



HAL
open science

Dynamique de fragmentation induite par collision de petits agrégats métalliques

Yan Picard

► **To cite this version:**

Yan Picard. Dynamique de fragmentation induite par collision de petits agrégats métalliques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 1999. Français. NNT : . tel-00008482

HAL Id: tel-00008482

<https://theses.hal.science/tel-00008482>

Submitted on 14 Feb 2005

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.

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

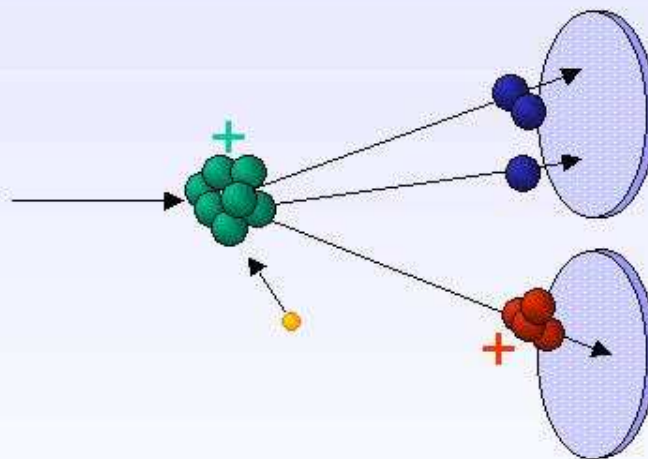
présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Yan PICARD

Sujet : **Dynamique de fragmentation induite par collision
de petits agrégats métalliques**



Soutenue le 8 avril 1999 devant la commission d'examen

Mmes	B. Farizon	Rapporteur
	J. Fayeton	
MM	A. Fuchs	Président
	J.M. Mestdagh	
	F. Spiegelmann	Rapporteur
	D. Zajfman	

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Yan PICARD

Sujet : **Dynamique de fragmentation induite par collision
de petits agrégats métalliques**

Soutenue le 8 avril 1999 devant la commission d'examen

Mmes	B. Farizon	Rapporteur
	J. Fayeton	
MM	A. Fuchs	Président
	J.M. Mestdagh	
	F. Spiegelmann	Rapporteur
	D. Zajfman	

Table des matières

Introduction	9
Références de l'introduction	19
Chapitre I : Méthode expérimentale	25
1. Description générale de l'expérience	27
2. Production des agrégats	27
3. Ionisation et accélération des agrégats	30
4. Sélection en masse	32
5. Découpage temporel du faisceau	33
6. Elimination des neutres parasites	34
7. Zone de collision	35
8. Analyseur électrostatique	36
9. Détecteurs et multicorrélateur	39
9.1. Système de détection à localisation par anode résistive	40
9.2. Système de détection à localisation par lignes à retard	42
9.3. Limitation angulaire de collection des fragments	45
9.4. Coïncidences vraies et coïncidences fortuites	45
10. Détermination de l'efficacité absolue de détection	45
11. Analyse des données	48
11.1. Procédure de traitement des données dans le cas d'un faisceau haché	48
11.2. Procédure de traitement des données dans le cas d'un faisceau continu	50
Références du chapitre I	53
Annexe du chapitre I : Etude des effets du hacheur	57

Chapitre II : Dissociation du dimère homonucléaire Na_2^+	67
1. Mécanismes de base de dissociation induite par collision d'une molécule	67
1.1. Description des mécanismes de base	67
1.2. Corrélations ZZ	68
2. Analyse de la dissociation de Na_2^+ induite par collision	71
2.1. Mécanisme électronique	73
2.1.1. Contribution relative des différentes transitions électroniques	73
2.1.2. Analyse de l'orientation de l'axe de dissociation	75
2.2. Mécanisme impulsionnel	78
2.2.1. Le modèle binaire	78
2.2.2. Influence de la rotation	83
2.2.3. Analyse de l'orientation de l'axe de dissociation	87
2.2.4. Cas de la collision sur H_2	89
2.2.5. Asymétrie de la dissociation	92
2.3. Combinaison des mécanismes électronique et impulsionnel	94
Références du chapitre II	95
Chapitre III : Dissociation du dimère hétéronucléaire NaK^+	99
1. Identification des mécanismes de dissociation	99
2. Analyse de la dissociation de NaK^+ induite par collision	102
2.1. Dissociation en $\text{K}^+ + \text{Na}$	102
2.1.1. Contributions relatives des collisions $\text{K}^+ - \text{He}$ et $\text{Na}^+ - \text{He}$	102
2.1.2. Cas de la collision sur H_2	106

2.2. Dissociation en $\text{Na}^+ + \text{K}$	107
2.2.1. Mécanisme électronique	107
2.2.2. Combinaison des mécanismes électroniques et impulsionnels	109
2.2.3. Mécanisme d'excitation par interaction de cœurs	111
Références du chapitre III	119
Chapitre IV : Fragmentation des agrégats Na_3^+ à Na_9^+	123
1. Identification des mécanismes de fragmentation	123
2. Analyse des voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$	126
2.1. Mécanisme impulsif binaire direct	126
2.2. Mécanisme impulsif conduisant à de faibles valeurs d'énergie cinétique relative des fragments	132
2.2.1. Dissociations à grand angle de diffusion	132
2.2.2. Dissociations à faible angle de diffusion	135
2.4. Mécanisme électronique	138
3. Analyse des voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$ et $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na} + \text{Na}$	141
3.1. Analyse complète de la dissociation de Na_3^+ en $\text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na}$	142
3.2. Analyse des voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ (n>3)$	149
4. Discussion générale	154
4.1. Probabilités relatives de fragmentation	154
4.2. Discussion générale des mécanismes de fragmentation	156
Références du chapitre IV	161
Annexe du chapitre IV : Surfaces d'énergie potentielle de Na_3^+	165

Chapitre V : Simulation par dynamique moléculaire de la fragmentation induite par collision de Na_2^+ et Na_3^+	171
1. Simulation de la collision $\text{Na}_2^+ + \text{He}$	171
2. Simulation de la collision $\text{Na}_3^+ + \text{He}$	177
Références du chapitre V	183
Conclusion	187
Références de la conclusion	191
Liste des publications du groupe sur ce sujet	195

Introduction

Introduction

La caractérisation des propriétés d'un système passe le plus souvent par l'étude de sa réponse à une perturbation donnée. Par exemple, des données cinétiques, thermodynamiques ou structurales peuvent être obtenues en suivant le retour à l'équilibre d'un système soumis à une ou plusieurs contraintes ou encore en analysant les différentes voies possibles de dissipation de l'excès d'énergie apportée par la perturbation.

En particulier, l'étude des systèmes complexes que sont les agrégats libres peut se faire par l'utilisation de diverses sondes ayant chacune sa spécificité. La spectroscopie photonique peut être complétée par la spectroscopie d'électrons pour étudier les transitions optiquement interdites. L'excitation du cortège électronique peut également être induite par l'impact d'un atome ou d'une molécule sur un agrégat. Toutefois, la possibilité de transmettre une quantité de mouvement importante est propre aux particules atomiques et moléculaires. Si l'énergie transmise est suffisante, on observe une fragmentation du système soit directe soit indirecte après un processus de thermalisation spécifique à l'agrégat.

