hamiltonien électronique et ϕ_l la fonction d'onde décrivant le système moléculaire neutre.

Pour une valeur de l'énergie totale (E) donnée, la convolution du couplage électronique $V_{d_j,l}$ avec le facteur de Franck-Condon local produit les éléments de la matrice d'interaction \mathcal{V} :

$$\mathcal{V}_{d_j,lv^+}(E, E) = \langle \chi_{d_j} | V_{d_j,l} | \chi_{v^+} \rangle \quad (3.43)$$

Où χ_{d_j} et χ_{v^+} sont les fonctions d'onde correspondantes à l'état dissociative d_j et à la voie d'ionisation associée à v^+ respectivement.

À partir de la matrice d'interaction \mathcal{V} et de l'Hamiltonien d'ordre zéro nous pouvons construire la matrice de réaction \mathcal{K} qui satisfait l'équation de Lippmann-Schwinger (équation 3.25) précédemment établie. Elle est décrite sous forme matricielle par [18] :

$$\mathcal{K} = \mathcal{V} + \mathcal{V} \frac{1}{E - H_0} \mathcal{K} \quad (3.44)$$

Afin d'exprimer le résultat de l'interaction à courte portée en termes de déphasages, nous effectuons une transformation unitaire de notre base initiale en une nouvelle base, correspondant aux voies propres, étiquetés par α , via la diagonalisation de la matrice de réaction [46] :

$$\mathcal{K}\mathcal{U} = -\frac{1}{\pi} \tan(\eta)\mathcal{U} \quad (3.45)$$

Pour lier les solutions de la région II à la région asymptotique, la région III, un changement de repère doit être effectuée [35]. Ce changement de repère transforme le mouvement de l'électron dans la région II qui est couplé au mouvement nucléaire par l'intermédiaire du défaut quantique, vers la région III où il n'est que sous l'influence du potentiel de Coulomb. et donc sa fonction d'onde est indépendante de R . Cette transformation de repère est effectuée par les coefficients de projection [47] suivants :

$$\mathcal{C}_{lv^+,\alpha} = \sum_v U_{lv,\alpha} \langle \chi_{v^+} | \cos(\pi\mu_l + \eta_\alpha) | \chi_v \rangle, \quad (3.46)$$

$$\mathcal{C}_{d_j,\beta} = U_{d_j,\alpha} \cos \eta_\alpha, \quad (3.47)$$

$$\mathcal{S}_{lv^+,\alpha} = \sum_v U_{lv,\alpha} \langle \chi_{v^+} | \sin(\pi\mu_l + \eta_\alpha) | \chi_v \rangle, \quad (3.48)$$

$$\mathcal{S}_{d_j,\alpha} = U_{d_j,\alpha} \sin \eta_\alpha, \quad (3.49)$$

avec : l le nombre quantique orbital de l'électron incident, v^+ le nombre quantique de la voie d'ionisations, d_j l'indice quantique des voies de dissociation, μ_l le défaut quantique, α l'indice de la voie propre obtenue par diagonalisation de la matrice \mathcal{K} , et χ_{v^+} la fonction d'onde vibrationnelle de l'ion moléculaire.

A partir des blocs de matrices \mathcal{C} et \mathcal{S} , nous pouvons construire la matrice de diffusion généralisée X suivant l'équation :

$$X = \frac{\mathcal{C} + i\mathcal{S}}{\mathcal{C} - i\mathcal{S}} \quad (3.50)$$

comportant toutes les voies ouvertes (O : Open) et les voies fermées (C : Closed).

La matrice X se présente sous forme de quatre sous-matrice

$$X = \begin{pmatrix} X_{oo} & X_{oc} \\ X_{co} & X_{cc} \end{pmatrix}$$

Ces sous-matrices sont de dimension $N_0 \times N_0$, $N_0 \times N_c$, $N_c \times N_c$ et $N_c \times N_0$ avec N_0 et N_c le nombre de voix ouvertes et fermées respectivement.

En tenant compte du comportement asymptotique des fonctions d'onde des différentes voies, l'élimination de la voie fermée devient nécessaire dans le calcul des sections efficaces des processus réactifs. Et en imposant des conditions aux limites, la matrice de diffusion sera donc donnée par la formule suivante [43] :

$$S = X_{oo} - X_{oc} \frac{1}{X_{cc} - \exp(-i2\pi\nu)} X_{co} \quad (3.51)$$

où ν est la matrice contenant les nombres quantiques effectifs associés à chaque voie fermée, d'énergie de seuil E_{v+} définie telle que :

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{2(E_{v+} - E)}} \quad (3.52)$$

avec E_{v+} et E l'énergie du niveau vibrationnel associé à la voie d'ionisation et l'énergie totale du système électron-ion moléculaire respectivement.

3.5.1 La recombinaison dissociative

Considérons donc un ion moléculaire en collision avec un électron d'énergie ε . La section efficace partielle de recombinaison dissociative dans les états électroniques de symétrie "sym" de la molécule neutre est donnée par :

$$\sigma_{d\leftarrow v+}^{sym}(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \rho^{sym} \sum_{l,j} |S_{d_j,lv+}|^2 \quad (3.53)$$

où ρ^{sym} représente le rapport entre les multiplicités des états de la molécule neutre et de l'ion moléculaire. Dans le cas à plusieurs symétries la section efficace globale est obtenue en sommant la section efficace sur toutes les symétries :

$$\sigma_{d\leftarrow v+}(\varepsilon) = \sum_{sym} \sigma_{d\leftarrow v+}^{sym}(\varepsilon) \quad (3.54)$$

Le calcul de la section efficace de recombinaison dissociative prend en compte tous les processus compétitifs de collisions électron-ion moléculaire.

3.5.2 Approche simplifié pour la Recombinaison dissociative

À des énergies élevées, précisément des énergies au dessus du seuil de dissociation de l'ion fondamental, la dynamique moléculaire est piloté uniquement par le mécanisme direct. Ceci est possible car aucune voie d'ionisation n'est encore fermée. Ainsi la matrice X est réduite à sa composante X_{00} et la partie résonante de la matrice S n'existe plus (équation 3.51). Si on évalue la matrice \mathcal{K} en première ordre et si on néglige la variation du défaut quantique avec la géométrie, la section efficace de la récombinaison dissociative direct est donc régie par l'équation suivante :

$$\sigma_{dv_i^+}^{sym}(\varepsilon) = \sigma_{dv_i^+}^{cap} f_{dv_i^+}^{surv} \quad (3.55)$$

avec $\sigma_{dv_i^+}^{cap}$ qui est la section de capture et est donnée par l'équation :

$$\sigma_{dv_i^+}^{cap} = \frac{\pi}{4\varepsilon} \rho^{sym} \xi_{v_i^+}^2 \quad (3.56)$$

et $f_{dv_i^+}^{surv}$ le facteur de survie :

$$f_{dv_i^+}^{surv} = \frac{1}{[1 + \sum_{v_i^+} \xi_{v_i^+}^2]} \quad (3.57)$$

3.5.3 L'excitation et de la désexcitation vibrationnelle

Similaire à la section efficace de la récombinaison dissociative, la section efficace d'une transition vibrationnelle d'un état initial v_i^+ vers un état final v_f^+ est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{v_f^+ \leftarrow v_i^+}^{sym}(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \rho^{sym} \sum_{l,l'} |S_{l'v_f^+,lv^+}|^2 \quad (3.58)$$

l' et l étant les nombres quantiques orbitaux associés à une onde partielle de l'électron émergeant et incident. La somme sur plusieurs symétries donne la section efficace globale :

$$\sigma_{v_f^+ \leftarrow v_i^+}^{sym}(\varepsilon) = \sum_{sym} \sigma_{v_f^+ \leftarrow v_i^+}^{sym}(\varepsilon) \quad (3.59)$$

3.5.4 L'excitation dissociative

En effet la MQDT peut traiter de façon simultanée les transitions vibrationnelles et la dissociation de l'ion avec diffusion de l'électron. Ceci permet de mettre en évidence la compétition entre la récombinaison dissociative et l'auto-ionisation, et en particulier l'excitation dissociative qui a lieu à des énergies supérieures au seuil de dissociation de l'ion. Si les états électroniques de l'ion excité interviennent, nous prenons en considération un couplage supplémentaire décrivant les interactions entre les canaux d'ionisation

associés à chaque état électronique. Une description détaillée a été faite par Chakrabati et al [42].

Pour la suite de notre étude, nous considérerons le cas à deux cœurs excités. Dans ce cas l'excitation dissociative se traite sous 2 formes à savoir l'excitation dissociative de première espèce (DE1) associé au cœur fondamental et l'excitation dissociative de deuxième espèce (DE2) associée au cœur excité.

Les processus DE1 et DE2 sont en fait traités comme des excitations vibrationnelles à partir d'un état vibrationnel initial v_i^+ vers les continums d'ionisation (discrétisés) des deux cœurs. Les sections efficaces pour ces processus sont données par :

$$\sigma_{DE1,v_i^+}^{sym}(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \rho^{sym} \sum_{l,v^+} |S_{l'v^+,lv^+}|^2 \quad (3.60)$$

$$v_h^+ < v^+ < v_{max}^+ \quad (3.61)$$

v_h^+ est le niveau vibrationnel le plus élevé du discret (ou lié) du cœur fondamental. v_{max}^+ celui du continuum se trouvant juste en dessous de l'énergie total E . Enfin l et l' sont les ondes partielles entrante et sortante.

$$\sigma_{DE2,v_i^+}^{sym}(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \rho^{sym} \sum_{l,w^+} |S_{l'v^+,lw^+}|^2 \quad (3.62)$$

$$w^+ < w_{max}^+ \quad (3.63)$$

w_{max}^+ représente le niveau vibrationnel le plus haut du continuum quasi discrétisé du cœur excité et situé en dessous de l'énergie total du système électron-ion moléculaire. La section efficace totale est la somme de la section efficace de première et de seconde espèce :

$$\sigma_{DE,v_i^+}^{sym}(\varepsilon) = \sigma_{DE1,v_i^+}^{sym}(\varepsilon) + \sigma_{DE2,v_i^+}^{sym}(\varepsilon) \quad (3.64)$$

Pour le cas à plusieurs symétries nous avons

$$\sigma_{DE,v_i^+}(\varepsilon) = \sum_{sym} \sigma_{DE,v_i^+}^{sym}(\varepsilon) \quad (3.65)$$

3.6 Cas ro-vibrationnel

Dans cette section, nous allons élargir le formalisme MQDT au cas rotationnel complet. Nous présentons ici les principales différences introduites dans les équations afin de prendre en compte les effets rotationnels. Une étude détaillée de la dynamique ro-vibrationnel a déjà été faite par O.Motapon et al [48], M.D.Epée Epée et al [49] etc... Dans chaque zone de l'espace des configurations, la fonction d'onde est décrite par les

bons nombres quantique ro-vibrationnels et électroniques. Dans la zone II, les bons nombres quantiques sont N , M et Λ , associés respectivement au moment angulaire total, à ses projections sur l'axe z du repère fixe du laboratoire et du repère de la molécule fixe, respectivement. La matrice de réaction (équation 3.5), devient :

$$\nu_{d_i, Nv^+}^{NMA}(E, E') = \langle \chi_{d_i}^{N\Lambda}(k_i, R) | V(R) | \chi_{N^+, v^+}^{\Lambda^+}(R) \rangle, \quad (3.66)$$

où N^+ le nombre quantique de rotation de l'ion moléculaire. Les éléments de la matrice \mathcal{K} changent et les coefficients de projection (équations 3.46 ; 3.47 3.48 et 3.49) deviennent :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{lN^+, \alpha}^{\Lambda} &= \left(\frac{2N^+ + 1}{2N + 1} \right)^{1/2} \langle l(\Lambda - \Lambda^+) N^+ \Lambda^+ | lN^+ N\Lambda \rangle \\ &\times \frac{1 + \tau^+ \tau (-1)^{N-l-N^+}}{[2(2 - \delta_{\Lambda^+, 0})(1 + \delta_{\Lambda^+, 0} \delta_{\Lambda, 0})]^{1/2}} \sum_v U_{lv, \alpha}^{\Lambda} \langle \chi_{N^+, v^+}^{\Lambda^+} | \cos(\pi \mu_l^{\Lambda}(R) + \eta_{\alpha}^{\Lambda}) | \chi_{Nv} \rangle \end{aligned} \quad (3.67)$$

$$\mathcal{C}_{d_j, \Lambda\alpha} = U_{d_j \alpha}^{\Lambda} \cos \eta_{\alpha}^{\Lambda} \quad (3.68)$$

Les autres coefficients de projection $S_{lN^+, \Lambda\alpha}$ et $S_{d_j, \Lambda\alpha}$, sont obtenus en remplaçant dans les équations (3.67) et (3.68) cosinus par sinus. $\langle \chi_{N^+, v^+}^{\Lambda^+} | \cos(\pi \mu_l^{\Lambda}(R) + \eta_{\alpha}^{\Lambda}) | \chi_{Nv}^{\Lambda} \rangle$ représente les couplages ro-vibrationnels entre les voies d'ionisation, μ_l^{Λ} le défaut quantique, τ^+ et τ sont rattachés à la symétrie de réflexion des fonctions d'onde électroniques de l'ion et du neutre respectivement, R la distance inter-nucléaire, les valeurs $+1$ ou -1 sont utilisées pour des états symétrique et antisymétrique, les indices d_j ($j = 0, 1, 2, \dots$) dénombrent les états dissociatifs d'une symétrie donnée, α énumère les voies propres construites par la diagonalisation de la matrice de réaction \mathcal{K} .

Les coefficients de projection des équations 3.67 et 3.68 comportent deux types de couplages qui contrôlent le processus : le couplage électronique exprimé par les éléments des matrice $U = U_{lv, \alpha}^{\Lambda}$ et η , et le couplage non-adiabatique entre les voies d'ionisation, qui est exprimé par les éléments de la matrice comportant le défaut quantique μ_l^{Λ} .

La formule des sections efficaces pour la récombinaison dissociative deviendra :

$$\sigma_{d \leftarrow N^+, v^+}^N(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \frac{2N + 1}{2N^+ + 1} \rho^{sym} \sum_{l, i} |S_{d_i, lN^+, v^+}^N|^2, \quad (3.69)$$

Et celle des transitions ro-vibrationnelles :

$$\sigma_{N^+, v^+ \leftarrow N^+, v^+}^N(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \frac{2N + 1}{2N^+ + 1} \rho^{sym} \sum_{l, l'} |S_{l'N^+, v^+, lN^+, v^+}^N - \delta_{l, l'} \delta_{v^+, v^+} \delta_{N^+, N^+}|^2. \quad (3.70)$$

Les coefficients de réactions sont obtenus en moyennant les sections efficaces avec une distribution des vitesses de maxwell :

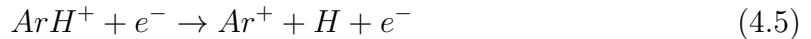
$$K(T) = \frac{8\pi}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (3.71)$$

Où T est la température du milieu étudié, ε l'énergie de collision et k_B la constante de Boltzman.

Chapitre 4

Étude des processus de collision électron/ ArH^+

L'argonium est la toute première molécule contenant un gaz rare à être détectée dans le milieu interstellaire. Après sa découverte pour la première fois en 2013 par Barlow et al [50] dans les milieux interstellaires, Schilke et al [51] en 2014 y ont découvert une nouvelle transition d'absorption encore non identifiée. Plusieurs études théoriques et expérimentales sur les processus de formation et de destruction de la molécule d' ArH^+ ont déjà été faites [50, 51, 52, 53, 54]. Ces processus sont les suivants [50, 55, 56] :



Cette molécule est principalement formée à partir de la réaction (4.3) après l'ionisation de l'Ar par les rayons cosmiques ou les photons secondaires produits par les rayons cosmiques [51, 57, 58]. La formation de l' ArD^+ est également possible à partir des espèces comportant du deutérium dans les réactions (4.1) et (4.3) [59].

Ces différentes études ont permis de déterminer l'intérêt majeur de cette molécule tant bien dans le domaine astrophysique que dans le domaine des plasmas. Je commencerais à détailler ces applications par une étude récente qui a été faite au sein de notre équipe de recherche [56]. Cette étude basée sur les trois niveaux vibrationnels les plus bas ($v_i^+ = 0, 1$ et 2) a montré que la molécule d'argonium est un bon traceur de gaz dans lequel la fraction de H_2 est faible. Dans le même ordre d'idées, Neufeld et al [60]

avaient montré que l'abondance d'argonium interstellaire culmine très près des surfaces des nuages diffus où la fraction d'hydrogène moléculaire, $f(\text{H}_2) = 2n(\text{H}_2)/n(\text{H})$ n'est que de $10^{-4} - 10^{-3}$.

Pour le domaine des plasmas plusieurs études ont été aussi réalisées. C'est le cas de Mitchel et al [61] et de Dorier et al [62] qui ont établi que l'argon est souvent utilisé comme gaz tampon dans les plasmas de traitement des matériaux. En effet, si de l'hydrogène est présent, ArH^+ est formé et peut être l'une des espèces ioniques les plus abondantes.

La chimie des plasmas argon-hydrogène a déjà été largement étudiée et il a été généralement supposé que la recombinaison de l'ion moléculaire ArH^+ est un processus rapide qui joue un rôle important dans la neutralisation du plasma à de faibles densités d'hydrogène.

ArH^+ est une molécule importante pour la modélisation de la cinétique des plasmas au bord des machines à fusion thermonucléaire, car elle est utilisée comme un agent de nettoyage de la paroi du Tokamak HL-1 [63].

Jimenez-Redondo et al [64] quand à eux se sont penché sur le rôle de l'argonium dans le domaine technologique. Ainsi ils ont montré que les ions argonium ArH^+ hautement énergétiques sont responsables de la plupart des pulvérisations des surfaces des matériaux en céramiques et métalliques dans les domaines de l'aéronautique, de l'automobile et de la médecine.

Ces différentes études suscitant ainsi notre attention et sachant que des composés de gaz rares peuvent se former dans la nature [65], nous avons donc décidé de faire une étude à haute énergie pour ce système. Ceci nous a conduit à améliorer et compléter les données moléculaires dans un premier temps. Ensuite nous avons calculé les sections efficaces qui nous ont permis, à l'aide d'une intégration de Maxwell, de déterminer les coefficients de vitesses afin de compléter les différentes données expérimentales et théoriques déjà existantes.

4.1 Données moléculaires de ArH^+

Les données moléculaires nécessaires pour l'étude de la dynamique de fragmentation sont : les courbes d'énergie potentielle des états électroniques les plus bas de l'ion cible, les courbes d'énergie potentielle des états dissociatifs du neutre, les différents couplages entre les états dissociatifs et les états de Rydberg du neutre ou ceux qui appartiennent au continuum d'ionisation, et enfin les défauts quantiques associés aux séries des états de Rydberg. Ces données de structure moléculaire sont obtenues à partir des méthodes

ab-initio de la matrice-R [66]. Cette méthode est une technique de diffusion quantique de pointe qui est utilisée pour calculer les propriétés des états électroniques liés et résonnants et ainsi que les largeurs d'autoionisation des résonances . Pour avoir de la précision dans le calcul de sections efficaces, il est nécessaire d'extrapoler les données obtenues par la matrice-R à basse distance internucléaire. D'autre part il est nécessaire de déterminer les limites asymptotiques correctes pour les grandes valeurs de la distance internucléaire et de compléter la partie de la courbe inexistante (entre la valeur ab-initio la plus grande de la distance internucléaire et la valeur maximum de la grille des distances jouant le rôle de limite asymptotique). Pour le cas de ArH^+ , le choix a été fait à partir d'une liste de limites atomiques de Ar^+ et H [67] (voire annexe A).

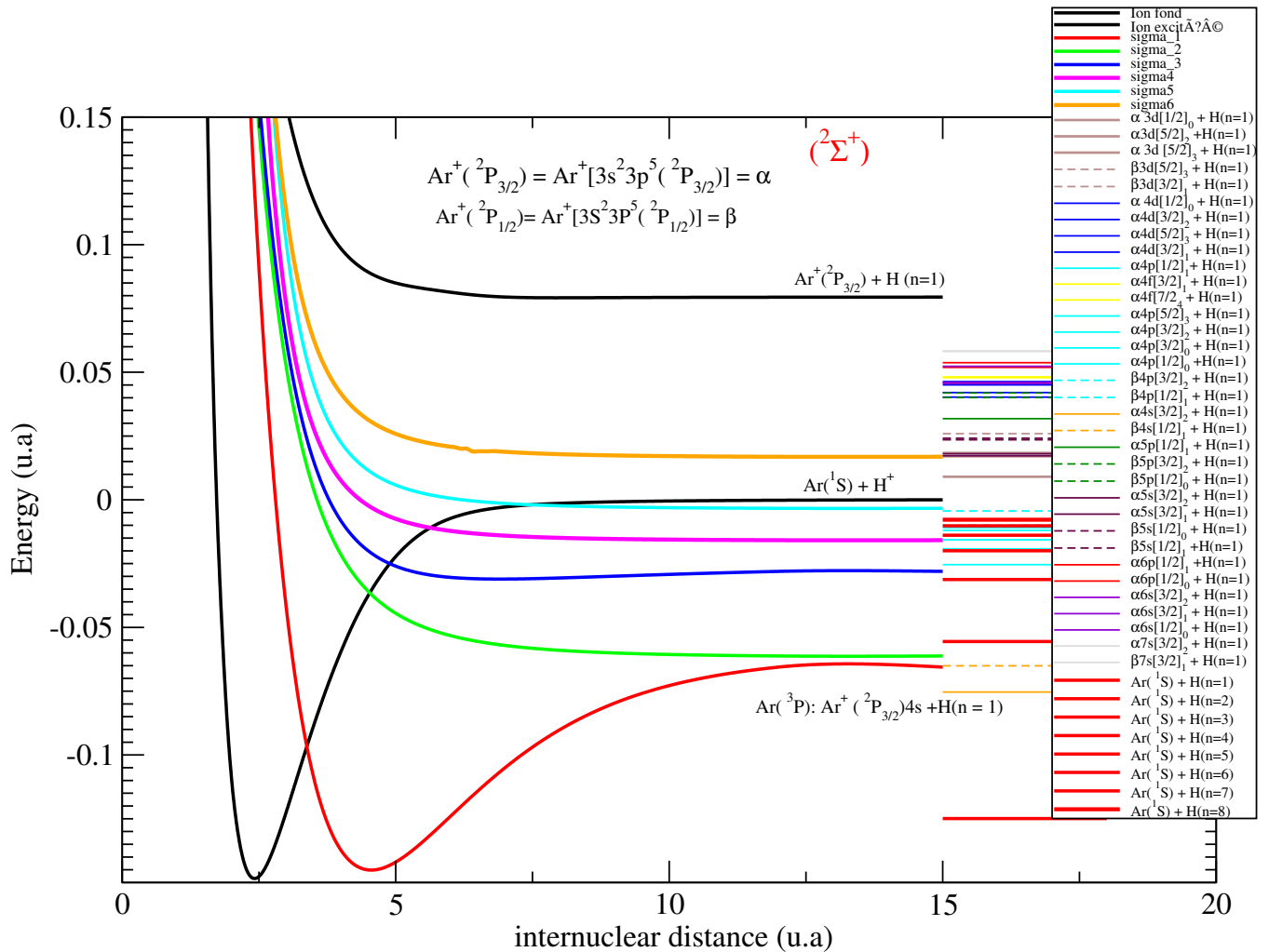


FIGURE 4.1 – États moléculaires : les courbes noires représentent les courbes d'énergies potentielles de l'ion fondamental et excité de ArH^+ , les autres courbes sont les différents états dissociatifs de la molécule neutre de la symétrie $^2\Sigma^+$ obtenue par la méthode de la matrice-R et enfin les traits horizontaux sont les limites asymptotiques prises en compte pour l'extrapolation des courbes dissociatives.

D'autres données importantes dans le calcul des sections efficaces d'une molécule sont les couplages électroniques entre les états dissociatifs et le continuum d'ionisation. Ils sont calculés à partir des largeurs d'auto-ionisation produites par la méthode de la matrice-R et suivi par une extrapolation du type gaussien aux petites et grandes distances internucléaires. La formule qui lie les couplages $V(R)$ et les largeurs $\Gamma(R)$ est donnée par l'équation suivante :

$$V(R) = \sqrt{\frac{\Gamma(R)}{2\pi}} \quad (4.6)$$

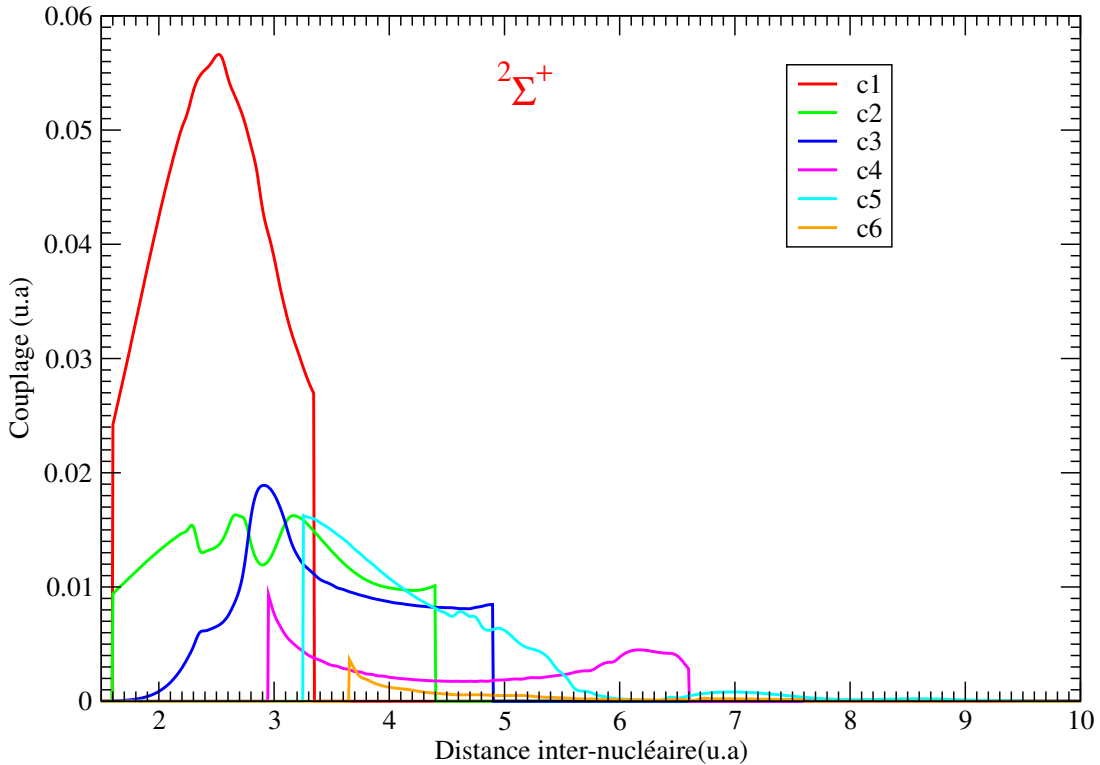


FIGURE 4.2 – Les différents couplages de la symétrie $^2\Sigma^+$ obtenue par la méthode de la matrice-R. Le premier couplage (c1) est le plus important. Il sera donc celui qui contribuera le plus dans le calcul de la section efficace

La précédente étude a été faite avec un certain nombre d'états dissociatifs et de couplages bien définis (3 pour la symétrie $^2\Sigma^+$; 2 pour la symétrie $^2\Pi$ et une pour $^2\Delta$) [56]. Dans la logique de continuer les études sur ce système à des énergies plus élevées de l'électron incident, nous avons décidé de répondre à l'appel des plasmiciens qui souhaiteraient avoir des données nécessaires et suffisantes pour la modélisation de la cinétique des plasmas.

Cette nouvelle étape nécessite non seulement la discrétisation du continuum vibrationnel mais aussi dans la détermination des états dissociatifs plus excités non pris en

compte dans l'étude précédente. Ainsi de nouveaux calculs ab initio ont été faits. Ces nouveaux calculs qui nous ont conduits à 6 états pour $^2\Sigma^+$, 5 pour $^2\Pi$ et 2 pour $^2\Delta$ (voir figure 4.3). La production ab initio de ces états étant extrêmement lourde, nous les avons compléter en utilisant la loi d'échelle

4.2 La loi d'échelle

À de basses énergies (inférieures à l'énergie de dissociation de l'ion), seulement les états dissociatifs bas et les états de Rydberg qui convergent vers la limite de dissociation de l'ion en état électronique fondamental sont suffisants pour étudier les processus de collision moléculaire. Plus l'énergie de l'électron croît, plus l'intervention des états dissociatifs encore plus excités est prise en compte. Ainsi, en se basant sur la convergence du défaut quantique μ par rapport à l'augmentation du nombre quantique n de l'état résonant, nous pouvons calculer les états dissociatifs qui se trouvent entre les états obtenus par la méthode de la matrice-R et le premier état excité de l'ion. Ces calculs sont possibles grâce à la loi d'échelle [68]. Cette formule qui génère les états de haute énergie est donnée par :

$$U_n(R) = U^{+*}(R) - \frac{Ryd}{n - \mu(R)}, \quad n \in [n_{min}, +\infty] \quad (4.7)$$

n_{min} correspond à la courbe la plus basse obtenue par la loi d'échelle. De même la largeur scalée est donc donnée par la formule suivante [68] :

$$\Gamma_n(R) = \frac{2Ryd}{(n - \mu(R))^3} \bar{\Gamma} \quad (4.8)$$

$\bar{\Gamma}$ est la largeur adimensionnelle déduite à partir des états les plus basses. À l'aide de la relation qui lie le couplage à la largeur (équation 4.6), nous obtenons la valeur du couplage scalée (voir formule 10, 11 et 12 de l'article qui suit).

Toutes ces démarches nous conduisent à la conception de toutes les données de base nécessaires à l'étude des sections efficaces de la molécule de ArH^+ - Figure 4.3

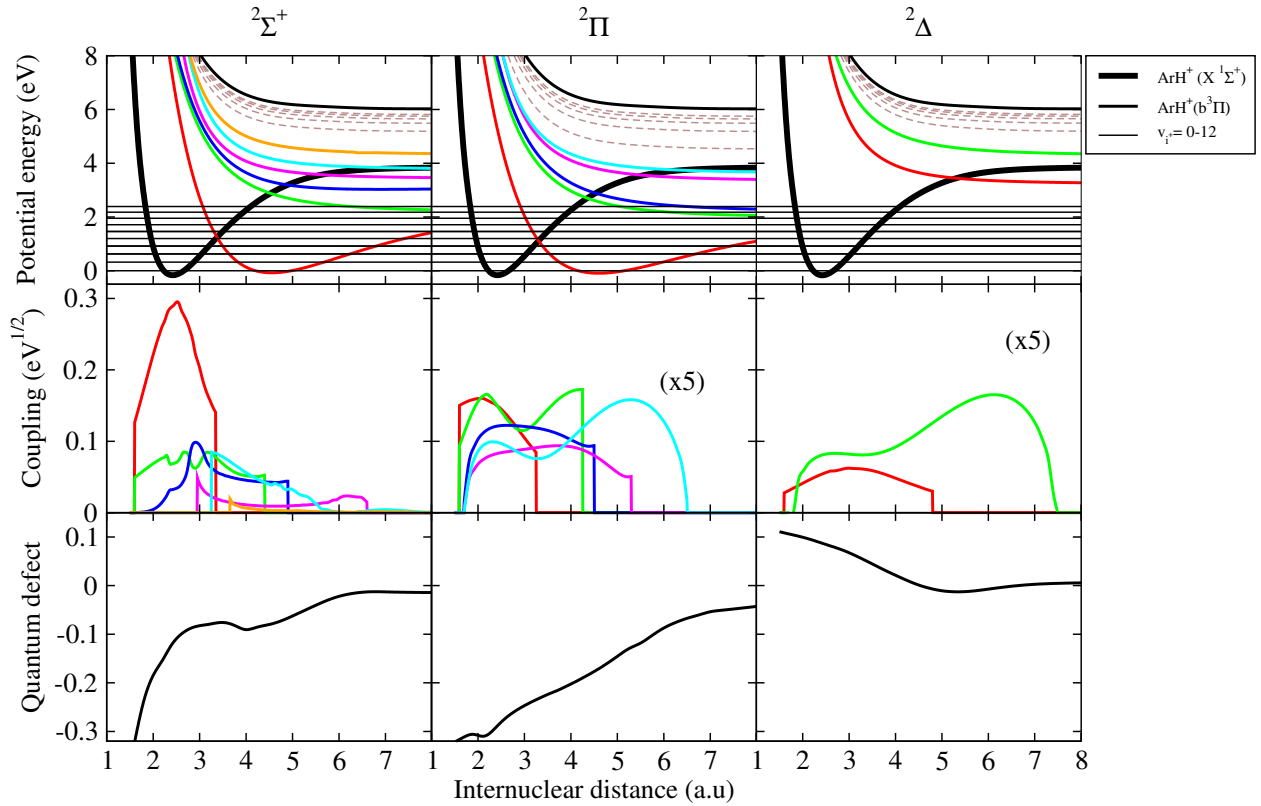


FIGURE 4.3 – Données moléculaires de ArH^+ pour les différentes symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$: sur la première ligne, nous avons les courbes des énergies potentielles de l’ion fondamental et de l’ion excité (courbes noires). Les courbes de dissociation d’ ArH obtenues par des méthodes ab-initio de la chimie quantique (en couleurs et traits continus), les courbes dissociatives générées obtenues à l’aide de la loi d’échelle (marron en traits discontinus) et les voies d’ionisation en traits horizontaux. Sur la deuxième ligne nous avons les couplages entre les différentes voies de dissociation et l’ion fondamental. Et enfin sur la troisième ligne nous avons les défauts quantiques pour chaque symétrie.

4.3 Étude de la convergence : détermination du nombre maximal de courbes générées pour le calcul de section efficace

Avec la loi d’échelle, nous avons la possibilité de générer une infinité d’états dissociatifs. Pour déterminer le nombre nécessaire à utiliser dans nos calculs, nous procédons à une étude de la convergence. Cette étude nous permet de suivre l’évolution de la contribution de chaque courbe dissociative dans le résultat de la section efficace. Nous avons fait une première étude avec les courbes ab-initio (obtenues à l’aide de la matrice-R.) pour les processus de la recombinaison dissociative et de l’excitation dissociative - Figure 4.4

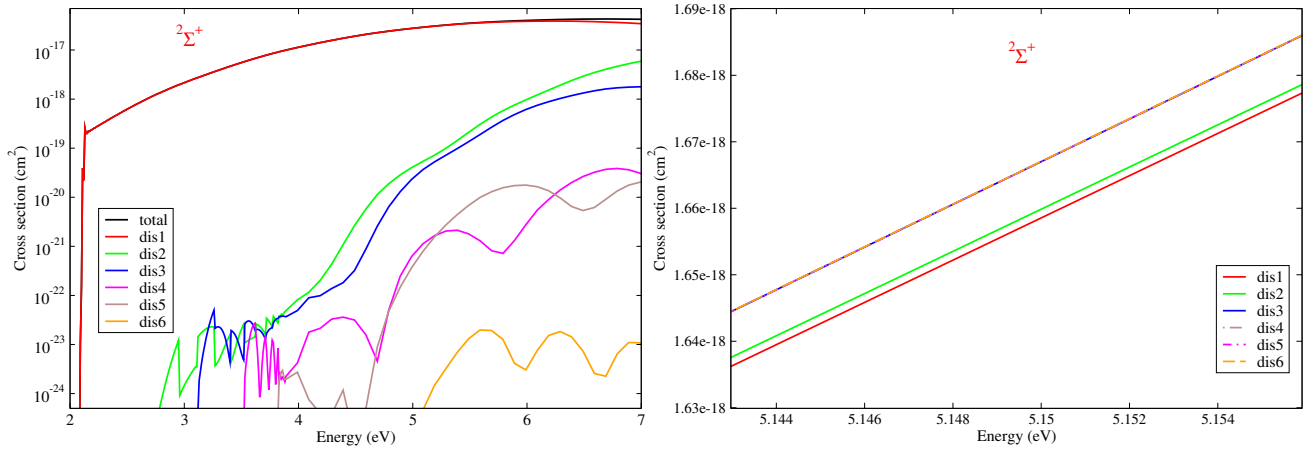


FIGURE 4.4 – Étude de l'évolution de la section efficace de la recombinaison dissociative (figure à gauche) et l'excitation dissociative (figure à droite) liée à la contribution de chaque courbe dissociative. Pour la figure à gauche, la courbe noire qui représente la section efficace globale (somme des sections efficaces partielles obtenue pour chaque voie dissociative) et la courbe rouge qui correspond à la section efficace de la première voie dissociative sont presque identiques. Cela se justifie par son couplage qui est plus grand que les autres (voir figure 4.3 symétrie $2\Sigma^+$) Les autres courbes contribuent moins car elles ont un faible couplage. Pour le cas de l'excitation dissociative, nous pouvons remarquer que contrairement à la recombinaison dissociative, la section efficace croît avec les courbes dissociatives cela est dû au fait que l'excitation dissociative devient de plus en plus importante quand on converge vers le continuum vibrationnel.

Une deuxième étude porte sur le choix du nombre de courbes générées à utiliser pour les calculs de la dynamique. Pour cela nous avons décidé de faire une comparaison entre les résultats de la récombinaison dissociative obtenus avec 5 courbes et 10 courbes générées. Nous avons remarqué que nous obtenons les mêmes résultats.

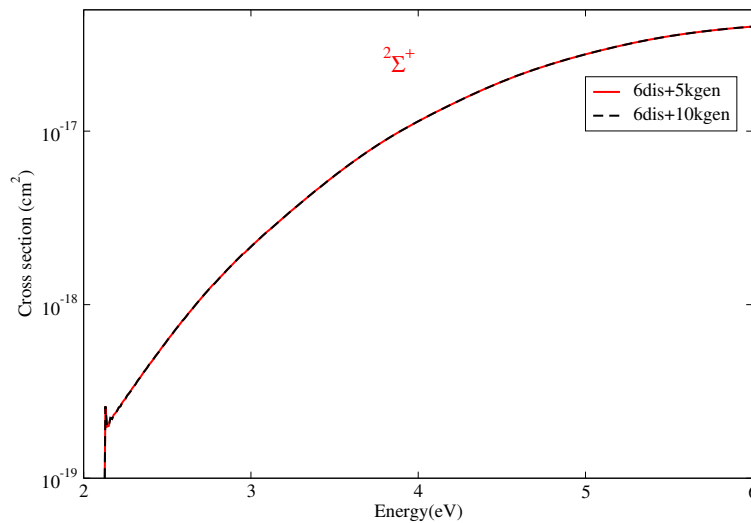


FIGURE 4.5 – Étude de la convergence de la recombinaison dissociative : comparaison des sections efficaces obtenues avec 5 ou 10 courbes générées

À la suite de cette étude de convergence nous avons donc adopté le choix de 5 courbes générées pour nos calculs de sections efficaces.

4.4 Sections efficaces

En utilisant l'ensemble des données moléculaires (Courbes des énergies potentielles, les couplages électroniques et défauts quantiques) déterminées précédemment, nous avons effectué à l'aide de la MQDT une série de calculs des sections efficaces pour les différents processus de collision électron/ ArH^+ des 24 niveaux vibrationnels donnés par le tableau suivant.

v^+	ϵ_{v^+} (eV)	v^+	ϵ_{v^+} (eV)
0	0.000	12	2.951
1	0.321	13	3.112
2	0.627	14	3.260
3	0.920	15	3.395
4	1.198	16	3.514
5	1.462	17	3.3.618
6	1.713	18	3.704
7	1.951	19	3.771
8	2.176	20	3.818
9	2.388	21	3.846
10	2.589	22	3.861
11	2.776	23	3.870

TABLE 4.1 – Tableau des énergies de différents niveaux vibrationnels obtenu à partir de la méthode de grille de Fourier. les énergies de dissociation sont $D_e = 4.039$ ev et $D_0 = 3.8725$ ev. la valeur de la distance d'équilibre est $R_e q = 2.419$ a.u.

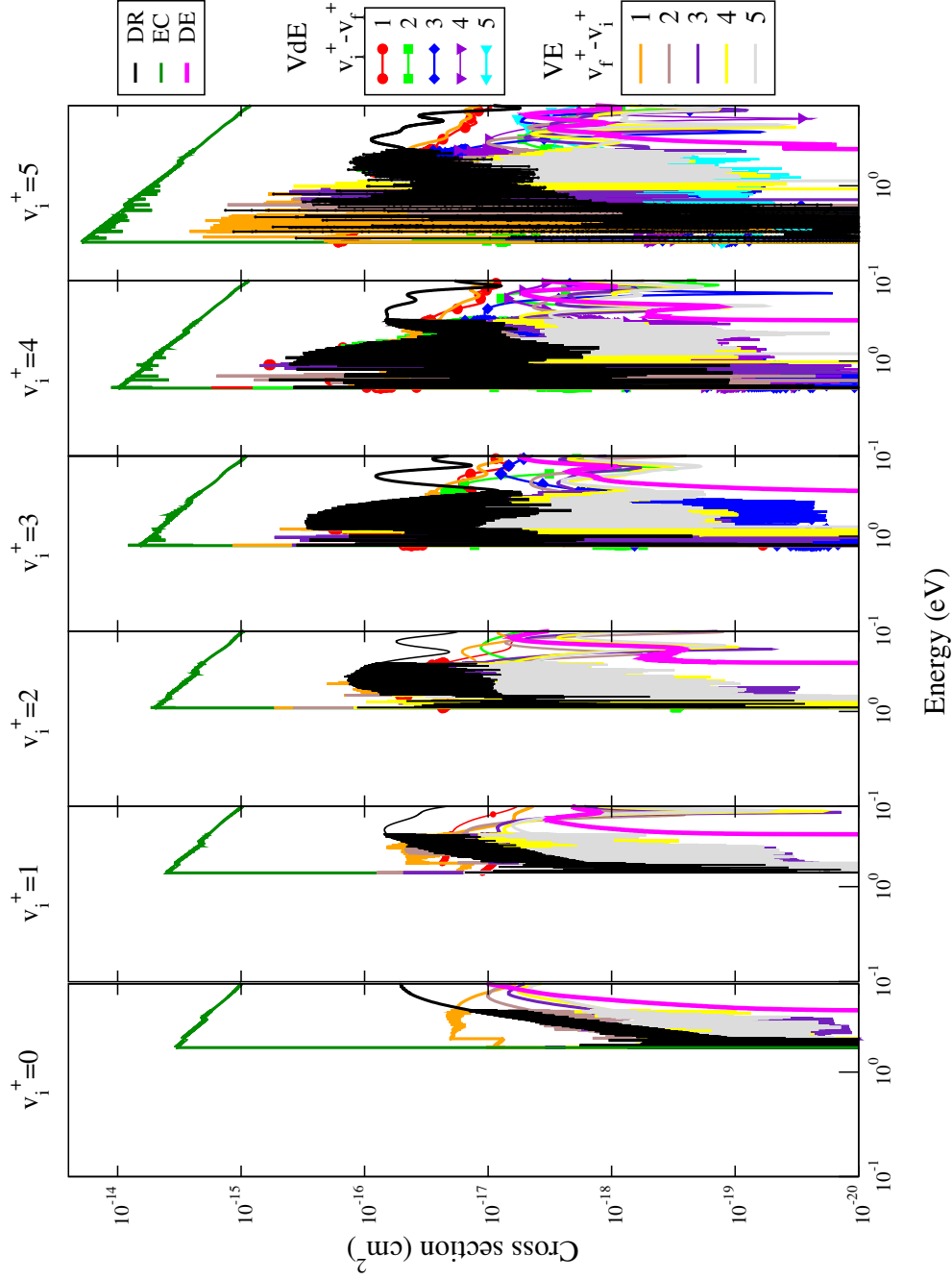


FIGURE 4.6 – Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 0 - 5$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta).

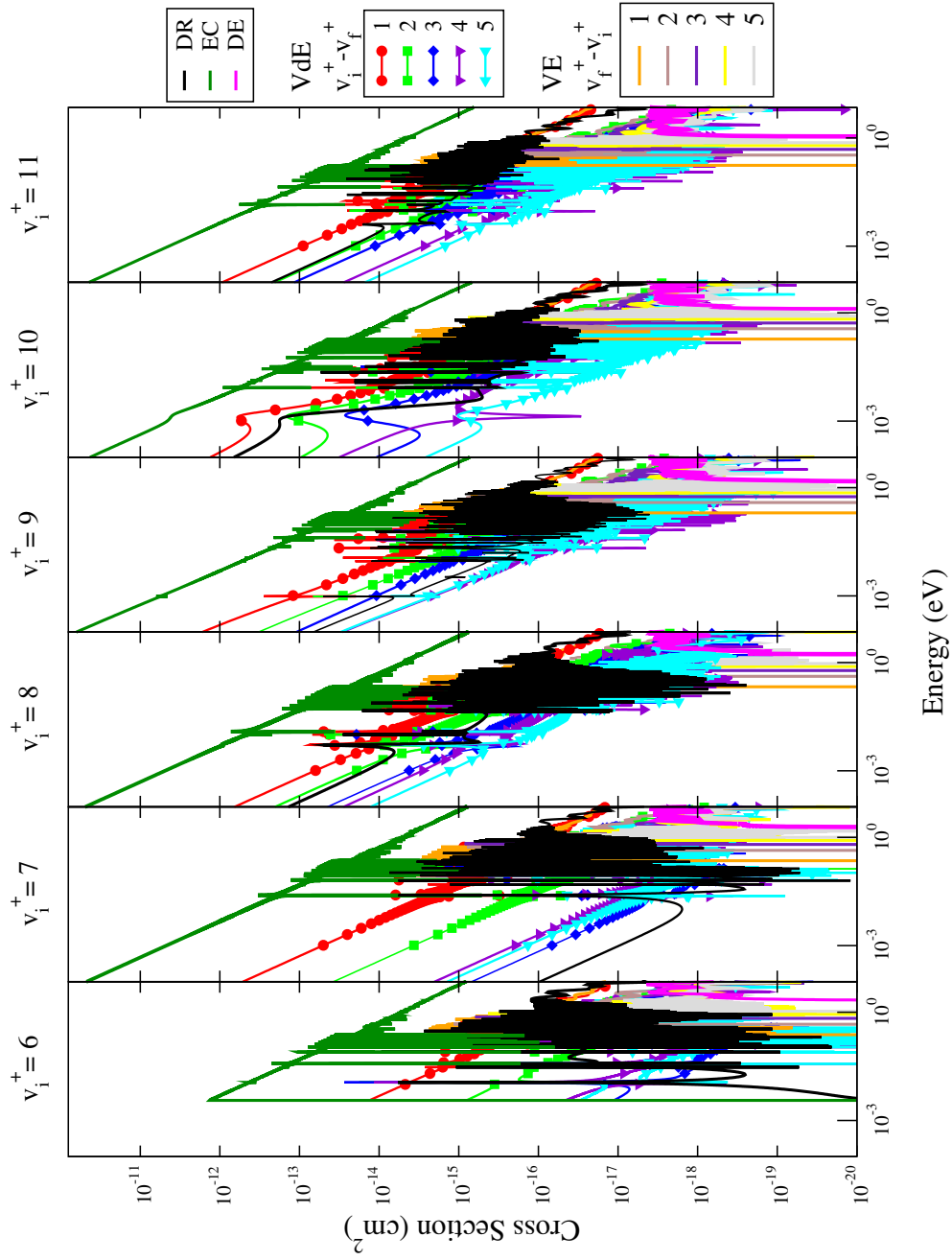


FIGURE 4.7 – Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 6 - 11$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta).

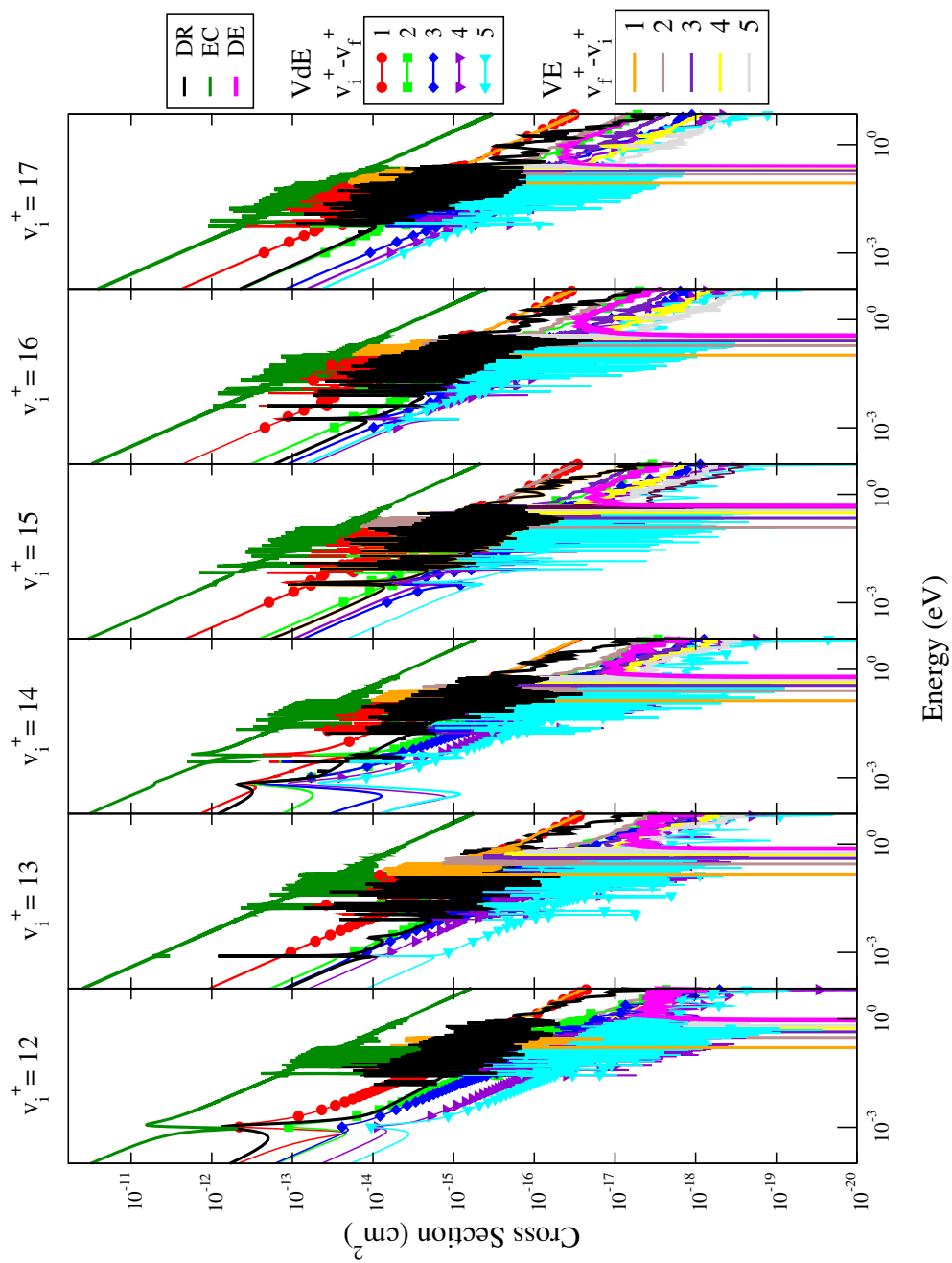


FIGURE 4.8 – Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 12 - 17$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta).

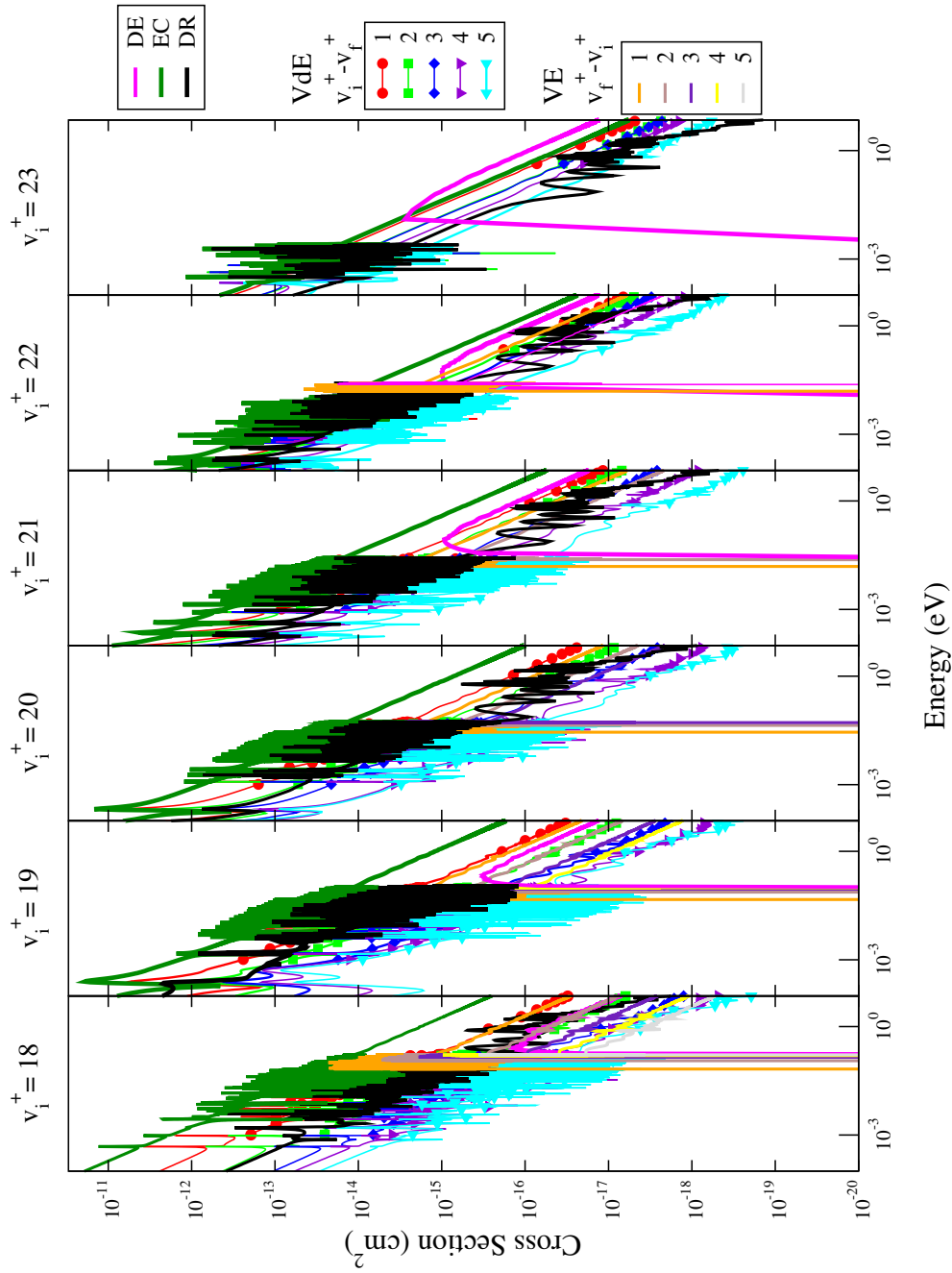


FIGURE 4.9 – Sections efficaces pour les processus de collision électron/ ArH^+ pour les niveaux vibrationnels $v_i^+ = 18 - 23$: recombinaison dissociative (courbe noire), collisions élastiques (courbe verte), désexcitation vibrationnelle (courbes en couleur avec des symboles) excitation vibrationnelle (courbes de couleur fines) et l'excitation dissociative (courbes en magenta).

Les figures ci-dessus (figures 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9) représentent les sections efficaces sur la somme des 3 symétries ($^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$). Les calculs sont faites dans la partie du discret (10^{-5} - 3,87eV) avec le processus total (combinaison du mécanisme direct et indirect) et dans le continuum avec le processus direct. L'utilisation du mécanisme total est due au fait qu'à basse énergie nous avons encore des voies d'ionisation fermées qui sont responsables des résonances observées due à la capture de l'électron dans des états de Rydberg. Ces résonances disparaissent dans le continuum car nous n'avons plus aucun état de Rydberg. En observant ces graphes pour les 7 premiers niveaux vibrationnels (0-6), nous pouvons remarquer que les sections efficaces à des énergies très faibles sont nulles. Cela se justifie par le fait qu'aucune voie dissociative n'est encore ouverte. Dès l'ouverture de ces voies, nous pouvons remarquer une allure particulière des courbes de la recombinaison dissociative qui croît au lieu de décroître comme nous pouvons remarquer avec les autres niveaux vibrationnels. Dans ce cas particulier d' ArH^+ , nous avons utilisé un seul cœur ionique qui est celui de l'ion fondamental et l'excitation dissociative se résume à la DE1. Pour ce cas, l'excitation dissociative n'a lieu qu'au-dessus du seuil de dissociation de l'ion fondamental. Plus les niveaux vibrationnels augmentent, plus nous nous approchons du continuum et plus l'excitation dissociative devient important par rapport à la recombinaison dissociative. Cela pourrait être justifié par la décroissance de la recombinaison dissociative à haute énergie

Les sections efficaces de collisions élastiques sont plus grandes que celles des autres processus car elles restent la réaction la plus probable.

4.5 Taux de réaction

Nous avons précédemment vu dans le chapitre 3 sur la MQDT que les taux de réaction étaient obtenus par une intégration de Maxwell des sections efficaces (équation 3.71). La figure 4.10 nous présente les coefficients de vitesses des différents processus dont on a calculé les sections efficaces. Ils sont calculés sur un intervalle de température compris entre 100 et 16500 kelvins. Pour les cas de l'excitation et la désexcitation vibrationnelle nous nous sommes limités à des transitions vibrationnelles $|\Delta v^+| = 1$. Les graphes de la DR, de la VE et de la VdE présentent des courbes avec des comportements différents. Pour les cas de $v_i^+ = 0-5$ nous avons des seuils qui représentent des seuils d'ouverture des voies de dissociation pour la DR et la différence d'énergie entre le niveau final et le niveau initial pour les cas de la VE et de la VdE. Pour le cas de la DE, elle correspond à la différence de l'énergie du seuil de dissociation de l'ion et du niveau vibrationnel considéré.

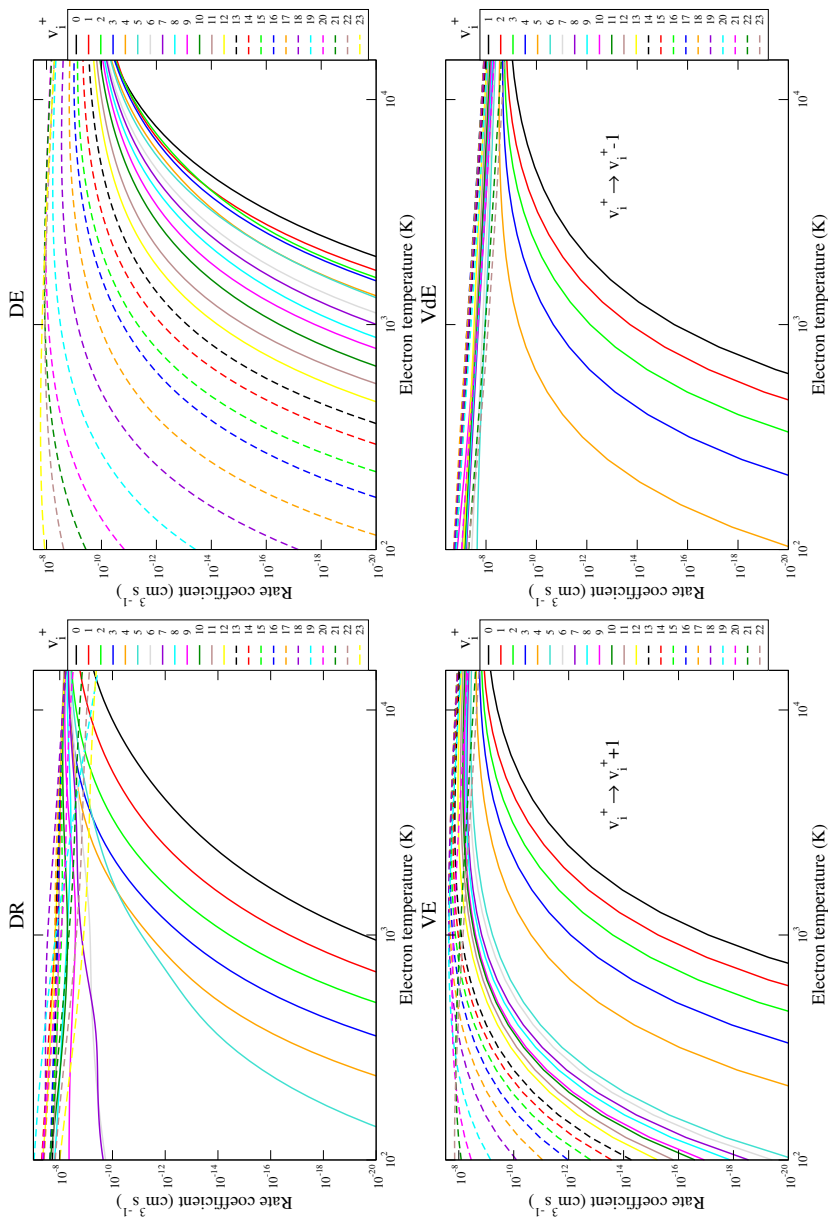


FIGURE 4.10 – Coefficient de vitesse de la recombinaison dissociative et des processus compétitifs (excitation dissociative, excitation et désexcitation vibrationnelle) de $\text{ArH}^+(X^2\Sigma^+, v_i^+ = 0 - 23)$ en fonction de la température de l'électron incident

4.6 Article soumis

Electron collisions with ArH^+ molecular ions: highly excited vibrational states and dissociative excitation

E. Djuissi,¹ A. Bultel,² J. Tennyson,^{1,3} I.F. Schneider,^{1,4} and V. Laporta^{5,*}

¹Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, UMR6294-CNRS-Université Le Havre Normandie, 76058 Le Havre, France

²Laboratoire CORIA, UMR6614-CNRS-Université de Rouen Normandie, 76801 Saint-Etienne de Rouvray, France

³Department of Physics and Astronomy, University College London, London, London, WC1E 6BT, UK

⁴Laboratoire Aimé-Cotton, CNRS-Université Paris-Sud-ENS Cachan-Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

⁵Istituto per la Scienza e Tecnologia dei Plasmi, CNR, 70125 Bari, Italy

A theoretical investigation of dissociative recombination and dissociative excitation processes involving electron collisions with the argonium ion (ArH^+) at energies up to 7 eV is presented. Curves and couplings obtained using R-matrix calculations are used to provide the input for molecular dynamics calculations based on the Multichannel Quantum Defect Theory. A full set of vibrationally resolved cross sections and rate coefficients is presented for the kinetic modeling of argon-containing non-equilibrium plasma.

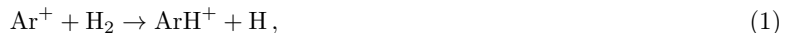
PACS numbers: xxxxx

I. INTRODUCTION

Collisions of electrons with the argonium molecular ion (ArH^+) contribute to the kinetics in numerous natural and industrial cold ionized media. From the technological point of view, ArH^+ is involved in low pressure argon-hydrogen containing plasma, such as those used for etching and cleaning applications. Particularly interesting is its use for cleaning of the HL-1 tokamak wall based on its interaction with a radiofrequency plasma [1]. Argon is preferred to other rare gases for cleaning because of the greater production of its hydride ion which leads to higher efficiency cleaning processes [2]. Argonium is also involved in the surface treatments such as plasma sprays used in aeronautics, gas turbines and automotive fields [3] or in the control of the surface properties of polymers [4]. Conversely, rare-gas hydride ions are also of interest for metrology applications. Indeed, ArH^+ transitions will be used as frequency standards in the terahertz region when precise locking of oscillators is required in quantum cascade lasers or resonant tunnel diodes [5]. Within the framework of metrology, ArH^+ plays a significant role in the analysis performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [6].

In natural systems, ArH^+ was recently detected in the Crab Nebula using the Herschel Space Observatory [7] which has resulted in studies of its interstellar medium chemistry [8].

ArH^+ molecular ion is easily formed when argon and hydrogen react with each other and it plays a significant role in the chemistry at temperatures lower than 3 eV [9]. The formation processes:



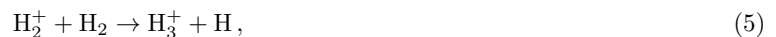
are much more efficient [10] than direct charge exchange:



Following reactions (1) and (2), the charge is redistributed to different species, which can lead to modification of the ambipolar diffusion processes. In addition, the formation of ArH^+ opens a channel which can lead to the production of the H_3^+ ion *via* argon [11],



whose rate coefficient is around a half of the rate coefficient characterizing the main channel,

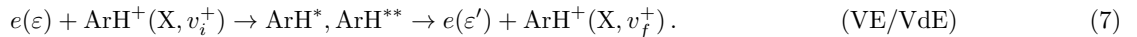


*Electronic address: vincenzo.laporta@istp.cnr.it

in low pressure pure hydrogen plasmas [12]. An assessment of ArH^+ density is therefore important in non-equilibrium conditions.

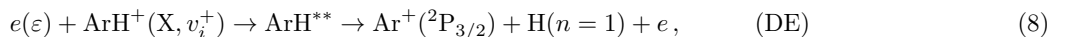
The above reactions occur, principally, in low pressure inductively coupled plasma in supersonic expansions [13] such as those used for plasma remote deposition. In other recombining plasma, such as plasma arcs at low pressure, dissociative recombination of ArH^+ is the main source of hydrogen atoms in excited states [14]. Therefore departure from equilibrium can only be modeled by including the behavior of ArH^+ .

In spite of its importance, little experimental [15–19] or theoretical information exists for ArH^+ . To provide data for astrochemistry modelling, Abdoulanziz et al. [20] performed calculations using a Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT) approach [21, 22] and the R-matrix method [23, 24] which provided cross sections and rate coefficients for dissociative recombination (DR) and vibrational excitation/de-excitation (VE/VdE) processes at low energy [7, 25]:



Here v_i^+ and v_f^+ represent the initial and the final vibrational quantum numbers of the target, respectively; ε is the incident electron energy, and ArH^* , ArH^{**} stand for the intermediate bound Rydberg states and for the resonant dissociative states of the neutral molecule, respectively.

However, the data presented by Abdoulanziz et al. [20] are less accurate for highly excited vibrational levels - $v_i^+ > 2$ - and for energies of the electron above the dissociation threshold of the target ion, where dissociative excitation (DE) competes the other collisional processes. The goal of the present work is to continue the calculations initiated by Abdoulanziz et al. [20] by including in our theoretical approach all the relevant dissociative states whose potential energy curves (PECs) are situated below the PEC of the lowest excited state of the ion. For energies of the incident electron for which the total energy of the system is higher than the dissociation limit of the ground electronic state of the ArH^+ , we also take into account the vibrational continuum. This approach allows us to quantify the dissociative excitation process:



and its effect in the competition with the processes (6) and (7). On the other hand, this improved approach is by far more appropriate than the previous one for the modeling of the reactive collisions of electron with the ions in highly excited vibrational states.

This paper is organized as follows: In section II we present the molecular structure data used in our model. Section III gives a brief description of the theoretical approach to the quantum dynamics governing the processes (6-8). The DR, VE, VdE and DE cross sections and rate coefficients are given and discussed in section IV. The paper ends with our conclusions.

II. MOLECULAR STRUCTURE DATA

The study of molecular quantum dynamics relies on the determination of appropriate molecular structure data. In the case of electron-molecular cation scattering, these data are essentially represented by: (i) the potential energy curves U^+ for the target ArH^+ and $U_{d,n}^\Omega$ for the neutral resonant dissociative states ArH^{**} , n being the principal quantum number with respect to the lowest excited state of the ion ArH^+ ($b\ ^3\Pi$), (ii) the quantum defect μ_{Ryd}^Ω characterizing the Rydberg series of ArH^* and (iii) the electronic couplings $V_{d,n}^\Omega(R)$ between the n resonant dissociative ($\text{ArH}^{**} \rightarrow \text{Ar} + \text{H}$) states and the ionisation continuum ($e^- + \text{ArH}^+$). For the current $e^- + \text{ArH}^+$ system, three symmetries - labeled by Ω - are considered: $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, and $^2\Delta$. Our previous study [20] employed the *ab initio* R-matrix method [23], using the UKRMol package [24], to characterize six low-lying resonant states. Since the aim of the present paper is to extend the approach used by Abdoulanziz et al. [20] to the electron impact reactivity of highly excited ions and to the study of the DE, we calculated seven more resonant states – three for the $^2\Sigma^+$ symmetry, three for the $^2\Pi$ symmetry and one of $^2\Delta$ symmetry – giving a total of 13 *ab-initio* resonant states. These states span energies up to 7 eV, which allows the dissociation region to be correctly taken into account.

To fill the gap between the *ab-initio* resonance states and the first electronic excited state of ArH^+ , a Rydberg scaling-law [26] was used for each symmetry Ω to generate further approximate resonance PECs. This scaling-law is based on the convergence of the quantum defect μ_n^Ω - with respect to the increase in the principal quantum number n of the resonant state - to its value at the ionization threshold.

Labelling the principal quantum number of the most excited dissociative states of symmetry Ω produced *ab initio* as n_n^Ω - the sixth state for the $^2\Sigma^+$ symmetry, the fifth for the $^2\Pi$ one and the second for the $^2\Delta$ one - and setting

TABLE I: Molecular constants (reduced mass, equilibrium distance and dissociating energies) for $^{40}\text{ArH}^+$ in its ground electronic state and the energies of the corresponding vibrational levels. Comparison with the experimental data of Hotop et al. [28] is given in parentheses.

μ (a.u.)	1791.94		
R_{eq} (a.u.)	2.419 (2.419)		
D_e (eV)	4.039 (4.025)		
D_0 (eV)	3.8725		
v^+	ϵ_{v^+} (eV)	v^+	ϵ_{v^+} (eV)
0	0.000	12	2.949
1	0.321	13	3.110
2	0.627	14	3.258
3	0.919	15	3.393
4	1.197	16	3.513
5	1.461	17	3.617
6	1.712	18	3.703
7	1.949	19	3.770
8	2.174	20	3.817
9	2.387	21	3.846
10	2.587	22	3.861
11	2.774		

$n_{min}^\Omega = n_h^\Omega + 1$, we generated the approximate PEC's for the further excited states with principal quantum numbers in the range $[n_{min}^\Omega, n_{max}^\Omega]$ by applying the formula:

$$U_{d,n}^\Omega(R) = U^{+*}(R) - \frac{Ryd}{[n - \mu_{n_h^\Omega}^\Omega(R)]^2}, \quad n = n_{min}^\Omega, \dots, n_{max}^\Omega, \quad (9)$$

where U^{+*} represents the PEC of the lowest excited electronic state of the ion, n_{min}^Ω is 7, 6 and 3 for the symmetries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, and $^2\Delta$, respectively. After checking convergence, we set $n_{max}^\Omega = n_{min}^\Omega + 4$ for each symmetry so that in total we have 25 resonant states in our model. The corresponding resonance widths are given by:

$$\Gamma_{d,n}^\Omega(R) = \frac{1}{[n - \mu_{n_h^\Omega}^\Omega(R)]^3} \bar{\Gamma}_d^\Omega(R), \quad n = n_{min}^\Omega, \dots, n_{max}^\Omega, \quad (10)$$

where $\bar{\Gamma}_d^\Omega(R)$ is given by :

$$\bar{\Gamma}_d^\Omega(R) = \Gamma_{d,n_h^\Omega}(R) [n_h^\Omega - \mu_{n_h^\Omega}^\Omega(R)]^3. \quad (11)$$

The electronic couplings are calculated using:

$$V_{d,n}^\Omega = \sqrt{\frac{\Gamma_{d,n}^\Omega}{2\pi}}, \quad n = n_{min}^\Omega \dots n_{max}^\Omega. \quad (12)$$

Figure 1 summarizes the molecular structure data used in the calculations, while Table I lists the ArH^+ vibrational states considered along with spectroscopic parameters, and Table II shows the asymptotic limits of the ArH^{**} resonant states with products and the relevant symmetries. The vibrational levels and the pseudo-continuum part of the ArH^+ spectrum were computed using the spectral representation method [27].

III. MULTICHANNEL QUANTUM DEFECT THEORY (MQDT) APPROACH

A. Reactive processes below the ion dissociation threshold

Quantum dynamics calculations were performed in the framework of the Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT) approach [21, 29–35]. The MQDT methodology has already been applied in previous work [22, 34–38],

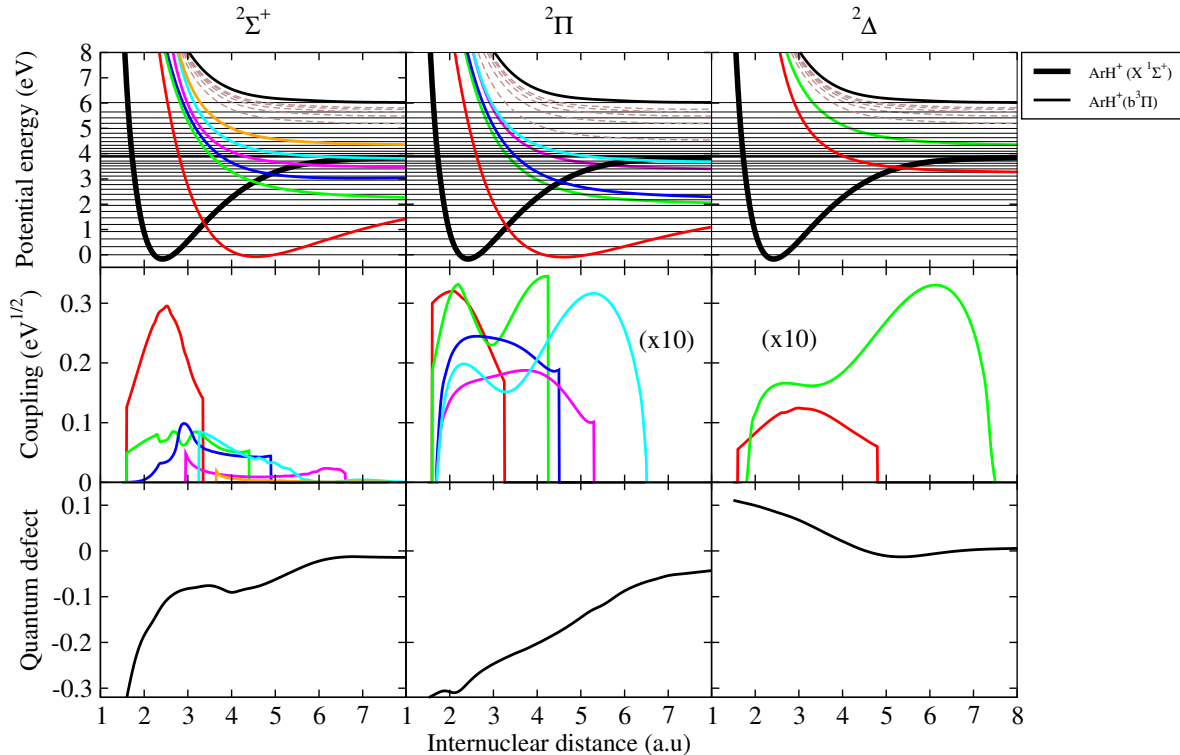


FIG. 1: Summary of the molecular data used in the calculations for symmetries, Ω , equal to ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$ and ${}^2\Delta$. Top row: Potential energy curves (PECs). The solid thick black curves are the PECs of the ArH^+ ion. Solid colored curves represent the resonant states of ArH obtained using the R-matrix method; dashed curve were generated using the scaling law. The thin black horizontal lines are the vibrational levels of the ground state of the ion. Those situated above the asymptotic limit of the PEC of the ground state correspond to the discretization of the continuum, invoked at the end of section II. Only a quarter of them are drawn, in order to keep the figure readable. Middle row: Electronic couplings for R-matrix states only. To aid visualization, the ${}^2\Pi$ and ${}^2\Delta$ symmetry coupling curves are scaled by a factor 10. Bottom row: Quantum defects μ_{Ryd}^Ω of the mono-excited Rydberg series.

TABLE II: Asymptotic limits of the ArH^{**} resonant states relevant for low-energy impact collisions. The energy are given with respect to the $v^+ = 0$ vibrational level of ArH^+ .

Channel	Energies (eV)	Symmetries
$\text{Ar}({}^2P_{3/2} 4s) + \text{H}(n = 1)$	1.822	$1 {}^2\Pi$
$\text{Ar}({}^2P_{1/2} 4s) + \text{H}(n = 1)$	2.102	$1 {}^2\Sigma^+, 2 {}^2\Pi$
$\text{Ar}({}^1S) + \text{H}(n = 3)$	2.369	$2 {}^2\Sigma^+, 3 {}^2\Pi,$
$\text{Ar}({}^2P_{3/2} 4p) + \text{H}(n = 1)$	3.181	$3 {}^2\Sigma^+$
$\text{Ar}({}^1S) + \text{H}(n = 5)$	3.329	$1 {}^2\Delta, 4 {}^2\Pi$
$\text{Ar}({}^2P_{1/2} 4p) + \text{H}(n = 1)$	3.576	$4 {}^2\Sigma^+$
$\text{Ar}({}^1S) + \text{H}(n = 7)$	3.595	$5 {}^2\Pi$
$\text{Ar}({}^2P_{1/2} 4p) + \text{H}(n = 1)$	3.754	$5 {}^2\Sigma^+$
$\text{Ar}({}^2P_{3/2} 5s) + \text{H}(n = 1)$	4.337	$2 {}^2\Delta, 6 {}^2\Sigma^+$

where full theoretical details can be found. Consequently, here we present the main features only. As we neglect rotational couplings, meaning that Λ -mixing is neglected, the approach described below is applied separately for each symmetry, Ω . To simplify the notation, we do not specify the index Ω , unless necessary.

Basically, in the MQDT approach for electron-molecular cation scattering, one has to build-up the reaction matrix

\mathcal{K} which satisfies the Lippmann-Schwinger equation [39]:

$$\mathcal{K} = \mathcal{V} + \mathcal{V} \frac{1}{E - \mathbf{H}_0} \mathcal{K}, \quad (13)$$

where \mathbf{H}_0 is the zero-order Hamiltonian of the system, E is the total energy and \mathcal{V} is the interaction matrix whose non-vanishing elements depend on the electronic couplings $V_{d,n}^\Omega$:

$$\mathcal{V}_{d,n}^\Omega(E) = \langle \chi_{d,n}^\Omega(E) | V_{d,n}^\Omega | \chi_{v^+} \rangle, \quad (14)$$

where $\chi_{d,n}^\Omega$ and χ_{v^+} are the nuclear wave function corresponding to the resonant states $U_{d,n}^\Omega(R)$ and to the target ion $U^+(R)$, respectively. In the following, we consider the second-order perturbation theory solution of Eq. (13) with the \mathcal{K} matrix on its right-hand side replaced by the \mathcal{V} matrix.

Short-range eigenchannels functions are obtained by diagonalizing the reaction matrix \mathcal{K} :

$$\mathcal{K}\mathcal{U} = -\frac{1}{\pi} \tan(\eta)\mathcal{U}, \quad (15)$$

via the phase shifts η and the eigenfunctions \mathcal{U} . Conversely, to obtain long-range solutions, where the Born-Oppenheimer representation is no longer valid and Λ , for each symmetry Ω , cannot be treated as a good quantum number, a frame transformation is performed linking the \mathcal{U} basis set to the asymptotic channels v^+ and d via the projection matrices \mathcal{C} and \mathcal{S} :

$$\mathcal{C}_{v^+:\Omega\alpha} = \sum_v \mathcal{U}_{v:\alpha}^\Omega \langle \chi_{v^+} | (\cos(\pi\mu_{Ryd}^\Omega + \eta_\alpha^\Omega) | \chi_v^\Omega \rangle), \quad (16)$$

$$\mathcal{C}_{d,n:\Omega\alpha} = \mathcal{U}_{d,n:\alpha}^\Omega \cos(\eta_\alpha^\Omega). \quad (17)$$

The coefficients of the matrix \mathcal{S} are obtained by replacing cosine by sine in the above formulas. In Eq. (16), χ_v^Ω represents the vibrational wave function in a Rydberg state and here we make the approximation $\chi_v^\Omega \approx \chi_{v^+}$.

From the projection matrices \mathcal{C} and \mathcal{S} , the generalized diffusion matrix \mathbf{X} can be written:

$$\mathbf{X} = \frac{\mathcal{C} + i\mathcal{S}}{\mathcal{C} - i\mathcal{S}} = \begin{pmatrix} X_{oo} & X_{oc} \\ X_{co} & X_{cc} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

where the elements are rearranged in four sub-matrices by considering open (o) and closed (c) channels; the “physical” scattering matrix \mathcal{S} is obtained by elimination of the closed channels:

$$\mathcal{S} = X_{oo} - X_{oc} \frac{1}{X_{cc} - \exp(-i2\pi\nu)} X_{co}, \quad (19)$$

where $\exp(-i2\pi\nu)$ represents the matrix with effective quantum number ν_{v^+} associated with the vibrational threshold of the closed ionization channels.

Finally, from the scattering matrix \mathcal{S} , the cross sections for dissociative recombination and the vibrational transition processes reads:

$$\sigma_{d \leftarrow v_i^+}(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \sum_\Omega \rho^\Omega \sum_n \left| \mathcal{S}_{d,n:v_i^+}^\Omega \right|^2, \quad (20)$$

$$\sigma_{v_f^+ \leftarrow v_i^+}(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon} \sum_\Omega \rho^\Omega \left| \mathcal{S}_{v_f^+:v_i^+}^\Omega - \delta_{v_f^+v_i^+} \right|^2, \quad (21)$$

where ρ^Ω stands for the ratio between the multiplicity of the neutral system and that of the ion.

B. Extension of the formalism to the high-energy region: the inclusion of the vibrational continuum

The formalism described in the preceding subsection models the vibrational transitions of the target ion in its ground electronic state, as well as the temporary resonant capture of the electron into Rydberg states with the ion ground state as their core. This is sufficient for low incident electron energies *i.e.* below the dissociation threshold of the ion. For higher energies we use the theoretical approach given by Chakrabarti et al. [40]. Accordingly, we

have to take into account autoionization into states lying in the continuum part of the vibrational spectrum, *i.e.* the *dissociative excitation* - DE, Eq.(8).

When this process is included in our approach, the coupling between a given dissociation channel d, n and an ionization one v^+ , Eq. (14), is extended to the continuum part of the vibrational spectrum. Numerically, this is achieved by discretizing the continuum. Instead of doing this by providing a wall at large internuclear distances as done by Chakrabarti et al. [40], we used a Fourier-grid method [27] relying on the 2500 points which characterize the range of the internuclear distances taken into account. We choose to use the grid method because it gives at the same time, in one calculation, the full vibrational ladder.

The inclusion of dissociative excitation through the ionization channels associated with the discretized levels from the vibrational continuum of the target increases the dimension of the interaction matrix \mathbf{V} (Eq.(14)), of the reaction K-matrix \mathbf{K} , of the frame transformation matrices \mathbf{C} (Eqs.(16, 17)) and of \mathbf{S} . Furthermore, the summation on the right-hand side of Eq. (16) is also extended to the levels from the vibrational continuum. Eventually, the \mathbf{X} -matrix, the \mathbf{S} -matrix, the DR cross sections and the vibrational excitation/de-excitation ones are built using Eqs. (18, 19, 20, 21), respectively.

Finally, the dissociative excitation (DE) cross section is computed treating it as simultaneous vibrational excitation processes from an initial vibrational state v_i^+ , to all the energetically-accessible levels of the discretized vibrational continuum of the ion. The cross section is then given by:

$$\sigma_{DE, v_i^+}^{\Omega} = \frac{\pi}{4\epsilon} \sum_{\Omega} \rho^{\Omega} \sum_{v_h^+ < v^+ \leq v_{max}^+(\epsilon)} |S_{v^+, v_i^+}^{\Omega}|^2, \quad (22)$$

where v_h^+ is the highest *bound* vibrational level supported by the ion PEC, and $v_{max}^+(\epsilon)$ is the highest *quasi-continuum* vibrational level situated below the total energy $E = E_{v_i^+} + \epsilon$ being considered.

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figures 2 and 3 summarize our results. Figure 2 reports the vibrationally-resolved cross sections, summed over all 25 states of the 3 symmetries. The results are organized in four plots corresponding to the four processes DR Eq. (6), VE and VdE Eq. (7) and DE (8) as a function of the incoming electron energy up to 7 eV.