La dissociation induite par collision est une des approches permettant la détermination de la géométrie, de la structure électronique et des énergies de liaison des agrégats. La connaissance des mécanismes conduisant à l'excitation du système étudié peut se révéler cruciale pour l'interprétation des données destinées à sa

caractérisation. Il paraît alors important d'étudier les mécanismes collisionnels afin d'évaluer le dépôt d'énergie (collisions binaires ou multiples) et la réponse du système à cette perturbation (fragmentation directe ou retardée). Le travail présenté dans cette thèse se place dans cette optique. Notre problématique consiste à identifier les mécanismes responsables du dépôt d'énergie dans l'agrégat lors d'une collision avec un atome ou une molécule. Il s'agit de plus de préciser l'évolution que suivra le système en fonction du mode d'excitation et de la quantité d'énergie déposée et également de déterminer comment cette énergie se répartit dans l'agrégat pour mener à la fragmentation.

Les processus d'échange d'énergie entre une particule massique et la matière sont bien illustrés par le pouvoir d'arrêt d'un projectile ionique dans un solide massif (fig. 1). La perte d'énergie du projectile est divisée en deux composantes : le pouvoir d'arrêt nucléaire qui domine jusqu'à des énergies de collision d'environ 1 keV et le pouvoir d'arrêt électronique qui présente un maximum très important aux alentours du MeV.

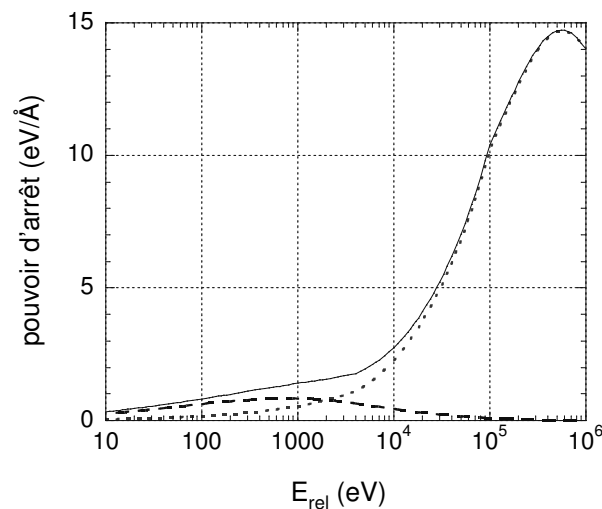


Fig. 1 : Pouvoir d'arrêt d'un ion He^+ dans du sodium massif en fonction de l'énergie cinétique de l'ion d'après le code TRIM [1]. Les pointillés et les tirets représentent respectivement les composantes électronique et nucléaire du pouvoir d'arrêt total (trait plein).

Ces deux types de processus correspondent aux deux mécanismes de base gouvernant également la dissociation induite par collision d'une molécule : l'excitation rovibrationnelle et l'excitation électronique [2, 3]. Le mécanisme électronique correspond à l'excitation de la molécule vers un état dissociatif par perturbation de son nuage électronique. Dans le cas du mécanisme de dissociation rovibrationnelle, encore appelé mécanisme impulsif, c'est la quantité de mouvement transférée aux atomes qui provoque la dissociation directe ou indirecte de la molécule par excitation vibrationnelle et rotationnelle. L'importance de ce mécanisme a été en particulier démontré dans les collisions réactives [4, 5, 6].

A haute énergie (de l'ordre du MeV), les mécanismes électroniques dominent totalement les sections efficaces de dissociation induite par collision. Par exemple, le groupe de Lyon (B. Farizon *et al.*) a étudié les mécanismes de fragmentation grâce à l'analyse événement par événement de l'ensemble des produits de la collision détectés en coïncidence. Ils ont montré, pour les collisions d'agrégats d'hydrogène H_n^+ sur de l'hélium, la prédominance de l'ionisation qui conduit soit à l'émission directe de dimères H_2^+ soit à la production de trimères H_3^+ après réarrangement [7]. Par ailleurs, ce groupe a mesuré les sections efficaces absolues de fragmentation induite par capture électronique et a montré que l'excitation résulte de l'interaction directe avec le cœur H_3^+ qui assure la stabilité de l'agrégat H_n^+ [8]. Une autre expérience de multi-coïncidence effectuée par une collaboration GPS (Paris) IPN (Orsay) (K. Wohrer *et al.*) concerne la fragmentation de petits agrégats de carbone C_n^+ ($n \leq 5$) induite par collision avec un atome d'hélium [9]. Les sections efficaces absolues d'ionisation simples et multiples se comparent bien avec un modèle à atomes et électrons indépendants [10]. Dans le cas de C_5^+ , les rapports de branchement et les énergies cinétiques relatives ont été déterminés pour l'ensemble des voies de fragmentation. L'importance des voies de multi-fragmentation suggère des mécanismes d'excitation collective ou de réarrangement non encore expliqués.

A basse énergie (de quelques eV à une centaine d'eV), la fragmentation induite par collision est majoritairement régie par des processus de type impulsif. Toutefois, l'échange de charge est un mécanisme typiquement électronique qui peut se révéler dominant dans cette gamme d'énergie lorsque des conditions de quasi-résonance sont satisfaites. Les sections efficaces d'échange de charge mesurées [11]

ne peuvent d'ailleurs être reproduites que par des modèles qui tiennent compte à la fois des voies de fragmentation induite par excitation électronique et par transfert d'impulsion pouvant tous deux donner lieu à une redistribution statistique de l'énergie transmise [12]. A très basse énergie (quelques eV), la détermination du seuil des sections efficaces de fragmentation induite par collision a été utilisée pour évaluer les énergies de liaison [13-17]. Ce type d'expérience a donné lieu à l'élaboration de modèles pour décrire le comportement de ces sections efficaces [18-21]. Cependant, le grand nombre de paramètres nécessaires pour reproduire les sections (potentiels d'interaction, énergie interne initiale, quantité d'énergie déposée, redistribution de l'énergie transmise, ...) rend difficile l'identification de ces seuils à des énergies de liaison. Par exemple, des collisions multiples sont évoquées [22] pour expliquer l'écart entre les seuils des sections efficaces et les énergies de liaison calculées ou mesurées par photodissociation [23] ou pour rendre compte des probabilités de fragmentation induite par collision [24].