Several features can be noted in the curves. For dissociative recombination (DR) at low energies as the curves show several narrow resonances which result from the capture of the incoming electron into the Rydberg states. Above the dissociation threshold of the ArH^+ ion ground state, marked by the beginning of black vertical lines in the plots, these resonances disappear as our calculations do not consider Rydberg states in the continuum. The vibrational-excitation (VE) and vibrational-de-excitation (VdE) processes also show the presence of resonances due to the Rydberg and resonant states at low energy, as for DR.

The dissociative excitation (DE) processes in the so-called discretised vibrational continuum, that is above the threshold to ArH^+ dissociation, all ionization channels are open and the molecular dynamics is driven by the direct mechanism.

For the $v^+ = 0$ vibrational level, comparing the various competitive processes, DR gives the largest cross section. We also note the low-energy enhancement of the cross sections, in particular for the VE and DR processes from highly excited vibrational levels. This effect is due to the low-lying resonant states of ArH^{**} which lie very close to the ground electronic state of ArH^+ (*e.g.* see solid red curves in the top line of Figure 1) for the symmetries $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$. This effect is particularly evident for the $^2\Sigma^+$ because of the very large coupling between ionization channels and dissociation one (see red curve in the first plot, middle line in Figure 1).

Finally, the cross sections can be used to provide rates. Figure 3 shows the Maxwellian DR and DE rate coefficients calculated up to a temperature of 15000 K.

One should notice that the involvement in the calculation of further dissociative states with respect to our previous study has little effect on the rate coefficients corresponding to the ground and to the two lowest vibrationally excited states, as shown in Figure 4 for the case of DR. However, the importance of these dissociative states increases notably with the vibrational excitation of the target.

As for the comparison with the storage ring experiment [15], Figure 4 from our previous article Abdoulanziz et al. [20] does not change significantly, since the DE process is, according to our present Figure 3, much slower than DR for $v_i^+ = 0$.

Since the data we produced are meant to be used in collisional-radiative modeling of the cold plasmas, it is important to estimate the accuracy of our calculations.

As concerns our formalism, the main source of inaccuracy - less than 50 % for the cross section, locally, *i.e.* at some resonance energies - is the use of quantum defects independent of energy. However, this concerns a limited energy

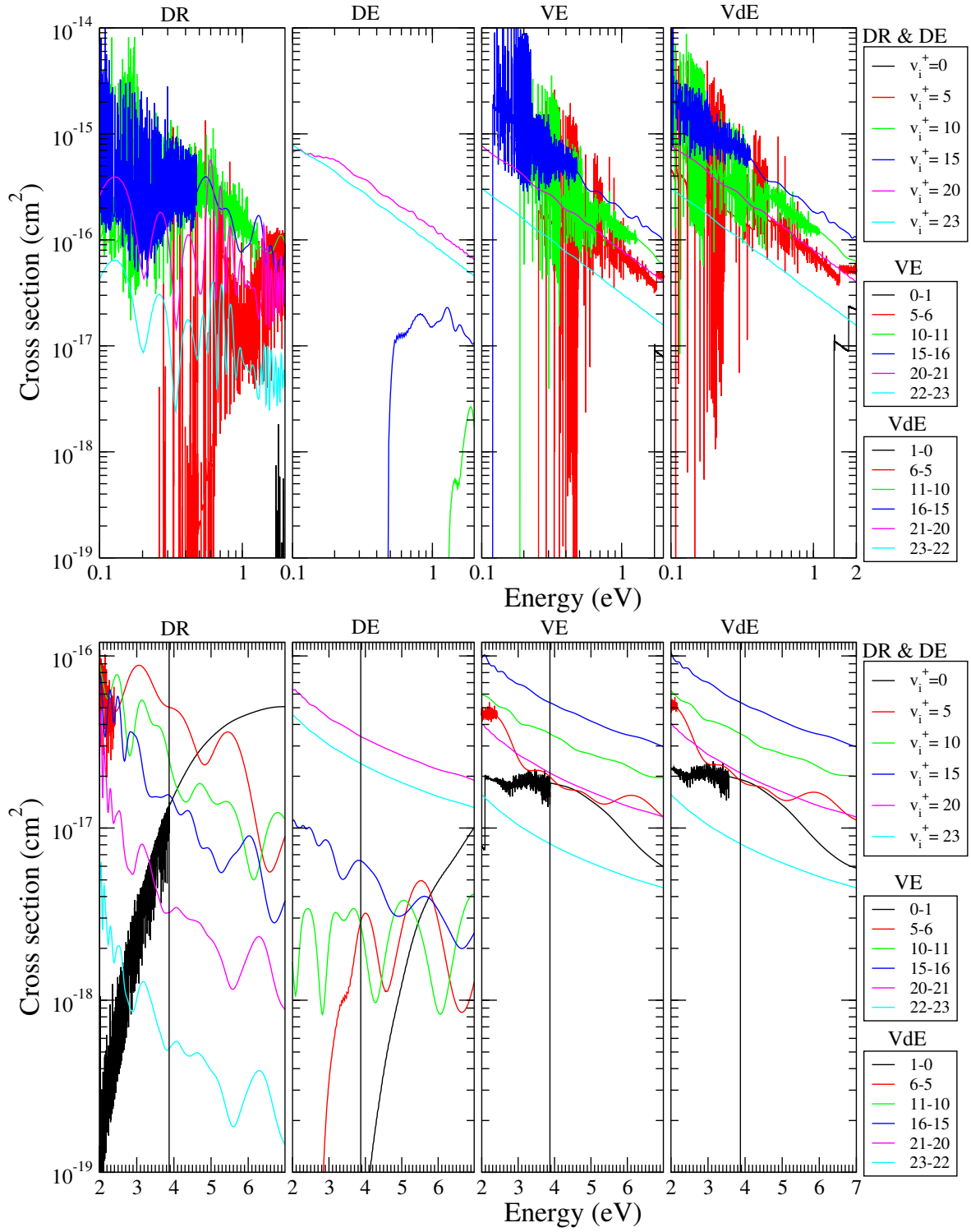


FIG. 2: Overview on vibrational-state-resolved electron- ArH^+ cross sections for the dissociative recombination (DR), dissociative excitation (DE), vibrational excitation (VE) and de-excitation (VdE) processes. The vertical lines correspond to the dissociation energy (D_0) of the ion.

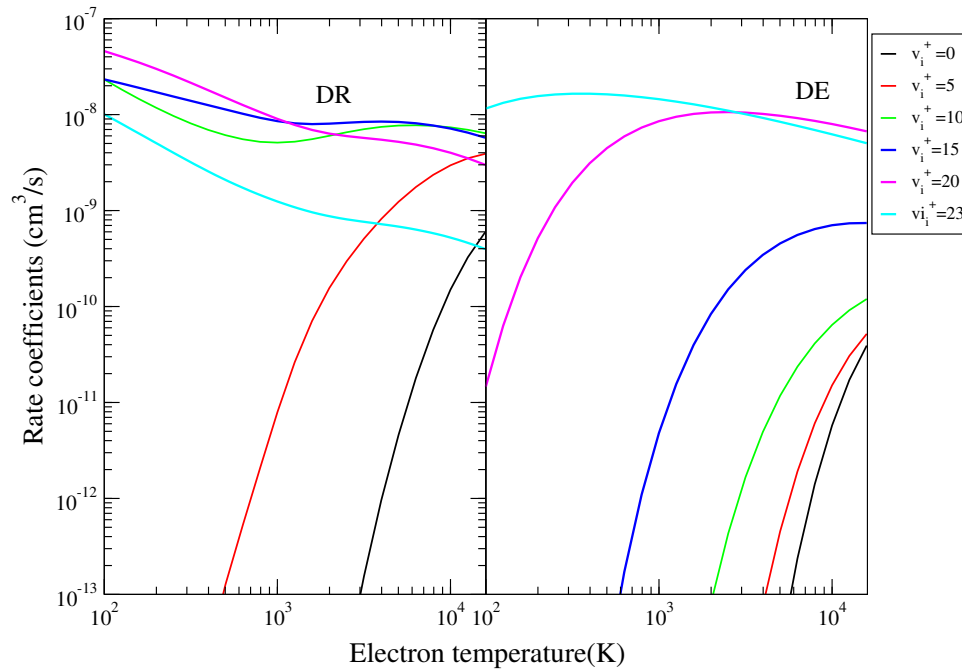


FIG. 3: Rate coefficients for dissociative recombination (DR) and the dissociative excitation (DE) processes computed with our MQDT-based method.

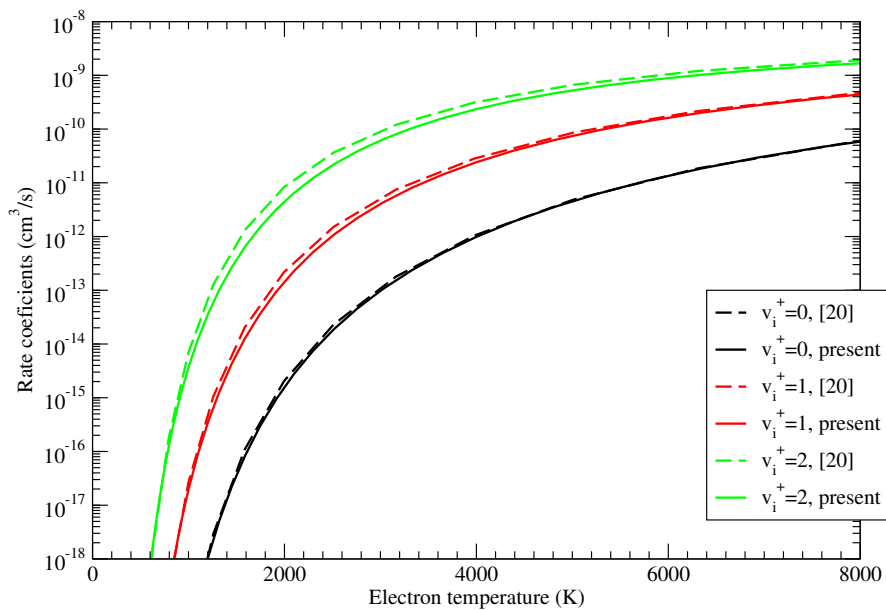


FIG. 4: Comparison between the DR rate coefficients for the three lowest vibrationally excited states from the present calculations and the previous ones (Abdoulanziz et al. [20]).

range, typically below 0.5 eV - where the position and the amplitude of some of the Rydberg resonances, as those appearing in Figure 2, may be under- or over-estimated. Luckily, in terms of thermal rate coefficients, this results in a much lower inaccuracy, of the order of 20-30 %, especially above the dissociation threshold.

However, we critically rely on molecular structure data -PEC's and autoionization widths, as those displayed in Figure 1. Their computation, mainly based on the R-matrix theory, is extremely complex, and their inaccuracy may be much larger than that characterizing the formalism. The strongly nonlinear link between the input structure data and the results of the quantum dynamics modeling makes difficult a global estimation of the accuracy of our cross section and rate coefficients.

V. FITTING OF DR AND DE RATE COEFFICIENTS

The calculated rate coefficients for DR of ArH^+ in each of its first 24 vibrational states ($v_i^+ = 0 \rightarrow 23$) have been fitted using a mathematical form based on a modified Arrhenius equation:

$$k_{(\text{ArH}^+),v_i^+}^{DR,fit}(T_e) = A_{v_i^+}^{DR} T_e^{\alpha_{v_i^+}^{DR}} \exp\left[-\frac{B_{v_i^+}^{DR}}{T_e}\right], \quad (23)$$

over the electron temperature range $100 \text{ K} \leq T_e \leq 15000 \text{ K}$. The values calculated by Eq.(23) depart from our calculated values by only a few percent. The parameters $A_{v_i^+}^{DR}$, $\alpha_{v_i^+}^{DR}$ and $B_{v_i^+}^{DR}$ are listed in Tables III and IV. The tables also give the relative accuracy of the fit with respect to the original data evaluated as the maximum of the ratio $\left| \frac{k_{(\text{ArH}^+),v_i^+}^{DR,fit} - k_{MQDT}}{k_{MQDT}} \right|$ in the stated temperature interval.

By using the same formula in Eq. (23) for the DR process, we fitted the corresponding rates for the DE process, over the electron temperature range $100 \text{ K} \leq T_e \leq 15\,000 \text{ K}$. The parameters $A_{v_i^+}^{DE}$, $\alpha_{v_i^+}^{DE}$ and $B_{v_i^+}^{DE}$ are listed in Tables V and VI. In the table, the relative accuracy of the fitting with respect to the original value is also given.

VI. CONCLUSIONS

In the present work, we presented a theoretical study of vibrationally-resolved cross sections and the corresponding rate coefficients for electron collisions with the ArH^+ molecular ion calculated in the framework of the MQDT approach. In particular, we considered electron energies up to 7 eV, and all the vibrational levels of the ion, taking into account simultaneously all the four competitive processes of dissociative recombination, vibrational excitation, vibrational de-excitation and dissociative excitation.

These calculations were motivated by the need of supplying data for kinetic modelling of plasmas containing ArH^+ molecular ions for which high non-equilibrium effects are not negligible and electron-vibration energy exchange are very important to explain relaxation of the plasma, as shown in the papers Laporta et al. [41], Heritier et al. [42] and Laporta et al. [43] for the case of oxygen, nitrogen and deuterium.

Thus, fitting parameters for the vibrationally-resolved rate constants based on a modified Arrhenius law have been provided for electron temperature ranging from 100 K to 15 000 K.

Validation of these data is a tricky task but may be possible under specific conditions. For this the electron energy distribution must be Maxwellian, the temperature must be high enough to lead to sufficiently high vibrational excitation, but at the same time low enough to avoid strong dissociation of the molecular ion. The use of a thermal arc device implemented in Ar - H_2 mixtures at atmospheric pressure could be appropriate. If the plasma is in equilibrium, the kinetic aspects do not play a role. The arc should therefore be out of equilibrium: the only way to satisfy these different and contradictory conditions is to study the unstable behaviour of an arc plasma with ArH^+ as the main ion during its extinction and particularly to follow temperature levels lower than 6000 K.

Acknowledgments

IFS and VL acknowledge the Programme National "Physique et Chimie du Milieu Interstellaire" (PCMI) of CNRS/INSU with INC/INP co-funded by CEA and CNES. They also thank for generous financial support from La Région Haute-Normandie *via* the GRR Electronique, Energie et Matériaux, from the "Fédération de Recherche

Energie, Propulsion, Environnement", and from the LabEx EMC³ and FEDER *via* the projects PicoLIBS (ANR-10-LABEX-09-01), EMoPlaF, PTOLEMEE and CO₂-VIRIDIS.

-
- [1] V. Voitsenya, D. Naidenkova, S. Masuzaki, Y. Kubota, A. Sagara, and K. Yamazaki, *J. Plasma Fusion Res. Ser.* **7**, 114 (2006).
- [2] V. Voitsenya, D. Naidenkova, Y. Kubota, S. Masuzaki, A. Sagara, and K. Yarnazaki, Research report, NFS series, Tokyo-Japan **NIFS-799** (2004).
- [3] M. Jimenez-Redondo, M. Cueto, J. L. Domenech, I. Tanarro, and V. J. Herrero, *RSC Adv.* **4**, 62030 (2014).
- [4] M. Sode, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob, *J. Appl. Phys.* **114**, 063302 (2013).
- [5] M. Kajita and N. Kimura, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **53**, 135401 (2020).
- [6] M. Maltsev, I. Morozov, and E. Osina, *High Temperature* **57**, 335 (2019).
- [7] M. Barlow, B. Swinyard, P. Owen, J. Cernicharo, H. Gomez, R. Ivison, O. Krause, T. Lim, M. Matsuura, S. Miller, et al., *Science* **342**, 1343 (2013).
- [8] Schilke, P., Neufeld, D. A., Müller, H. S. P., Comito, C., Bergin, E. A., Lis, D. C., Gerin, M., Black, J. H., Wolfire, M., Indriolo, N., et al., *A&A* **566**, A29 (2014).
- [9] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 883 (1992).
- [10] V. Rat, P. André, and J. Aubreton, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **22**, 475 (2002).
- [11] A. Bogaerts and R. Gijbels, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 441 (2000).
- [12] A. Carrington and I. McNab, *Acc. Chem. Res.* **22**, 218 (1989).
- [13] K. T. A. L. Burm, B. Jodoin, P. Proulx, and M. I. Boulou, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 362 (2003).
- [14] R. F. G. Meulenbroeks, R. A. H. Engeln, C. Box, I. de Bari, M. C. M. van de Sanden, J. A. M. van der Mullen, and D. C. Schram, *Physics of Plasmas* **2**, 1002 (1995).
- [15] J. B. A. Mitchell, O. Novotny, J. L. LeGarrec, A. Florescu-Mitchell, C. Rebrion-Rowe, A. V. Stolyarov, M. S. Child, A. Svendsen, M. A. E. Ghazaly, and L. H. Andersen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, L175 (2005).
- [16] P. J. Dagdigian, *MNRAS* **477**, 802 (2018).
- [17] R. M. Garcia-Vazquez, M. Marquez-Mijarez, J. Rubayo-Soneira, and O. Denis-Alpizar, *VizieR Online Data Catalog J/A+A/631/A86* (2019).
- [18] A. V. Stolyarov and M. S. Child, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2259 (2005).
- [19] P. J. Dagdigian, *MNRAS* **477**, 802 (2018).
- [20] A. Abdoulanziz, F. Colboc, D. A. Little, Y. Moulane, J. Z. Mezei, E. Roueff, J. Tennyson, I. F. Schneider, and V. Laporta, *MNRAS* **479**, 2415 (2018).
- [21] A. Giusti, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13**, 3867 (1980).
- [22] O. Motapon, M. Fifrig, A. Florescu, F. O. W. Tamo, O. Crumeyrolle, G. Varin-Bréant, A. Bultel, P. Vervisch, J. Tennyson, and I. F. Schneider, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 23 (2006).
- [23] J. Tennyson, *Phys. Rep.* **491**, 29 (2010).
- [24] J. M. Carr, P. G. Galiatsatos, J. D. Gorfinkiel, A. G. Harvey, M. A. Lysaght, D. Madden, Z. Masin, M. Plummer, J. Tennyson, and H. N. Varambhia, *Eur. Phys. J. D* **66**, 58 (2012).
- [25] M. Larsson and A. Orel, *Dissociative Recombination of Molecular Ions* pp. 1–380 (2008).
- [26] C. Strömholm, I. F. Schneider, G. Sundström, L. Carata, H. Danared, S. Datz, O. Dulieu, A. Källberg, M. af Ugglas, X. Urbain, et al., *Phys. Rev. A* **52**, R4320 (1995).
- [27] G. Teschl, vol. 157 of *Graduate Studies in Mathematics* (Amer. Math. Soc., 2014).
- [28] H. Hotop, T. E. Roth, M.-W. Ruf, and A. J. Yencha, *Theoretical Chem. Acc.* **100**, 36 (1998).
- [29] S. L. Guberman and A. Giusti-Suzor, *J. Chem. Phys.* **95**, 2602 (1991).
- [30] I. F. Schneider, O. Dulieu, and A. Giusti-Suzor, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, L289 (1991).
- [31] H. Takagi, N. Kosugi, and M. L. Dourneuf, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* (1991).
- [32] I. F. Schneider, C. Strömholm, L. Carata, X. Urbain, M. Larsson, and A. Suzor-Weiner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* (1997).
- [33] O. Motapon, N. Pop, F. Argoubi, J. Z. Mezei, M. D. E. Epee, A. Faure, M. Telmini, J. Tennyson, and I. F. Schneider, *Phys. Rev. A* **90**, 012706 (2014).
- [34] D. A. Little, K. Chakrabarti, J. Z. Mezei, I. F. Schneider, and J. Tennyson, *Phys. Rev. A* **90**, 052705 (2014).
- [35] J. Z. Mezei, K. Chakrabarti, M. D. Epée Epée, O. Motapon, C. H. Yuen, M. A. Ayouz, N. Douguet, S. Fonseca dos Santos, V. Kokoouline, and I. F. Schneider, *ACS Earth and Space Chemistry* **3**, 2376 (2019).
- [36] J. Z. Mezei, F. Colboc, N. Pop, S. Ilie, K. Chakrabarti, S. Niyonzima, M. Lepers, A. Bultel, O. Dulieu, O. Motapon, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 055022 (2016).
- [37] Moulane, Y., Mezei, J. Z., Laporta, V., Jehin, E., Benkhaldoun, Z., and Schneider, I. F., *A&A* **615**, A53 (2018).
- [38] K. Chakrabarti, J. Z. Mezei, O. Motapon, A. Faure, O. Dulieu, K. Hassouni, and I. F. Schneider, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 104002 (2018).
- [39] O. Motapon, D. Backodissa, F. O. W. Tamo, D. Tudorache, K. Chakrabarti, J. Z. Mezei, F. Lique, A. Bultel, L. Tchang-Brillet, O. Dulieu, et al., *J. Phys.: Conf. Series* **300**, 012018 (2011).
- [40] K. Chakrabarti, D. R. Backodissa-Kiminou, N. Pop, J. Z. Mezei, O. Motapon, F. Lique, O. Dulieu, A. Wolf, and I. F.

- Schneider, Phys. Rev. A **87**, 022702 (2013).
- [41] V. Laporta, K. Heritier, and M. Panesi, Chem. Phys. **472**, 44 (2016).
- [42] K. L. Heritier, R. L. Jaffe, V. Laporta, and M. Panesi, J. Chem. Phys. **141**, 184302 (2014).
- [43] V. Laporta, R. Agnello, G. Fubiani, I. Furno, C. Hill, D. Reiter, and F. Taccogna, Plasma Phys. Contr. Fus. **63**, 085006 (2021).

TABLE III: Parameters used in Eq.(23) for the DR rate coefficients of ArH^+ : $v_i^+ = 0 - 10$.

v_i^+	T_{min}, T_{max}	$A_{v_i^+}$	$\alpha_{v_i^+}$	$B_{v_i^+}$	relative accuracy
0	100 400	$0.553550946 \times 10^{-11}$	$0.136995622 \times 10^{+00}$	$0.199882496 \times 10^{+05}$	0.0231
0	400 1000	$0.371557758 \times 10^{-13}$	$0.812994020 \times 10^{+00}$	$0.196002081 \times 10^{+05}$	0.0136
0	1000 5000	$0.227643079 \times 10^{-20}$	$0.292810828 \times 10^{+01}$	$0.176019189 \times 10^{+05}$	0.0032
0	5000 15000	$0.185077436 \times 10^{-11}$	$0.794517289 \times 10^{+00}$	$0.294108753 \times 10^{+05}$	0.0197
1	100 400	$0.110856185 \times 10^{-09}$	$0.972563969 \times 10^{-01}$	$0.162628087 \times 10^{+05}$	0.0241
1	400 1000	$0.693730597 \times 10^{-12}$	$0.780773862 \times 10^{+00}$	$0.158642627 \times 10^{+05}$	0.0147
1	1000 5000	$0.125173945 \times 10^{-15}$	$0.192182001 \times 10^{+01}$	$0.151173526 \times 10^{+05}$	0.0381
1	5000 15000	$0.138065234 \times 10^{-07}$	$-0.480497875 \times 10^{-01}$	$0.240781864 \times 10^{+05}$	0.0095
2	100 400	$0.819631090 \times 10^{-09}$	$0.505022433 \times 10^{-01}$	$0.127116087 \times 10^{+05}$	0.0248
2	400 1000	$0.294484358 \times 10^{-11}$	$0.808309952 \times 10^{+00}$	$0.122681336 \times 10^{+05}$	0.0169
2	1000 5000	$0.286182638 \times 10^{-12}$	$0.118468101 \times 10^{+01}$	$0.125220429 \times 10^{+05}$	0.0678
2	5000 15000	$0.303737808 \times 10^{-05}$	$-0.569536324 \times 10^{+00}$	$0.190696403 \times 10^{+05}$	0.0025
3	100 400	$0.220977740 \times 10^{-08}$	$0.152714511 \times 10^{-01}$	$0.932457236 \times 10^{+04}$	0.0260
3	400 1000	$0.182190673 \times 10^{-11}$	$0.973180821 \times 10^{+00}$	$0.876982976 \times 10^{+04}$	0.0211
3	1000 5000	$0.760068124 \times 10^{-10}$	$0.612156554 \times 10^{+00}$	$0.998813696 \times 10^{+04}$	0.0886
3	5000 15000	$0.166920046 \times 10^{-04}$	$-0.748640863 \times 10^{+00}$	$0.139443512 \times 10^{+05}$	0.0017
4	100 400	$0.205178052 \times 10^{-08}$	$-0.428061052 \times 10^{-01}$	$0.610419639 \times 10^{+04}$	0.0273
4	400 1000	$0.117407371 \times 10^{-13}$	$0.159945158 \times 10^{+01}$	$0.519622135 \times 10^{+04}$	0.0310
4	1000 5000	$0.338102091 \times 10^{-08}$	$0.148940147 \times 10^{+00}$	$0.772826726 \times 10^{+04}$	0.0926
4	5000 15000	$0.397362096 \times 10^{-06}$	$-0.406537725 \times 10^{+00}$	$0.823957728 \times 10^{+04}$	0.0018
5	100 400	$0.810631324 \times 10^{-12}$	$0.677010421 \times 10^{+00}$	$0.302435547 \times 10^{+04}$	0.0313
5	400 1000	$0.405315543 \times 10^{-24}$	$0.457686011 \times 10^{+01}$	$0.101211702 \times 10^{+04}$	0.0313
5	1000 5000	$0.384191700 \times 10^{-10}$	$0.528051427 \times 10^{+00}$	$0.522650240 \times 10^{+04}$	0.0169
5	5000 15000	$0.188328754 \times 10^{-07}$	$-0.987148562 \times 10^{-01}$	$0.945798911 \times 10^{+04}$	0.0076
6	100 400	$0.236557239 \times 10^{-09}$	$0.194035862 \times 10^{+00}$	$0.114390845 \times 10^{+03}$	0.0154
6	400 1000	$0.540368268 \times 10^{-09}$	$0.555081466 \times 10^{-01}$	$0.109012288 \times 10^{+03}$	0.0083
6	1000 5000	$0.371742467 \times 10^{-12}$	$0.101578254 \times 10^{+01}$	$-0.548003327 \times 10^{+03}$	0.0393
6	5000 15000	$0.807644965 \times 10^{-09}$	$0.193749112 \times 10^{+00}$	$0.306141805 \times 10^{+04}$	0.0089
7	100 400	$0.162054843 \times 10^{-09}$	$0.208809326 \times 10^{+00}$	$0.650939818 \times 10^{+02}$	0.1121
7	400 1000	$0.229564929 \times 10^{-11}$	$0.971691609 \times 10^{+00}$	$0.222227715 \times 10^{+03}$	0.0241
7	1000 5000	$0.215332596 \times 10^{-08}$	$0.433258853 \times 10^{-01}$	$0.664980298 \times 10^{+03}$	0.0531
7	5000 15000	$0.682124375 \times 10^{-08}$	$-0.859990446 \times 10^{-02}$	$0.395117924 \times 10^{+04}$	0.0109
8	100 400	$0.554111453 \times 10^{-07}$	$-0.336746996 \times 10^{+00}$	$-0.295318662 \times 10^{+02}$	0.0052
8	400 1000	$0.103096576 \times 10^{-06}$	$-0.430875488 \times 10^{+00}$	$-0.785142920 \times 10^{+01}$	0.0007
8	1000 5000	$0.317939670 \times 10^{-09}$	$0.276200229 \times 10^{+00}$	$-0.898820315 \times 10^{+03}$	0.0326
8	5000 15000	$0.206892847 \times 10^{-07}$	$-0.120905442 \times 10^{+00}$	$0.292375022 \times 10^{+04}$	0.0087
9	100 400	$0.579323775 \times 10^{-07}$	$-0.447945464 \times 10^{+00}$	$0.499834972 \times 10^{+02}$	0.0123
9	400 1000	$0.367415831 \times 10^{-08}$	$-0.768742328 \times 10^{-01}$	$-0.167874487 \times 10^{+03}$	0.0079
9	1000 5000	$0.723960191 \times 10^{-12}$	$0.103373015 \times 10^{+01}$	$-0.103757326 \times 10^{+04}$	0.0410
9	5000 15000	$0.114137600 \times 10^{-05}$	$-0.509184498 \times 10^{+00}$	$0.489701281 \times 10^{+04}$	0.0033
10	100 400	$0.149395515 \times 10^{-06}$	$-0.537584611 \times 10^{+00}$	$-0.609458689 \times 10^{+02}$	0.0138
10	400 1000	$0.211857991 \times 10^{-09}$	$0.395429638 \times 10^{+00}$	$-0.449074298 \times 10^{+03}$	0.0052
10	1000 5000	$0.335480898 \times 10^{-09}$	$0.367030746 \times 10^{+00}$	$-0.191979146 \times 10^{+03}$	0.0286
10	5000 15000	$0.164208052 \times 10^{-05}$	$-0.550619633 \times 10^{+00}$	$0.338630231 \times 10^{+04}$	0.0027

TABLE IV: Parameters used in Eq.(23) for the DR rate coefficients of ArH⁺: $v_i^+ = 11 - 23$.

v_i^+	T_{min}, T_{max}	$A_{v_i^+}$	$\alpha_{v_i^+}$	$B_{v_i^+}$	relative accuracy
11	100 400	$0.241560151 \times 10^{-07}$	$-0.124357859 \times 10^{+00}$	$-0.329206513 \times 10^{+02}$	0.0076
11	400 1000	$0.135845516 \times 10^{-07}$	$-0.382762815 \times 10^{-01}$	$-0.564165994 \times 10^{+02}$	0.0001
11	1000 5000	$0.283326432 \times 10^{-07}$	$-0.127836912 \times 10^{+00}$	$0.592386721 \times 10^{+02}$	0.0037
11	5000 15000	$0.150173044 \times 10^{-05}$	$-0.545286880 \times 10^{+00}$	$0.216944260 \times 10^{+04}$	0.0031
12	100 400	$0.755548884 \times 10^{-07}$	$-0.231584194 \times 10^{+00}$	$-0.552258253 \times 10^{+02}$	0.0053
12	400 1000	$0.232238259 \times 10^{-06}$	$-0.396366410 \times 10^{+00}$	$-0.184371809 \times 10^{+01}$	0.0006
12	1000 5000	$0.494314273 \times 10^{-07}$	$-0.202711273 \times 10^{+00}$	$-0.210738857 \times 10^{+03}$	0.0031
12	5000 15000	$0.124890007 \times 10^{-05}$	$-0.535352333 \times 10^{+00}$	$0.177078104 \times 10^{+04}$	0.0036
13	100 400	$0.462670160 \times 10^{-07}$	$-0.191253679 \times 10^{+00}$	$-0.260897984 \times 10^{-01}$	0.0073
13	400 1000	$0.124877150 \times 10^{-07}$	$0.586461230 \times 10^{-02}$	$-0.494005924 \times 10^{+02}$	0.0027
13	1000 5000	$0.227379505 \times 10^{-06}$	$-0.367243877 \times 10^{+00}$	$0.276292838 \times 10^{+03}$	0.0049
13	5000 15000	$0.177373343 \times 10^{-05}$	$-0.574140662 \times 10^{+00}$	$0.172036097 \times 10^{+04}$	0.0032
14	100 400	$0.398238408 \times 10^{-06}$	$-0.467500149 \times 10^{+00}$	$-0.485850823 \times 10^{+01}$	0.0068
14	400 1000	$0.116436502 \times 10^{-05}$	$-0.629299103 \times 10^{+00}$	$0.348446447 \times 10^{+02}$	0.0022
14	1000 5000	$0.703444213 \times 10^{-08}$	$0.141446029 \times 10^{-01}$	$-0.629711153 \times 10^{+03}$	0.0045
14	5000 15000	$0.340237433 \times 10^{-05}$	$-0.638318997 \times 10^{+00}$	$0.253726281 \times 10^{+04}$	0.0033
15	100 400	$0.196688384 \times 10^{-06}$	$-0.458875149 \times 10^{+00}$	$0.214643193 \times 10^{+01}$	0.0018
15	400 1000	$0.424437919 \times 10^{-07}$	$-0.247497572 \times 10^{+00}$	$-0.106289049 \times 10^{+03}$	0.0043
15	1000 5000	$0.130661029 \times 10^{-08}$	$0.211560812 \times 10^{+00}$	$-0.420772588 \times 10^{+03}$	0.0212
15	5000 15000	$0.739601646 \times 10^{-05}$	$-0.717320920 \times 10^{+00}$	$0.338054405 \times 10^{+04}$	0.0028
16	100 400	$0.967668045 \times 10^{-07}$	$-0.300126140 \times 10^{+00}$	$0.489835375 \times 10^{+01}$	0.0045
16	400 1000	$0.484099670 \times 10^{-07}$	$-0.214552693 \times 10^{+00}$	$-0.698083626 \times 10^{+02}$	0.0047
16	1000 5000	$0.279756017 \times 10^{-07}$	$-0.123755899 \times 10^{+00}$	$0.527398411 \times 10^{+01}$	0.0170
16	5000 15000	$0.865873356 \times 10^{-05}$	$-0.737705759 \times 10^{+00}$	$0.263562894 \times 10^{+04}$	0.0028
17	100 400	$0.561900093 \times 10^{-06}$	$-0.568477582 \times 10^{+00}$	$0.388749076 \times 10^{+01}$	0.0144
17	400 1000	$0.950526018 \times 10^{-09}$	$0.353652239 \times 10^{+00}$	$-0.336330861 \times 10^{+03}$	0.0032
17	1000 5000	$0.694279065 \times 10^{-06}$	$-0.480508209 \times 10^{+00}$	$0.495036871 \times 10^{+03}$	0.0033
17	5000 15000	$0.950759740 \times 10^{-05}$	$-0.751278490 \times 10^{+00}$	$0.206067070 \times 10^{+04}$	0.0030
18	100 400	$0.928412733 \times 10^{-08}$	$0.195250072 \times 10^{+00}$	$-0.598945026 \times 10^{+02}$	0.0097
18	400 1000	$0.661534590 \times 10^{-05}$	$-0.740492577 \times 10^{+00}$	$0.324939505 \times 10^{+03}$	0.0029
18	1000 5000	$0.254055498 \times 10^{-05}$	$-0.633436367 \times 10^{+00}$	$0.110088955 \times 10^{+03}$	0.0122
18	5000 15000	$0.100908865 \times 10^{-04}$	$-0.763998807 \times 10^{+00}$	$0.139734565 \times 10^{+04}$	0.0034
19	100 400	$0.101802490 \times 10^{-04}$	$-0.925541406 \times 10^{+00}$	$0.415922345 \times 10^{+02}$	0.0107
19	400 1000	$0.171082144 \times 10^{-03}$	$-0.133225939 \times 10^{+01}$	$0.195027055 \times 10^{+03}$	0.0011
19	1000 5000	$0.518951701 \times 10^{-03}$	$-0.147270613 \times 10^{+01}$	$0.334375862 \times 10^{+03}$	0.0013
19	5000 15000	$0.655761320 \times 10^{-03}$	$-0.149826608 \times 10^{+01}$	$0.422154892 \times 10^{+03}$	0.0000
20	100 400	$0.334950837 \times 10^{-05}$	$-0.859381439 \times 10^{+00}$	$0.333538812 \times 10^{+02}$	0.0029
20	400 1000	$0.665456577 \times 10^{-06}$	$-0.632895953 \times 10^{+00}$	$-0.708680209 \times 10^{+02}$	0.0019
20	1000 5000	$0.300274826 \times 10^{-08}$	$0.485175407 \times 10^{-01}$	$-0.766229774 \times 10^{+03}$	0.0097
20	5000 15000	$0.158577259 \times 10^{-04}$	$-0.863634897 \times 10^{+00}$	$0.334246840 \times 10^{+04}$	0.0033
21	100 400	$0.258281502 \times 10^{-05}$	$-0.927932637 \times 10^{+00}$	$0.417488516 \times 10^{+02}$	0.0027
21	400 1000	$0.200170365 \times 10^{-06}$	$-0.565380890 \times 10^{+00}$	$-0.112537886 \times 10^{+03}$	0.0014
21	1000 5000	$0.541915554 \times 10^{-08}$	$-0.113021807 \times 10^{+00}$	$-0.596947068 \times 10^{+03}$	0.0046
21	5000 15000	$0.324701180 \times 10^{-05}$	$-0.786674483 \times 10^{+00}$	$0.273418797 \times 10^{+04}$	0.0035
22	100 400	$0.202043228 \times 10^{-05}$	$-0.995329500 \times 10^{+00}$	$0.321674845 \times 10^{+02}$	0.0068
22	400 1000	$0.704797368 \times 10^{-07}$	$-0.515478307 \times 10^{+00}$	$-0.159832992 \times 10^{+03}$	0.0014
22	1000 5000	$0.239215757 \times 10^{-08}$	$-0.909330493 \times 10^{-01}$	$-0.610503735 \times 10^{+03}$	0.0044
22	5000 15000	$0.179949910 \times 10^{-05}$	$-0.789687332 \times 10^{+00}$	$0.279598351 \times 10^{+04}$	0.0035
23	100 400	$0.717148420 \times 10^{-06}$	$-0.943989862 \times 10^{+00}$	$-0.822310265 \times 10^{+01}$	0.0074
23	400 1000	$0.245643927 \times 10^{-07}$	$-0.460716544 \times 10^{+00}$	$-0.199202446 \times 10^{+03}$	0.0013
23	1000 5000	$0.105780714 \times 10^{-08}$	$-0.649986954 \times 10^{-01}$	$-0.611358065 \times 10^{+03}$	0.0048
23	5000 15000	$0.107223040 \times 10^{-05}$	$-0.797001187 \times 10^{+00}$	$0.288106799 \times 10^{+04}$	0.0034

TABLE V: Parameters used in Eq.(23) for the DE rate coefficients of ArH^+ : $v_i^+ = 0 - 13$.

v_i^+	T_{min}, T_{max}	$A_{v_i^+}$	$\alpha_{v_i^+}$	$B_{v_i^+}$	relative accuracy
0	100 400	$0.161074027 \times 10^{-08}$	$-0.118015032 \times 10^{+00}$	$-0.653584678 \times 10^{+03}$	0.0024
0	400 1000	$0.118188100 \times 10^{-13}$	$0.119074621 \times 10^{+01}$	$-0.605714472 \times 10^{+04}$	0.0019
0	1000 5000	$0.207687221 \times 10^{-05}$	$-0.850436908 \times 10^{+00}$	$0.501004680 \times 10^{+04}$	0.0246
0	5000 15000	$0.547553158 \times 10^{-03}$	$-0.137000956 \times 10^{+01}$	$0.185160964 \times 10^{+05}$	0.0164
1	100 400	$0.375699154 \times 10^{-13}$	$0.925742374 \times 10^{+00}$	$0.446215579 \times 10^{+05}$	0.0041
1	400 1000	$0.531358744 \times 10^{-20}$	$0.273119543 \times 10^{+01}$	$0.386105781 \times 10^{+05}$	0.0004
1	1000 5000	$0.829070899 \times 10^{-02}$	$-0.143469510 \times 10^{+01}$	$0.878422975 \times 10^{+05}$	0.0085
1	5000 15000	$0.102608529 \times 10^{-01}$	$-0.151442683 \times 10^{+01}$	$0.777248316 \times 10^{+05}$	0.0058
2	100 400	$0.177352619 \times 10^{-11}$	$0.622781577 \times 10^{+00}$	$0.411272422 \times 10^{+05}$	0.0070
2	400 1000	$0.366213072 \times 10^{-13}$	$0.106327149 \times 10^{+01}$	$0.396002151 \times 10^{+05}$	0.0015
2	1000 5000	$0.340985650 \times 10^{-03}$	$-0.130060042 \times 10^{+01}$	$0.601714044 \times 10^{+05}$	0.0302
2	5000 15000	$0.473883673 \times 10^{-02}$	$-0.152722592 \times 10^{+01}$	$0.694356791 \times 10^{+05}$	0.0277
3	100 400	$0.713832788 \times 10^{-10}$	$0.113686227 \times 10^{+00}$	$0.379439597 \times 10^{+05}$	0.0054
3	400 1000	$0.333370943 \times 10^{-07}$	$-0.608105124 \times 10^{+00}$	$0.399289229 \times 10^{+05}$	0.0041
3	1000 5000	$0.216325745 \times 10^{-50}$	$0.946073482 \times 10^{+01}$	$-0.627007684 \times 10^{+05}$	0.0315
3	5000 15000	$0.274456975 \times 10^{+00}$	$-0.183315105 \times 10^{+01}$	$0.921632480 \times 10^{+05}$	0.0081
4	100 400	$0.756446995 \times 10^{-17}$	$0.197935941 \times 10^{+01}$	$0.330532178 \times 10^{+05}$	0.0066
4	400 1000	$0.119498545 \times 10^{-10}$	$0.427441209 \times 10^{+00}$	$0.404226611 \times 10^{+05}$	0.0017
4	1000 5000	$0.249438298 \times 10^{-12}$	$0.743822791 \times 10^{+00}$	$0.315333861 \times 10^{+05}$	0.0433
4	5000 15000	$0.803555726 \times 10^{-04}$	$-0.113898610 \times 10^{+01}$	$0.480759994 \times 10^{+05}$	0.0198
5	100 400	$0.300321184 \times 10^{-10}$	$0.211241145 \times 10^{+00}$	$0.313084507 \times 10^{+05}$	0.0171
5	400 1000	$0.344656024 \times 10^{-06}$	$-0.878311647 \times 10^{+00}$	$0.344850317 \times 10^{+05}$	0.0093
5	1000 5000	$0.718488480 \times 10^{-25}$	$0.376081905 \times 10^{+01}$	$0.154763520 \times 10^{+05}$	0.0571
5	5000 15000	$0.153839291 \times 10^{-01}$	$-0.159079053 \times 10^{+01}$	$0.738959711 \times 10^{+05}$	0.0081
6	100 400	$0.758273760 \times 10^{-08}$	$-0.825822875 \times 10^{+00}$	$0.285854727 \times 10^{+05}$	0.0163
6	400 1000	$0.121206951 \times 10^{-61}$	$0.135208805 \times 10^{+02}$	$-0.141066453 \times 10^{+05}$	0.0055
6	1000 5000	$0.136465697 \times 10^{-10}$	$0.362123861 \times 10^{+00}$	$0.310003428 \times 10^{+05}$	0.0343
6	5000 15000	$0.290269616 \times 10^{-02}$	$-0.146540190 \times 10^{+01}$	$0.617974738 \times 10^{+05}$	0.0071
7	100 400	$0.595809226 \times 10^{-13}$	$0.101340264 \times 10^{+01}$	$0.256614573 \times 10^{+05}$	0.0109
7	400 1000	$0.351131194 \times 10^{-10}$	$0.126788166 \times 10^{+00}$	$0.246976082 \times 10^{+05}$	0.0008
7	1000 5000	$0.201849195 \times 10^{+11}$	$-0.438557041 \times 10^{+01}$	$0.952672549 \times 10^{+05}$	0.0182
7	5000 15000	$0.105499213 \times 10^{-01}$	$-0.157647176 \times 10^{+01}$	$0.656559991 \times 10^{+05}$	0.0046
8	100 400	$0.183432272 \times 10^{-09}$	$-0.114347745 \times 10^{+00}$	$0.230182161 \times 10^{+05}$	0.0169
8	400 1000	$0.110908452 \times 10^{-28}$	$0.493026710 \times 10^{+01}$	$0.572372833 \times 10^{+04}$	0.0033
8	1000 5000	$0.302704277 \times 10^{-14}$	$0.113955842 \times 10^{+01}$	$0.839416412 \times 10^{+04}$	0.0265
8	5000 15000	$0.543749213 \times 10^{-01}$	$-0.171360900 \times 10^{+01}$	$0.749314001 \times 10^{+05}$	0.0026
9	100 400	$0.158481665 \times 10^{-07}$	$-0.730050400 \times 10^{+00}$	$0.203420603 \times 10^{+05}$	0.0407
9	400 1000	$0.171335299 \times 10^{-37}$	$0.718002550 \times 10^{+01}$	$-0.581195026 \times 10^{+04}$	0.0089
9	1000 5000	$0.263302819 \times 10^{-14}$	$0.113272818 \times 10^{+01}$	$0.252546833 \times 10^{+04}$	0.0102
9	5000 15000	$0.587690667 \times 10^{+00}$	$-0.190883852 \times 10^{+01}$	$0.890590746 \times 10^{+05}$	0.0028
10	100 400	$0.137931823 \times 10^{-09}$	$0.162474178 \times 10^{+00}$	$0.201285466 \times 10^{+05}$	0.0107
10	400 1000	$0.280583550 \times 10^{-11}$	$0.540636502 \times 10^{+00}$	$0.184154741 \times 10^{+05}$	0.0046
10	1000 5000	$0.904580832 \times 10^{-09}$	$-0.840957096 \times 10^{-01}$	$0.229718569 \times 10^{+05}$	0.0188
10	5000 15000	$0.167449436 \times 10^{+01}$	$-0.199195003 \times 10^{+01}$	$0.953320036 \times 10^{+05}$	0.0023
11	100 400	$0.240861133 \times 10^{-09}$	$-0.954607857 \times 10^{-01}$	$0.152165200 \times 10^{+05}$	0.0047
11	400 1000	$0.797900557 \times 10^{-04}$	$-0.130089518 \times 10^{+01}$	$0.258005748 \times 10^{+05}$	0.0050
11	1000 5000	$0.762878059 \times 10^{-10}$	$0.152158589 \times 10^{+00}$	$0.152957687 \times 10^{+05}$	0.0043
11	5000 15000	$0.180281488 \times 10^{+01}$	$-0.198903358 \times 10^{+01}$	$0.953699264 \times 10^{+05}$	0.0013
12	100 400	$0.393345385 \times 10^{-11}$	$0.636374487 \times 10^{+00}$	$0.132205797 \times 10^{+05}$	0.0033
12	400 1000	$0.234078899 \times 10^{-08}$	$-0.230923937 \times 10^{+00}$	$0.128342527 \times 10^{+05}$	0.0008
12	1000 5000	$0.400450674 \times 10^{-08}$	$-0.232108616 \times 10^{+00}$	$0.167777278 \times 10^{+05}$	0.0092
12	5000 15000	$0.224127664 \times 10^{+01}$	$-0.200008050 \times 10^{+01}$	$0.951463785 \times 10^{+05}$	0.0010
13	100 400	$0.778955016 \times 10^{-14}$	$0.137660634 \times 10^{+01}$	$0.951612479 \times 10^{+04}$	0.0094
13	400 1000	$0.539294341 \times 10^{-07}$	$-0.542167082 \times 10^{+00}$	$0.126521066 \times 10^{+05}$	0.0018
13	1000 5000	$0.794510725 \times 10^{-09}$	$-0.711963436 \times 10^{-01}$	$0.110644399 \times 10^{+05}$	0.0021
13	5000 15000	$0.744394557 \times 10^{+00}$	$-0.190185560 \times 10^{+01}$	$0.867181723 \times 10^{+05}$	0.0012

TABLE VI: Parameters used in Eq.(23) for the DE rate coefficients of ArH^+ : $v_i^+ = 14 - 23$.

v_i^+	T_{min}, T_{max}	$A_{v_i^+}$	$\alpha_{v_i^+}$	$B_{v_i^+}$	relative accuracy
14	100 400	$0.519353858 \times 10^{-08}$	$-0.249191171 \times 10^{+00}$	$0.950844029 \times 10^{+04}$	0.0033
14	400 1000	$0.166504203 \times 10^{-10}$	$0.392913484 \times 10^{+00}$	$0.713932842 \times 10^{+04}$	0.0037
14	1000 5000	$0.171140629 \times 10^{-08}$	$-0.128377022 \times 10^{+00}$	$0.805741805 \times 10^{+04}$	0.0021
14	5000 15000	$0.127074983 \times 10^{+00}$	$-0.174044608 \times 10^{+01}$	$0.724873333 \times 10^{+05}$	0.0016
15	100 400	$0.468883613 \times 10^{-06}$	$-0.732409571 \times 10^{+00}$	$0.881276914 \times 10^{+04}$	0.0139
15	400 1000	$0.206671029 \times 10^{-09}$	$0.165532323 \times 10^{+00}$	$0.616672195 \times 10^{+04}$	0.0006
15	1000 5000	$0.258218589 \times 10^{-07}$	$-0.354656824 \times 10^{+00}$	$0.877588652 \times 10^{+04}$	0.0065
15	5000 15000	$0.229680020 \times 10^{-01}$	$-0.157598698 \times 10^{+01}$	$0.573441177 \times 10^{+05}$	0.0018
16	100 400	$0.181595141 \times 10^{-09}$	$0.252685671 \times 10^{+00}$	$0.527550016 \times 10^{+04}$	0.0062
16	400 1000	$0.979707258 \times 10^{-09}$	$0.455298848 \times 10^{-01}$	$0.549332623 \times 10^{+04}$	0.0003
16	1000 5000	$0.284967681 \times 10^{-06}$	$-0.554526078 \times 10^{+00}$	$0.938296755 \times 10^{+04}$	0.0126
16	5000 15000	$0.850136474 \times 10^{-02}$	$-0.147016427 \times 10^{+01}$	$0.473970452 \times 10^{+05}$	0.0016
17	100 400	$0.402085545 \times 10^{-10}$	$0.469372175 \times 10^{+00}$	$0.404785775 \times 10^{+04}$	0.0058
17	400 1000	$0.515885463 \times 10^{-08}$	$-0.964057764 \times 10^{-01}$	$0.564216018 \times 10^{+04}$	0.0000
17	1000 5000	$0.692053503 \times 10^{-06}$	$-0.622722997 \times 10^{+00}$	$0.859797375 \times 10^{+04}$	0.0077
17	5000 15000	$0.585661335 \times 10^{-02}$	$-0.142227537 \times 10^{+01}$	$0.436007430 \times 10^{+05}$	0.0012
18	100 400	$0.139954785 \times 10^{-08}$	$0.780832579 \times 10^{-01}$	$0.298877707 \times 10^{+04}$	0.0140
18	400 1000	$0.242114494 \times 10^{-08}$	$0.874441576 \times 10^{-02}$	$0.312821780 \times 10^{+04}$	0.0005
18	1000 5000	$0.737490621 \times 10^{-06}$	$-0.606836864 \times 10^{+00}$	$0.651907993 \times 10^{+04}$	0.0031
18	5000 15000	$0.686186977 \times 10^{-02}$	$-0.140989228 \times 10^{+01}$	$0.435479524 \times 10^{+05}$	0.0008
19	100 400	$0.394932834 \times 10^{-07}$	$-0.257123888 \times 10^{+00}$	$0.219417434 \times 10^{+04}$	0.0062
19	400 1000	$0.184926939 \times 10^{-07}$	$-0.170864213 \times 10^{+00}$	$0.191773949 \times 10^{+04}$	0.0012
19	1000 5000	$0.509707623 \times 10^{-06}$	$-0.527186875 \times 10^{+00}$	$0.394852857 \times 10^{+04}$	0.0020
19	5000 15000	$0.122745023 \times 10^{-01}$	$-0.141372831 \times 10^{+01}$	$0.449140446 \times 10^{+05}$	0.0006
20	100 400	$0.314287026 \times 10^{-06}$	$-0.430461213 \times 10^{+00}$	$0.171483171 \times 10^{+04}$	0.0074
20	400 1000	$0.188930725 \times 10^{-06}$	$-0.368921345 \times 10^{+00}$	$0.159611662 \times 10^{+04}$	0.0010
20	1000 5000	$0.557384538 \times 10^{-06}$	$-0.483304144 \times 10^{+00}$	$0.238176771 \times 10^{+04}$	0.0017
20	5000 15000	$0.225884800 \times 10^{-01}$	$-0.141587873 \times 10^{+01}$	$0.453692769 \times 10^{+05}$	0.0005
21	100 400	$0.314450726 \times 10^{-06}$	$-0.377658370 \times 10^{+00}$	$0.104861956 \times 10^{+04}$	0.0087
21	400 1000	$0.427899047 \times 10^{-06}$	$-0.419458604 \times 10^{+00}$	$0.103574612 \times 10^{+04}$	0.0010
21	1000 5000	$0.798329840 \times 10^{-06}$	$-0.484025844 \times 10^{+00}$	$0.156872280 \times 10^{+04}$	0.0019
21	5000 15000	$0.258334763 \times 10^{-01}$	$-0.139662225 \times 10^{+01}$	$0.437819483 \times 10^{+05}$	0.0005
22	100 400	$0.247371422 \times 10^{-06}$	$-0.354442925 \times 10^{+00}$	$0.667939762 \times 10^{+03}$	0.0056
22	400 1000	$0.564367941 \times 10^{-06}$	$-0.456796692 \times 10^{+00}$	$0.822491600 \times 10^{+03}$	0.0008
22	1000 5000	$0.741600118 \times 10^{-06}$	$-0.484615849 \times 10^{+00}$	$0.108558342 \times 10^{+04}$	0.0019
22	5000 15000	$0.215627335 \times 10^{-01}$	$-0.138772003 \times 10^{+01}$	$0.429231955 \times 10^{+05}$	0.0004
23	100 400	$0.191419429 \times 10^{-06}$	$-0.352741602 \times 10^{+00}$	$0.419299389 \times 10^{+03}$	0.0013
23	400 1000	$0.500770945 \times 10^{-06}$	$-0.470223147 \times 10^{+00}$	$0.636023850 \times 10^{+03}$	0.0004
23	1000 5000	$0.587347786 \times 10^{-06}$	$-0.486504706 \times 10^{+00}$	$0.787755489 \times 10^{+03}$	0.0014
23	5000 15000	$0.151600162 \times 10^{-01}$	$-0.137899351 \times 10^{+01}$	$0.422135272 \times 10^{+05}$	0.0004

4.7 Conclusion

Au terme de notre étude, pour compléter les études précédemment faites sur ArH^+ [56], nous avons décidé de compléter les résultats à haute énergie. Ces calculs ont non seulement mis en évidence les résultats de la recombinaison dissociative, l'excitation et la désexcitation vibrationnelle pour des niveaux vibrationnels qui n'avaient pas été étudiés mais aussi un nouveau processus qui est l'excitation dissociative. Une perspective de cette étude serait d'étudier ses différents isotopes tels que ArD^+ et ArT^+ .

Chapitre 5

Étude des processus collision électron/ BeH^+

Au vu de la décroissance des ressources énergétiques et des préoccupations concernant le réchauffement climatique, le développement de nouvelles sources d'énergie durables deviennent alors une nécessité. Une de ces sources est la fusion thermonucléaire contrôlée qui possède de nombreux atouts du fait de son combustible non radioactif abondant, de ses cendres non radioactives et non polluantes, de sa sûreté, de son faible impact environnemental et de son inadéquation avec la prolifération nucléaire dans un cadre normal [69]. Plusieurs scientifiques [70, 71, 72, 73] ont réfléchi sur ce sujet et sont arrivés à l'idée de la création du plus grand Tokamak du monde.

Ce projet de construction du réacteur d'essai expérimental ITER qui a vu le jour le 28 juin 2005 et qui est toujours d'actualité [74, 75, 76] servira à produire de l'électricité à l'aide de la fusion nucléaire bien qu'il faudra attendre plusieurs décennies pour une exploitation routinière.

La conception d'ITER a été dérivée d'une base physique développée à travers des travaux expérimentaux, théoriques et de modélisation sur les propriétés des plasmas de Tokamak et, en particulier, sur des études de physique des plasmas en combustion [77].

Ce projet implique plusieurs secteurs de recherches à l'instar du domaine des processus collisionnels auxquels nous ferons allusion dans notre développement. Pour être précis, nous nous intéresserons aux processus de collision électron/ BeH^+ . Pourquoi avoir choisi le BeH^+ ? Ce choix a été fait sur la base des rôles majeurs que joue le Béryllium dans le Tokamak du projet ITER.

Afin d'éviter la rétention du Tritium dans la chambre d'ITER, le béryllium (Be) a été choisi comme matériaux de revêtement du plasma de bord de cette machine à fusion [78]. Les connaissances sur le JET (Joint European Torus) ont permis de faire le

choix des matériaux pour ITER. Le JET est de nos jours le plus grand Tokamak qui se rapproche d'ITER. Ainsi, depuis 1983, les chercheurs n'ont cessé de travailler afin d'améliorer la composition des matériaux de ses parois afin d'approcher à celle d'ITER. Une de ces améliorations a permis de choisir un mélange de béryllium et tungstène (W) comme matériau principal des parois du JET [79, 80, 81]. Ce mélange a pour but d'analyser le transport des impuretés et la migration des matériaux dans des conditions de plasma et de matériaux adaptés à ITER [79, 82, 83]. Ce choix de béryllium est justifié par son faible numéro atomique, de sa faible rétention de tritium et de ses excellentes propriétés de getter [79]. Ainsi que son faible impact sur la performance du plasma [84, 85].

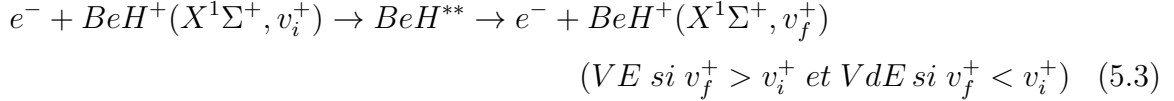
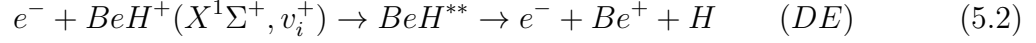
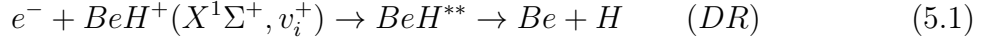
En fonction des éléments du combustible (hydrogène, deutérium ou tritium), dans le dispositif de fusion, les espèces suivantes pourront être formées : BeH, BeD, BeT et leurs dérivées ioniques, car les atomes de béryllium entreront dans le plasma suite à l'exposition de la paroi en béryllium à la chaleur du plasma et au bombardement des particules au bord des réacteurs [80, 86].

Outre ces rôles majeurs que joue le béryllium dans l'étude des plasmas de bord, il est le nucléide stable le plus léger non synthétisé dans le Big Bang. Et dans le domaine astrophysique, il peut être utilisé comme une sonde pour étudier l'univers primitif, l'évolution galactique et la structure stellaire [87, 88, 89].

BeH a été observée dans les atmosphères exoplanétaires, les étoiles froides et le milieu interstellaire. Par exemple, une détection de raies d'émission $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ de BeH dans les spectres d'ombre des taches solaires a été découverte [90, 91].

De même, Primas et al [92] ont révélé les premières observations UVES de béryllium dans des étoiles très pauvres en métaux. Galvez-Ortiz et al [93] à leur tour ont rapporté l'abondance de béryllium de 70 étoiles qui hébergent des planètes et 30 étoiles sans compagnons planétaires connus. Au vu de tous ces éléments, de nombreux physiciens se sont penchés sur l'étude des différents processus de collision d'hydrure de béryllium (BeH^+ ou BeH) et ses isotopes. [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. Sur Terre, le rôle du tokamak est de reproduire et de contrôler un processus de fusion, mais à des pressions plus faibles donc des températures plus élevées. Ainsi pour compléter les études qui ont déjà été menées même au sein de notre équipe sur les processus de collision électron/ BeH^+ [97, 98, 99], nous avons décidé de procéder à des calculs préliminaires sur cette molécule à des énergies de l'électron incident très élevées donc de très hautes températures (jusqu'à 25000K). Cette étude sur les 3 niveaux vibrationnels les plus bas ($v_i^+ = 0, 1$ et 2) nous a permis de décrire les processus de recombinaison dissociative (DR), de l'excitation dissociative (DE), de l'excitation ou de désexcitation vibrationnelle (VE ou

VdE) :



v_i^+ et v_f^+ étant les états vibrationnels initial et final.

Pour la suite de notre développement, nous présenterons la structure moléculaire de l'ion BeH^+ et des états résonnants de BeH . Nous expliquerons à l'aide d'un calcul de l'erreur relative le choix du nombre de courbes utilisé pour la dynamique moléculaire. En utilisant la méthode de la MQDT, nous avons calculé les sections efficaces pour les différents processus (5.1), (5.2) et (5.3) qui ont été suivies par le calcul des coefficients de vitesse. Nous terminerons ce chapitre par une conclusion et des perspectives sur la suite des travaux de BeH^+ .

5.1 Données moléculaires

Les calculs ab initio de BeH et BeH^+ ont déjà été réalisés par plusieurs auteurs et avec des méthodes différentes. B.M. Francisco et al [101] ont présenté les résultats obtenus en utilisant la méthode d'interaction de configuration multiréférences des 6 premiers états électroniques les plus bas de BeH^+ pour les symétries $^1\Pi$, $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$ et $^3\Sigma^+$.

Pour le cas de BeH , plusieurs calculs ont été effectués. Les premiers sont ceux de Cooper, Henriet et Verhaegen [102, 103, 104]. Petsalakis et al [105] ont également, utilisé l'approche d'interaction de double-configurations multiréférences pour calculer les états adiabatiques $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$ et donner des instructions pour la construction des états quasi-diabatique $^2\Sigma^+$. plus tard Chakrabarti et al [106] vont utiliser à leur tour la méthode de la matrice-R pour calculer les différents états dissociatifs et largeurs de BeH pour les symetries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$.

Les données utilisées pour nos calculs MQDT sont celles de Roos et al [94] qui avaient déjà été utilisées par notre équipe pour des calculs à basse énergie [97, 98]. En combinant la méthode d'interaction de configuration multiréférences et la méthode variationnelle

complexe de Kohn, ils ont déterminé les courbes d'énergie potentielles adiabatique et quasi-adiabatique des états excités de BeH et aussi les largeurs d'autoionisation pour chaque symétrie. Outre ces données, pour étendre nos calculs à des énergies élevées, nous avons produit plus d'états à l'aide de la loi d'échelle développée dans le chapitre précédent.

La figure 5.1 nous présente l'ensemble des données moléculaires nécessaires pour le calcul de la dynamique quantique. Sur la première ligne, nous avons les graphes des énergies potentielles des différentes symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$. Les courbes noires sont les courbes de l'ion fondamental ($X^1\Sigma^+$) et le premier état électronique excité ($a^3\Sigma^+$) de BeH^+ . Les courbes de couleur rouge, verte, bleue et magenta sont les courbes résonantes de BeH obtenue par les méthodes ab initio de la chimie quantique. Et celles en cyan sont les courbes dissociatives de BeH produites par les lois d'échelle (voir chapitre 4). Les lignes noires horizontales sont les niveaux de vibration (v_i^+). Sur la seconde ligne, nous avons les couplages entre les états dissociatifs de BeH et le continuum d'ionisation. En suivant le même code de couleurs que celui des énergies nous pouvons distinguer les couplages obtenus par les méthodes ab initio et ceux produits par la loi d'échelle.

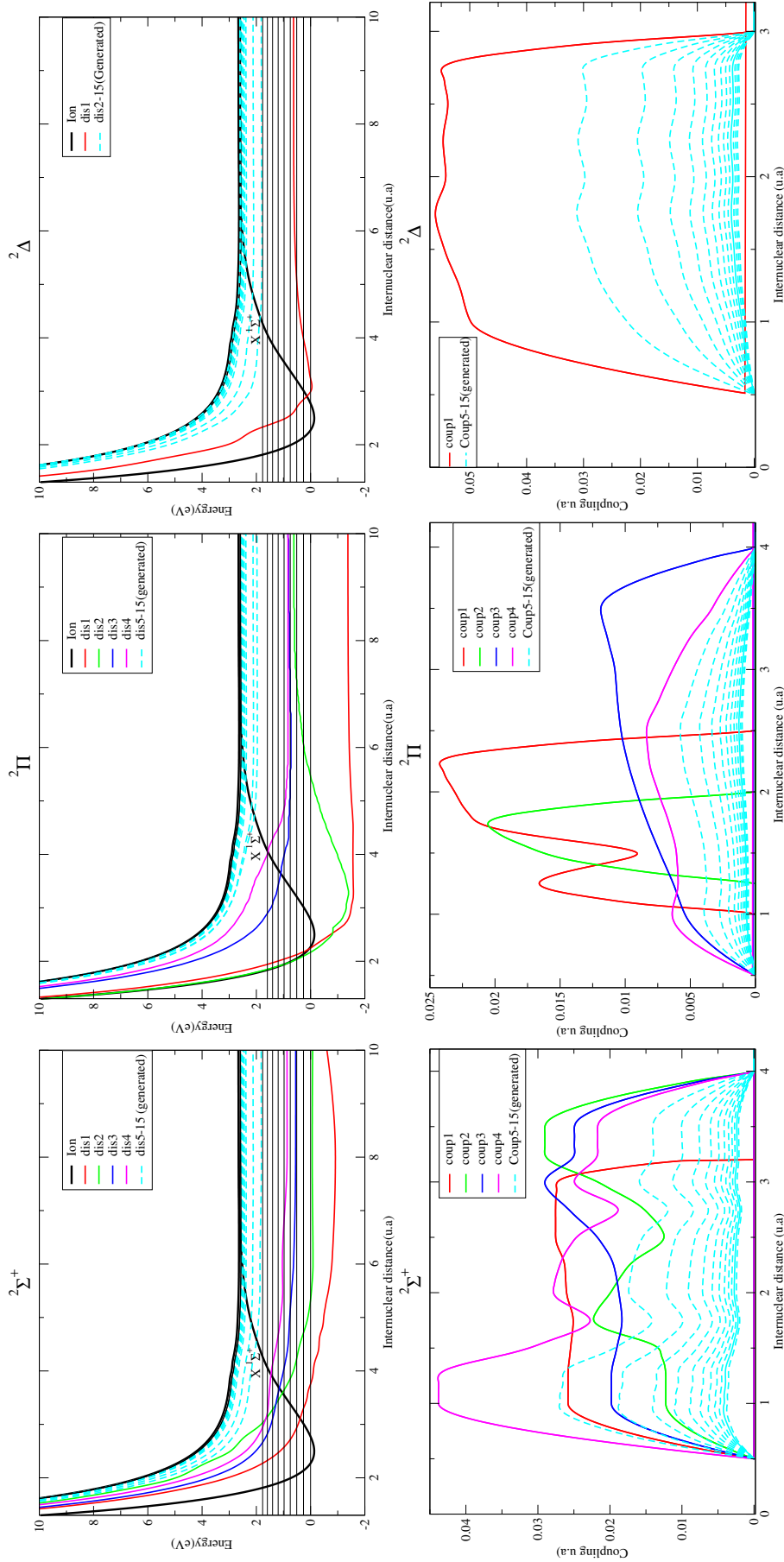


FIGURE 5.1 – Données moléculaires de BeH^+ ($X^1\Sigma^+$) et du BeH : Courbes des énergies potentielles de l'ion fondamental, du premier état électronique excité et les états résonnants de BeH . Les niveaux vibrationnels du BeH^+ (v_i^+). Couplages électroniques entre les états dissociatifs de BeH et le continuum d'ionisation pour les différentes symétries $2\Sigma^+$, 2Π et 2Δ .

L'ensemble de ces données nous a permis de faire des calculs de sections efficaces.

5.2 Etude du comportement de la section efficace à l'ajout des différentes voies dissociatives générées

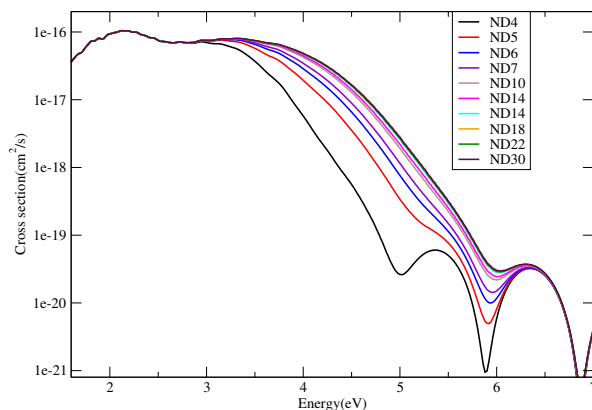


FIGURE 5.2 – Sections efficaces de la recombinaison dissociative(DR) de BeH^+ ($X \ ^1\Sigma^+$) (symétrie $^2\Pi$) : chaque courbe correspond à la somme des sections efficaces obtenue pour chaque voie dissociative prise en compte dans le calcul. Par exemple la courbe noire (ND4), correspond à la section efficace globale provenant des 4 premières voies dissociatives. De même, le cas ND30 correspond à la section globale provenant des 30 premières courbes dissociatives.

L'étude de la progression des sections efficaces par l'ajout des états dissociatifs générés nous permet de voir l'importance de chaque voie dissociative dans la contribution de la section efficace. Dans notre cas précisément, elle a été étudiée pour définir la nécessité, et le rôle que vont jouer ces nouveaux états et aussi pour savoir si nous aurons une différence remarquable avec les résultats déjà existants. En observant le graphe 5.2, nous pouvons remarquer que chaque courbe dissociative apporte une contribution qui devient de moins en moins importante avec l'augmentation des états résonnants de BeH . Pour ce premier calcul, nous avons ajouté jusqu'à 30 courbes dissociatives. Mais nous nous sommes posé la question de savoir s'il était vraiment nécessaire d'utiliser toutes ces courbes. Et pour répondre à cette question, nous avons procédé à une étude de convergence.

5.3 Étude de la convergence des sections efficaces

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un calcul de l'erreur relative. Le but était de voir combien de courbes nous devrions prendre en considération pour les calculs effectifs de

sections efficaces. En se fixant l'objectif d'ajouter à chaque fois une nouvelle courbe jusqu'à obtenir une erreur relative de 0.05, nous nous sommes rendu compte que nous aurions besoin de 11 courbes générées pour les symétries $^2\Sigma^+$; $^2\Pi$ et 14 pour la symétrie $^2\Delta$. Tout ceci nous a permis d'utiliser 15 états résonnants pour chaque symétrie.

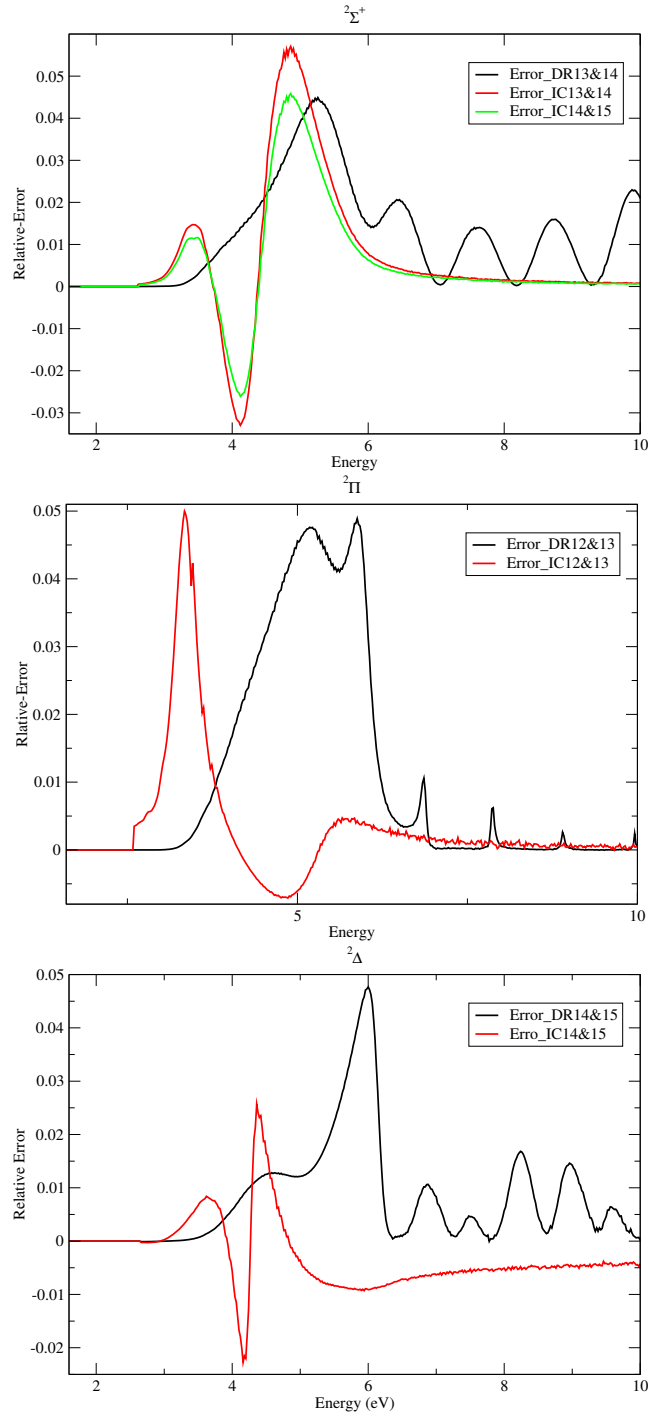


FIGURE 5.3 – Étude de la convergence liée à contribution des voies dissociatives dans le calcul de section efficace : calcul de l'erreur relative.

5.4 Sections efficaces : étude de l'excitation dissociative pour le cas à deux cœurs ioniques

Nous avons vu au chapitre 3 que lorsque nous prenons en compte dans le calcul de section efficace la discrétisation du continuum vibrationnel en plus de la recombinaison dissociative, l'excitation et la désexcitation vibrationnelle, nous avons un processus de plus appelé l'excitation dissociative. Et, si pour ce processus, nous tenons compte de 2 cœurs alors, nous parvenons à 2 cas, à savoir l'excitation dissociative de première espèce (DE1) associée à l'ion fondamental, et l'excitation dissociative de seconde espèce (DE2) associée au premier état excité de l'ion.

La figure 5.4 est un cas pratique de calcul de l'excitation dissociative à deux cœurs. Ces calculs ont été effectués avec une seule onde partielle, la matrice K au second ordre et en prenant en compte le mécanisme direct. Celui indirect étant exclue suite à l'ouverture de toutes les voies d'ionisation associées au discret vibrationnel. La DE1 est représentée par la courbe noire, la DE2 par la courbe rouge et la DE (DE1+DE2) par la courbe verte. La première remarque à faire c'est de voir la différence entre la DE1 et la DE2. Comme nous le savons, l'excitation dissociative a lieu dans le continuum vibrationnel. Cette différence est donc liée au nombre de voies d'ionisation prise en compte pour chaque calcul. La DE étant la somme DE1 et DE2, il est donc évident que plus l'énergie est grande, plus sa valeur se rapproche de la DE2 car la DE1 décroît avec l'énergie au profit de la DE2. Les résultats sont nuls jusqu'à la valeur qui correspond à la différence d'énergie de dissociation de l'ion et l'énergie du niveau vibrationnel initial considéré.

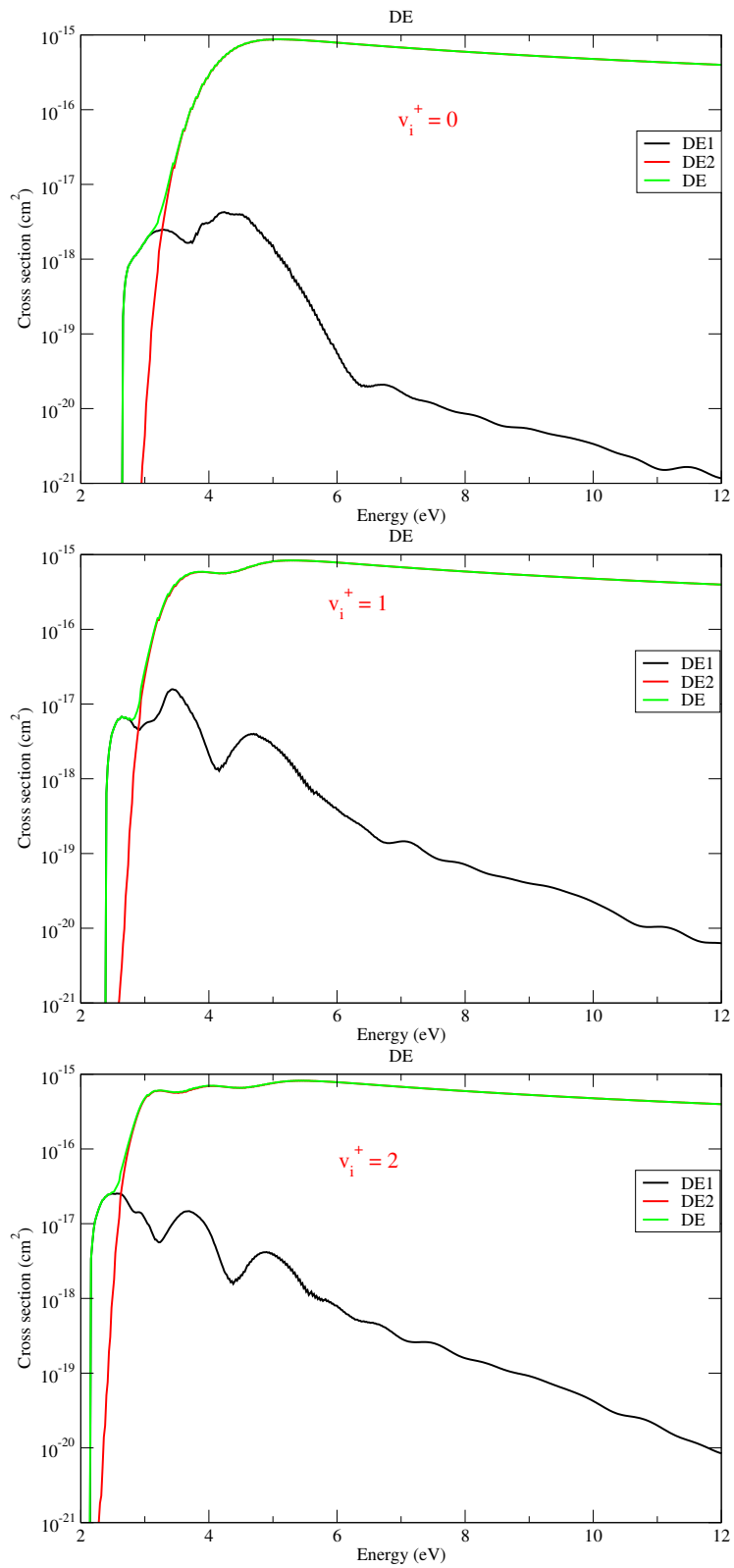


FIGURE 5.4 – Sections efficaces de l’excitation dissociative de BeH^+ ($X \ ^1\Sigma^+$) pour $v_i^+ = 0, 1$ et 2 : mise en évidence l’excitation dissociative de première espèce et de seconde espèce.

5.5 Étude systématique des collisions électron/ BeH^+ : sections efficaces

En utilisant les données moléculaires décrites ci-dessus et à l'aide de la théorie de la MQDT, nous avons calculé les sections efficaces de processus de collision électron/ BeH^+ : la recombinaison dissociative, l'excitation dissociative, l'excitation et la désexcitation vibrationnelle. Les calculs ont été faits uniquement pour les 3 niveaux vibrationnels les plus bas ($v_i^+ = 0, 1$ et 2). Nous avons exploré une plage d'énergie de l'électron incident entre 1.6 et 13ev avec 180 voies d'ionisation, dont 18 en dessous du seuil de dissociation de l'ion fondamental. Ces résultats sont obtenus en faisant la somme sur toutes les symétries $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ et $^2\Delta$.

À basse énergie, la recombinaison dissociative reste le processus dominant. Une fois la discrétisation du continuum est prise en compte, les fonctions d'ondes quasi-discrètes permettent d'étendre le domaine énergétique d'étude de la recombinaison dissociative. Ces états quasi-discrets nous permettront d'étudier l'influence que peut exercer l'excitation dissociative sur la recombinaison dissociative. On peut ainsi remarquer sur la figure 5.5 l'amplitude de la recombinaison dissociative qui diminue au détriment de l'excitation dissociative.

Pour le cas de l'excitation ou la désexcitation vibrationnelle les résultats de la figure 5.5 correspondent à des transitions vibrationnelles $|v_f^+ - v_i^+| = 1$.

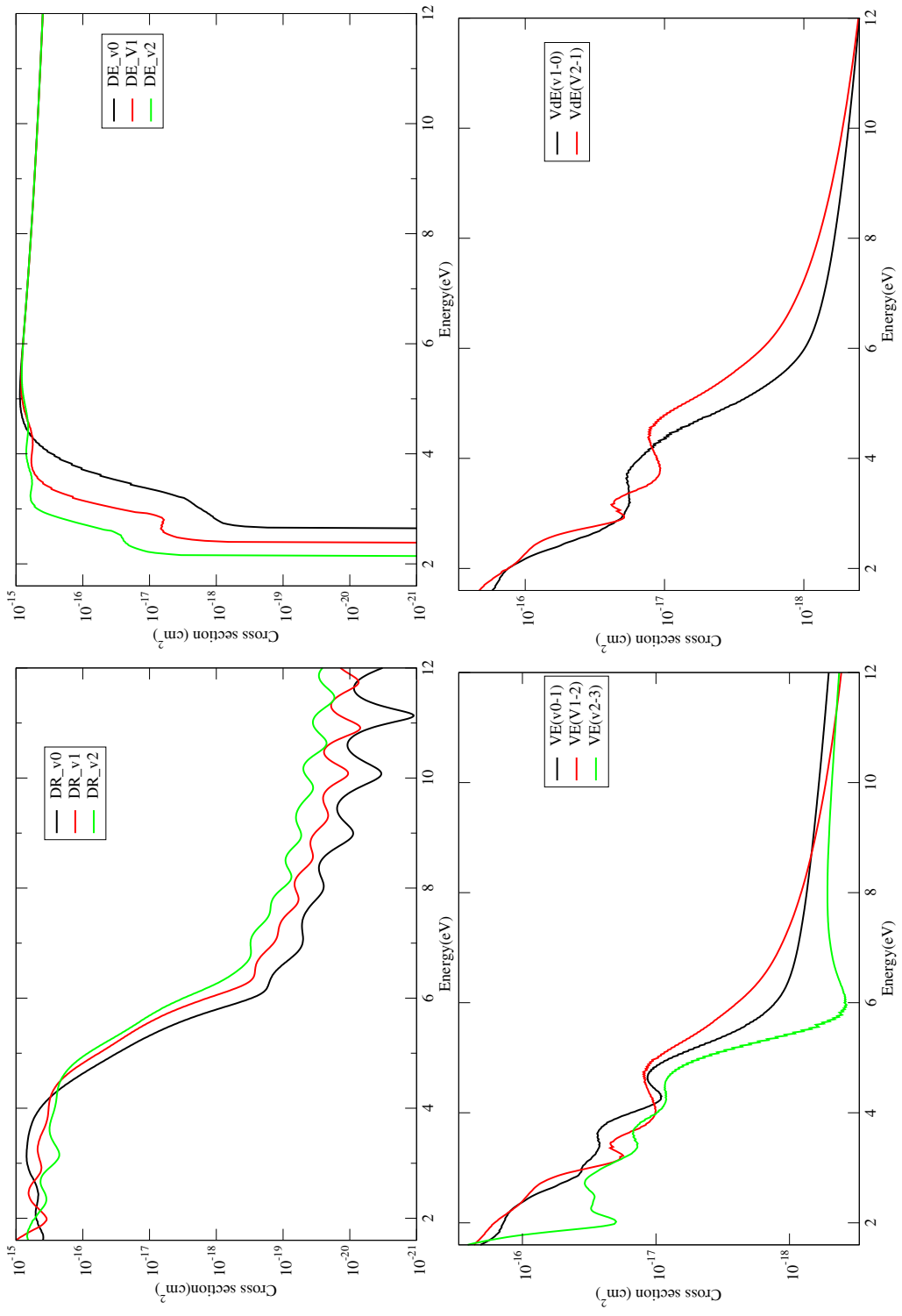


FIGURE 5.5 – Sections efficaces des différents processus possibles de collision électron/BeH⁺ (X ¹Σ⁺) des trois niveaux vibrationnels les plus bas (v_i⁺ = 0, 1 et 2) : recombinaison dissociative (DR), excitation dissociative (DE), excitation vibrationnelle (VE/VD).