Le mécanisme impulsional est le plus souvent décrit par un modèle séquentiel [19, 20] : dans un premier temps, le perturbateur vient heurter un des atomes de l'agrégat, les autres atomes restant spectateurs. Dans un deuxième temps, l'atome heurté partage son énergie avec l'ensemble des atomes de l'agrégat. A la suite de cela, l'agrégat dissipe son énergie en évaporant des fragments. La première étape est généralement traitée dans le cadre du modèle impulsional développé par B.H. Mahan [4] donnant le transfert d'énergie entre translation et vibration pour une géométrie de collision colinéaire. Dans la seconde étape, une redistribution statistique de l'énergie transmise sur l'ensemble des degrés de liberté vibrationnels de l'agrégat est le plus souvent admise et traitée dans le cadre du modèle RRK [25]. Cependant, dans les systèmes polyatomiques de tels modes de dissociation retardée – passant par la redistribution de l'énergie – peuvent entrer en compétition avec des modes de dissociation directe [26]. Deux types de mécanismes semblables ont également été évoqués par exemple lors de collisions entre des fullerènes et des atomes de gaz rares [24]. Ils sont clairement mis en évidence dans l'étude de la fragmentation induite par collision de petits agrégats de sodium présentée ici.

Dans la gamme d'énergie intermédiaire (quelques centaines d'eV), apparaît la coexistence des deux types d'interaction conduisant à la fragmentation : mécanismes électroniques et mécanismes impulsionnels. Sur le plan expérimental, l'étude de ces mécanismes a par exemple été entreprise par le groupe de Freiburg (E.E.B. Campbell *et al.*). Ils ont analysé les sections efficaces de fragmentation d'agrégats moléculaires $(\text{CO}_2)_n^+$ induite par collision avec une cible d'argon [27]. Deux mécanismes ont ainsi été suggérés, un premier correspondrait à l'excitation directe de l'agrégat vers un état dissociatif et un second serait l'excitation vibrationnelle d'un des monomères CO_2 par collision avec l'atome cible conduisant à son éjection de l'agrégat. Cependant, aucune expérience n'avait jusqu'alors pu mettre clairement en évidence la compétition entre ces deux types de mécanisme. Sur le plan théorique, la modélisation de la dissociation adiabatique d'agrégats induite par des mécanismes impulsionnels est couramment faite par dynamique moléculaire classique [21, 28, 29] ou quantique [30] qui par essence ne peut rendre compte de l'excitation électronique. Les mécanismes électroniques, quant à eux, sont traités avec des approches classiques [31], semi-classiques [32, 33] ou quantiques [34, 35] dans lesquels la structure atomique et les degrés de liberté vibrationnels ne sont pas considérés. La description complète de la dynamique de fragmentation avec le traitement simultané des mécanismes d'excitation électroniques et impulsionnels, stimulée par les résultats présentés dans cette thèse, a été récemment faite par deux groupes. Le groupe de R. Schmidt à Dresden utilise une méthode nouvellement mise au point de dynamique moléculaire quantique non adiabatique qui traite simultanément et de manière auto-cohérente le mouvement classique des noyaux et les transitions quantiques électroniques pour des processus dynamiques de systèmes polyatomiques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps [36]. Cette méthode a été appliquée à l'étude de la fragmentation de petits agrégats de sodium induite par collision avec une cible atomique [37, 38]. Le groupe de V. Sidis à Orsay a dans un premier temps étudié la dissociation induite par collision du dimère Na_2^+ [39]. Ce groupe a pour cela calculé *ab initio* les surfaces d'énergie potentielle et les couplages électroniques dans une base diabatique. La dynamique de dissociation est étudiée dans le cadre de la méthode semi-classique des paquets d'onde couplés [40]. Les mouvements de translation des partenaires de la collision et la rotation du dimère sont traités classiquement alors que sa vibration et

sa dissociation ainsi que l'excitation électronique sont traitées quantiquement. La durée de la collision ($t_{\text{coll}} \cong 10^{-15}$ s), qui est petite devant les temps caractéristiques de vibration ($t_{\text{vib}} \cong 10^{-13}$ s) et de rotation ($t_{\text{rot}} \cong 10^{-11}$ s) de l'agrégat métallique, a conduit à figer l'agrégat pendant la collision et à découpler cette phase de la phase de dissociation. Dans un deuxième temps, le groupe d'Orsay a entrepris l'analyse de la dynamique de fragmentation de petits agrégats de sodium en collision avec un atome d'hélium. Dans le cas de l'étude du trimère Na_3^+ [41], les surfaces d'énergies potentielles sont calculées dans une approche DIM (diatomics in molecules) [42] en tenant compte d'intégrales à trois centres. Les surfaces sont adiabatiques vis à vis du mouvement des noyaux de l'agrégat et diabatiques vis à vis du mouvement relatif hélium-agrégat. Les transitions non-adiabatiques sont dues soit aux interactions avec l'hélium, soit aux couplages dynamiques au cours de la phase de dissociation. Ces couplages sont traités par la méthode TSH (trajectory surface hopping) [43, 44].

Du point de vue expérimental, l'étude détaillée de ces mécanismes nécessite l'analyse cinématique de la dissociation. Ceci implique la détection en coïncidence de l'ensemble des produits ioniques et neutres de la dissociation ce qui n'est possible que pour des énergies d'impact sur les détecteurs d'au moins 300 eV. Ces impératifs nous ont conduit à étudier la fragmentation d'agrégats sur une cible légère pour assurer la collection complète du cône de diffusion (ce que l'on nomme la détection 4π dans le référentiel du centre de masse) et des énergies incidentes dans le référentiel du laboratoire de l'ordre du keV. La configuration projectile lourd – cible légère conduit à des énergies de collision plus faible, de l'ordre ici de 100 eV. La cible He, a le double avantage d'être légère et de présenter une couche électronique fermée et compacte ce qui implique que l'hélium ne modifie pas le spin de l'agrégat et que l'on peut supposer qu'il n'est pas excité au cours de la collision. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution des mécanismes de fragmentation avec la nature de la cible en étudiant les collisions sur la molécule H_2 . Le choix des agrégats d'alcalins a été motivé par le grand intérêt que ces objets ont suscité pour l'étude de la transition entre caractère atomique et caractère métallique. Sur le plan conceptuel, ces systèmes peuvent être qualifiés de "simples" : la nature mono-électronique des alcalins facilite leur appréhension par la théorie et le caractère métallique de ces agrégats leur confère une parenté avec les objets nucléaires (modèle du jellium). Cependant, la forte corrélation des électrons au sein de ces systèmes reste un sujet complexe très

attirant pour les théoriciens. Sur le plan expérimental, la bonne conductivité thermique et la faible température d'ébullition des alcalins rendent aisée la production d'agrégats par les méthodes classiques de détente libre. De plus, leurs énergies de liaison (de l'ordre de l'eV) sont suffisamment grandes pour être compatibles avec notre gamme d'énergie de collision. Par ailleurs, les structures et les énergies de liaison des agrégats d'alcalins sont bien connues. Par exemple, les propriétés structurales des agrégats de sodium ont été obtenues indirectement par comparaison d'expérience de photoabsorption d'agrégats froids [45] et de calculs *ab-initio* [46]. Ces études ont montré en particulier que les isomères les plus stables sont quasiment plans jusqu'à Na_6^+ . Les énergies de liaison ont été déduites de la comparaison des spectres d'abondance de photodissociation avec des calculs d'interaction de configuration [23].

La méthode que nous avons utilisée pour l'étude de la fragmentation induite par collision consiste en la corrélation vectorielle des produits de la collision détectés en coïncidence. Les vecteurs vitesse des fragments sont obtenus à partir de la mesure des coordonnées spatiales et des temps de vol. Seule la détermination simultanée de tous ces paramètres, événement par événement, permet la reconstitution complète de la cinématique de dissociation.

Parmi les nombreuses grandeurs pouvant être déduites de la corrélation vectorielle, il convient de choisir celles qui permettent le mieux de caractériser les mécanismes de dissociation. L'intérêt de ce type d'expérience est d'ailleurs de pouvoir mettre en évidence les corrélations entre les différentes grandeurs mesurées. Quelques exemples de grandeurs pertinentes dans la description des processus de fragmentation sont donnés sur la figure 2. Tout d'abord, l'angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat permet de rendre compte de la violence de la collision c'est-à-dire de l'importance du transfert d'impulsion. L'énergie cinétique relative des fragments, quant à elle, donne une idée de la réponse du système à l'excitation. Dans le cas d'un mécanisme impulsif, on s'attend à ce qu'elle soit d'autant plus importante que le transfert d'impulsion et donc l'angle de diffusion sont grands. Dans le cas d'un mécanisme électronique, elle doit refléter la nature des états électroniques mis en jeu lors du processus collisionnel. Les mécanismes peuvent également être caractérisés par des grandeurs angulaires déterminant l'orientation de

la dissociation par rapport à des axes privilégiés comme, par exemple, l'angle entre le plan de diffusion de la cible – encore appelé plan de collision – et le plan de dissociation ou encore l'angle entre les directions de diffusion et de dissociation.

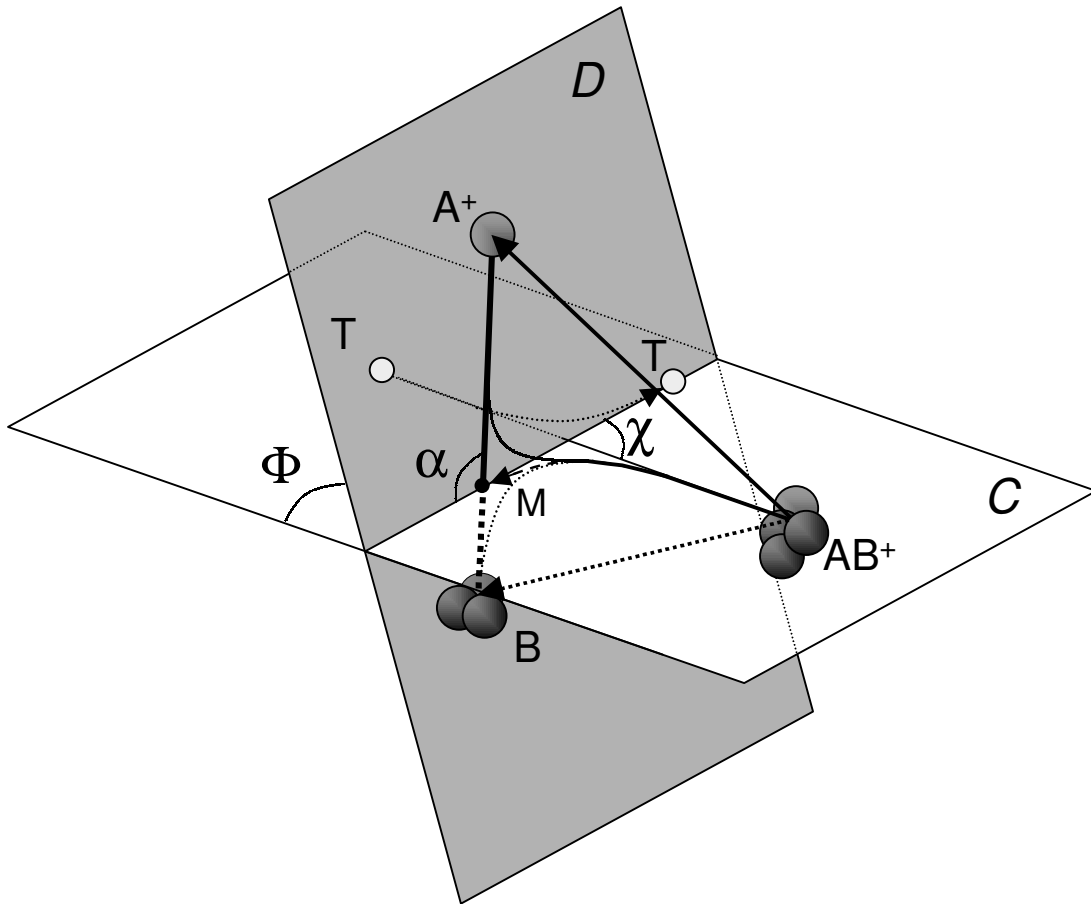


Fig. 2 : Représentation schématique de quelques paramètres caractérisant la dissociation d'un projectile AB^+ induite par collision avec une cible T . χ est l'angle de diffusion du centre de masse (M) des fragments A^+ et B . α représente l'orientation de l'axe de dissociation par rapport à l'axe de diffusion. Φ est l'angle entre le plan de collision (C) et le plan de dissociation (D).

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Le chapitre I donne une description de la méthode expérimentale utilisée. Nous présentons ensuite dans les chapitres II et III l'analyse détaillée des mécanismes de dissociation des dimères homonucléaire Na_2^+ et hétéronucléaire NaK^+ induite par collision avec les cibles légères atomique He ou moléculaire H_2 . Une fois les mécanismes de base ainsi identifiés et analysés, nous abordons au cours du chapitre IV l'étude des mécanismes de fragmentation des agrégats Na_n^+ ($2 < n < 10$). Enfin, nous montrons dans le chapitre V les résultats d'une simulation de dynamique moléculaire visant à expliciter certains mécanismes observés.