5.6 Coefficients de vitesse des réactions de collision électron/ BeH^+

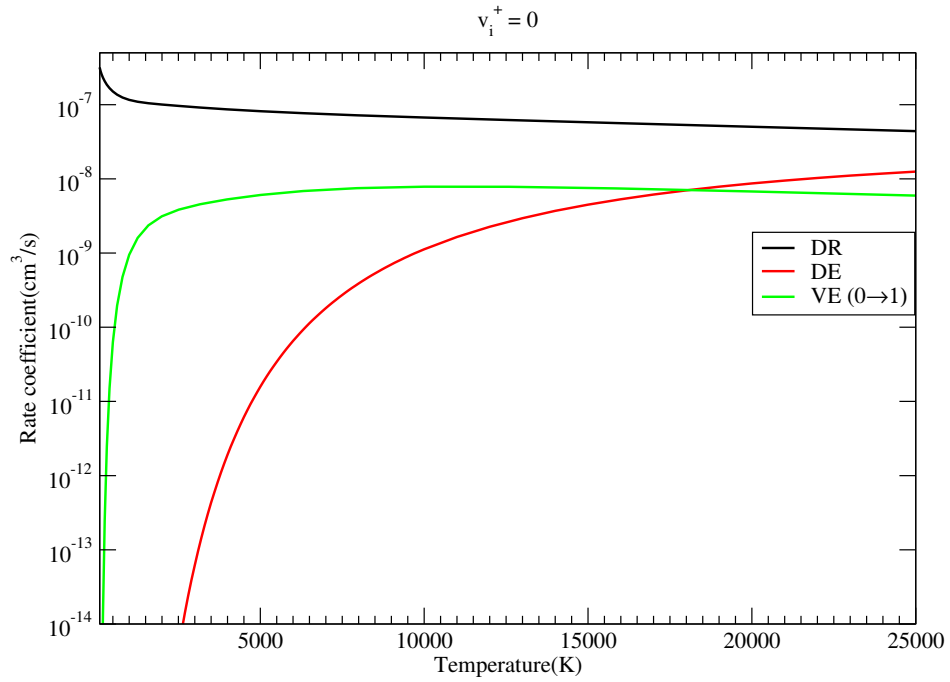


FIGURE 5.6 – Coefficients de vitesse pour les collisions électron/ BeH^+ ($X^1\Sigma^+$) pour $v_i^+ = 0$.

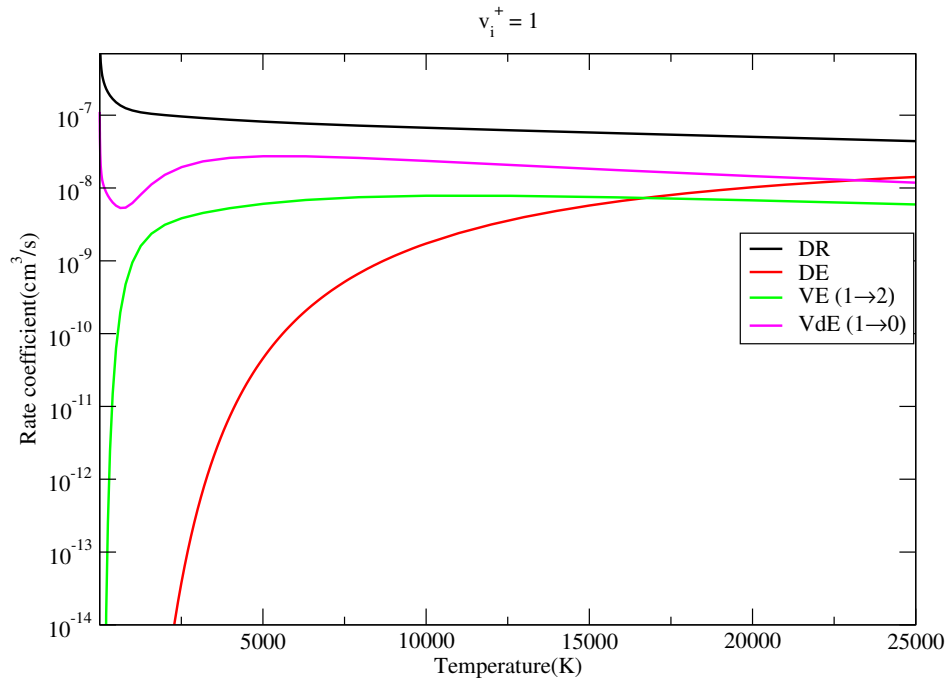


FIGURE 5.7 – Coefficients de vitesse pour les collisions électron/ BeH^+ ($X^1\Sigma^+$) pour $v_i^+ = 1$.

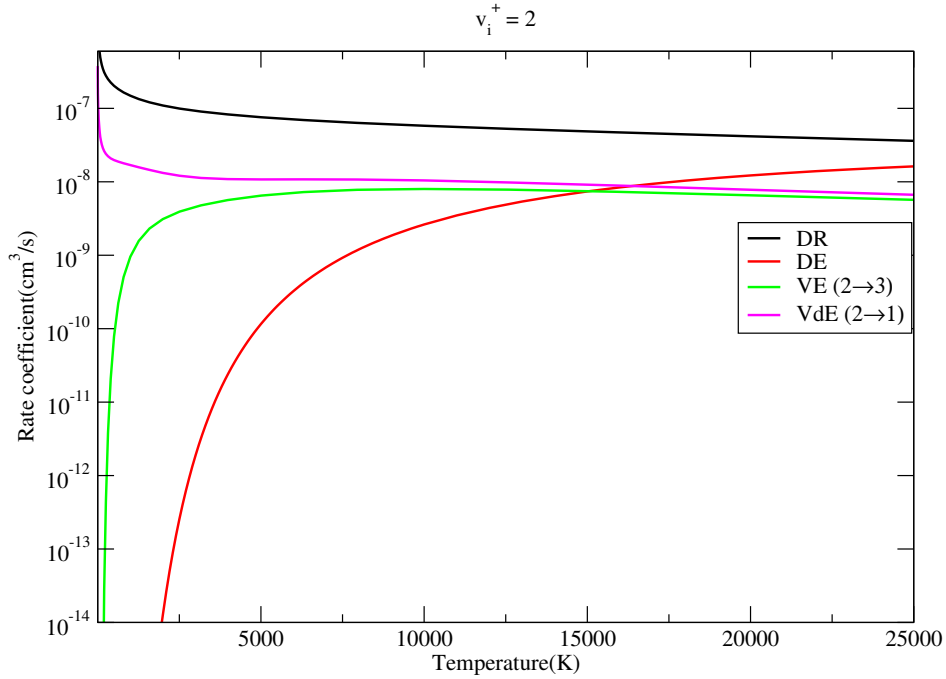


FIGURE 5.8 – Coefficients de vitesse pour les collisions électron/ BeH^+ ($X^1\Sigma^+$) pour $v_i^+ = 2$.

Au-delà des calculs de sections efficaces, nous avons procédé à l'étude des coefficients de vitesses des différents processus dont on a parlé précédemment. Sachant que le calcul de vitesse est une intégration entre zéro et l'énergie maximale de l'électron incident, ce nouveau calcul a donc nécessité un calcul au préalable des sections efficaces afin de couvrir la zone dont les valeurs ne sont pas représentés dans la figure 5.5. Ces calculs ont été faits avec l'aide d'un collègue en thèse. Contrairement aux résultats qui existaient déjà [97], nous avons utilisé 15 voies dissociatives et avons pris en compte aussi la discrétisation du continuum.

En utilisant l'intégration de Maxwell, l'assemblage de ces résultats a permis de calculer les différents taux de réaction représentés par les figures 5.6, 5.7 et 5.8. Ces figures mettent en évidence les taux de réaction pour les processus de recombinaison dissociative, de l'excitation dissociative, de l'excitation et de la désexcitation vibrationnelle des trois états vibrationnels les plus bas ($v_i^+ = 0; 1$ et 2).

5.7 Conclusion et perspective

Au terme de ce chapitre, nous pouvons dire que BeH^+ joue un rôle important pour la cinétique du plasma de fusion aux parois.

L'application de la méthode de la MQDT pour les calculs des processus de collision électron/ BeH^+ nous a permis d'effectuer de nouveaux calculs afin d'atteindre à plus

hautes énergies les données déjà existantes [97, 98]. Ces nouveaux calculs à haute énergie nous ont permis de produire des résultats non seulement pour des processus déjà étudiés à basses énergies (la recombinaison dissociative, l'excitation et la désexcitation dissociative) mais aussi pour un nouveau processus : l'excitation dissociative à doubles cœurs qui a permis de faire une comparaison entre l'excitation dissociative de première espèce (la DE1) et de seconde espèce (la DE2). À l'aide de ces résultats et d'une intégration de Maxwell, nous avons produit pour les trois premiers niveaux de vibration les coefficients de vitesse de ces différents processus.

Pour la suite de nos travaux, il serait important de poursuivre ces études pour le reste des niveaux vibrationnels et de faire la même chose pour les différents isotopes (BeD^+ et BeT^+) afin de compléter les données de base déjà existantes.

Chapitre 6

Étude des processus de collision électron/ H_2^+ et HD^+ : mise en évidence des effets rovibrationnels

Dans l'univers, les éléments chimiques les plus abondants sont l'hydrogène atomique, moléculaire et ses isotopes. Les collisions impliquant ces espèces jouent un rôle important pour la chimie des milieux interstellaires, des ionosphères planétaires, des enveloppes de supernovæ et de l'univers primordial [107], Figure 6.1 [108].

H_2^+ et ses isotopomères à des températures élevées sont utilisées comme des combustibles dans les machines à fusion thermonucléaire [13, 99, 109].

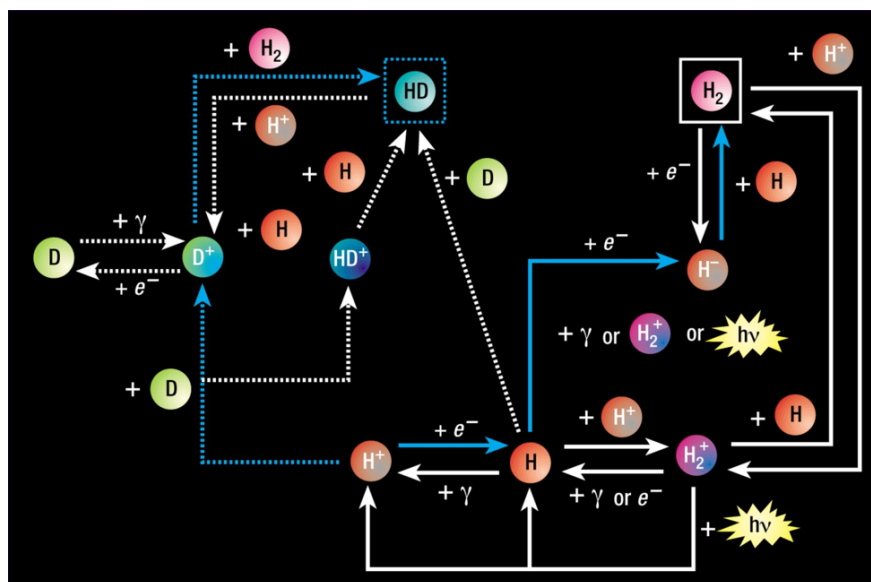


FIGURE 6.1 – Schéma explicatif des réactions de formation de H_2 (droite) et HD (gauche) dans l'univers primordial.

Premières molécules à être formée dans l'univers primordial [3], plusieurs études expérimentales et théoriques [17, 110, 111, 112] leur ont déjà été accordées. Depuis plus de 2 décennies déjà, notre équipe de recherche s'est penché sur l'impact des effets rotationnels sur les collisions électroniques de ces deux molécules (études des transitions purement rotationnelles). [39, 48]. Nous avons récemment commencé une étude sur les transitions vibrationnelles et rotationnelles de façon simultanée[41]. Ce travail nous a permis d'étudier suivant les valeurs énergétiques, les 30 premiers états les plus bas de H_2^+ (voir figure 6.2) et les 48 premiers états les plus bas de HD^+ (voir figure 6.3).

Energy levels of H2+ rescaled to the lowest

* The energy in (cm-1) is measured against the ion dissociation limit

** The energy in (eV) is measured against the fundamental level (N+ = 0, v+ = 0)

Crt. No.	N+	v+	* energy (cm-1)	** energy (eV)
1	0	0	-21378.94	0.00E+00
2	1	0	-21320.66	7.23E-03
3	2	0	-21204.6	2.16E-02
4	3	0	-21031.66	4.31E-02
5	4	0	-20803.16	7.14E-02
6	5	0	-20520.9	1.06E-01
7	6	0	-20186.91	1.48E-01
8	7	0	-19803.64	1.95E-01
9	8	0	-19373.75	2.49E-01
10	0	1	-19187.09	2.72E-01
11	1	1	-19131.89	2.79E-01
12	2	1	-19021.94	2.92E-01
13	9	0	-18900.1	3.07E-01
14	3	1	-18858.12	3.13E-01
15	4	1	-18641.72	3.39E-01
16	10	0	-18385.7	3.71E-01
17	5	1	-18374.4	3.73E-01
18	6	1	-18058.16	4.12E-01
19	11	0	-17833.66	4.40E-01
20	7	1	-17695.34	4.57E-01
21	8	1	-17288.45	5.07E-01
22	12	0	-17247.19	5.12E-01
23	0	2	-17122.52	5.28E-01
24	1	2	-17070.29	5.34E-01
25	2	2	-16966.26	5.47E-01
26	9	1	-16840.25	5.63E-01
27	3	2	-16811.25	5.66E-01
28	13	0	-16629.48	5.89E-01
29	4	2	-16606.52	5.92E-01
30	5	2	-16353.65	6.23E-01

FIGURE 6.2 – Tableau des 30 premiers états ro-vibrationnels les plus bas de H_2^+ .

Energy levels of HD+ rescaled to the lowest

* The energy in (cm-1) is measured against the ion dissociation limit

** The energy in (eV) is measured against the fundamental level (N+ = 0, v+ = 0)

Crt. No.	J	v+	* energy(cm-1)	** energy (eV)
1	0	0	-21515.56	0.00E+00
2	1	0	-21471.7	5.44E-03
3	2	0	-21384.27	1.63E-02
4	3	0	-21253.75	3.25E-02
5	4	0	-21080.96	5.39E-02
6	5	0	-20866.86	8.04E-02
7	6	0	-20612.67	1.12E-01
8	7	0	-20319.79	1.48E-01
9	8	0	-19989.82	1.89E-01
10	9	0	-19624.47	2.34E-01
11	0	1	-19602.72	2.37E-01
12	1	1	-19560.89	2.42E-01
13	2	1	-19477.44	2.53E-01
14	3	1	-19352.9	2.68E-01
15	10	0	-19225.58	2.84E-01
16	4	1	-19188.01	2.89E-01
17	5	1	-18983.74	3.14E-01
18	11	0	-18795.07	3.37E-01
19	6	1	-18741.23	3.44E-01
20	7	1	-18461.87	3.79E-01
21	12	0	-18334.99	3.94E-01
22	8	1	-18147.15	4.18E-01
23	13	0	-17847.37	4.55E-01
24	9	1	-17798.76	4.61E-01
25	0	2	-17786.24	4.62E-01
26	1	2	-17746.31	4.67E-01
27	2	2	-17666.78	4.77E-01
28	3	2	-17548.03	4.92E-01
29	10	1	-17418.43	5.08E-01
30	4	2	-17390.84	5.11E-01
31	14	0	-17334.25	5.18E-01
32	5	2	-17196.12	5.36E-01
33	11	1	-17008.06	5.59E-01
34	6	2	-16964.99	5.64E-01
35	15	0	-16797.78	5.85E-01
36	7	2	-16698.75	5.97E-01
37	12	1	-16569.57	6.13E-01
38	8	2	-16398.91	6.34E-01
39	16	0	-16239.99	6.54E-01
40	13	1	-16104.96	6.71E-01
41	9	2	-16067.01	6.76E-01
42	0	3	-16063.61	6.76E-01
43	1	3	-16025.59	6.81E-01
44	2	3	-15949.81	6.90E-01
45	3	3	-15836.72	7.04E-01
46	10	2	-15704.79	7.20E-01
47	4	3	-15687.01	7.23E-01
48	14	1	-15616.18	7.31E-01

FIGURE 6.3 – Tableau des 48 premiers états ro-vibrationnels les plus bas de HD⁺.

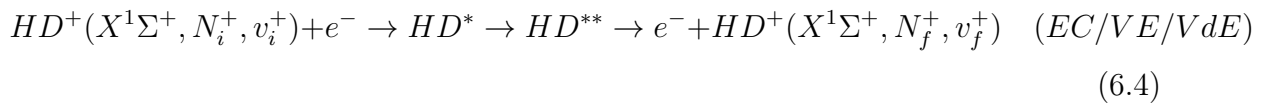
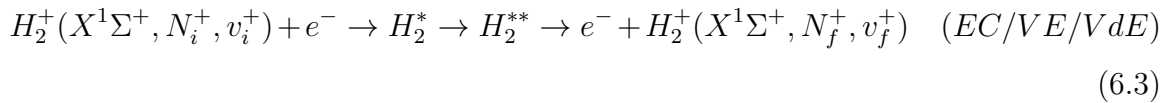
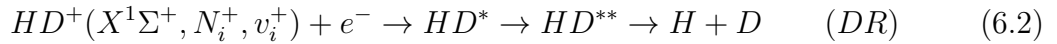
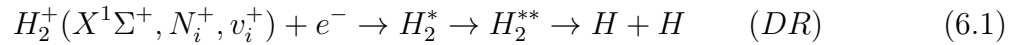
Nous avons vu dans le chapitre 3 que la prise en compte de la rotation dans la dynamique nécessitait la considération des nombres quantiques rotationnels. Ces para-

mètres étant liés entre eux, pour un calcul donné nous pouvons avoir les combinaisons suivantes :

N_i^+	N	N^+	Λ
0	0	0, 2	0
	2	0, 2, 4	0, 1, 2
1	1	1, 3	0, 1
	3	1, 3, 5	0, 1, 2
2	0	0, 2	0
	2	0, 2, 4	0, 1, 2
	4	2, 4, 6	0, 1, 2
3	1	1, 3	0, 1
	3	1, 3, 5	0, 1, 2
	5	3, 5, 7	0, 1, 2
$N_i^+ \geq 4$	$N_i^+ - 2$	$N_i^+ - 4, N_i^+ - 2, N_i^+$	0, 1, 2
	N_i^+	$N_i^+ - 2, N_i^+, N_i^+ + 2$	0, 1, 2
	$N_i^+ + 2$	$N_i^+, N_i^+ + 2, N_i^+ + 4$	0, 1, 2

TABLE 6.1 – Tableau des nombres rotationnels impliqués dans le calcul des sections efficaces de H_2^+ et de HD^+ : N_i^+ est le nombre quantique rotationnel initial de l'ion, N le nombre quantique rotationnel de la molécule neutre, N^+ les nombres de rotations de l'ion pour un N_i^+ et un N donné et Λ le nombre quantique pour la projections du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire. Ces valeurs sont obtenues pour les cas où les ondes partielles "s" et "d" interviennent.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à des processus de collision électrons/ H_2^+ et électron/ HD^+ . Pour ces 2 molécules, nous avons étudié la recombinaison dissociative, la diffusion élastique, l'excitation et la désexcitation rovibrationnelle. Ces réactions sont traduites par les équations suivantes :



N_i^+ , v_i^+ , N_f^+ et v_f^+ sont les nombres rotationnels et vibrationnels initiaux et finaux de H_2^+ et de HD^+ .

6.1 Données moléculaires

Les symétries prises en compte dans nos calculs sont : $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_g$, $^1\Delta_g$, $^3\Pi_g$, $^3\Delta_g$, $^3\Sigma_u^+$ and $^3\Pi_u$ [48]. Deux ondes partielles "s et d" sont prises en compte pour les états $^1\Sigma_g^+$. Pour les états $^1\Pi_g$, $^1\Delta_g$, $^3\Pi_g$, $^3\Delta_g$, seule l'onde "d" est prise en compte et seule l'onde "p" pour les états $^3\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_u$. Ces données permettent de faire des calculs complets de sections efficaces et des coefficients de vitesses pour les différents processus cités plus haut.

6.2 Sections efficaces pour H_2^+

L'utilisation de la méthode de la MQDT nous a permis de faire les calculs de sections efficaces. Ces calculs sont faits pour une énergie de l'électron incident comprise entre 0 et 1.5eV. La figure 6.4 ci-dessous nous montre les sections efficaces de la recombinaison dissociative pour différents niveaux rovibrationnels. La présence des résonances est due à la considération du mécanisme indirect, lié à la capture temporaire de l'électron dans un état de Rydberg de H_2 . Pour chaque niveau rovibrationnel, la section efficace est obtenue en faisant la somme de toutes les contributions partielles pour chaque symétrie et pour chaque N possible de la molécule neutre intervenant dans le calcul.

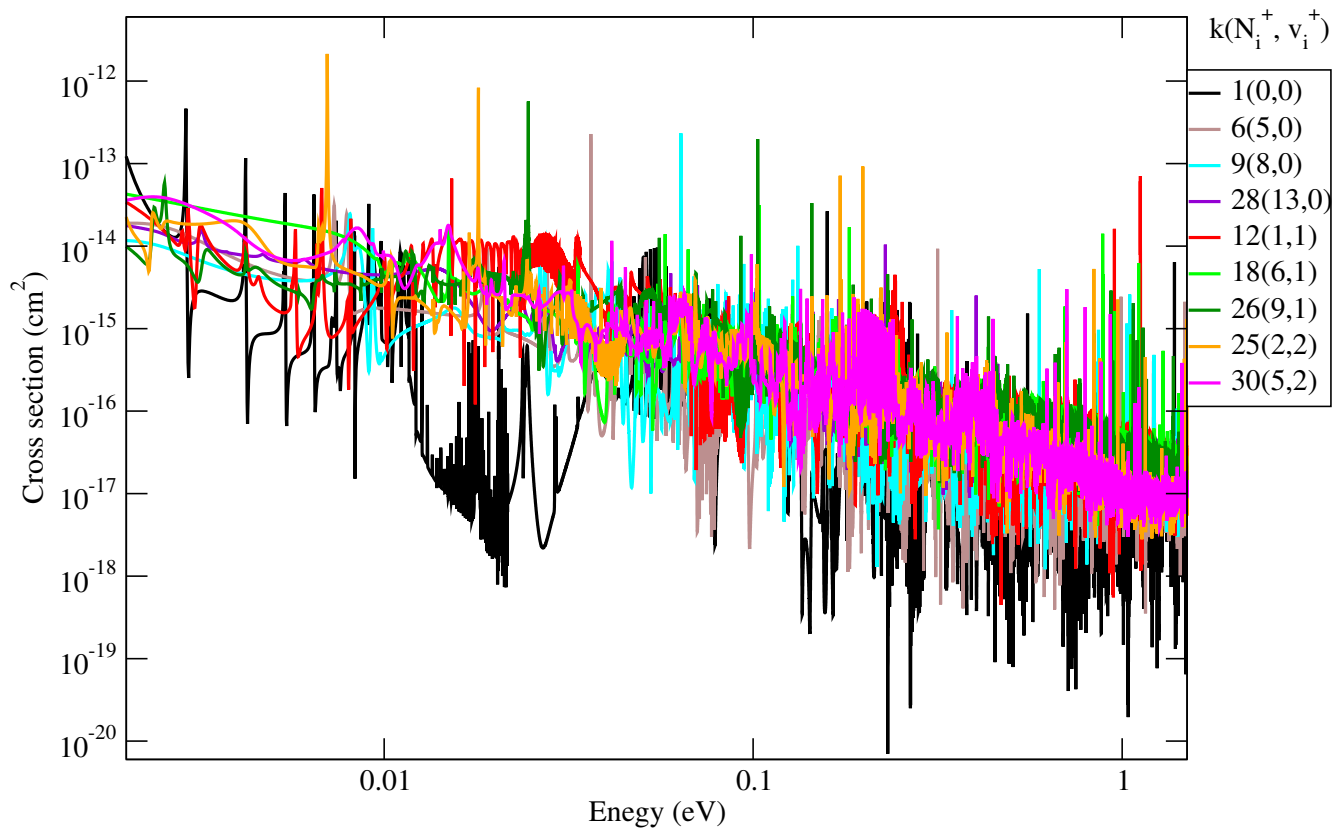


FIGURE 6.4 – Sections efficaces de recombinaison dissociative de l'ion H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ (N_i^+ , v_i^+)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

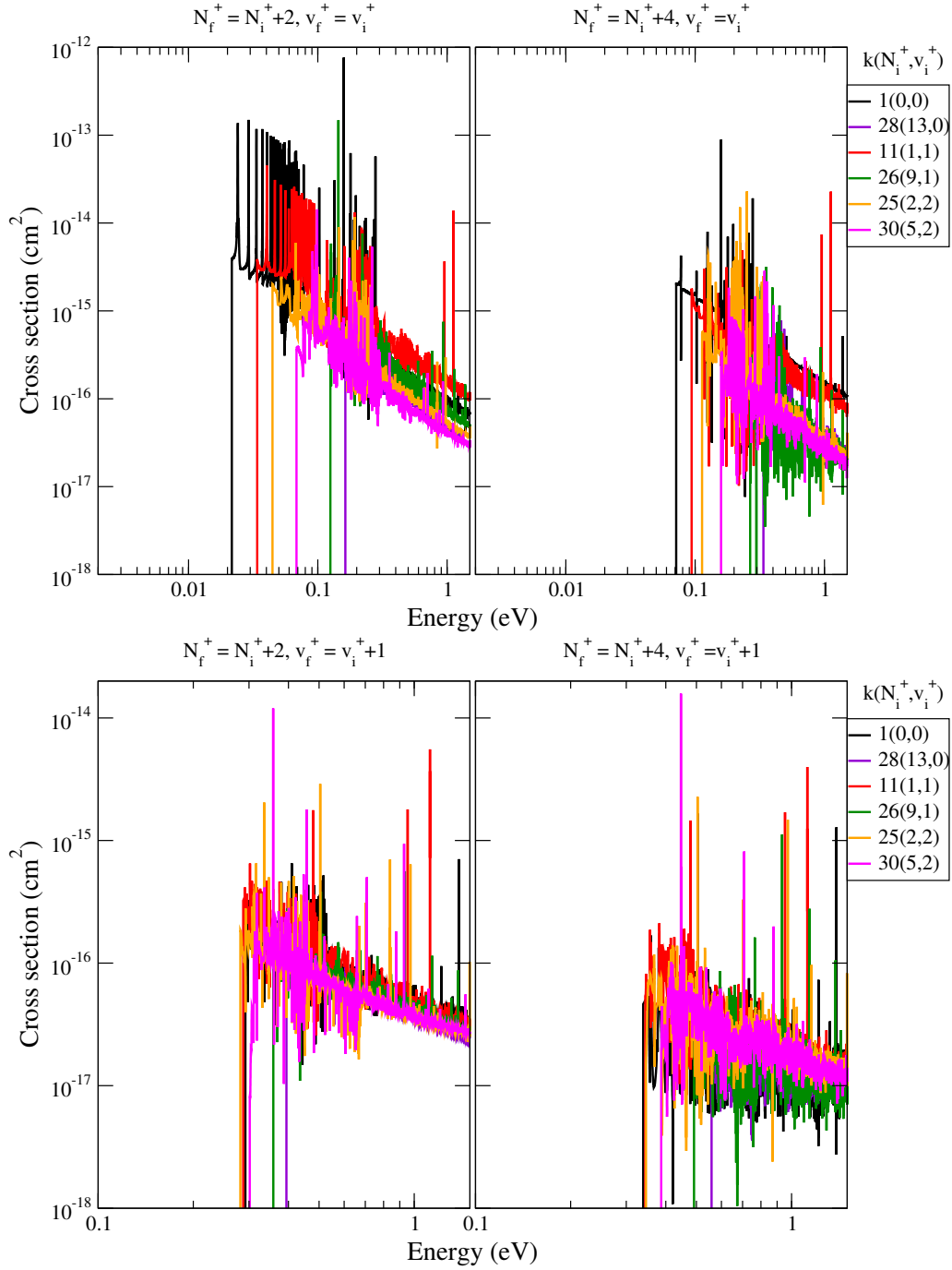


FIGURE 6.5 – Excitation rovibrationnelle de $\text{H}_2^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$, les effets de l’excitation rovibrationnelle de la cible. La première figure représente les sections efficaces des transitions purement rotationnelles ($\Delta N^+ = 2, 4$; $\Delta v^+ = 0$) alors que la deuxième celles des transitions rovibrationnelles ($\Delta N^+ = 2, 4$; $\Delta v^+ = 1$).

La figure 6.5 représente les résultats de l’excitation rovibrationnelle ($N_i^+ \rightarrow N_i^+ + 2$ et $N_i^+ + 4$) de $\text{H}_2^+ [{}^2\Sigma_g^+]$. De même que la recombinaison dissociative, les résonances sont dues à la considération du mécanisme indirect. Nous remarquons aussi la présence

des seuils qui correspondent à la différence entre les énergies des états rovibrationnels finaux(N_f^+, v_f^+) et initiaux(N_i^+, v_i^+) de l'ion H_2^+ . Ces résultats sont la somme sur toutes les symétries et les N possibles intervenant dans chacune de ses transitions.

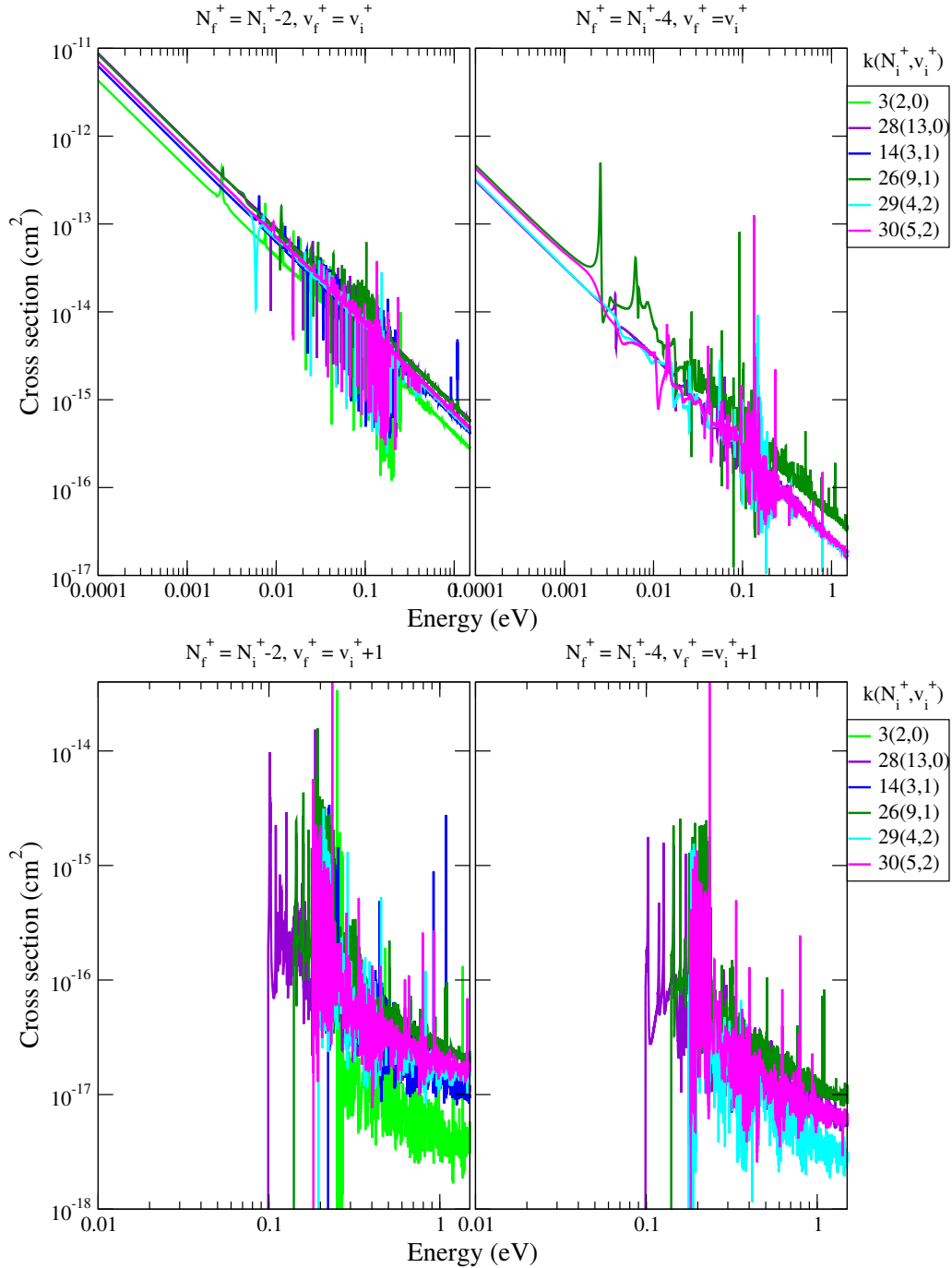


FIGURE 6.6 – Désexcitation rotationnelle de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+(N_i^+, v_i^+)$], les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible. La première figure représente les sections efficaces des transitions purement rotationnelles ($\Delta N^+ = -2, -4$; $\Delta v^+ = 0$) alors que la deuxième celles des transitions rovibrationnelles ($\Delta N^+ = -2, -4$; $\Delta v^+ = 1$).

La figure 6.6 quant à elle montre les sections efficaces de la désexcitation rovibrationnelle ($N_i^+ \rightarrow N_i^+-2$ et N_i^+-4) de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$]. Nous pouvons remarquer sur la première figure une absence de seuil qui se justifie par le fait qu'on passe d'un niveau rovibrationnel plus grand (énergie plus grande) vers un niveau rovibrationnel plus petit (énergie plus petite). Pour la deuxième image, malgré le fait que nous ayons à faire à la désexcitation rotationnelle, nous avons l'excitation vibrationnelle qui prime d'où la présence des seuils. De même que la figure 6.5, ces nouveaux résultats sont aussi obtenus en faisant la somme sur toutes les symétries et tous les N impliqués dans ces différentes transitions.

6.3 Coefficients de vitesse pour H_2^+

À partir des sections efficaces, nous avons obtenu les coefficients de vitesse par d'une intégration sur la distribution de Maxwell des énergies de l'électron incident.

6.3.1 Recombinaison dissociative

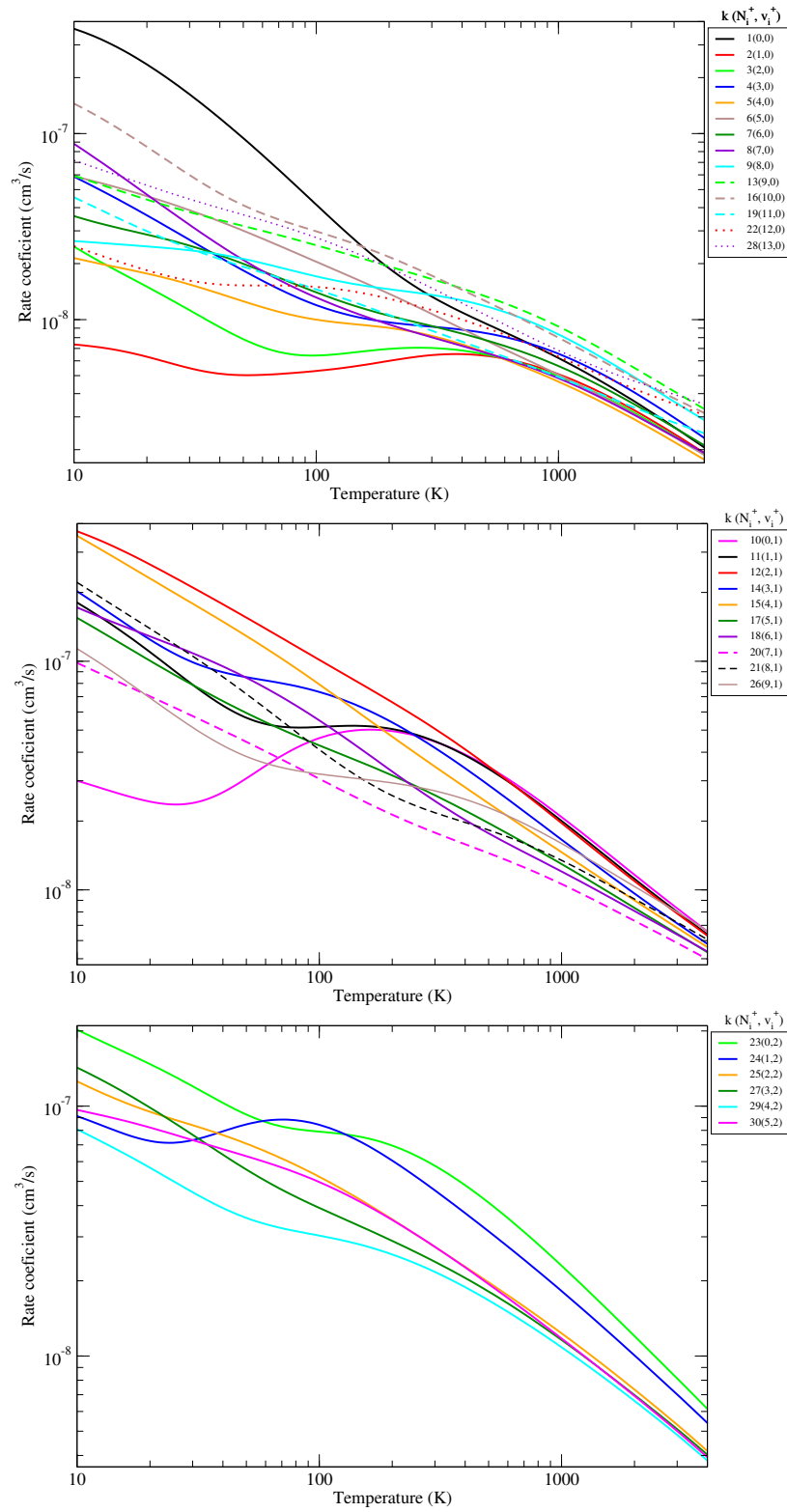


FIGURE 6.7 – Coefficients de vitesse de la recombinaison dissociative de l'ion H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ (N_i^+ , $v_i^+ = 0$; 1 et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.2 Collisions élastiques

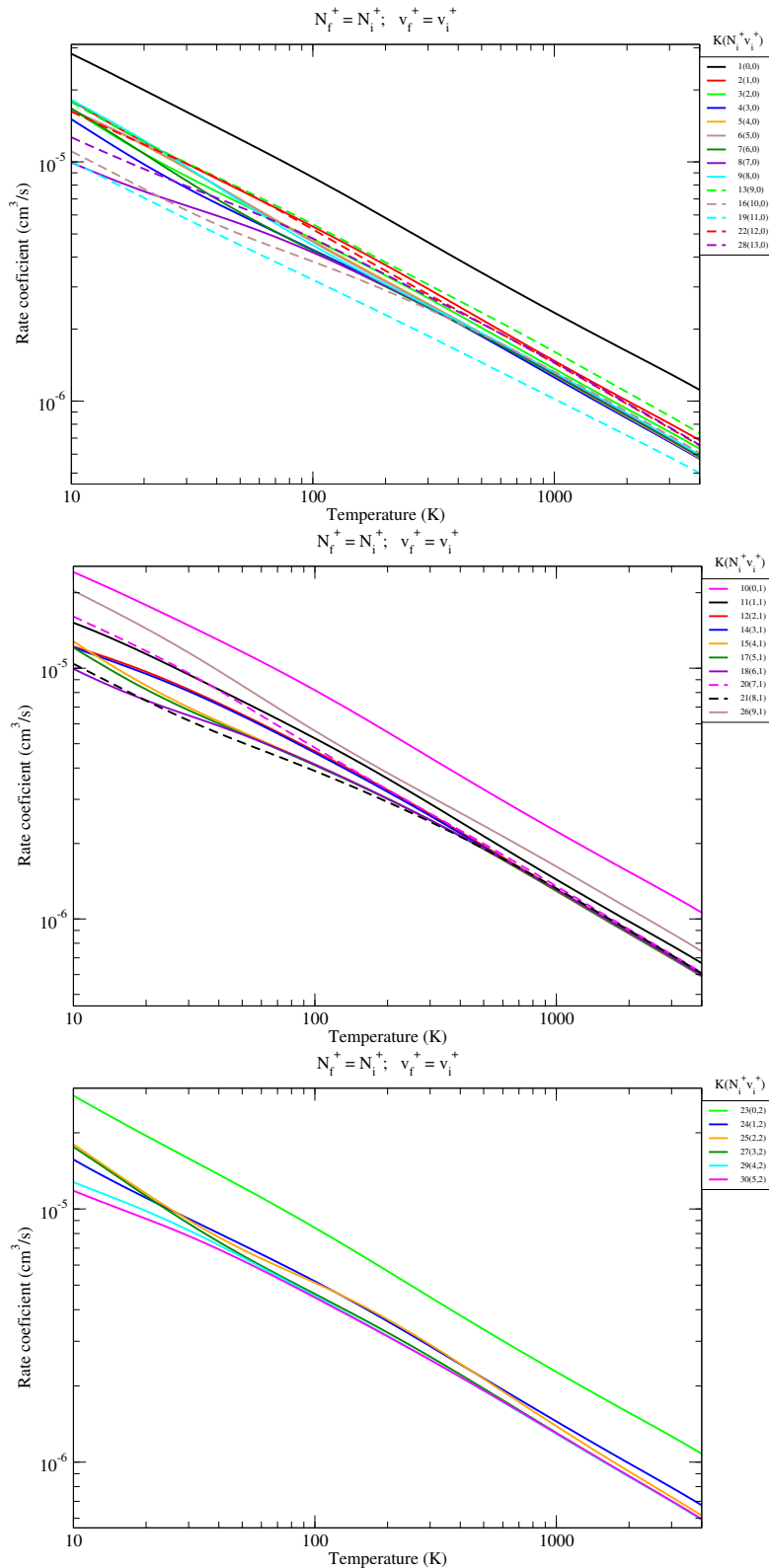
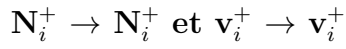


FIGURE 6.8 – Coefficients de vitesse des collisions élastiques de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ (N_i^+ , $v_i^+ = 0, 1$ et 2)] ($\Delta N^+ = 0$, $\Delta v^+ = 0$) : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.3 Excitation vibrationnelle