Références de l'introduction

1. J.F. Ziegler and J.P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985)
2. J. Durup, *Recent Developments in Mass Spectrometry*, Ed. K. Ogata and T. Hayakawa, University of Tokyo Press, Tokyo (1970), p.921
3. J. Los and T.R. Govers, *Collision Spectroscopy*, Ed. R.G. Cooks, Plenum Press, New York (1978), p. 289
4. B.H. Mahan, *J. Chem. Phys.* **52**, 5221 (1970)
5. D.R. Bates, C.J. Cook and J.F. Smith, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 49 (1964)
6. J.A. Fayeton, J.C. Brenot, M. Durup-Ferguson and M. Barat, *Chem. Phys.* **133**, 259 (1989)
7. B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, E. Gerlic, S. Louc, N.V. de Castro Faria and G. Jalbert, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 147 (1996)
8. S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet and M. Carré, *Phys. Rev. A à paraître*
9. K. Wohrer, M. Chabot, R. Fossé, D. Gardès, P.A. Hervieux, F. Calvayrac, P.G. Reinhard and E. Suraud, *Nucl. Instr. and Meth. B* **146**, 29 (1998)
10. K. Wohrer *et al.* *J. Phys. B* **29**, L755 (1996)
11. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pfaum and J. Weiner, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 314 (1988)

12. O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman and R. Schmidt, *Eur. Phys. J. D* **5**, 1 (1999)
13. P.B. Armentrout, D.A. Hales and Li Lian, *Advance in Metal and Semiconductor Clusters 2*, JAI Press Inc. (1994), pp. 1-39
14. M.F. Jarrold and J.E. Bower, *J. Chem. Phys.* **85**, 5373 (1986)
15. M.F. Jarrold, J.E. Bower and J.S. Kraus, *J. Chem. Phys.* **86**, 3876 (1987)
16. M.F. Jarrold and J.E. Bower, *J. Phys. Chem.* **92**, 5702 (1988)
17. L. Hanley, S.A. Ruatta, S.L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **87**, 260 (1987)
18. J. Hirokawa, M. Ichihashi, S. Nonose, T. Tahara, T. Nagata and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **101**, 6625 (1994)
19. S. Nonose, H. Tanaka, T. Mizuno, N.J. Kim, K. Someda and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **105**, 9167 (1996)
20. P. de Sainte Claire, G.H. Peslherbe and W.L. Hase, *J. Phys. Chem.* **99**, 8147 (1995)
21. P. de Sainte Claire and W.L. Hase, *J. Phys. Chem.* **100**, 8190 (1996)
22. J. Westergren, H. Grönbeck, S.G. Kim and D. Tomanek, *J. Chem. Phys.* **107**, 3071 (1997)
23. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J.Ph. Roux, D. Pavolini and F. Spiegelmann, *J. Chem. Phys.* **87**, 5694 (1987)
24. M.C. Larsen, P. Hvelplund, M.O. Larsson and Hao Shen, *Eur. Phys. J. D* **5**, 283 (1999)
25. P.J. Robinson and K.A. Holbrook, *Unimolecular Reaction*, Wiley Interscience, London (1972)
26. F. Remacle and R.D. Levine, *Phys. Chem. A* **102**, 10195 (1998)
27. E.E.B. Campbell, R.R. Schneider, A. Hielscher, A. Tittes, R. Ehlich and I.V. Hertel, *Z. Phys. D* **22**, 521 (1992)

-
28. M. Fosmire and A. Bulgac, *Z. Phys. D* **40**, 458 (1997)
 29. A. Goerke, H. Palm, C.P. Schulz, F. Spiegelmann and I.V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **98**, 9635 (1993)
 30. O. Knospe, A. Glotov, G. Seifert and R. Schmidt, *J. Phys. B* **29**, 5163 (1996)
 31. A. Barany and C.J. Setterlind, *Nucl. Instr. and Meth. B* **98**, 184 (1995)
 32. U. Thumm, *J. Phys. B* **28**, 91 (1995)
 33. M. Gross and C. Guet, *Z. Phys. D* **33**, 289 (1995)
 34. F. Calvayrac, P.G. Reinhard and E. Suraud, *Ann. Phys.* **254** (N.Y.) 125 (1997)
 35. M. Guissani and V. Sidis, *Z. Phys. D* **40**, 221 (1997)
 36. U. Saalman and R. Schmidt, *Z. Phys. D* **38**, 153 (1996)
 37. J.A. Fayeton, M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, Y.J. Picard, U. Saalman and R. Schmidt, *Phys. Rev. A* **57**, 1058 (1998)
 38. U. Saalman and R. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3213 (1998)
 39. D. Babikov, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, *Phys. Rev. A* **59**, 330 (1999)
 40. F. Aguillon, V. Sidis and J.P. Gauyacq, *J. Chem. Phys.* **95**, 1020 (1991)
 41. D. Babikov, M. Sizun, F. Aguillon and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* *soumis* (1999)
 42. P.J. Kuntz, *Mol. Phys.* **88**, 693 (1996)
 43. G. Parlant and E.A. Gislason, *J. Chem. Phys.* **91**, 4416 (1989)
 44. M. Sizun, J.B. Song and E.A. Gislason, *J. Chem. Phys.* **109**, 4815 (1998)
 45. C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmidt, T. Reinert and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1731 (1995)

46. V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, C. Fuchs, P. Fantucci, M.F. Guest and J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* **104**, 1427 (1996)

Chapitre I

Méthode expérimentale

Plan du chapitre I

1. Description générale de l'expérience	27
2. Production des agrégats	27
3. Ionisation et accélération des agrégats	30
4. Sélection en masse	32
5. Découpage temporel du faisceau	33
6. Elimination des neutres parasites	34
7. Zone de collision	35
8. Analyseur électrostatique	36
9. Détecteurs et multicorrélateur	39
9.1. Système de détection à localisation par anode résistive	40
9.2. Système de détection à localisation par lignes à retard	42
9.3. Limitation angulaire de collection des fragments	45
9.4. Coïncidences vraies et coïncidences fortuites	45
10. Détermination de l'efficacité absolue de détection	45
11. Analyse des données	48
11.1. Procédure de traitement des données dans le cas d'un faisceau haché	48
11.2. Procédure de traitement des données dans le cas d'un faisceau continu	50
Références du chapitre I	53
Annexe du chapitre I : Etude des effets du hacheur	57

Chapitre I

Méthode expérimentale

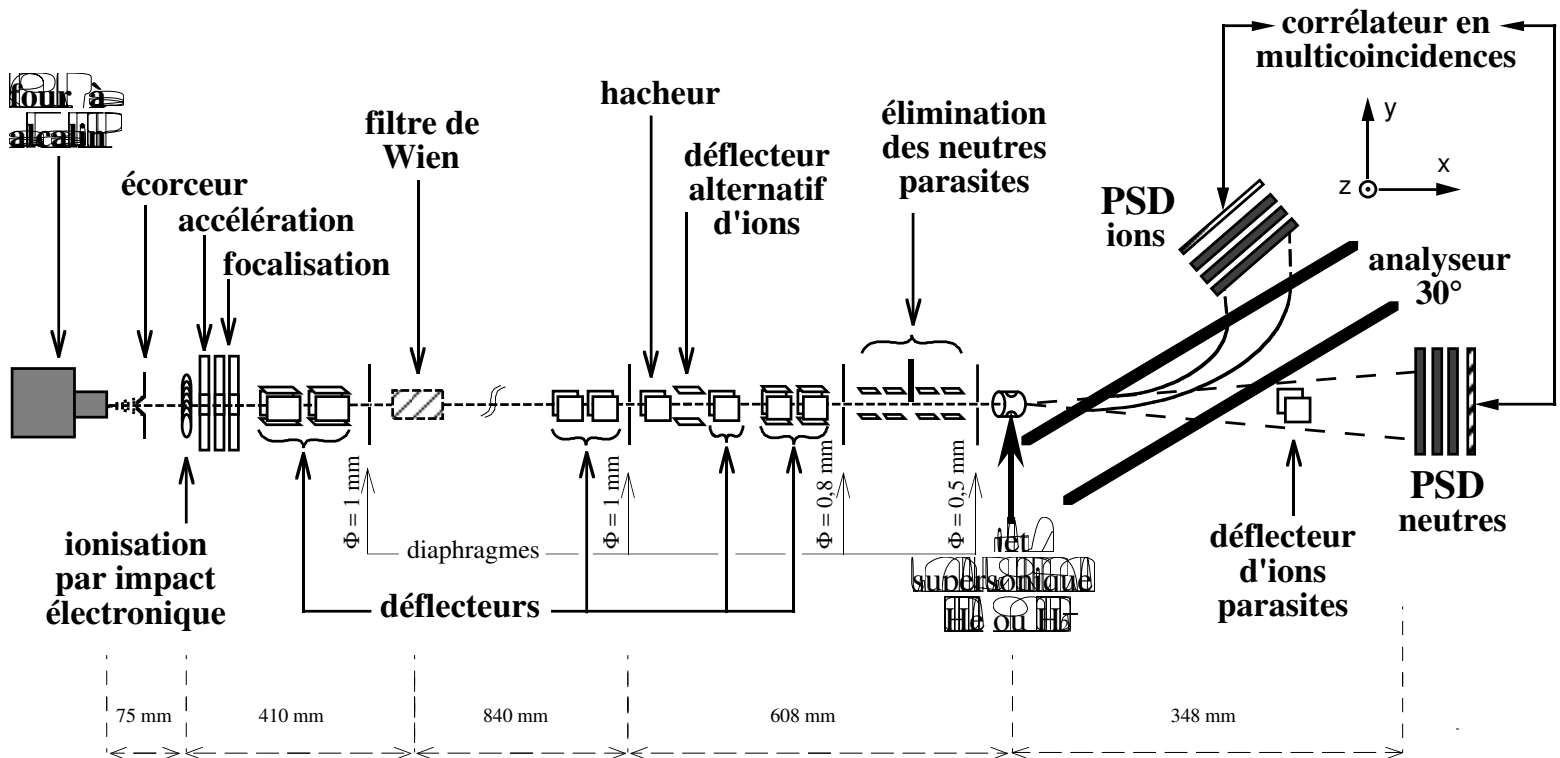


Fig. I.1 : Schéma du dispositif expérimental. Le plan de la figure contient les axes x et y du référentiel du laboratoire et l'axe z , perpendiculaire à ce plan, pointe vers l'observateur.

1. Description générale de l'expérience

La figure I.1 offre une vue d'ensemble du dispositif expérimental. Les agrégats de sodium, produits par détente libre à la sortie d'un four, sont ionisés par impact électronique, accélérés à des énergies de 1 à 2,4 keV puis sélectionnés en masse par un filtre de Wien. Le faisceau d'agrégats Na_n^+ est ensuite haché afin de permettre la mesure des temps de vol. Après une éventuelle réaccélération jusqu'à des énergies de l'ordre de 5 keV, le faisceau d'ions croise une cible gazeuse issue d'un jet supersonique. Les fragments ioniques sont sélectionnés en énergie – et donc en masse – dans un analyseur électrostatique et atteignent un premier détecteur sensible en position alors que les fragments neutres sont reçus dans la direction du faisceau incident sur un deuxième détecteur sensible en position. La mesure en coïncidence des données spatiales et temporelles des fragments permet de remonter à la cinématique de la dissociation.

L'ensemble du dispositif expérimental est maintenu dans un vide secondaire à une pression de l'ordre de 10^{-7} torr. La source d'agrégats et la zone de collision sont reliées à des pompes à diffusion d'un débit de 2000 L.s^{-1} et les parties intermédiaires, plus petites sont reliées à des pompes à diffusion d'un débit de 700 L.s^{-1} .

2. Production des agrégats

La source d'agrégat consiste en un four séparé en deux chambres reliées par un canal et terminé par une buse sonique (fig. I.2). Les agrégats sont produits par détente libre de la vapeur de sodium à travers la buse dans un vide de l'ordre de 10^{-7} torr. Une buse sonique a été choisie pour obtenir une expansion rapide de la vapeur donnant lieu à un processus de condensation court dans le temps ce qui convient plus particulièrement à la production de petits agrégats [1].

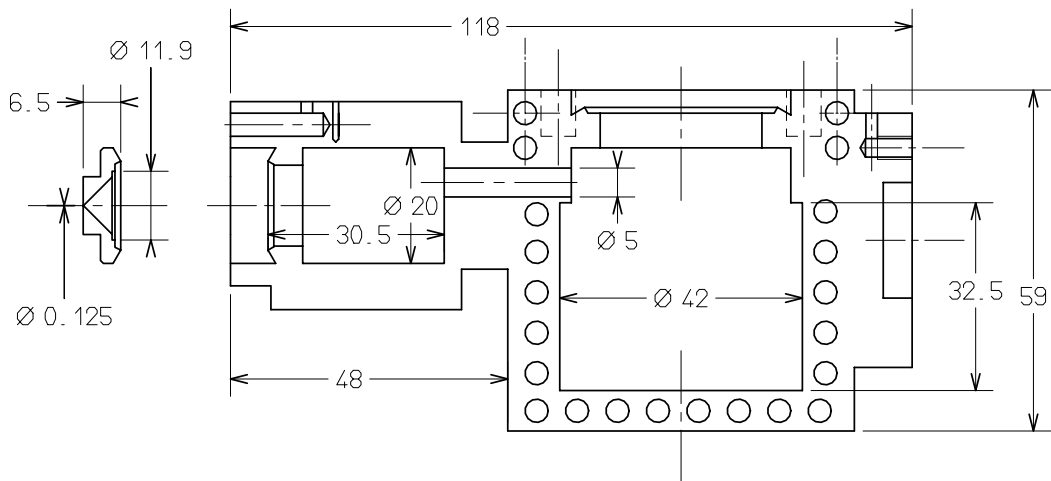


Fig. I.2 : Schéma du four à alcalin ⁽¹⁾.

La vapeur de sodium est produite en chauffant le sodium solide contenu dans la chambre principale à une température de l'ordre de 1100 K – ce qui correspond à des pressions de vapeur de quelques 450 torr (0,6 atm) (fig. I.3) [3]. La deuxième chambre – aussi appelée chambre sèche – ainsi que la buse sont surchauffées par rapport à la première chambre ($\cong 100$ K d'écart) afin d'éviter des phénomènes de migration du sodium liquide vers la buse, ce qui peut conduire à l'obstruer ou à vider le four en un temps très court [4]. L'orifice de la buse sonore utilisée a un diamètre de 125 μm .