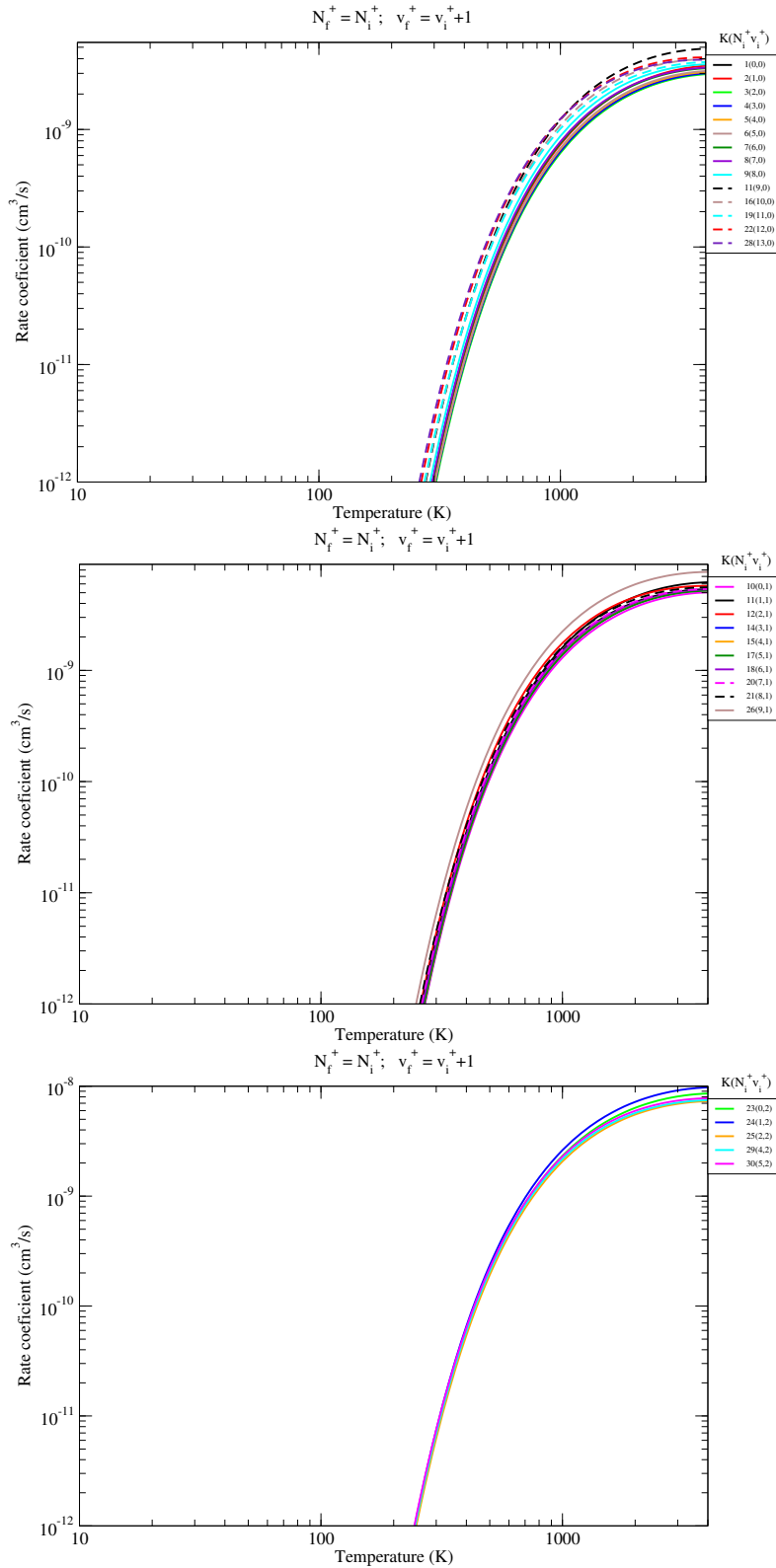
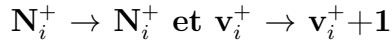


FIGURE 6.9 – Coefficients de vitesse d’excitation vibrationnelle ($\Delta N^+ = 0$, $\Delta v^+ = 1$) de H_2^+ [$^2\Sigma_9^+$ ($N^+, v_i^+ = 0; 1$ et 2)] : les effets de l’excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.4 Désexcitation vibrationnelle

$N_i^+ \rightarrow N_i^+$ et $v_i^+ \rightarrow v_i^+ - 1$

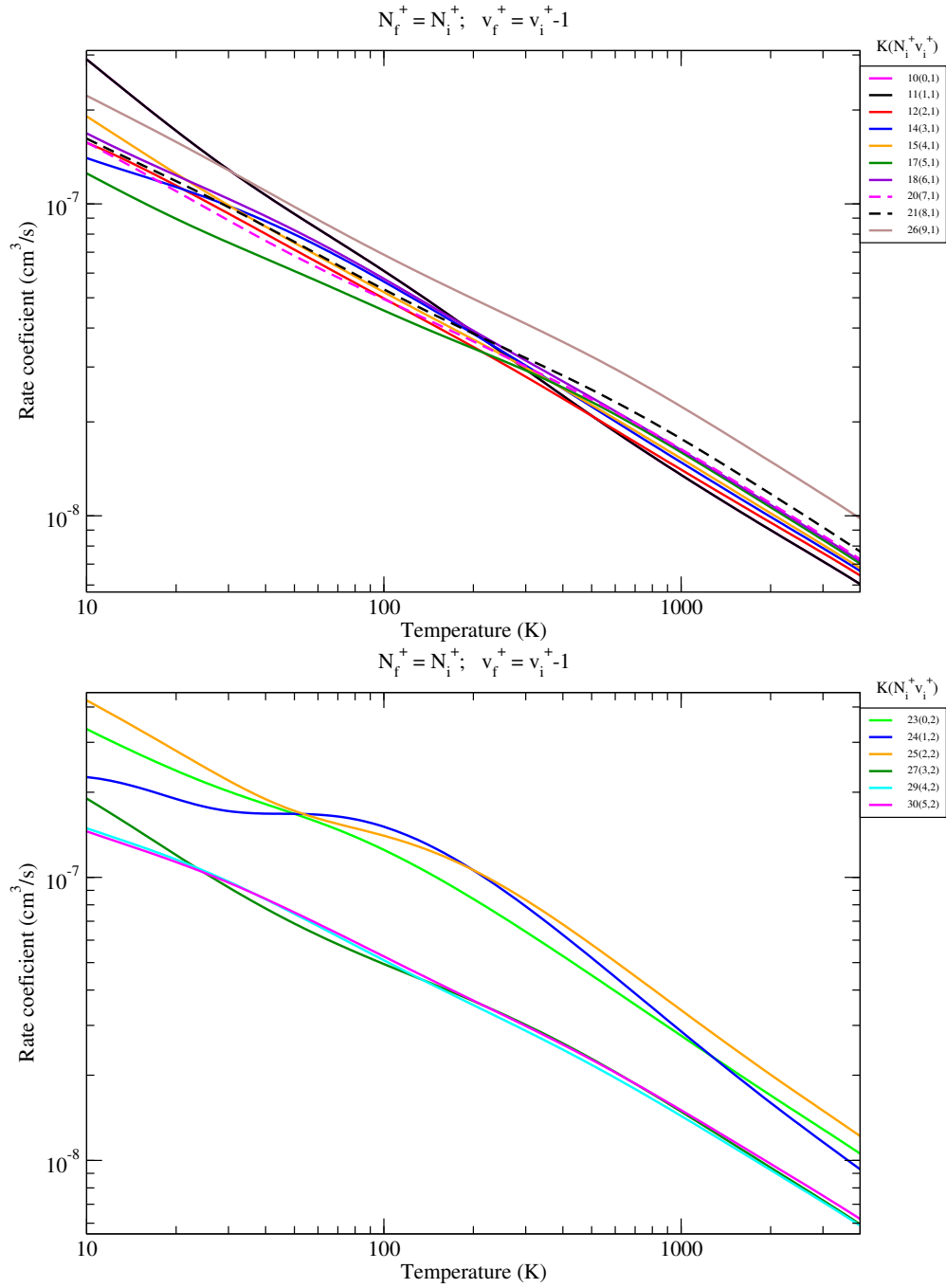


FIGURE 6.10 – Coefficients de vitesse de la désexcitation vibrationnelle ($\Delta N^+ = 0, \Delta v_i^+ = -1$) de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ ($N_i^+, v_i^+ = 1$ et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.5 Excitation rotationnelle

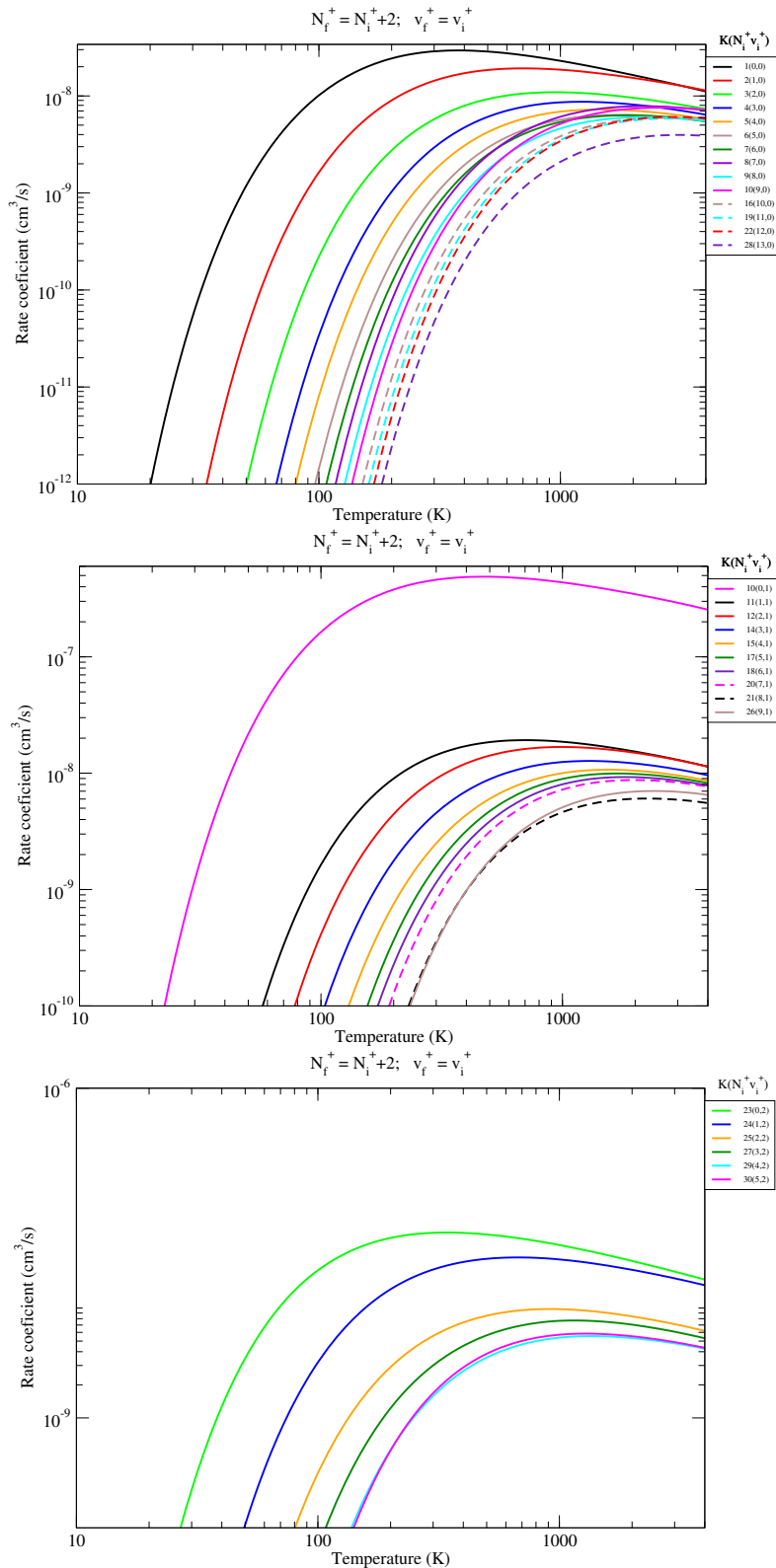
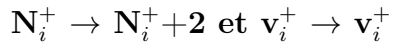


FIGURE 6.11 – Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v_i^+ = 0$) de H_2^+ [${}^2\Sigma_g^+$ ($N_i^+, v_i^+ = 0, 1 \text{ et } 2$)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.6 Excitation rovibrationnelle

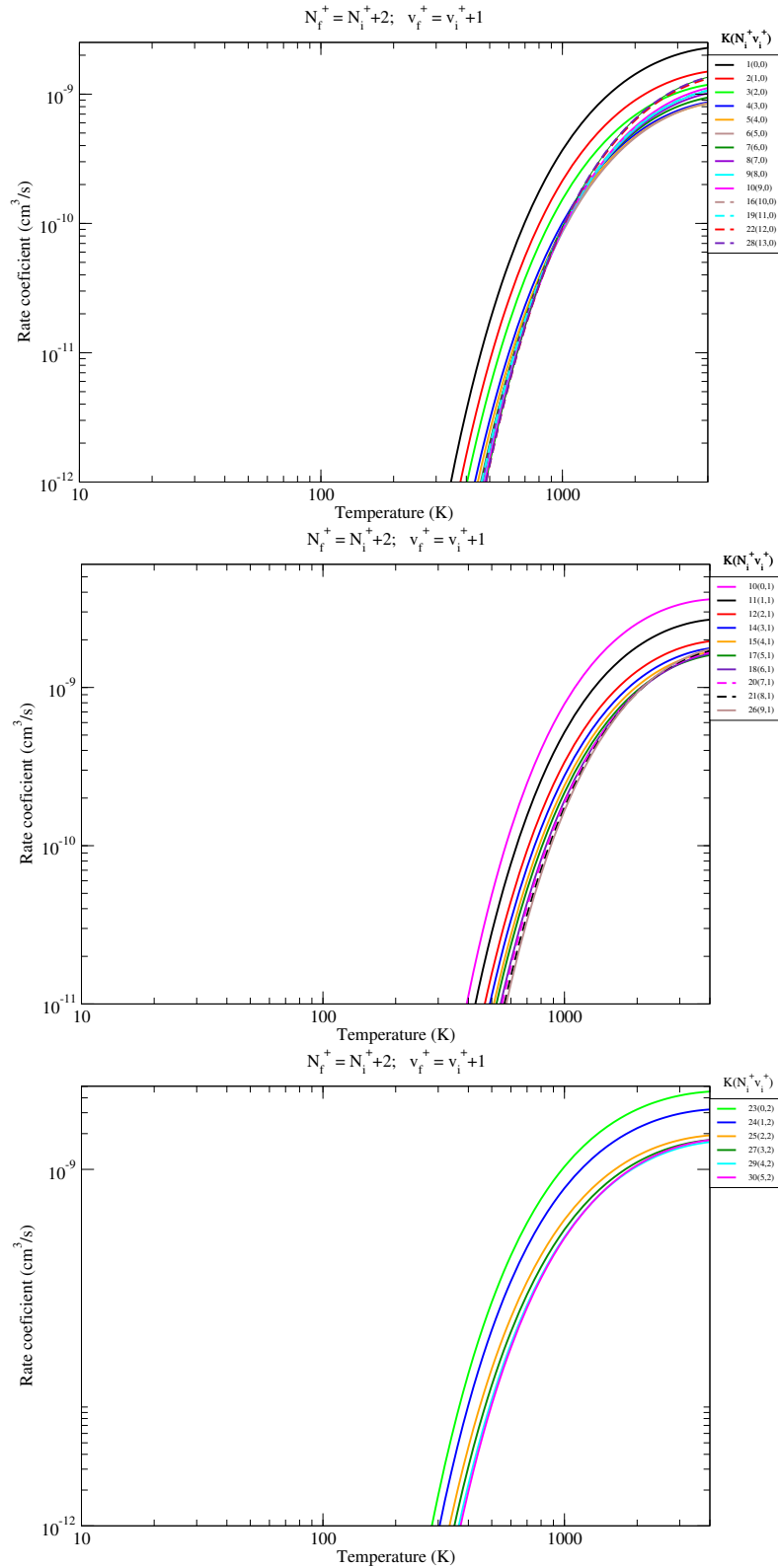
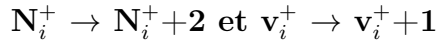


FIGURE 6.12 – Coefficients de vitesse de l’excitation rovibrationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v_i^+ = 1$) de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+(N_i^+, v_i^+ = 0, 1 \text{ et } 2)$] : les effets de l’excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.7 Excitation rotationnelle et désexcitation vibrationnelle

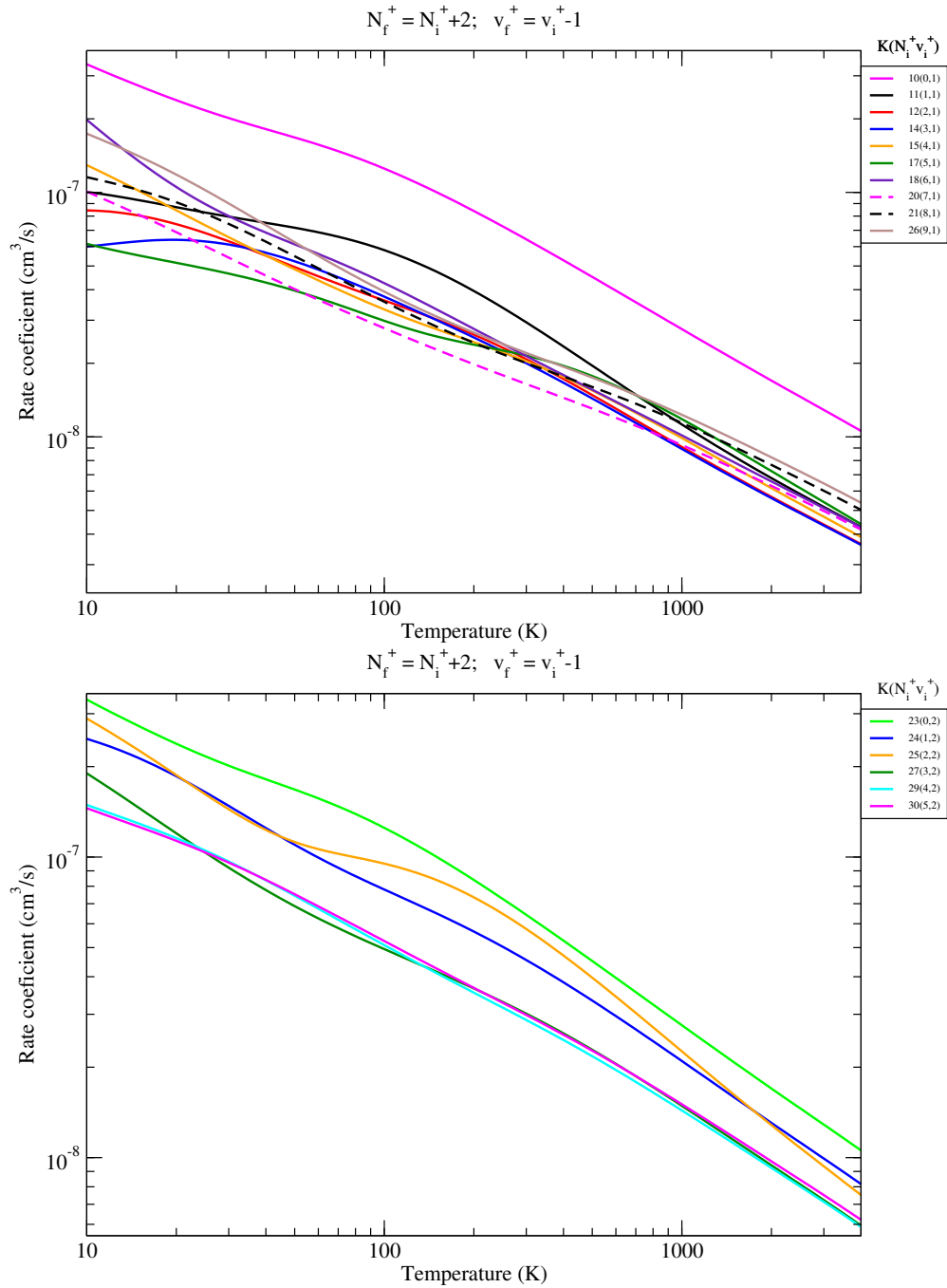
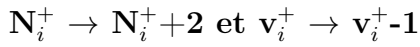


FIGURE 6.13 – Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2$) et de la désexcitation vibrationnelle ($\Delta v_i^+ = -1$) de H_2^+ [$2^2\Sigma_g^+$ ($N_i^+, v_i^+ = 1$ et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.8 Désexcitation rotationnelle

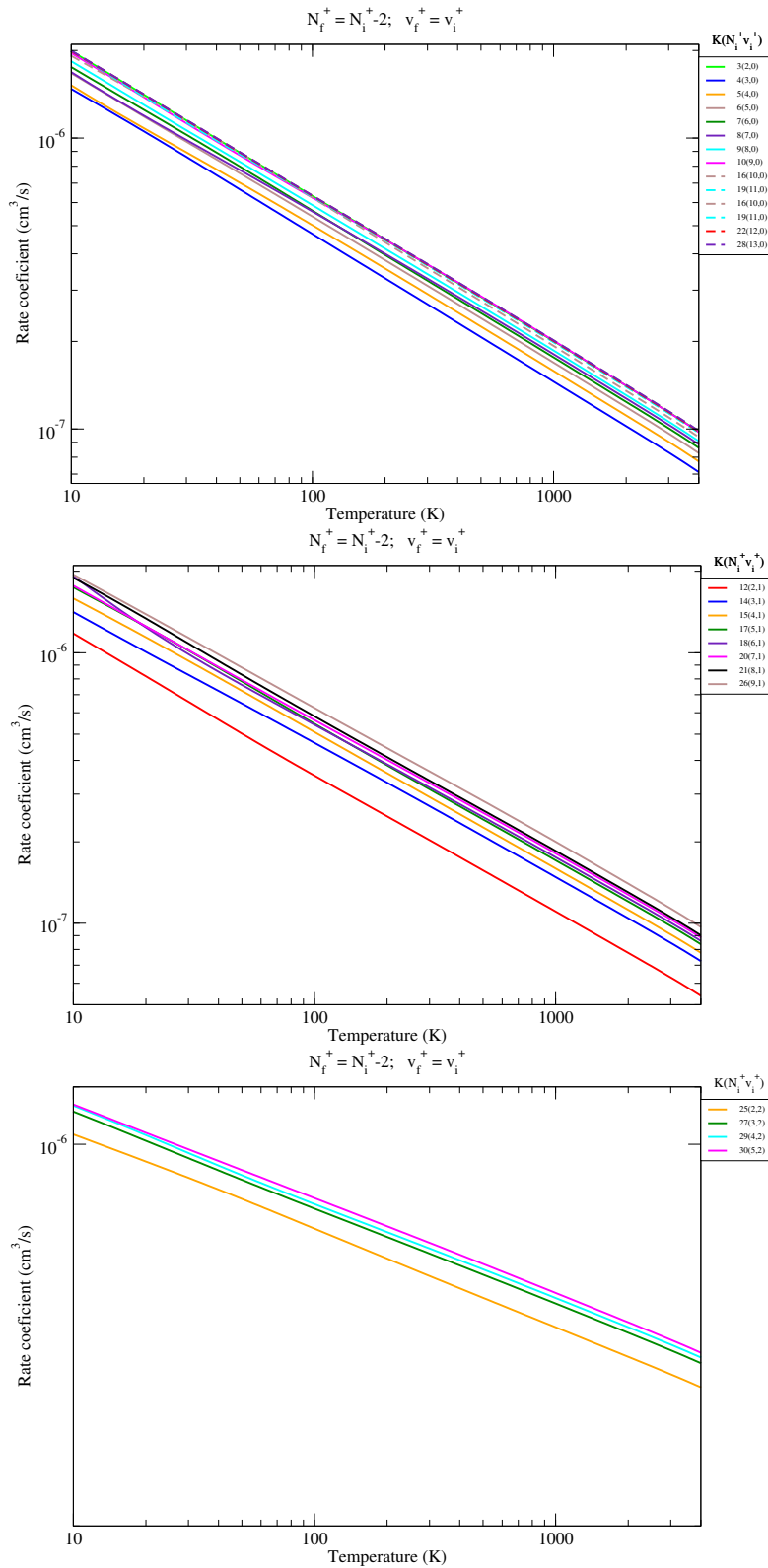
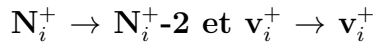


FIGURE 6.14 – Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2$, $\Delta v_i^+ = 0$) de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ ($N_i^+, v_i^+ = 0, 1$ et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.9 Désexcitation rotationnelle et excitation vibrationnelle

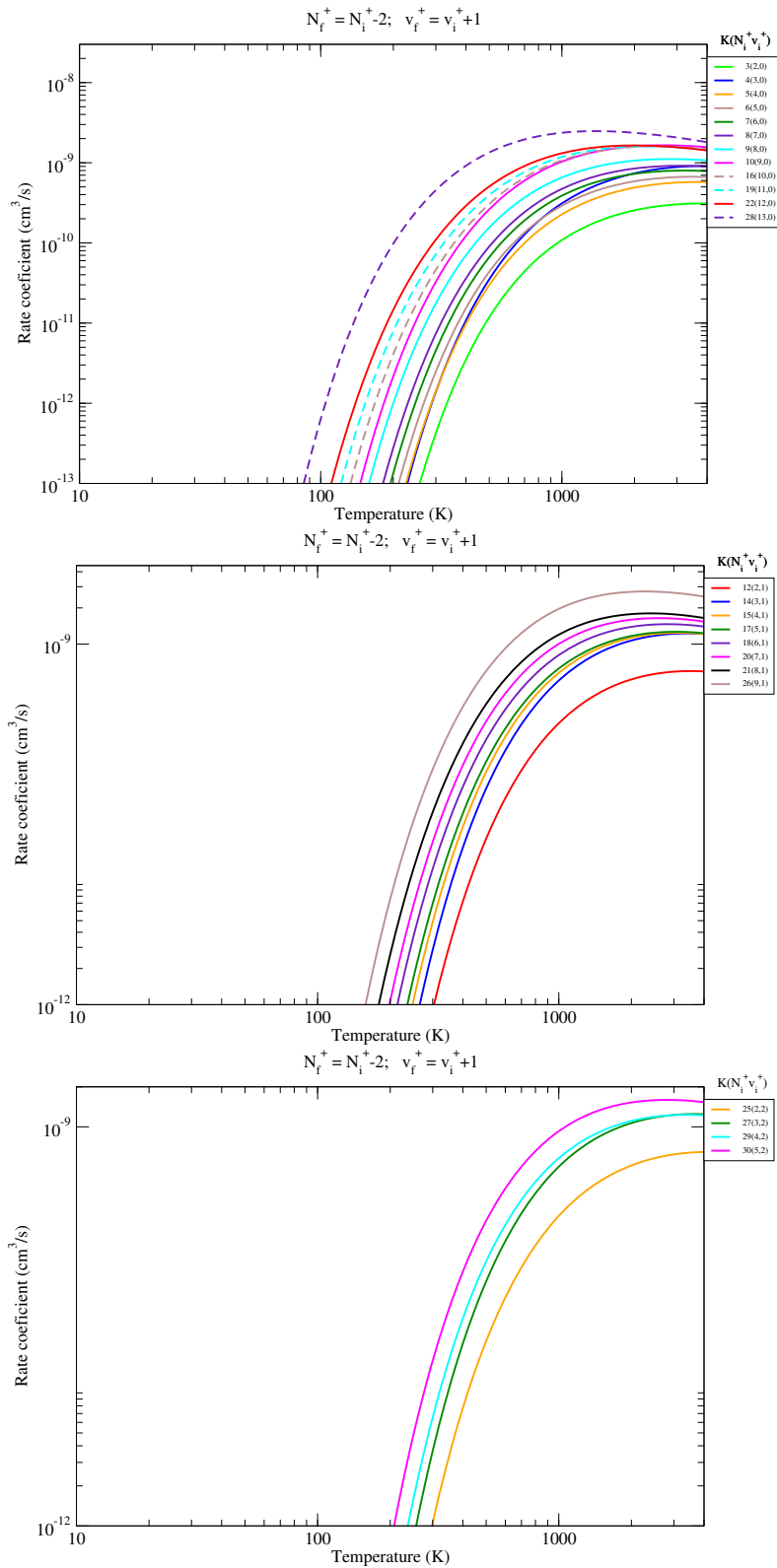
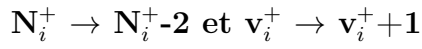


FIGURE 6.15 – Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2$) et de l'excitation vibrationnelle ($\Delta v_i^+ = 1$) de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ ($N_i^+, v_i^+ = 0, 1$ et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.3.10 Désexcitation rovibrationnelle

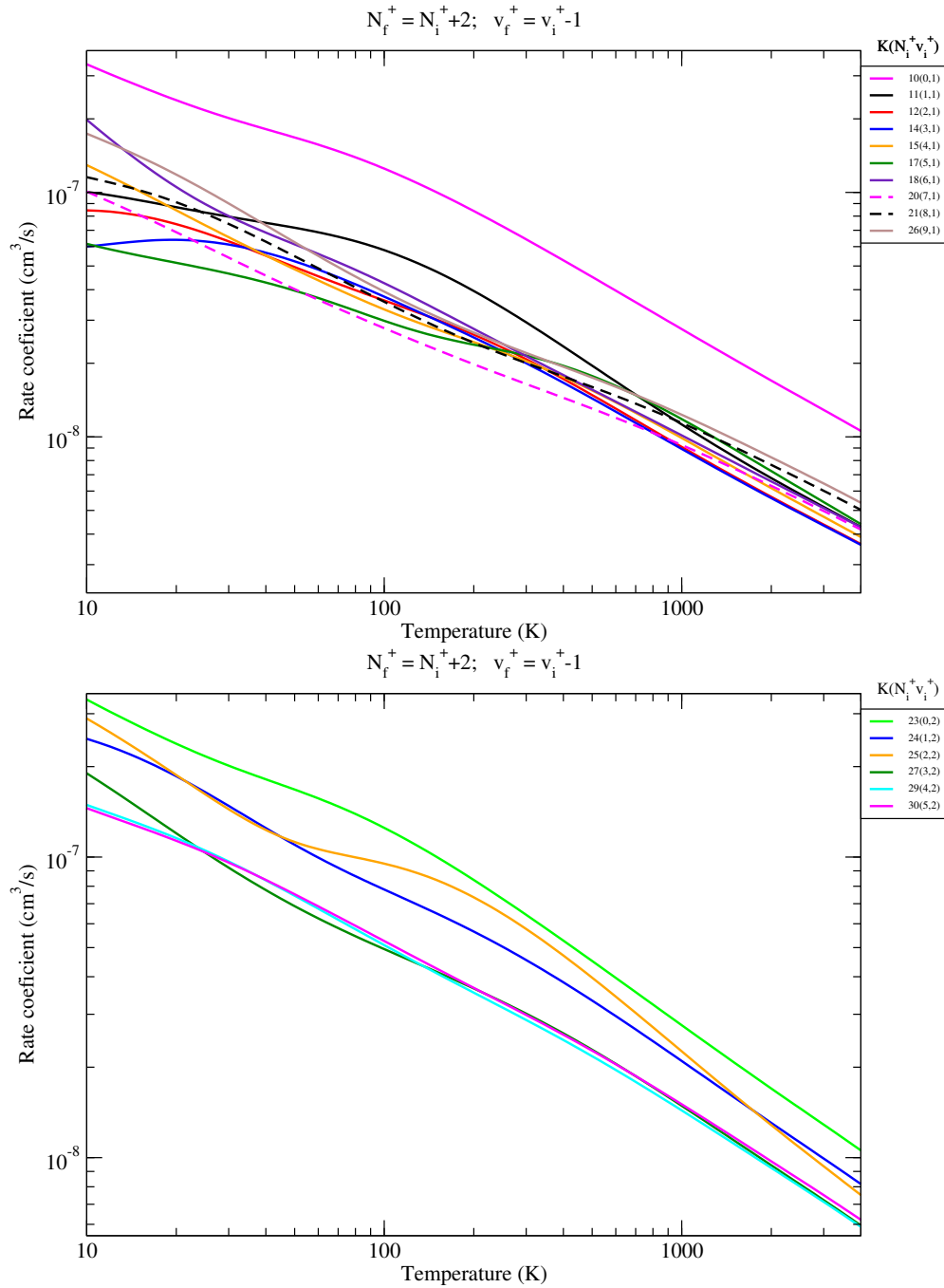
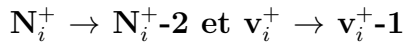


FIGURE 6.16 – Coefficients de vitesse de la désexcitation rovibrationnelle ($\Delta N^+ = -2$, $\Delta v_i^+ = -1$) de H_2^+ [$^2\Sigma_g^+$ ($N_i^+, v_i^+ = 1$ et 2)] : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

Les figures ci-dessus 6.7 - 6.16 sont les représentations des taux de réactions des processus de collision électron/ H_2^+ . Ces données, sont obtenues sur une plage de tem-

pérature entre 10 et 3000K. Elles sont les résultantes d'une intégration de Maxwell des sections efficaces précédemment calculées. Ces graphes mettent en évidence les différents types de transitions rovibrationnelles possibles pour différents niveaux rotationnels initiaux N_i^+ et pour les niveaux vibrationnels initiaux $v_i^+ = 0, 1$ et 2. Il est à noter que nous avons juste représenté des courbes des transitions $|\Delta N^+| = 0$ ou 2 et $|\Delta v^+| = 0$ ou 1. De ces figures nous pouvons remarquer que l'amplitude de certaines courbes croît avec le nombre initial de rotation c'est le cas de l'excitation vibrationnelle, et le cas où nous avons la désexcitation rotationnelle et l'excitation vibrationnelle. Pour les cas de l'excitation rotationnelle et rovibrationnelle nous pouvons constater que l'amplitude des courbes décroît avec l'augmentation du nombre de rotation initial.

6.4 Sections efficaces pour HD^+

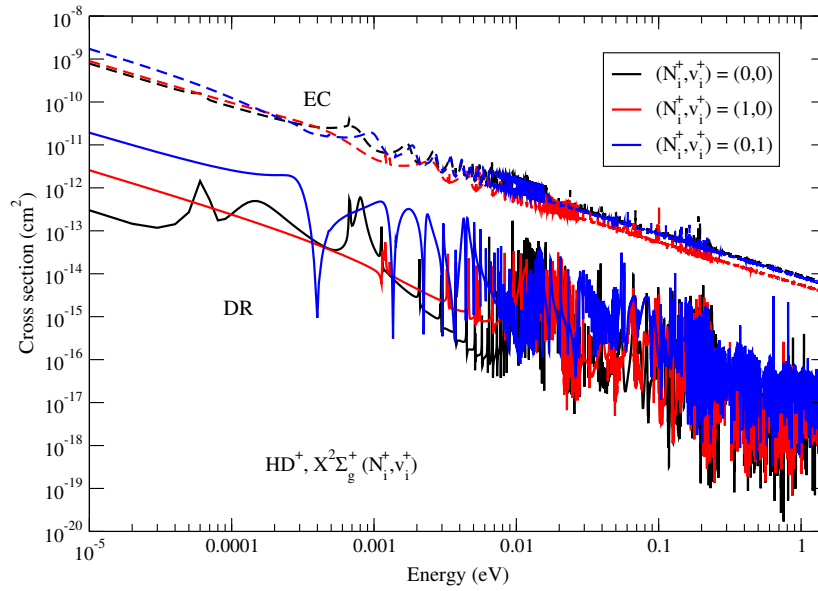


FIGURE 6.17 – Sections efficaces de la recombinaison dissociative et de la diffusion élastique de l'ion $\text{HD}^+(\text{X}_g^{2+})$, les effets de l'excitation de la cible. Les courbes noires sont obtenues à partir de l'état fondamental de la cible ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 0$). Quant aux courbes rouges et bleues, elles représentent les résultats des premiers états rotationnels ($N_i^+ = 1; v_i^+ = 0$) et vibrationnelle ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 1$) excités de $\text{HD}^+(\text{X}_g^{2+})$.

La figure 6.18 est la représentation des sections efficaces de la recombinaison dissociative (lignes continues) et de la diffusion élastique (courbes discontinues) de $\text{HD}^+(\text{X}_g^{2+})$. Nous pouvons apercevoir que l'amplitude des courbes des collisions élastiques est plus grande que celle des processus de recombinaison dissociative, car elle reste la réaction la

plus probable. Cependant, on peut constater que le nombre et la densité des résonances sont plus importantes pour la recombinaison dissociative que pour la diffusion élastique.

Quand à la figure 6.18 elle est l'illustration des sections efficaces des transitions rovibrationnelles de l'état fondamental ($N_i^+ = v_i^+ = 0$) et des premiers états excités ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 1$ et $N_i^+ = 1; v_i^+ = 0$) de $\text{HD}^+(\text{X}^2_g^+)$. Elle présente des transitions purement rotationnelles (courbes noires et rouges), des transitions dont seule la vibration est prise en compte (courbes bleues) et des transitions rovibrationnelles (courbes vertes et violettes). Cette figure met donc en évidence la complexité de ces nouveaux résultats.

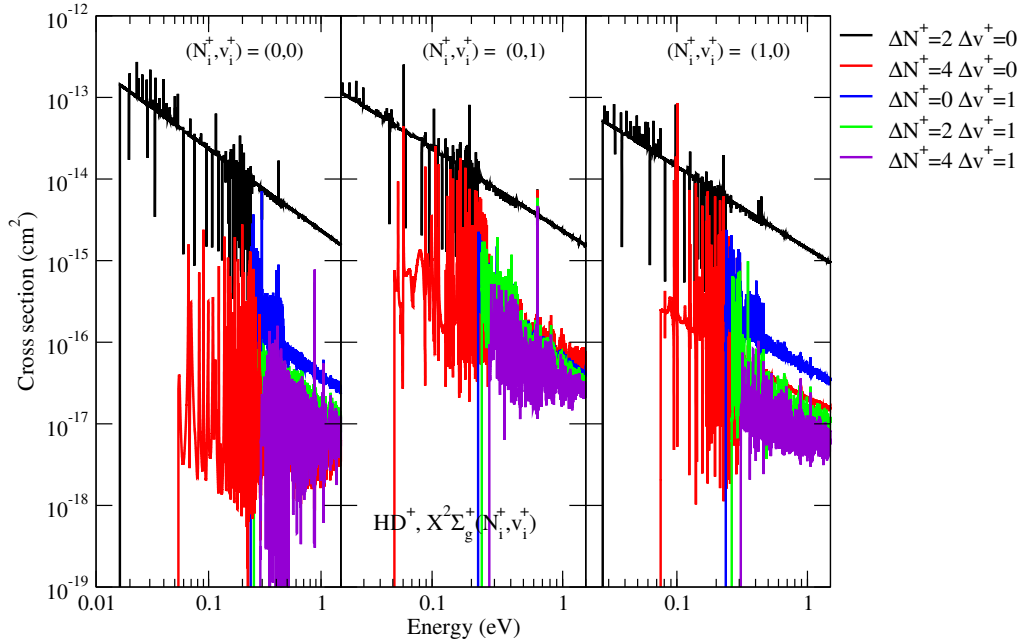


FIGURE 6.18 – Excitation rovibrationnelle de $\text{HD}^+[\text{X}^2_g^+(N_i^+, v_i^+)]$, les effets de l'excitation de la cible. De gauche vers la droite, nous avons les sections efficaces de l'état fondamental de la cible ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 0$), ensuite celles des premiers états vibrationnels ($N_i^+ = 0; v_i^+ = 1$) excité et enfin les sections efficaces des premiers états rotationnels ($N_i^+ = 1; v_i^+ = 0$) excité de $\text{HD}^+(\text{X}^2_g^+)$.

À la suite de ces calculs une convolution des sections efficaces, sur la distribution de Maxwell nous a permit de calculer les taux de réaction de la recombinaison dissociative et des transitions rovibrationnelles.

Les figures suivantes (figures 6.19 - 6.28) mettent en valeur les coefficients de vitesses de la recombinaison dissociative, des collisions élastiques, de l'excitation et la désexcitation rovibrationnelle de $\text{HD}^+(\text{X}^2_g^+)$. elles montrent les résultats pour les 30 premiers niveaux rovibrationnels (N_i^+, v_i^+) les plus bas suivant les valeurs d'énergies. Ces figures présentent tous les cas possibles que nous pouvons avoir lorsque nous prenons en compte de façon simultanée la rotation et la vibration dans les processus de collisions

électron/ion moléculaire.

6.5 Coefficients de vitesse de HD^+

À partir des sections efficaces, nous avons obtenu les coefficients de vitesse (rate coefficient) par intégration sur la distribution Maxwell des énergies de l'électron incident. Ils sont calculés avec les mêmes critères que ceux de H_2^+ .