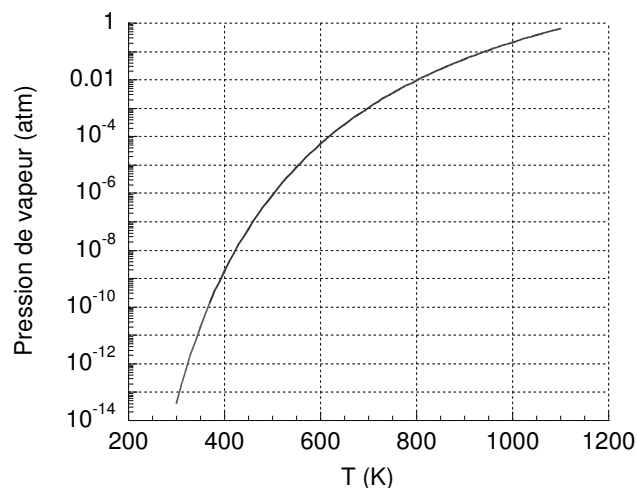


Fig. I.3 : Pression de vapeur du sodium pur en fonction de la température.

⁽¹⁾ Ce four est la réplique d'un four conçu et réalisé au laboratoire Aimé Cotton [2]

L'ensemble des éléments du four est en inox 310 qui présente un faible coefficient de dilatation aux températures de fonctionnement du four. Les joints de la buse et du couvercle sont en nickel. Ce métal a le double avantage d'être suffisamment tendre pour assurer une bonne étanchéité sans user les couteaux et d'avoir une très faible miscibilité dans le sodium liquide.

Le four est entouré par un double blindage en tantale et inox et l'ensemble est placé dans un manchon maintenu à une température constante de 300 K.

La partie périphérique du jet d'agrégats est éliminée par un écorceur conique chauffé à environ 600 K dont le diamètre de l'ouverture est 2 mm. Dans la région entre la buse et l'écorceur se trouve un blindage refroidi à l'azote liquide qui évite que les particules diffusées par l'écorceur ne viennent perturber l'écoulement du jet à la sortie du four.

La position du four peut être ajustée de l'extérieur dans les directions transverses au jet et dans la direction longitudinale de manière à optimiser l'intensité du faisceau d'agrégats ioniques. La buse est le plus souvent placée à une distance de 15 à 20 mm de l'écorceur.

Le sodium utilisé – d'une pureté supérieure à 99 % – stocké dans de l'huile de paraffine ou du kérosène est rincé dans du cyclohexane. Le four est rempli avec une vingtaine de grammes de sodium ce qui autorise des temps d'utilisation d'à peu près douze heures à plein régime. La montée en température se fait assez lentement et comporte un palier aux environs de 700 K – sur une durée totale d'environ six heures – afin de débarrasser le sodium liquide d'une grande part de ses impuretés et des traces d'huile.

Pour les expériences sur le potassium, la température de fonctionnement du four est de l'ordre de 1000 K. Pour obtenir des agrégats mixtes, nous avons simplement ajouté au potassium une petite quantité de sodium dans un rapport d'environ 5 %.

3. Ionisation et accélération des agrégats

Le temps de vol des agrégats neutres entre la sortie du four et la zone d'ionisation est d'environ 20 μs . Les agrégats sont ionisés par l'impact d'électrons d'énergie pouvant varier de 30 à 70 eV émis par un filament annulaire en Tungstène thorié. Le dopage par le Thorium permet d'abaisser le travail de sortie et d'augmenter ainsi l'émissivité du filament. L'intensité du courant électronique mesurée sur l'anode cylindrique (fig. I.5) est de l'ordre de 30 mA pour une tension accélératrice de 70 V.

Les sections efficaces d'ionisation par impact électronique d'agrégats de sodium neutres sélectionnés en masse n'ont, à notre connaissance, pas été mesurées. Seule la section efficace d'ionisation de Na a été mesurée [5, 6]. Elle présente un seuil à 5 eV et un maximum à 16 eV.

L'énergie donnée aux agrégats par l'impact électronique n'est pas connue, mais il semble qu'elle soit suffisamment grande pour provoquer des effets non négligeables de fragmentation. Des travaux de L. Bewig *et al.* ont montré par exemple que, pour des électrons de 25 eV, Na_3^+ n'est obtenu que par l'évaporation d'ions de taille supérieure [7]. En ce qui nous concerne, nous avons observé que l'intensité du faisceau ionique, quelle que soit la taille de l'agrégat, augmente avec l'énergie des électrons et atteint un plateau à partir de 60 eV. Pour cette valeur, le courant ionique total mesuré au niveau du premier diaphragme $\Phi = 1$ mm (fig. I.1 et I.5) est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}$ A (pour une température du four de 1100 K et un diamètre de la buse de 125 μm).

La distribution de masse des agrégats ionisés (fig. I.4) reflète à la fois la nucléation à la sortie du four et la stabilité des fragments ioniques Na_n^+ . Les abondances observées dans les spectres de masse d'agrégats ioniques s'interprètent couramment dans le cadre du modèle du jellium appliqué aux agrégats [8]. Pour un agrégat d'alcalin neutre à n atomes, les niveaux d'énergie des électrons des couches externes sont calculés en résolvant de manière auto-cohérente l'équation de Schrödinger pour un électron plongé dans un potentiel à symétrie sphérique de type carré ou de type Wood-Saxon. Ce potentiel, créé par les n cœurs ioniques et les $n-1$

autres électrons, est supposé uniformément réparti sur le volume de l'agrégat. Le remplissage des niveaux se fait en tenant compte de leur dégénérescence. Des maxima de stabilité sont obtenus pour chaque niveau fermé c'est-à-dire pour un nombre $n = 2, 8, 20, \dots$ d'électrons et donc d'atomes dans l'agrégat. Pour un agrégat portant une charge positive, les maxima de stabilité sont obtenus pour $3, 9, 21, \dots$ atomes dans l'agrégat ionique.

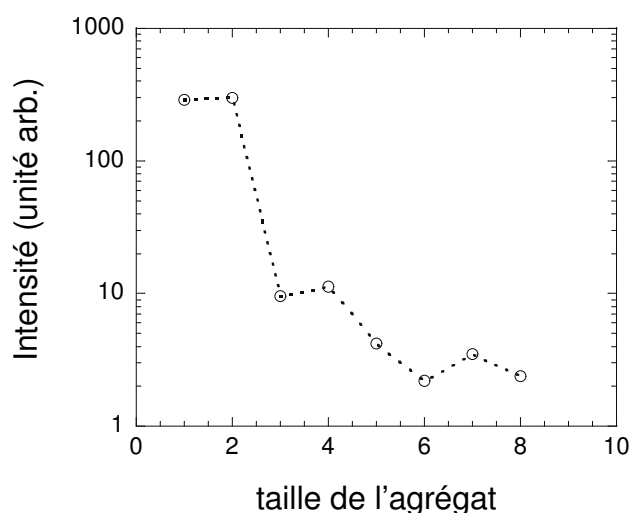


Fig. I.4 : Spectre de masse des agrégats incidents Na_n^+ .