6.5.1 Récombinaison dissociative

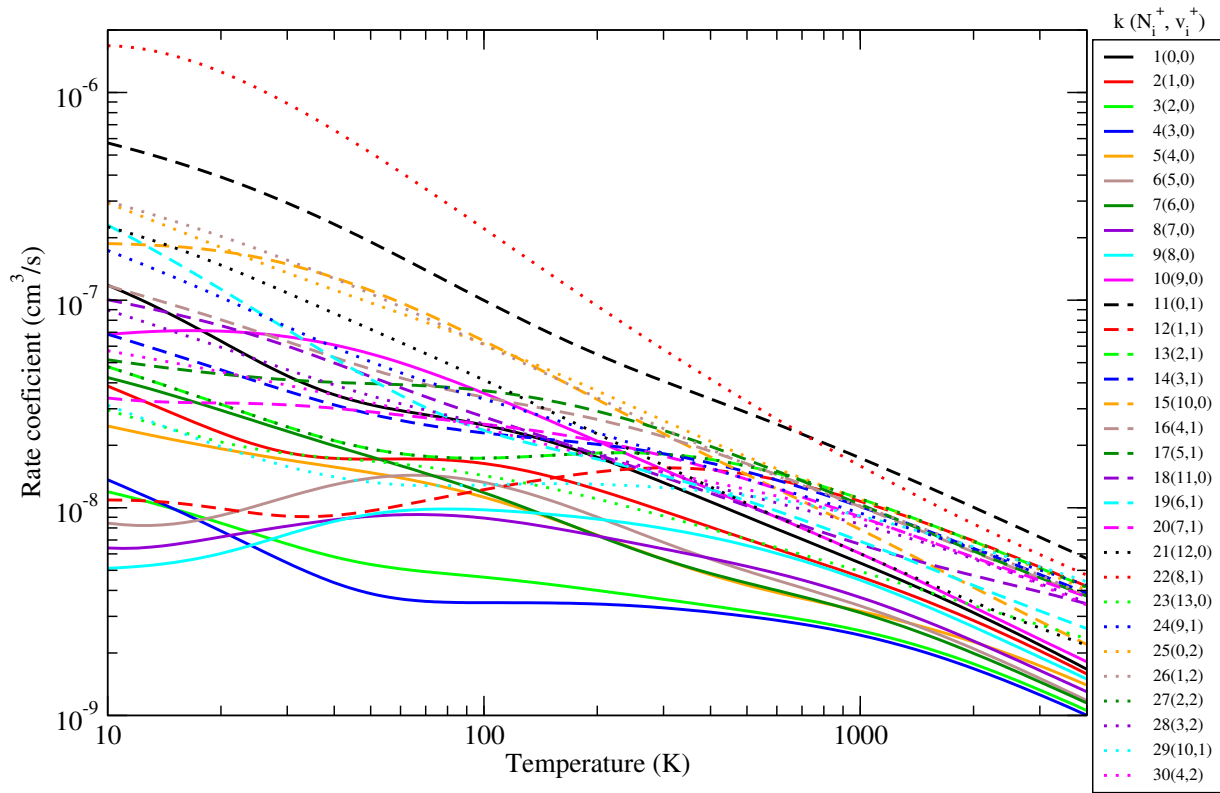


FIGURE 6.19 – Coefficients de vitesse de la recombinaison dissociative (DR) de $\text{HD}^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$: Les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.2 Collisions élastiques

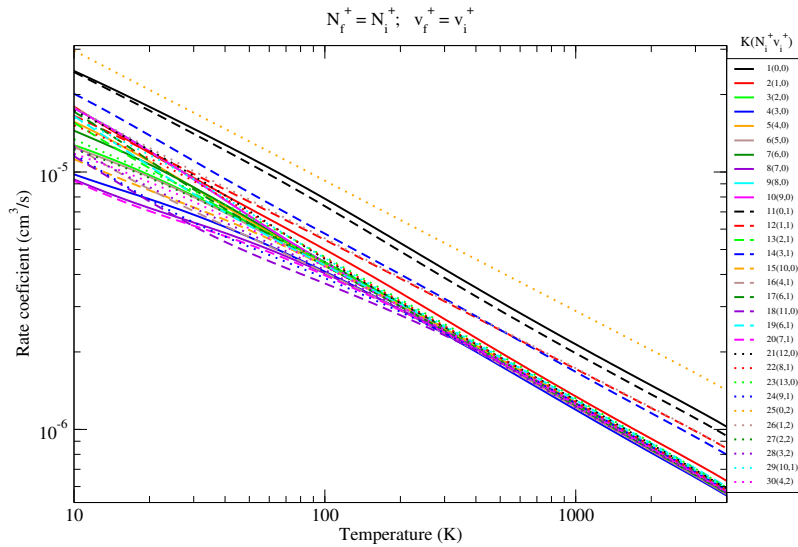
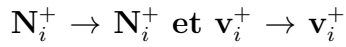


FIGURE 6.20 – Coefficients de vitesse de la diffusion élastique ($\Delta N^+ = 0, \Delta v^+ = 0$) de $HD^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$: Les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.3 Excitation vibrationnelle

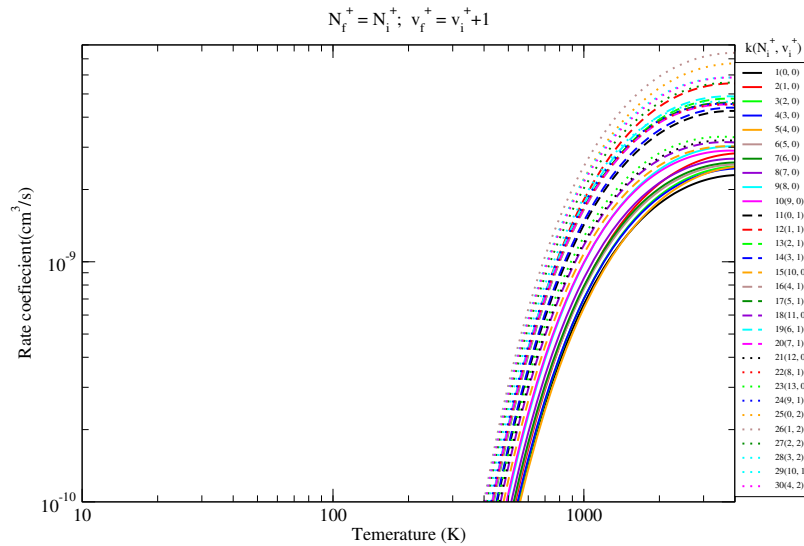
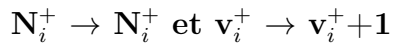


FIGURE 6.21 – Coefficients de vitesse de l'excitation vibrationnelle ($\Delta N^+ = 0, \Delta v_i^+ = 1$) de $HD^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.4 Désexcitation vibrationnelle

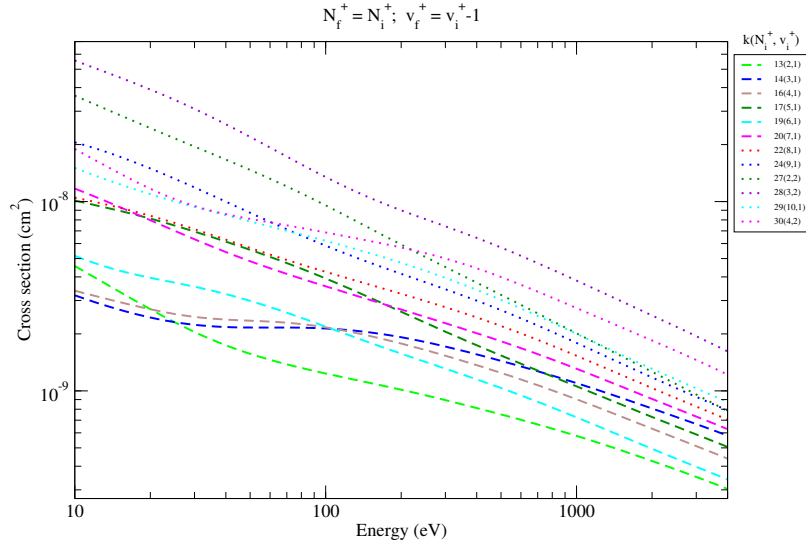


FIGURE 6.22 – Coefficients de vitesse de la désexcitation vibrationnelle ($\Delta N^+ = 0, \Delta v^+ = -1$) HD^+ [${}^2\Sigma_g^+$ (N_i^+, v_i^+)] par impact électronique de : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.5 Excitation rotationnelle

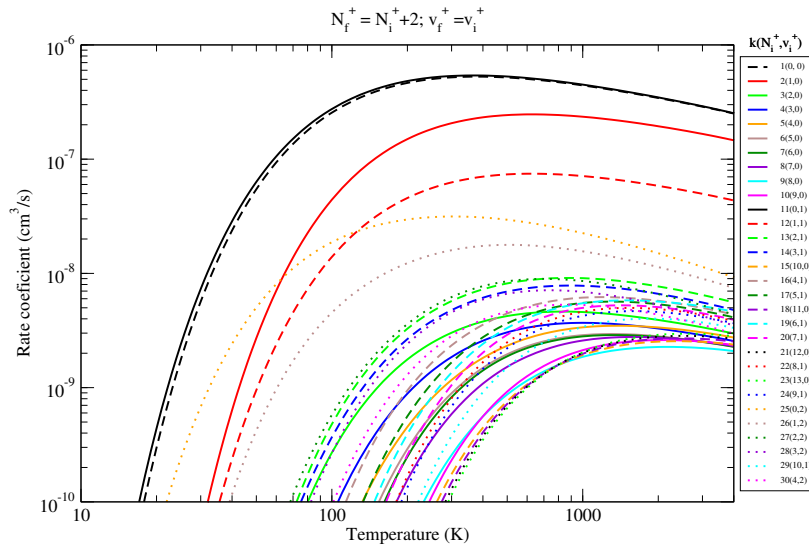
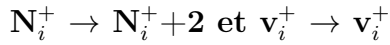


FIGURE 6.23 – Excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v^+ = 0$) de HD^+ [${}^2\Sigma_g^+$ (N_i^+, v_i^+)] : par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.6 Excitation rovibrationnelle

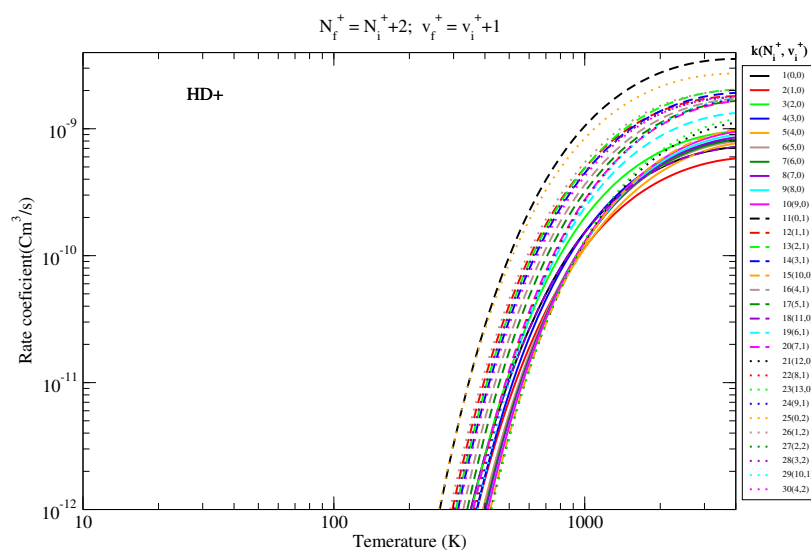
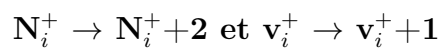


FIGURE 6.24 – Coefficients de vitesse de l’excitation rotationnelle et vibrationnelle ($\Delta N^+ = 2, \Delta v_i^+ = 1$) de HD^+ [$^2\Sigma_g^+$ (N_i^+, v_i^+)] par impact électronique : les effets de l’excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.7 Excitation rotationnelle et désexcitation vibrationnelle

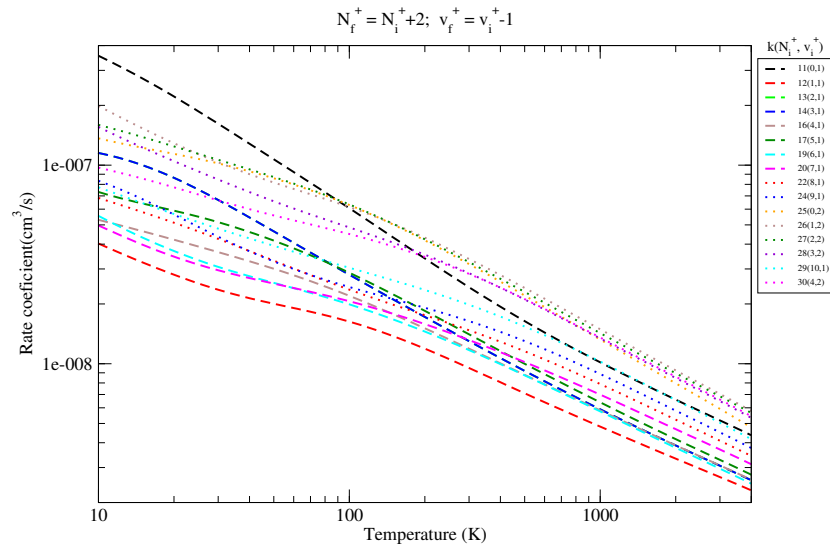
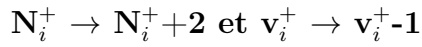


FIGURE 6.25 – Coefficients de vitesse de l'excitation rotationnelle ($\Delta N^+ = 2$) et désexcitation vibrationnelle ($\Delta v^+ = -1$) de $\text{HD}^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.8 Désexcitation rotationnelle

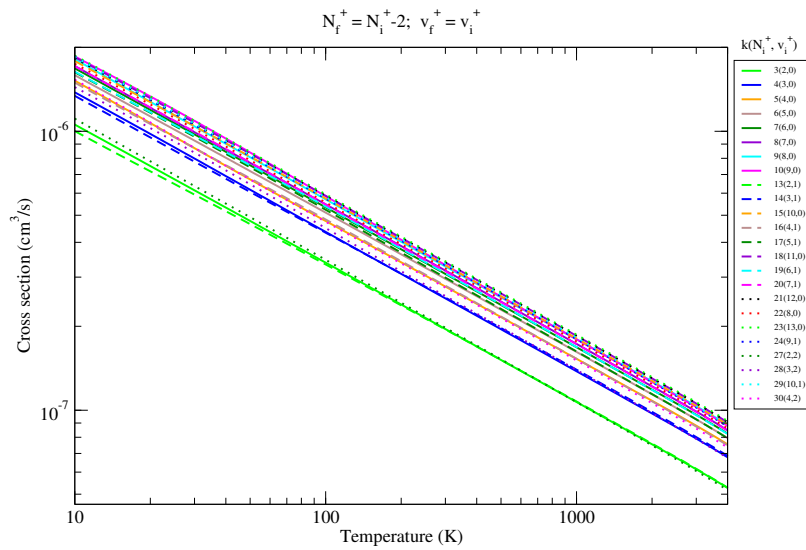
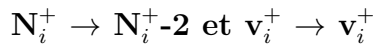


FIGURE 6.26 – Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2$, $\Delta v^+ = 0$) de $\text{HD}^+ ({}^2\Sigma_g^+, N_i^+, v_i^+)$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.9 Désexcitation rotationnelle et excitation vibrationnelle

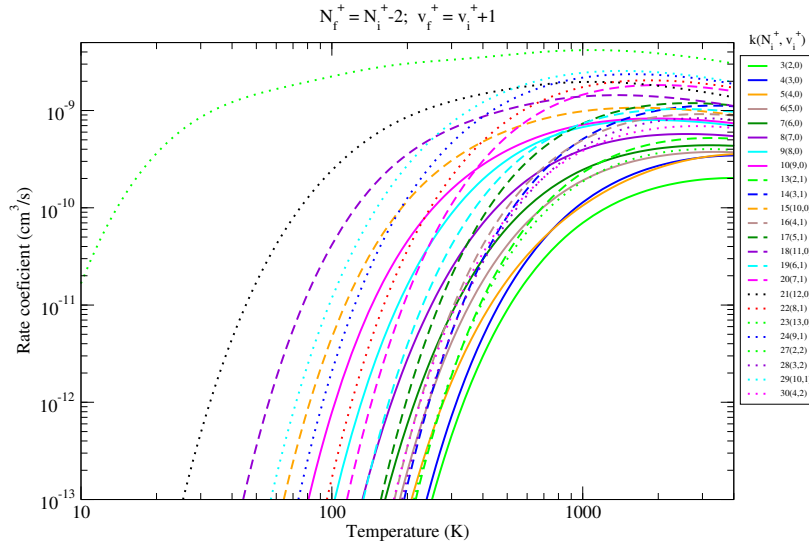
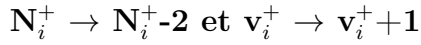


FIGURE 6.27 – Coefficients de vitesse de la désexcitation rotationnelle ($\Delta N^+ = -2$) et excitation vibrationnelle ($\Delta v^+ = 1$) de $\text{HD}^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.5.10 Désexcitation rovibrationnelle

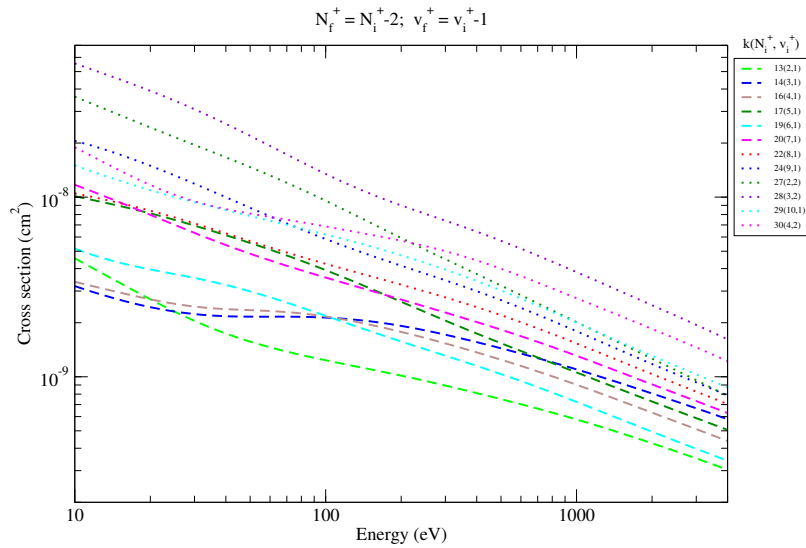
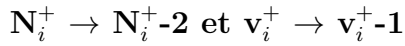


FIGURE 6.28 – Coefficients de vitesse de la désexcitation rovibrationnelle ($\Delta N_i^+ = -2$, $\Delta v_i^+ = -1$) de $\text{HD}^+ [{}^2\Sigma_g^+ (N_i^+, v_i^+)]$ par impact électronique : les effets de l'excitation rovibrationnelle de la cible.

6.6 Étude des effets isotopiques de H_2^+ et HD^+

Pour étendre nos travaux, nous avons décidé de faire une étude représentative entre H_2^+ et son isotope HD^+ . Pour cela, nous avons représenté (figure 6.29) les différents coefficients de vitesse de H_2^+ et HD^+ dans leur état fondamental ($N_i^+ = 0$ et $v_i^+ = 0$).

Les différents processus de collision possibles de ces deux molécules avec l'électron y sont représentés : la recombinaison dissociative, la diffusion élastique et l'excitation rovibrationnelle. Les courbes de H_2^+ sont en lignes continues et celles de HD^+ en lignes discontinues. Le couple de chiffres au-dessus de chaque courbe est le couple de niveaux rovibrationnels finaux (N_f^+, v_f^+).

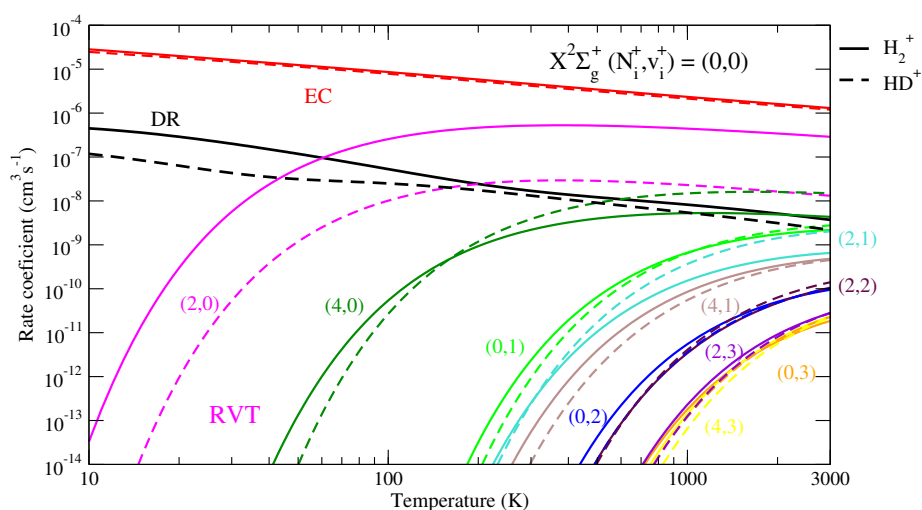


FIGURE 6.29 – Étude de l'effet isotopique : Coefficients de vitesse de la recombinaison dissociative, la diffusion élastique et l'excitation rovibrationnelle de H_2^+ et HD^+ dans leur état fondamental.

6.7 Conclusion et perspective

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons étudié les processus de collisions électroniques de H_2^+ et de HD^+ et leurs applications. Ce travail a été pour nous une occasion de produire de nouvelles données sur ces 2 molécules. Au delà des études sur des transitions vibrationnelles ou rotationnelles déjà faites, nous avons étudié les transitions mixtes (rotation+vibration), ce qui nous a permis de faire une étude plus complexe sur tous les cas possibles de transitions rovibrationnelles des processus de collisions électron/ H_2^+ et HD^+ .

Le travail sur les transitions mixtes étant nouveau, nous allons donc étendre nos travaux sur les autres états rovibrationnels de H_2^+ et HD^+ .

Conclusions générale

L'étude des milieux astrophysiques ou des plasmas et de certaines applications technologiques peut se baser sur l'établissement d'une cinétique moléculaire qui permettra de suivre l'évolution dans le temps de ces milieux. Tout au long de cette thèse, nous avons étudié les processus de collision des ions moléculaires diatomique avec les électrons.

Pour bien mener ce travail, nous avons commencé par décrire les différents types de collisions possibles comme la recombinaison dissociative, l'excitation dissociative, les collisions élastique, inélastique (excitation rovibrationnelle) et super-élastique (désexcitation rovibrationnelle). Ensuite nous avons présenté quelques applications dans le domaine énergétique, astrophysique, de plasma, etc. La suite a été consacrée à l'étude de la description des états moléculaires et de la dynamique basée sur la Théorie du Défaut Quantique Multivoies (MQDT). Pour raffiner les bases de données déjà existantes et produire des données fiables pour des modèles cinétiques utilisées par les spécialistes de plasmas, nous avons fait des calculs de sections efficaces et des coefficients de vitesse de plusieurs systèmes.

Les premiers calculs portés sur ArH^+ nous ont permis d'étudier la recombinaison dissociative, l'excitation dissociative à un seul cœur (ion fondamental de ArH^+), l'excitation et la désexcitation vibrationnelle (la rotation a été négligée) des 24 niveaux vibrationnels obtenus avec la méthode de discrétisation de grille de Fourier. L'effet des états dissociatifs supérieurs a été simulé par la génération des courbes de potentiel et des largeurs d'autoionisation par les lois d'échelle. Nous avons poursuivi avec l'ion BeH^+ . Pour ce cas particulier, nous avons négligé la rotation, mais nous avons mis en évidence l'excitation dissociative à 2 cœurs (l'ion fondamental et le premier état excité de l'ion BeH^+). Pour terminer, nous nous sommes penchés sur l'étude de H_2^+ et son isotope HD^+ à très basse énergie. Pour ces 2 molécules, nous avons fait des calculs mixtes. En d'autres termes nous avons pris en compte la rotation et la vibration et nous avons étudié les effets isotopiques de ces 2 molécules.

Pour continuer de répondre à l'appel des modélisateurs des plasmas et des milieux

astrophysiques, il est important de poursuivre nos travaux. Pour ce faire il serait nécessaire d'étendre nos calculs de ArH^+ pour ses différents isotopes, car dans les milieux comme le Tokamak, le deutérium est présent et pourrait avoir interagir avec l'argon pour former l' ArD^+ . Pour le cas de BeH^+ il serait judicieux de terminer les calculs à haute énergie (supérieur à 2,7eV) et de mettre en exergue les phénomène isotopique entre BeH^+ et BeD^+ et BeT^+ comme cela a été fait pour les basses énergies [113]. Pour H_2^+ et HD^+ , nous devrions poursuivre nos calculs pour d'autres états rovibrationnels.

Outre ces différentes molécules, nous devrions étendre nos recherches pour d'autres systèmes dont les données moléculaires sont déjà existantes comme le CH^+ et He_2^+ .

Annexes

A- Tableau des comportements des limites asymptotiques de ArH^+

configuration	term	J	E(Ar) en Cm-1	E(Ar) en u,a	E(Ar)+E[H(n=1)] en u,a	
s23p6	1S	0	0	0		0.000004556
3s23p5(2P°3/2)4s	2[3/2]°	2	93143.76	1.506	0.424362971	-0.075370029
		1	93750.5978	1.404	0.427127724	-0.072605276
3s23p5(2P°1/2)4s	2[1/2]°	0	94553.6652		0.430786499	-0.068946501
		1	95399.8276	1.102	0.434641615	-0.065091385
3s23p5(2P°3/2)4p	2[1/2]	1	104102.099	1.985	0.474289163	-0.025443837
		0	107054.272		0.487739263	-0.011993737
3s23p5(2P°3/2)4p	2[5/2]	3	105462.7596	1.338	0.480488333	-0.019244667
		2	105617.27	1.112	0.481192282	-0.018540718
3s23p5(2P°3/2)4p	2[3/2]	1	106087.2598	0.838	0.483333556	-0.016399444
		2	106237.5518	1.305	0.484018286	-0.015714714
3s23p5(2P°1/2)4p	2[3/2]	1	107131.7086	0.819	0.488092064	-0.011640936
		2	107289.7001	1.26	0.488811874	-0.010921126
3s23p5(2P°1/2)4p	2[1/2]	1	107496.4166	1.38	0.489753674	-0.009979326
		0	108722.6194		0.495340254	-0.004392746
3s23p5(2P°3/2)3d	2[1/2]°	0	111667.766		0.508758342	0.009025342
		1	111818.028		0.509442936	0.009709936

configuration	term	J	E(Ar) en Cm-1	E(Ar) en u,a	E(Ar)+E[H(n=1)] en u,a		
				0			
3s23p5(2P°3/2)3d	2[3/2]°	2	112138.924	0.510904938	0.0111171938		
		1	114147.732	0.520057067	0.020324067		
3s23p5(2P°3/2)3d	2[7/2]°	4	112750.153	0.513689697	0.013956697		
		3	113020.355	0.514920737	0.015187737		
3s23p5(2P°3/2)3d	2[5/2]°	2	113425.964	0.516768692	0.017035692		
		3	113716.555	0.518092625	0.018359625		
3s23p5(2P°3/2)5s	2[3/2]°	2	113468.473	0.516962363	0.017229363		
		1	113643.26	0.517758693	0.018025693		0.000004556
3s23p5(2P°1/2)3d	2[5/2]°	2	114640.992	0.52230436	0.02257136		
		3	114821.939	0.523128754	0.023395754		
3s23p5(2P°1/2)3d	2[3/2]°	2	114805.135	0.523052195	0.023319195		
		1	115366.866	0.525611441	0.025878441		
3s23p5(2P°1/2)5s	2[1/2]°	0	114861.635	0.523309609	0.023576609		
		1	114975.019	0.523826187	0.024093187		
3s23p5(2P°3/2)5p	2[1/2]	1	116659.9934	0.53150293	0.03176993		
		0	117562.9553	0.535616824	0.035883824		

configuration	term	J	E(Ar) en C _m -1	E(Ar) en u, a	E(Ar)+E[H(n=1)] en u, a
				0	
3s23p5(2P°3/2)5p	2[5/2]	3	116942.7542	0.532791188	0.033058188
		2	116999.3259	0.533048929	0.033315929
3s23p5(2P°3/2)5p	2[3/2]	1	117151.3264	0.533741443	0.034008443
		2	117183.5901	0.533888436	0.034155436
3s23p5(2P°1/2)5p	2[3/2]	1	118407.4303	0.539464252	0.039731252
		2	118469.0508	0.539744995	0.040011995
3s23p5(2P°1/2)5p	2[1/2]	1	118459.5975	0.539701926	0.039968926
		0	118870.917	0.541575898	0.041842898
3s23p5(2P°3/2)4d	2[1/2]°	0	118512.197	0.53994157	0.04020857
		1	118651.395	0.540575756	0.040842756
3s23p5(2P°3/2)4d	2[3/2]°	2	118906.611	0.54173852	0.04200552
		1	119847.77	0.54602644	0.04629344
3s23p5(2P°3/2)4d	2[7/2]°	4	119023.648	0.54227174	0.04253874
		3	119212.87	0.543133836	0.043400836
3s23p5(2P°3/2)6s	2[3/2]°	2	119683.0821	0.545276122	0.045543122

configuration	term	J	E(Ar) en C _m -1		E(Ar) en u,a	E(Ar)+E[H(n=1)] en u,a		
					0			
3s23p5(2P°3/2)4d	2[5/2]°	1	119760.1725	1.184	0.545627346	0.045894346		
		2	119444.83	0.908	0.544190645	0.044457645		
		3	119566.03		0.544742833	0.544742833		
3s23p5(2P°3/2)4f	2[3/2]	1	120188.232		0.547577585	0.047844585		
		2	120188.631		0.547579403	0.047846403		
3s23p5(2P°3/2)4f	2[9/2]	5	120207.134		0.547663703	0.047930703		
		4	120207.175		0.547663889	0.047930889		
3s23p5(2P°3/2)4f	2[5/2]	3	120229.75	1.184	0.547766741	0.048033741		
		2	120230.063		0.547768167	0.048035167		
3s23p5(2P°3/2)4f	2[7/2]	3	120249.876		0.547858435	0.048125435		
3s23p5(2P°1/2)4d	2[3/2]°	2	120600.8905	1.057	0.549457657	0.049724657		
		1	121011.9198		0.551330307	0.051597307		
3s23p5(2P°1/2)4d	2[5/2]°	2	120619.0162	0.987	0.549540238	0.049807238		
		3	120753.4714	1.133	0.550152816	0.050419816		0.000004556
								0.499733
3s23p5(2P°3/2)6p	2[1/2]	1	121068.736		0.551589161	0.051856161		
		0	121470.238		0.553418404			

B- Article publié

ELECTRON DRIVEN REACTIVE PROCESSES INVOLVING H_2^+ AND HD^+ MOLECULAR CATIONS IN THE EARLY UNIVERSE

EMERANCE DJUISSI¹, RĂZVAN BOGDAN², ABDILLAH ABDOULANZIZ¹, NICOLINA POP³, FELIX IACOB⁴, CLÉMENT ARGENTIN¹, MICHEL DOUGLAS EPÉE EPÉE⁵, OUSMANOU MOTAPON^{5,6}, VINCENZO LAPORTA⁷, JÁNOS ZSOLT MEZEI^{1,8}, IOAN F. SCHNEIDER^{1,9}

¹LOMC CNRS-UMR6294, Université Le Havre Normandie, 53 rue Prony, 76058 Le Havre, France

²Dept. of Comput. & Informat. Technol., Politehnica University Timișoara, 2 blvd Vasile Pârvan, 300223 Timișoara, Romania

³Dept. Physical Foundations of Engineering, Politehnica University Timișoara, 2 blvd Vasile Pârvan, 300223 Timișoara, Romania Email: nicolina.pop@upt.ro

⁴Dept. of Physics, West University of Timișoara, 4 blvd Vasile Pârvan, 300223 Timișoara, Romania

⁵LPF, UFD Mathématiques, Informatique Appliquée et Physique Fondamentale, University of Douala, P. O. Box 24157 Douala, Cameroon

⁶Faculty of Science, University of Maroua, P. O. Box 814 Maroua, Cameroon

⁷Istituto per la Scienza e Tecnologia dei Plasmi, CNR, Bari, Italy

⁸Institute for Nuclear Research, Bem sq. 18/c, 4026 Debrecen, Hungary

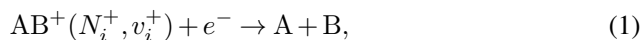
⁹LAC CNRS-FRE2038, Université Paris-Saclay, ENS Cachan, Campus d'Orsay, Bat. 305, 91405 Orsay, France

Abstract. We describe the major low-energy electron-impact processes involving H_2^+ and HD^+ , relevant for the early universe astrochemistry: dissociative recombination, elastic, inelastic and superelastic scattering. We report cross sections and Maxwellian rate coefficients of both rotational and vibrational transitions, and outline several important features, like isotopic, rotational and resonant effects.

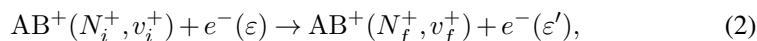
Key words: Astrochemistry – Dissociative recombination – Vibrational excitation – Early universe .

1. INTRODUCTION

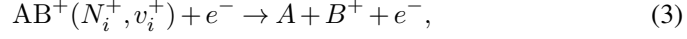
The models of the early Universe (Lepp *et al.*, 2002; Coppola *et al.*, 2016) state that atomic hydrogen, helium and lithium - and their cations - have been the very first species produced by the nucleosynthetic activity which followed the Big Bang. Later on, atoms reacted to form simple molecules, like H_2 , D, HeH^+ , LiH and their cations. These latter ones face Dissociative Recombination (DR):



Ro-Vibrational Transitions (RVT):



and Dissociative Excitation (DE):



where N_i^+/N_f^+ and v_i^+/v_f^+ are the initial/final rotational and vibrational respectively quantum numbers of the target ion, and ε/ε' the energy of the incident/scattered electron.

The dissociative recombination was first bravely proposed as elementary process in the Earth's ionosphere, as a competitor to the photoionisation providing free electrons (Bates and Massey, 1947). Currently, it is considered a corner-stone reaction in the synthesis of interstellar molecules and plays an important role in the ionized layers of other planets, exoplanets and their satellites. In the modeling of the kinetics of cold dilute gases, the ro-vibrational distribution of molecular species is governed by competition between formation and destruction processes, absorption, fluorescence, radiative cascades, and low-energy collisions involving neutral and ionized atomic and molecular species as well as electrons. Rate coefficients for such elementary reactions are badly needed, in particular for the chemical models of the early Universe, interstellar media, and planetary atmospheres.

Within a semiclassical scenario, a two-step process characterizes the DR. First, the electron is captured by the molecular cation while exciting an electron, similarly to the dielectronic recombination of atomic cations. A neutral molecule is formed, for many species in a doubly-excited, repulsive electronic state, located above the lowest ionization potential. Second, the molecule dissociates rapidly along the potential energy curve of this dissociative state. The (re-)ejection of an electron may occur - autoionization - with low probability due to rapid dissociation which lowers the electronic energy below the lowest ionization limit. The molecule stabilizes then the electron capture by dissociating.

The spectroscopic information, given by the output of RVT reactions (1-3), is sensitive to the quantum numbers of the target ion (initial: $\{N_i^+, v_i^+\}$ and final: $\{N_f^+, v_f^+\}$) and, so, it provides the structure of the ionized media. Concerning the RVT, they are called Elastic Collisions (EC), Inelastic Collisions and Super-Elastic Collisions (SEC) when the final energy of the electron is equal, smaller or larger respectively than the initial one.

This paper aims to illustrate our theoretical approach of the reactive collisions of electrons with H_2^+ and HD^+ cations at low - below 1 eV - energy, from basic ideas to computation of cross sections and rate coefficients, *via* details of the methods we use. The results we show are a part of a huge series of data we are about to produce, relevant for the modelling of the early universe kinetics. This data generation was initiated by previous publications of our group (Motapon *et al.*, 2014; Epée *et al.*, 2016). In the present study, the accent is put on HD^+ rather than on H_2^+ , since most of the latest experiments - performed in storage rings - focused on this

isotopomer, subject of quick vibrational relaxation and, consequently, more easy to vibrationally resolve than the homonuclear species. We have to notice that, whereas for this latter isotopomer, the rotational transitions involve rotational quantum numbers of strictly the same parity (even or odd), this rule is not valid for the deuterated variant. However, we have assumed it for HD^+ too, since no data are so far available for the *gerade/ungerade* mixing, and since the transitions between rotational quantum numbers of different parity are much less intense than the others (Shafir *et al.*, 2009).

Our paper is organized as follows: The introduction is followed - Section 2 - by a brief description of the employed theoretical approach and of the major computational details. In section 3 we present and discuss our calculated cross sections and rate coefficients. The paper ends with conclusions - Section 4.

2. THEORETICAL APPROACH

We presently use a stepwise version of the Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT) to study the electron-induced reactions described in Eqs. (1–3). In the last decade, we made evolve this approach and applied it successfully for computing the dissociative recombination, ro-vibrational and dissociative excitation cross sections of H_2^+ and its isotopologues (Waffeu *et al.*, 2011; Chakrabarti *et al.*, 2013; Motapon *et al.*, 2014; Epée *et al.*, 2016), CH^+ (Mezei *et al.*, 2019), SH^+ (Kashinski *et al.*, 2017), BeH^+ and its isotopologues (Niyonzima *et al.*, 2017; Pop *et al.*, 2017; Niyonzima *et al.*, 2018), etc..

The reactive collision between an electron and a diatomic cation target can follow two pathways, a *direct* one when the electron is captured into a (most often doubly-excited) dissociation state of the neutral and an *indirect* one where the electron is captured in a bound mono-excited Rydberg state which in turn is predissociated by the dissociative one. Both pathways involve ionization and dissociation channels, *open* if the total energy of the molecular system is higher than the energy of its fragmentation threshold, and *closed* in the opposite case. The open channels are responsible for the direct mechanism and for the autoionization/predissociation, while the closed ionization channels imply the electron capture into series of Rydberg states (Giusti, 1980; Schneider *et al.*, 1994). . The quantum interference between the indirect and the direct mechanisms results in the *total* processes.

A detailed description of method has been given in previous articles (Motapon *et al.*, 2014; Mezei *et al.*, 2019), and here, the main ideas and steps will be recalled.

1. *Building the interaction matrix:* Within a quasidiabatic representation, for a given set of conserved quantum numbers of the neutral system, Λ (projection of the electronic angular momentum on the internuclear axis) and N (total rotational quantum number), the interaction matrix is based on the couplings be-

tween ionization channels - associated with the ro-vibrational levels N^+, v^+ of the cation and with the orbital quantum number l of the incident/Rydberg electron - and dissociation channels.

2. *Computation of the reaction matrix:* We adopt the second-order perturbative ‘exact’ solution (Ngassam *et al.*, 2003) of the Lippmann-Schwinger integral equation (Florescu *et al.*, 2003; Motapon *et al.*, 2006).
3. *Diagonalization of the reaction matrix,* resulting in building the *eigenchannel* short-range representation.
4. *Frame transformation* from the *Born-Oppenheimer* (short-range) representation, characterized by $N, v,$ and Λ to the close-coupling (long-range) representation, characterized by N^+, v^+, Λ^+ for the ion, and l (orbital quantum number) for the incident/Rydberg electron.
5. *Building of the generalized scattering matrix:* Based on the frame-transformation coefficients and on the Cayley transform, we obtain the generalized scattering matrix, organized in blocks associated with energetically open (o) and/or closed (c) channels:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{oo} & \mathbf{X}_{oc} \\ \mathbf{X}_{co} & \mathbf{X}_{cc} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

6. *Building of the physical scattering matrix:* Applying the method of “elimination of the closed channels” (Seaton, 1983) we get the scattering matrix:

$$\mathbf{S} = \mathbf{X}_{oo} - \mathbf{X}_{oc} \frac{1}{\mathbf{X}_{cc} - \exp(-i2\pi\nu)} \mathbf{X}_{co}. \quad (5)$$

The diagonal matrix ν in the denominator above contains the effective quantum numbers corresponding to the vibrational thresholds of the closed ionisation channels at the current total energy of the system.

7. *Computation of the cross-sections:* For the target initially in a state characterized by the quantum numbers $N_i^+, v_i^+, \Lambda_i^+$, and for the energy of the incident electron ε , the dissociative recombination and the ro-vibrational transitions global cross-

sections read respectively

$$\sigma_{diss \leftarrow N_i^+ v_i^+} = \sum_{\Lambda, sym} \sigma_{diss \leftarrow N_i^+ v_i^+}^{(sym, \Lambda)}, \quad (6)$$

$$\sigma_{diss \leftarrow N_i^+ v_i^+}^{(sym, \Lambda)} = \frac{\pi}{4\epsilon} \rho^{(sym, \Lambda)} \sum_N \frac{2N+1}{2N_i^++1} \sum_{l, j} |S_{d_j, N_i^+ v_i^+ l}^{(sym, \Lambda, N)}|^2, \quad (7)$$

$$\sigma_{N_f^+ v_f^+ \leftarrow N_i^+ v_i^+} = \sum_{\Lambda, sym} \sigma_{N_f^+ v_f^+ \leftarrow N_i^+ v_i^+}^{(sym, \Lambda)}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{N_f^+ v_f^+ \leftarrow N_i^+ v_i^+}^{(sym, \Lambda)} &= \frac{\pi}{4\epsilon} \rho^{(sym, \Lambda)} \sum_N \frac{2N+1}{2N_i^++1} \sum_{l, l'} |S_{N_f^+ v_f^+ l', N_i^+ v_i^+ l}^{(sym, \Lambda, N)}| \\ &- \delta_{N_i^+ N_f^+} \delta_{v_i^+ v_f^+} \delta_{l' l} |^2, \end{aligned} \quad (9)$$

where *sym* is referring to the inversion symmetry - gerade/ungerade - and to the spin quantum number of the neutral system, *N* standing for its total rotational quantum number, and $\rho^{(sym, \Lambda)}$ being the ratio between the multiplicities of the neutral system and of the ion.

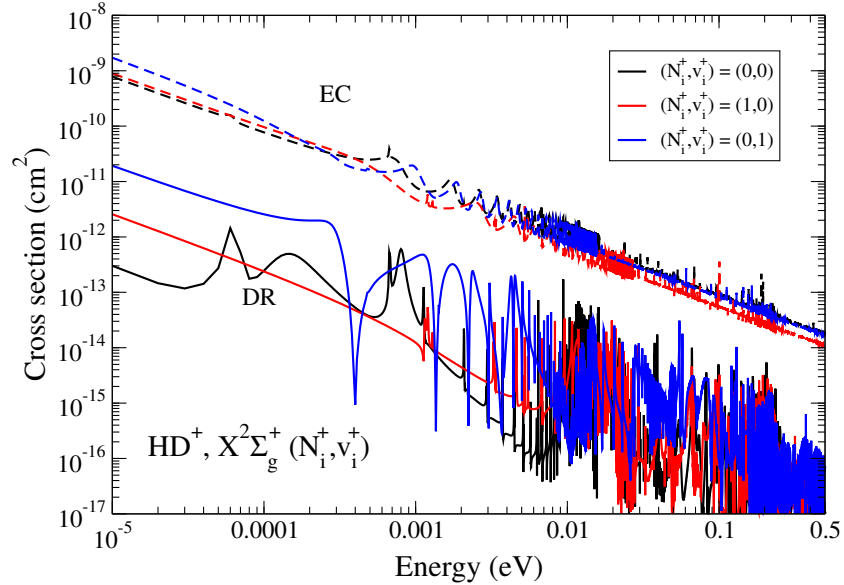


Fig. 1 – Dissociative Recombination (DR) and Elastic Collisions (EC) of HD^+ ($X^2\Sigma_g^+$), effect of the excitation of the target. Black: target in its ground state ($N_i^+ = 0, v_i^+ = 0$). Red: target rotationally excited ($N_i^+ = 1, v_i^+ = 0$). Blue: target vibrationally excited ($N_i^+ = 0, v_i^+ = 1$).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The results presented in this work are the first ones going beyond our previous studies performed on HD^+ (Waffeu *et al.*, 2011; Motapon *et al.*, 2014) and H_2^+ (Epée *et al.*, 2016) for low collision energies relevant for astrophysical applications. Indeed, not only we extended the range of the incident energy of the electron but, furthermore, we considered for the first time simultaneous rotational and vibrational transitions (excitations and/or de-excitations).

The calculations were performed using the step-wise MQDT method including rotation, briefly outlined in the previous section. We have used the same molecular structure data sets as those from our previous studies (Waffeu *et al.*, 2011; Motapon *et al.*, 2014; Epée *et al.*, 2016). The cross sections have been calculated with the inclusion of both *direct* and *indirect* mechanisms for the Σ^+ , Π and Δ - singlet and triplet, gerade and ungerade - symmetries at the highest (second) order of perturbation theory. The energy range considered here was $10^{-5} - 1.7$ eV, while the energy step was taken as 0.01 meV. In total, up to the upper limit of the collision energy, we have taken into account more than 118 ro-vibrational levels for H_2^+ and 131 for HD^+ .

Our results are presented in figures 1-4, where we have chosen three different initial ro-vibrational levels of the ground electronic state of both target systems, namely $(N_i^+, v_i^+) = (0, 0)$, $(1, 0)$ and $(0, 1)$, corresponding to *ground* state, lowest rotationally *excited* state and lowest *vibrationally* excited state respectively. The calculated cross sections (Figs. 1-3) are restricted to low collision energies - $\varepsilon \leq 0.5$ eV - where the rotational effects are the most relevant, while for calculating the rate coefficients (Fig. 4) we have used the cross sections on the whole energy range.

Figure 1 shows the dissociative recombination (solid lines) and resonant elastic scattering (dashed lines) cross sections of HD^+ for the previously defined three initial target states. The background $\frac{1}{\varepsilon}$ trend is due to the direct mechanism, while the resonant structures correspond to the temporary captures of the incident electron into ro-vibrational levels of Rydberg states - indirect mechanism. The cross section of EC exceeds the DR by at least two orders of magnitudes, and we found that the importance of resonances and of the target-excitation effects are much less pronounced than in the case of the DR, both on order of magnitude and on position and number density of resonances.

Figure 2 illustrates the dependence of the ro-vibrational excitation - $\Delta N^+ = 0, 2, 4$ and $\Delta v^+ = 0, 1$ - cross section on the excitation of the target. While the most prominent $\Delta N^+ = 2$ $\Delta v^+ = 0$ transition shows very little dependence, those involving more change in the ro-vibrational state are more sensitive to the target state. The largest sensitivity corresponds to the $\Delta N^+ = 4$ transition, where a unity change in either and/or both rotational and vibrational quanta increases the cross section with more than one order of magnitude. The cross sections display threshold effects and,

similarly to DR, prominent resonances. On the other hand, concerning the intensity of the transitions, the $\Delta N^+ = 2$, $\Delta v^+ = 0$ one is followed by the $\Delta v^+ = 1$ purely vibrational (blue curves) and by either the $\Delta N^+ = 4$ purely rotational (red curves) or $\Delta N^+ = 2$, $\Delta v^+ = 1$ (green curves) 'mixte' ro-vibrational excitations. The smallest cross sections characterize the $\Delta N^+ = 4$, $\Delta v^+ = 1$ excitations.

Figure 3 is an illustration of the dependence of the de-excitation cross section on the *final* ro-vibrational state of the target ion. We have chosen as example the case of $\text{HD}^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$ initially on its $(N_i^+ = 0, v_i^+ = 1)$ level. The black, blue and red curves correspond to the $(\Delta v^+ = -1, \Delta N^+ = 0)$, $(\Delta v^+ = -1, \Delta N^+ = 2)$, and $(\Delta v^+ = -1, \Delta N^+ = 4)$ transitions respectively. While below 10 meV of collision energy the three cross sections have roughly the same shape and magnitude, above 10 meV the $\Delta N^+ = 4$ transition shows quite different resonance patterns and becomes almost one order of magnitude smaller than the other two transitions.

And finally, in order to obtain the thermal rate coefficients, we have convoluted our cross sections with the isotropic Maxwell distribution function for the kinetic energy of the incident electrons:

$$\alpha(T) = \frac{8\pi}{(2\pi kT)^{3/2}} \int_0^{+\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon, \quad (10)$$

where σ is one of the cross sections calculated according the eqs. (8) and (9) and k is the Boltzmann constant.

The DR and RVT Maxwell rate coefficients for electron temperatures between 10 and 3000 K are given in Fig. 4 for HD^+ and H_2^+ targets initially in their ground ro-vibrational state $(N_i^+, v_i^+) = (0, 0)$. The resonant EC rates are overall constantly the highest, and the DR ones predominates at very low temperatures, and is surpassed by the lowest rotational excitation above 50 K. The higher excitations become notable above 2000 K only. Figure 4 also illustrates the isotopic effects: it is important for $\Delta N^+ = 2$ and 4 rotational excitations and for DR below 100 K electron temperature.

4. CONCLUSIONS

The multichannel quantum defect theory allows the detailed modeling of the reactive collisions of electrons with H_2^+ and HD^+ . The account of the interfering mechanisms - direct and indirect - as well as of the major interactions - Rydberg/valence, ro-vibronic and rotational - result in accurate state-to-state theoretical cross sections and rate coefficients.

The content of the present paper is a preliminary attempt to extend our previous studies on reactive collisions of HD^+ and H_2^+ with electrons to a wider range of incident energy and to mixte - *i.e.* simultaneous rotational and vibrational - transitions.

The provided cross sections and Maxwell rate coefficients are available on demand to be used in the kinetics modeling in astrochemistry - early Universe, interstellar molecular space - and cold plasma physics. This is part of an ongoing work that is also performed for mixte transitions between larger quantum numbers.

Acknowledgements. The authors acknowledge support from Agence Nationale de la Recherche *via* the project MONA, Centre National de la Recherche Scientifique *via* the GdR TheMS, PCMI program of INSU (CoLEM project, co-funded by CEA and CNES), PHC program Galilée between France and Italy, and DYMCOM project, Fédération de Recherche Fusion par Confinement Magnétique (CNRS, CEA and Eurofusion), La Région Normandie, FEDER and LabEx EMC³ *via* the projects Bioengine, EMoPlaF, CO₂-VIRIDIS and PTOLEMEE, COMUE Normandie Université, the Institute for Energy, Propulsion and Environment (FR-IEPE), the European Union *via* COST (European Cooperation in Science and Technology) actions TUMIEE (CA17126), MW-GAIA (CA18104) and MD-GAS (CA18212), and ERASMUS-plus conventions between Université Le Havre Normandie and Politehnica University Timisoara, West University Timisoara and University College London. NP is grateful for the support of the Romanian Ministry of Research and Innovation, project no. 10PFE/16.10.2018, PERFORM-TECH-UPT. JZsM thanks the financial support of the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, under the FK 19 funding scheme with project no. FK 132989. IFS and VL thank Carla Coppola and Daniele Galli for having suggested the present work, as well as for their constant interest and encouragement.

REFERENCES

- S. Lepp, P. C. Stancil, and A. Dalgarno, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** (2002)
- C. M. Coppola, G. Mizzi, D. Bruno, F. Esposito, D. Galli, F. Palla, S. Longo, *MNRAS*, **457**, 4, (2016), 37323742,
- Bates, D. R. and Massey, H. S. W.: 1947, *Proc. Roy. Soc.* **192**, 1.
- Chakrabarti, K., Backodissa-Kiminou, D. R., Pop, N., Mezei, J. Zs., Motapon, O., Lique, F., Dd ulieu, O., Wolf, A. and Schneider, I. F.: 2013, *Phys. Rev. A* **87**, 022702.
- Epée Epée, M. D., Mezei, J. Zs, Motapon, O., Pop, N. and Schneider, I. F.: 2016, *MNRAS* **455**, 276.
- Florescu, A. I., Ngassam, V., Schneider, I. F. and Suzor-Weiner, A.: 2003, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 1205.
- Giusti, A.: 1980, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13**, 3867.
- Kashinski, D. O., Talbi, D., Hickman, A. P., Di Nallo, O. E., Colboc, F., Chakrabarti, K., Schneider, I. F. and Mezei, J. Zs.: 2017, *H. Chem. Phys.* **146**, 204109.
- Mezei, J. Zs., Epée Epée, M. D., Motapon, O. and Schneider, I. F.: 2019, *Atoms* **7**, 82.
- Motapon, O., Fifiring, M., Florescu, A., Waffeu Tamo, F. O., Crumeyrolle, O., Varin-Bréant, G., Bultel, A., Vervisch, P., Tennyson, J. and Schneider, I. F.: 2006, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 23.
- Motapon, O., Pop, N., Argoubi, F., Mezei, J. Zs., Epée Epée, M. D., Faure, A., Telmini, M., Tennyson, J. and Schneider, I. F.: 2014, *Phys. Rev. A* **90**, 012706.
- Ngassam, V., Florescu, A., Pichl, L., Schneider, I. F., Motapon, O. and Suzor-Weiner, A.: 2003, *Eur. Phys. J. D* **26**, 165.
- Niyonzima, S., Ilie, S., Pop, N., Mezei, J. Zs., Chakrabarti, K., Morel, V., Pérès, B., Little, D. A., Hassouni, K., Larson, Å., Orel, A. E., Benredjem, D., Bultel, A., Tennyson, J., Reiter, D. and Schneider, I. F.: 2017, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **115-116**, 287.

- Niyonzima, S., Pop, N., Iacob, F., Larson, Å., Orel, A. E., Mezei, J. Zs., Chakrabarti, K., Laporta, V., Hassouni, K., Benredjem, D., Bultel, A., Tennyson, J., Reiter, D. and Schneider, I. F.: 2018, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 025015.
- Pop, N., Iacob, F., Mezei, J. Zs., Motapon, O., Niyonzima, S., Kashinski, D. O., Talbi, D., Hickman, A. P. and Schneider, I. F.: 2017, *AIP Conference Proceedings* **2071**, 020007.
- Schneider, I. F., Dulieu, O., Giusti-Suzor, A. and Roueff, E.: 1994, *Astrophys. J.* **424**, 983.
- Seaton, M. J.: 1983, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 16.
- Waffeu Tamo, F. O., Buhr, H., Motapon, O., Altevogt, S., Andrianarijaona, V. M., Grieser, M. Lammich, L. Lestinsky, M., Motsch, M., Nevo, I., Novotny, S., Orlov, D. A., Pedersen, H. B., Schwalm, D., Sprenger, F., Urbain, X., Weigel, U., Wolf, A. and Schneider, I. F.: 2011, *Phys. Rev. A* **84**, 022710.
- Shafir D., Novotny S., Buhr H., Altevogt S., Faure A., Grieser M., Harvey A. G., Heber O., Hoffmann J., Kreckel H., Lammich L., Nevo I., Pedersen H. B., Rubinstein H., Schneider I. F., Schwalm D., Tennyson J., Wolf A. and Zajfman D.: 2009, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 223202.
- Wakelam, W. *et al.*: 2012, <http://kida.astrophy.u-bordeaux.fr>.

*Received on **

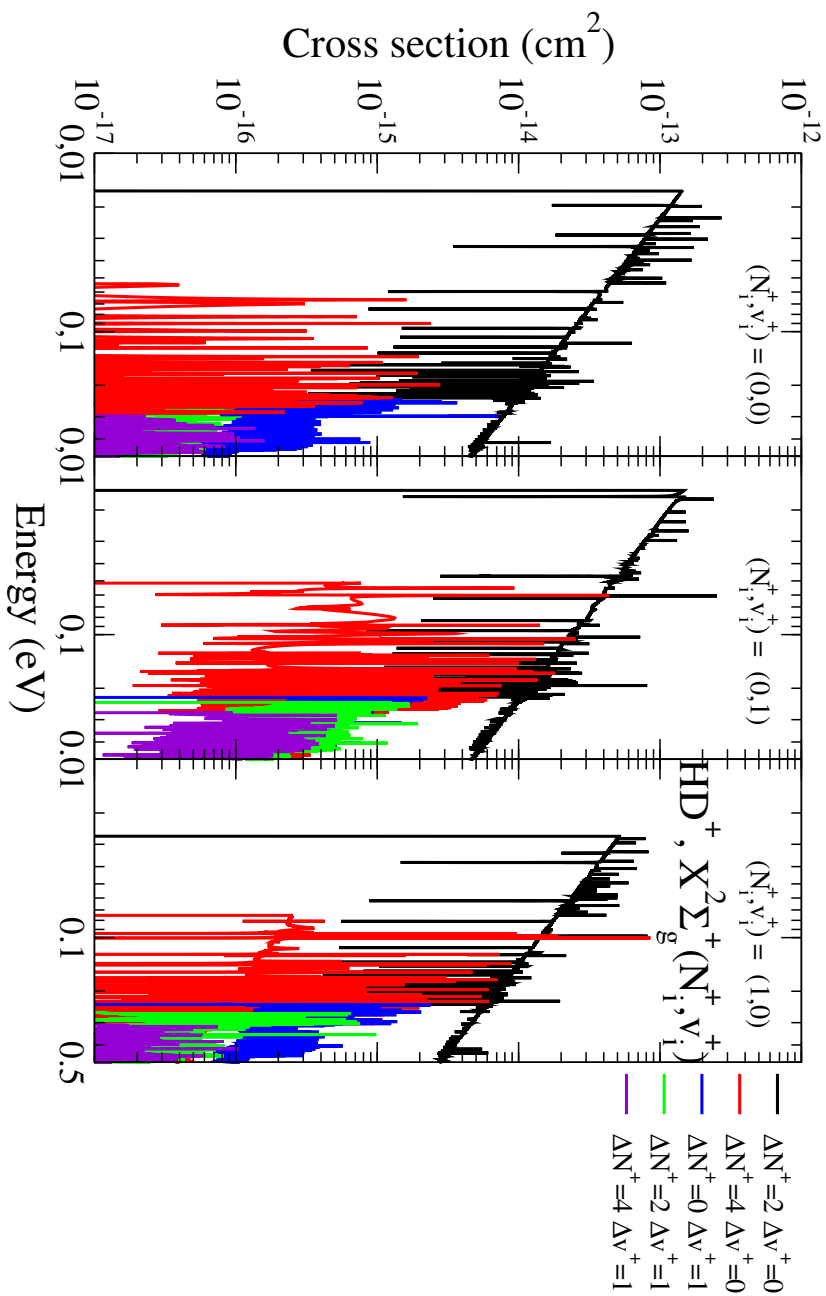


Fig. 2 – Ro-Vibrational Excitation (RVE) of HD⁺ (X²Σ_g⁺), effect of the excitation of the target. Left: target in its ground state (N_i⁺ = 0, v_i⁺ = 0). Middle: target vibrationally excited (N_i⁺ = 0, v_i⁺ = 1). Right: target rotationally excited (N_i⁺ = 1, v_i⁺ = 0).

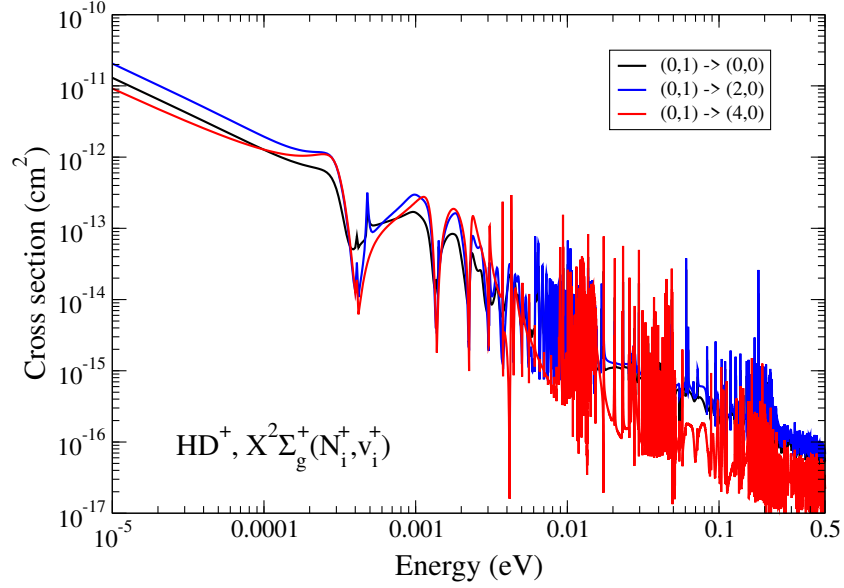


Fig. 3 – De-excitation of the lowest vibrationally-excited level ($N_i^+ = 0, v_i^+ = 1$) of HD^+ ($X^2\Sigma_g^+$), dependence on the *final* ro-vibrational state: ($N_i^+ = 0, v_i^+ = 0$) - vibrational de-excitation, black, ($N_i^+ = 2, v_i^+ = 0$) and ($N_i^+ = 4, v_i^+ = 0$) - rotational excitation and vibrational de-excitation, blue and red respectively.

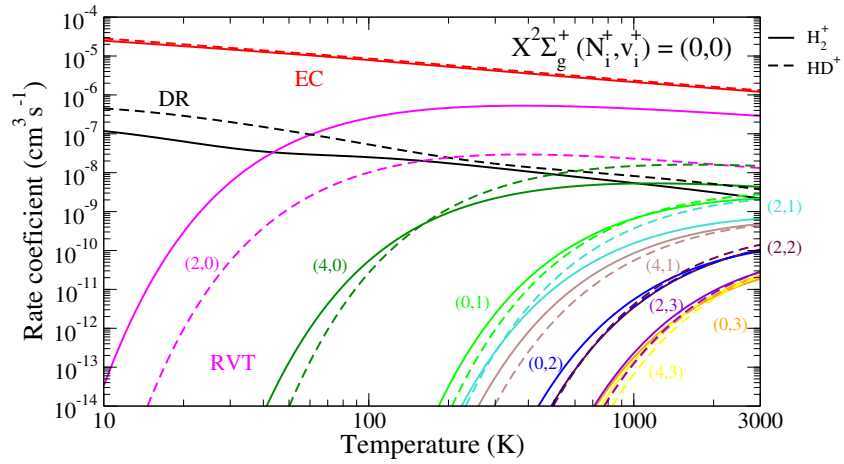


Fig. 4 – Electron-impact dissociative recombination and ro-vibrational transitions of HD^+ and H_2^+ in their ground state: Maxwell rate coefficients.

Bibliographie

- [1] S. Petrie and D. K. Bohme. Ions in space. *Mass Spectrometry Reviews*, 26 : 258–280, 2007.
- [2] C. M. Coppola, S. Longo, M. Capitelli, F. Palla, and D. Galli. Vibrational level population of H_2 and H_2^+ in the early Universe. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 193 :7, 2011.
- [3] Cheikh S. E. S., C. M. Coppola, and F. Lique. State-to-state study of the D^+ $\text{H}_2(v = 0, j)$ collisions and its astrophysical implications. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 466 :2175–2180, 2016.
- [4] O. Motapon, M. Fifrig, A. Florescu, F. O. Waffeu Tamo, O. Crumeyrolle, G. Varin-Bréant, A. Bultel, P. Vervisch, J. Tennyson, and I. F. Schneider. Reactive collisions between electrons and NO^+ ions : rate coefficient computations and relevance for the air plasma kinetics. *Plasma Sources Science and Technology*, 15 : 23, 2006.
- [5] A. Bultel, B. G. Chéron, A. Bourdon, O. Motapon, and I. F. Schneider. Collisional-radiative model in air for earth re-entry problems. *Physics of Plasmas*, 13 :043502, 2006.
- [6] F.O. Waffeu Tamo, H. Buhr, O. Motapon, S. Altevogt, V.M. Andrianarijaona, M. Grieser, L. Lammich, M. Lestinsky, M. Motsch, I. Nevo, and al. Assignment of resonances in dissociative recombination of HD^+ ions : High-resolution measurements compared with accurate computations. *Phys. Rev. A*, 84 :022710, 2011.
- [7] *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*. international atomic energy agency, Vienna, 2008.
- [8] M. Larsson and A. E.Orel. *Dissociative recombination of molecular ions*. Cambridge University press, 2008.
- [9] K. Chakrabarti, J. Zs. Mezei, O. Motapon, A. Faure, O. Dulieu, K. Hassouni, and I. F. Schneider. Dissociative recombination of the CH^+ molecular ion at low

- energy. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 104002 : 51, 2018.
- [10] A.I. Florescu-Mitchell and J.B.A. Mitchell. Dissociative recombination. *Physics Reports*, 430 :277 – 374, 2006.
- [11] I. F. Schneider, O. Dulieu, and J. Robert. Ninth international conference on dissociative recombination : Theory, experiment, and applications, paris, france, july 7-12, 2013. *The European Physical Journal/Web of Conferences*, 84, 2015.
- [12] R.K. Janev, D.E. Post, W.D. Langer, K. Evans, D.B. Heifetz, and J.C. Weisheit. Survey of atomic processes in edge plasmas. *Journal of Nuclear Materials*, 121 : 10–16, 1984.
- [13] R.K. Janev. *Collision Processes of Atomic and Molecular Hydrogen in Fusion Plasmas : The Cross-Section Data Status*. 2005.
- [14] D. Fleur. *Molecular collisions in the interstellar medium*. Cambridge University Press, 2007.
- [15] M. Larsson. Dissociative recombination in ion storage rings. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 48 :151–179, 1995. Honour Biography David Smith.
- [16] S. Bilgen. Dynamic pressure in particle accelerators : experimental measurements and simulation for the LHC. *Thèse de doctorat, Université de Paris Saclay*, 2020.
- [17] A. Al-Khalili, S. Rosén, H. Danared, A. M. Derkach, A. Källberg, M. Larsson, A. Le Padellec, A. Neau, J. Semaniak, R. Thomas, M. af Ugglas, L. Viktor, W. Zong, W. J. van der Zande, X. Urbain, M. J. Jensen, R. C. Bilodeau, O. Heber, H. B. Pedersen, C. P. Safvan, L. H. Andersen, M. Lange, J. Levin, G. Gwinner, L. Knoll, M. Scheffel, D. Schwalm, R. Wester, D. Zajfman, and A. Wolf. Absolute high-resolution rate coefficients for dissociative recombination of electrons with HD^+ : Comparison of results from three heavy-ion storage rings. *Phys. Rev. A*, 68 :042702, 2003.
- [18] V. Ngassam, A. Florescu, L. Pichl, I. Schneider, O. Motapon, and A. Suzor-Weiner. The short-range reaction matrix in MQDT treatment of dissociative recombination and related processes. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 26 :165–171, 2003.
- [19] M. Born and J. R. Oppenheimer. on the quantum theory of molecules. *Ann.Physik*, 84 :458, 1927.
- [20] A. J. C. Wilson. Dynamical Theory of Crystal Lattices by M. Born and K. Huang. *Acta Crystallographica*, 9 :837–838, 1955.

- [21] G. A. Worth and L. S. Cederbaum. Beyond born-oppenheimer : Molecular dynamics through a conical intersection. *Annual Review of Physical Chemistry*, 55 : 127–158, 2004.
- [22] V Sidis and H Lefebvre-Brion. A 'quasi-diabatic' representation for inelastic collisions Application to the scattering of He⁺ by Ne. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 4 :1040–1054, aug 1971. URL <https://doi.org/10.1088/0022-3700/4/8/008>.
- [23] S. Niyonzima. *Collisions réactives dans les gaz d'intérêt énergétique*. PhD thesis, Université du Havre, 2013.
- [24] I. F. Schneider. *Processus élémentaires et calculs de cinétique dans les plasmas en regime de recombinaison*. PhD thesis, Université Paris Orsay, 1992.
- [25] T. Simos. A Numerov-type method for the numerical solution of the radial Schrödinger equation. *Applied numerical mathematics*, 7(2) :201–206, 1991.
- [26] B. R. Johnson. The renormalized Numerov method applied to calculating bound states of the coupled-channel Schrödinger equation. *The Journal of Chemical-Physics*, 69 :4678–4688,, 1978.
- [27] V. Fack and G. V. Berghe. (Extended) Numerov method for computing eigenvalues of specific Schrödinger equations. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 20(13) :4153, 1987.
- [28] P. Sarkar and B. Ahamed. The fourier grid hamiltonian method for calculating vibrational energy levels of triatomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(10) :2268–2274, 2011.
- [29] C. C. Marston and Gabriel G. Balint-Kurti. The fourier grid hamiltonian method for bound state eigen values and eigen functions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(16) :3571–3576, 1989.
- [30] R. Osseni. *Etude théorique de résonances de photoassociation et photodissociation*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, 2008.
- [31] R. Kosloff. Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 92 :2087–2100, 1988.
- [32] I. Pauling and E. B. Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics*. RMcGraw-Hm, New York,, 1935.
- [33] O.Dulieu I.F.Schneider and Edited by : J.Robert. DR 2013 9th International Conference on Dissociative Recombinaison : Theory, Experiment and applications. In *EPJ Web Conference*, volume 84, 2005.

- [34] M. J. Seaton. Quantum defect theory i. general formulation. *Proceedings of the Physical Society*, 88 :801, aug 1966.
- [35] U. Fano. Quantum Defect Theory of l Uncoupling in H_2 as an Example of Channel-Interaction Treatment. *Phys. Rev. A*, 2 :353–365, 1970.
- [36] C. M. Lee. Multichannel dissociative recombination theory. *Phys. Rev. A*, 16 : 109–122, 1977.
- [37] A. Giusti. A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 13 :3867, 1980.
- [38] H. Takagi, N. Kosugi, and M. L. Dourneuf. Dissociative recombination of CH^+ . *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 24 :711, 1991.
- [39] I. F. Schneider, C. Strömholm, L. Carata, X. Urbain, M. Larsson, and A. Suzor-Weiner. Rotational effects in dissociative recombination : theoretical study of resonant mechanisms and comparison with ion storage ring experiments. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30 :2687, 1997.
- [40] O. Motapon, F. O. Waffeu Tamo, and I. F. Urbain, X. and Schneider. Decisive role of rotational couplings in the dissociative recombination and superelastic collisions of H_2^+ with low-energy electrons. *Phys. Rev. A*, 77 :052711, 2008.
- [41] E. Djuissi, R. Bogdan, A. Abdoulanziz, N. Pop, F. Iacob, C. Argentin, M. D. Epee Epee, A. Motapon, V. Laporta, J. Zs. Mezei, and I. F. Schneider. Electron driven reactive processes involving H_2^+ and HD^+ molecular cations in the Early Universe. *Romanian Astronomical Journal*, 30 :101–112, 2020.
- [42] K. Chakrabarti, D. R. Backodissa-Kiminou, N. Pop, J. Zs. Mezei, O. Motapon, F. Lique, O. Dulieu, A. Wolf, and I. F. Schneider. Dissociative recombination of electrons with diatomic molecular cations above dissociation threshold : Application to H_2^+ and HD^+ . *Phys. Rev. A*, 87 :022702, 2013.
- [43] M. J. Seaton. Quantum defect theory. *Reports on Progress in Physics*, 46 :167, feb 1983.
- [44] Ch. Jungen. Elements of quantum defect theory. *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, 2011.
- [45] C. Greene, U. Fano, and G. Strinati. General form of the quantum-defect theory. *Phys. Rev. A*, 19 :1485–1509, 1979.
- [46] O. Motapon, D. Backodissa, F. O. Waffeu Tamo, D. Tudorache, K. Chakrabarti, J. Zs. Mezei, F. Lique, A. Bultel, L. Tchang-Brillet, O. Dulieu, J. Tennyson, A. Wolf, X. Urbain, and I. F. Schneider. Electron–molecular cation reactive

- collisions : from channel mixing to competitive processes. *Journal of Physics : Conference Series*, 300 :012018, 2011.
- [47] A. Giusti. A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 1980.
- [48] O. Motapon, N. Pop, F. Argoubi, J. Zs Mezei, M. D. Epee Epee, A. Faure, M. Telmini, J. Tennyson, and I. F. Schneider. Rotational transitions induced by collisions of HD⁺ ions with low-energy electrons. *Phys. Rev. A*, 90 :012706, 2014.
- [49] M. D. Epée Epée, J. Zs. Mezei, O. Motapon, N. Pop, and I. F. Schneider. Reactive collisions of very low-energy electrons with H₂⁺ rotational transitions and dissociative recombination. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 455 : 276–281, 2015.
- [50] M. J. Barlow, B. M. Swinyard, P. J. Owen, J. Cernicharo, H. L. Gomez, R. J. Ivison, O. Krause, T. L. Lim, M. Matsuura, S. Miller, G. Olofsson, and E. T. Polehampton. Detection of a Noble Gas Molecular Ion, (ArH⁺)-Ar-36, in the Crab Nebula. *Science*, 342 :1343–1345.
- [51] Schilke, P., Neufeld, D. A., Müller, H. S. P., Comito, C., Bergin, E. A., Lis, D. C., Gerin, M., Black, J. H., Wolfire, M., Indriolo, N., Pearson, J. C., Menten, K. M., Winkel, B., Sánchez-Monge, Á., Möller, T., Godard, B., and Falgarone, E. Ubiquitous argonium (ArH⁺) in the diffuse interstellar medium : A molecular tracer of almost purely atomic gas. *A&A*, 566 :A29, 2014.
- [52] Müller, H. S. P., Muller, S., Schilke, P., Bergin, E. A., Black, J. H., Gerin, M., Lis, D.C., Neufeld, D. A., and Suri, S.u. Detection of extragalactic argonium, ArH⁺, toward PKS 1830-211. *A&A*, 582 :L4, 2015.
- [53] García-Vázquez, R. M., Márquez-Mijares, M., Rubayo-Soneira, J., and Denis-Alpizar, O. Relaxation of ArH⁺ by collision with He : Isotopic effects. *A&A*, 631 :A86, 2019.
- [54] A. Bogaerts and R. Gijbels. Effects of adding hydrogen to an argon glow discharge : overview of relevant processes and some qualitative explanations. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :441–449, 2000.
- [55] C. T. Bop, K. Hammami, A. Niane, N. A. B. Faye, and N. Jaïdane. Rotational excitation of ³⁶ArH⁺ by He at low temperature. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 465 :1137–1143, 2016.
- [56] A Abdoulanziz, F Colboc, D A Little, Y Moulane, J Zs Mezei, E Roueff, J Tennyson, I F Schneider, and V Laporta. Theoretical study of ArH⁺ dissociative

- recombination and electron-impact vibrational excitation. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 479 :2415–2420, 2018.
- [57] F. D. Priestley, M. J. Barlow, and S. Viti. Modelling the ArH⁺ emission from the Crab nebula. *mnras*, December 2017.
- [58] P. J. Dagdigan. Collisional excitation of ArH⁺ by hydrogen atoms. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 477 :802–807, 2018.
- [59] V. G. Anicich. Evaluated bimolecular ion-molecule gas Phase kinetics of positive ions for use in modeling planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22 :1469–1569, 1993.
- [60] D. A. Neufeld and M. G. Wolfire. The chemistry of interstellar argonium and other probes of the molecular fraction in diffuse clouds. jul 2016.
- [61] J. B. A. Mitchell, O. Novotny, J. L. LeGarrec, A. Florescu-Mitchell, C. Rebrion-Rowe, A. V. Stolyarov, M. S. Child, A. Svendsen, M. A. El. Ghazaly, and L. H. Andersen. Dissociative recombination of rare gas hydride ions : II. ArH⁺. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38 :L175, 2005.
- [62] J.-L. Dorier, Ph. Guittienne, Ch. Hollenstein, M. Gindrat, and A. Refke. Mechanisms of films and coatings formation from gaseous and liquid precursors with low pressure plasma spray equipment. *Surface and Coatings Technology*, 203 : 2125–2130, 2009.
- [63] Vladimir Voitsenya, Diana Naidenkova, Suguru Masuzaki, Yusuke Kubota, Akio Sagara, and Kozo Yamazaki. *J. Plasma Fusion Res. Ser.*, 7 :114–117, 2006.
- [64] M. Jimenez-Redondo, M. Cueto, J. L. Domenech, I. Tanarro, and V. J. Herrero. Ion kinetics in Ar/H₂ cold plasmas : the relevance of ArH⁺. *RSC Adv.*, 4 :62030–62041, 2014.
- [65] C. M. Novak and Ryan C. F. Theoretical rovibrational analysis of the covalent noble gas compound ArNH⁺. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2016.
- [66] Jonathan Tennyson. Electron–molecule collision calculations using the R-matrix method. *Physics Reports*, 491 :29–76, 2010.
- [67] URL https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl?de=0&spectrum=Ar+&submit=Retrieve+Data&units=0&format=0&output=0&page_size=15&multiplet_ordered=0&conf_out=on&term_out=on&level_out=on&unc_out=1&j_out=on&lande_out=on&perc_out=on&biblio=on&temp=
- [68] C. Strömholm, I. Schneider, G. Sundström, L. Carata, H. Danared, S. Datz, O. Dulieu, A. Källberg, M. Af Ugglas, X. Urbain, V. Zengin, A. Suzor-Weiner,

- and M. Larsson. Absolute cross sections for dissociative recombination of HD^+ : Comparison of experiment and theory. *Physical review. A*, 1996.
- [69] D. Escande. [human life and energy production. prospects opened up by controlled thermonuclear fusion]. *Bulletin de l'Academie nationale de medecine*, 181 :525, 1997.
- [70] U. Samm. Plasma-wall interaction in magnetically confined fusion plasmas. *Fusion Science and Technology*, 2010.
- [71] A. W. Kley, N. J. Lopes Cardozo, and U. Samm. Plasma–surface interaction in the context of ITER. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 :1761–1774, 2006.
- [72] U. Schumacher. Status and problems of fusion reactor development. *Die Naturwissenschaften*, 88 :102–12, 04 2001.
- [73] L. Rodriguez-Rodrigo, J. Elbez-Uzan, and C. Alejaldre. Tritium and workers in fusion devices—lessons learnt. *Journal of Radiological Protection*, 2009.
- [74] URL <https://www.iter.org/fr/proj/inafewlines>.
- [75] URL <https://www.iter.org/fr/accueil>.
- [76] URL <https://www.iter.org/fr/actualites/3689>.
- [77] K. Ikeda. Progress in the ITER Physics Basis. *Nuclear Fusion*, 47 :E01, 2007.
- [78] R. E. H. Clark and D. Reiter. *Nuclear Fusion Research : Understanding Plasma-Surface Interactions*. Springer Series in chemical physics, 2005.
- [79] S. Brezinsek, M.F. Stamp, D. Nishijima, D. Borodin, S. Devaux, K. Krieger, S. Marsen, M. O.'M., C. Bjoerkas, and A. Kirschner and. Study of physical and chemical assisted physical sputtering of beryllium in the JET ITER-like wall. *Nuclear Fusion*, 54 :103001, sep 2014.
- [80] V. Philipps, P. Mertens, G.F. Matthews, and H. Maier. Overview of the JET ITER-like Wall Project. *Fusion Engineering and Design*, 2010. Proceedings of the Ninth International Symposium on Fusion Nuclear Technology.
- [81] S. Brezinsek, A. Widdowson, M. Mayer, V. Philipps, P. Baron-Wiechec, J.W. Coenen, K. Heinola, A. Huber, J. Likonen, P. Petersson, M. Rubel, M.F. Stamp, D. Borodin, J.P. Coad, A.G. Carrasco, A. Kirschner, S. Krat, K. Krieger, B. Lipschultz, Ch. Linsmeier, G.F. Matthews, and K. Schmid and. Beryllium migration in JET ITER-like wall plasmas. *Nuclear Fusion*, 55 :063021, may 2015.
- [82] J.W. Coenen, M. Sertoli, S. Brezinsek, I. Coffey, R. Dux, C. Giroud, M. Groth, A. Huber, D. Ivanova, K. Krieger, K. Lawson, S. Marsen, A. Meigs, R. Neu,

- T. Puetterich, G.J. van Rooij, and M.F. Stamp and. Long-term evolution of the impurity composition and impurity events with the ITER-like wall at JET. *Nuclear Fusion*, 53, jun 2013.
- [83] G. Federici. Plasma wall interactions in ITER. *Physica Scripta*, 2006 :1–8, 2006.
- [84] M. Shimada, D.J. Campbell, V. Mukhovatov, M. Fujiwara, N. Kirneva, K. Lackner, M. Nagami, V.D. Pustovitov, N. Uckan, J. Wesley, and al. *Progress in the ITER Physics Basis*. Nuclear fusion, 2007.
- [85] J. N. Brooks, D. N. Ruzic, and D. B. Hayden. Sputtering erosion of beryllium coated plasma facing components—general considerations and analysis for ITER detached plasma regime1Work supported by the Office of Fusion Energy, U.S. Department of Energy.1. *Fusion Engineering and Design*, 37 :455–463, 1997.
- [86] C Björkas, D. Borodin, A Kirschner, R.K. Janev, D. Nishijima, R. Doerner, and K. Nordlund. Molecules can be sputtered also from pure metals : Sputtering of beryllium hydride by fusion plasma-wall interactions. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 55 :074004, 06 2013.
- [87] Y. Yang, Y. Cheng, Y. G. Peng, Y. Wu, J. Wang, Y. Qu, and S. B. Zhang. Photodissociation cross sections of BeH^+ in ultraviolet band. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020.
- [88] M. H. Pinsonneault, S. D. Kawaler, and P. Demarque. Rotation of Low-Mass Stars : A New Probe of Stellar Evolution. *apjs*, 1990.
- [89] H. Wei and X. Liu. Theoretical study of the radiative decay processes in H^+ (D^+ , T^+)–Be collisions. *Chinese Physics B*, 2018.
- [90] X.-s. Xu, A.-q. Dai, Y.-G. Peng, Y. Wu, and J.-g. Wang. Molecular opacities of the transitions for the lowest four singlet states of BeH^+ . *jqsrt*, 2018.
- [91] R. Shanmugavel, S. Bagare, N. Rajamanickam, and k. K. Balachandra. Identification of beryllium hydride isotopomer lines in sunspot umbral spectra. *Serbian Astronomical Journal*, 2008.
- [92] F. Primas, P. Molaro, P. Bonifacio, and V. Hill. First uves observations of beryllium in very metal-poor stars, 2000.
- [93] M.C. Gálvez-Ortiz, E. Delgado M., J. Hernández, G. Israelian, N. Santos, R.l Rebolo, and A. Ecuillon. Beryllium abundances in stars with planets. *Astronomy and Astrophysics*, 530 :A66, 2011.
- [94] J. B. Roos, M. Larsson, Å. Larson, and A. E. Orel. Dissociative recombination of BeH^+ . *Phys. Rev. A*, 2009.

- [95] V. Laporta, K. Chakrabarti, R. Celiberto, R. K. Janev, J. Zs. Mezei, S. Niyonzima, J. Tennyson, and I. F. Schneider. Theoretical resonant electron-impact vibrational excitation, dissociative recombination and dissociative excitation cross sections of ro-vibrationally excited BeH^+ ion. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 59 : 045008, 2017.
- [96] K. Chakrabarti and J. Tennyson. Electron collisions with the BeH^+ molecular ion in the R-matrix approach. *The European Physical Journal D*, 66 :1–7, 2012.
- [97] S. Niyonzima, F. Lique, K. Chakrabarti, Å. Larson, A. E. Orel, and I. F. Schneider. Multichannel-quantum-defect-theory treatment of reactive collisions between electrons and BeH^+ . *Phys. Rev. A*, 2013.
- [98] S. Niyonzima, S. Ilie, N. Pop, J. Zs. Mezei, K. Chakrabarti, V. Morel, B. Peres, D.A. Little, K. Hassouni, Å. Larson, A.E. Orel, D. Benredjem, A. Bultel, J. Tennyson, D. Reiter, and I.F. Schneider. Low-energy collisions between electrons and BeH^+ : Cross sections and rate coefficients for all the vibrational states of the ion. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2017.
- [99] N. Pop, F. Iacob, Zs. Mezei, O. Motapon, S. Niyonzima, and I.F. Schneider. Electron-impact excitation and recombination of molecular cations in edge fusion plasma : application to H_2^+ and BeD^+ . In *APS Division of Plasma Physics Meeting Abstracts*, 2017.
- [100] R. Celiberto, K.L. Baluja, and R.K. Janev. Electron-impact state-to-state resolved cross sections and rate coefficients for the $X(v) \rightarrow A(v')$ excitation in BeH molecules. *Plasma Sources Science and Technology*, 22 :015008, 2012.
- [101] F. B. C. Machado and F. R. Ornellas. A theoretical investigation of the low-lying electronic states of the molecule BeH^+ . *The Journal of Chemical Physics*, 94 : 7237–7244, 1991.
- [102] D. L. Cooper. Theoretical investigation of the $X^2\Sigma^+$ and $S^2\Sigma^+$ states of BeH . *The Journal of Chemical Physics*, 80 :1961–1963, 1984.
- [103] C. Henriët and G. Verhaegen. Valence and rydberg states of the beh molecule. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 107 :63–73, 1984. ISSN 0166-1280.
- [104] C. Henriët and G. Verhaegen. Accurate calculation of the excited states of the molecule BeH . *Physica Scripta*, 33 :299, 1986.
- [105] I. D. Petsalakis, D. Papadopoulos, G. Theodorakopoulos, and R. J. Buenker. Theoretical calculations on the linewidths of rovibrational levels of the 3d Rydberg states of BeH and BeD . *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, jan 1999.

- [106] K. Chakrabarti and J. Tennyson. R-matrix calculation of bound and resonant states of BeH. *Journal of Physics B*, 48 :235202, 2015.
- [107] I. F. Schneider, O. Dulieu, A. Giusti-Suzor, and E. Roueff. Erratum : "Dissociative Recombination of H_2^+ Molecular Ions in Hydrogen Plasmas between 20 K and 4000 K" (ApJ, 424, 983 [1994]). *The Astrophysical Journal*, 1997.
- [108] H. J. Fraser, M. R. S. McCoustra, and D. A. Williams. The molecular universe. *Astronomy and Geophysics*, 43 :10–18, 2002.
- [109] T. Takagi. Dissociative Recombination and Excitation of H_2^+ , HD^+ , and D_2^+ , with Electrons for Various Vibrational States. *Physica Scripta*, 2002.
- [110] J. R. Hiskes and A. M. Karo. Recombination and dissociation of H_2^+ and H_3^+ ions on surfaces to form $\text{H}_2(\text{v}')$: Negative-ion formation on low-work-function surfaces. *Journal of Applied Physics*, 67 :6621–6632, 1990.
- [111] Motapon, O., Niyonzima, S., Chakrabarti, K., Mezei, J.Zs., Backodissa, D., Ilie, S., Epee, M.D. Epee, Peres, B., Lanza, M., Tchakoua, T., Pop, N., Argoubi, F., Telmini, M., Dulieu, O., Bultel, A., Robert, J., Larson, Å., Orel, A.E., and Schneider, I.F. Advances in the mqdt approach of electron/molecular cation reactive collisions : High precision extensive calculations for applications. *EPJ Web of Conferences*, 84 :02003, 2015.
- [112] D. Galli, M. Walmsley, and J. Gonçalves. The structure and stability of molecular cloud cores in external radiation fields. *aap*, 394 :275–284, 2002.
- [113] N. Pop, F. Iacob, S. Niyonzima, A. Abdoulanziz, V. Laporta, D. Reiter, I.F. Schneider, and J.Zs. Mezei. Reactive collisions between electrons and BeT^+ : Complete set of thermal rate coefficients up to 5000 K. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2021.