Le spectre de masse que nous obtenons pour les agrégats Na_n^+ (fig. I.4), révèle une nette diminution de l'intensité après les valeurs $n = 2$ et $n = 8$ ce qui reflète clairement la stabilité des agrégats neutres Na_n issus de la nucléation. Cependant il apparaît également, pour les agrégats Na_5^+ à Na_8^+ , une alternance pair-impair avec des maxima locaux par les agrégats à n impair c'est-à-dire à nombre pair d'électrons. Cet aspect caractéristique de la stabilité des agrégats ioniques Na_n^+ est la conséquence de la fragmentation due au dépôt d'énergie lors de l'ionisation. Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux que donne l'ionisation photonique nettement au-dessus du seuil [9].

L'utilisation du hacheur pour la mesure des temps de vol requière une grande intensité de faisceau incident. L'intérêt de l'ionisation par impact électronique est la possibilité d'obtenir très facilement un faisceau ionique continu qui peut par la suite être haché à haute fréquence (cf. section 5 de ce chapitre). L'ionisation par photons nécessiterait l'utilisation d'un laser pulsé à haute énergie (4 à 5 eV) et à haut taux de

répétition (100 à 1000 Hz) dont le coût est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au système que nous utilisons.

La zone d'ionisation est portée à une haute tension positive. Les agrégats ioniques sont extraits, accélérés et focalisés par une série de lentilles électrostatiques (fig. I.5) pour finalement atteindre un diaphragme délimitant la région source et le retour à un potentiel nul. La deuxième série de lentilles focalisatrices agit par un effet zoom afin de réduire l'ouverture du faisceau.

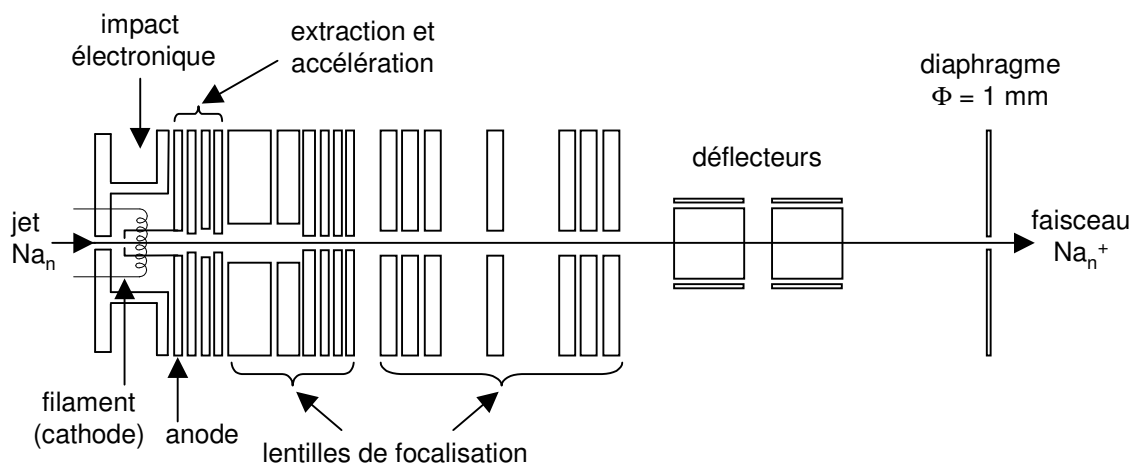


Fig. I.5 : Schéma de la source d'ions.

4. Sélection en masse

La sélection en masse est assurée par un filtre de Wien qui agit comme un filtre en vitesse. Les agrégats ioniques incidents ayant tous la même énergie, la sélection en vitesse revient à une sélection en masse. Le principe du filtre de Wien est l'action cumulée d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} tous deux transverses au faisceau et orthogonaux entre eux. Un ion de charge q et de vitesse \vec{v} subit en traversant le filtre une force totale

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

La particule pour laquelle $v = E / B$ subira une force nulle et passera à travers le diaphragme de diamètre $\Phi = 1$ mm situé à 840 mm du centre du filtre (fig. I.1).

Le filtre de Wien utilisé (Colutron velocity filter model - 300) possède une série de plaques de garde ayant pour but de corriger l'orientation du faisceau. La résolution en masse de ce filtre est $\Delta m / m \cong 0,005$. Cette résolution nous permet en particulier de séparer assez bien les isotopes pour les expériences sur les agrégats de potassium.

5. Découpage temporel du faisceau

L'ensemble du hacheur et du déflecteur alternatif d'ions donne au faisceau incident continu la structure en temps nécessaire à la spectrométrie par temps de vol.

Le hacheur et le déflecteur alternatif sont deux condensateurs plans faisant un angle de 90° l'un avec l'autre. La figure I.6 représente les tensions d'alimentation d'une des deux plaques du hacheur et du déflecteur alternatif – la deuxième étant à la masse – dans le cas d'un découpage à la fréquence de 1 MHz. La valeur du potentiel V est choisie pour que la déviation des ions ne subissant qu'une des deux alternances ($+V$ ou $-V$) pendant leur passage dans le hacheur ne leur permette pas de passer à travers le diaphragme $\phi = 0,5$ mm distant de 600 mm de celui-ci. En revanche, les ions subissant un des fronts montant ou descendant alors qu'ils se trouvent au voisinage du centre du hacheur sont très peu déviés et traversent le déflecteur alternatif d'ions. Le hacheur produit donc par bouffées des paquets d'ions d'une largeur de quelques nanosecondes (cf. section suivante) toutes les 500 ns.

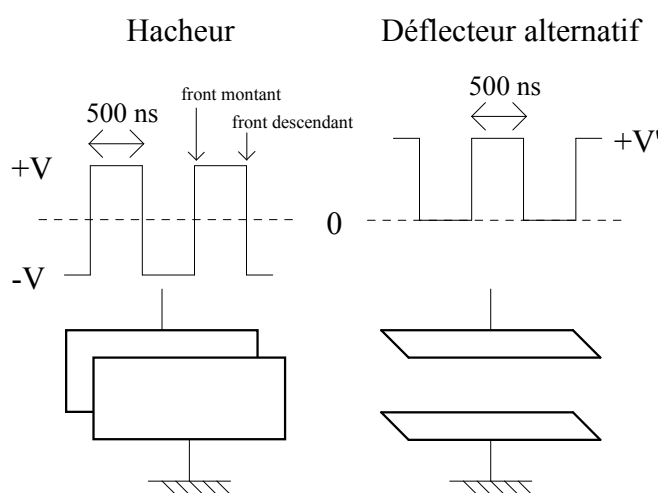


Fig. I.6 : Tensions d'alimentation des plaques du hacheur et du déflecteur alternatif d'ions.

Le rôle du déflecteur alternatif d'ions est alors de ne laisser passer que les particules issues d'un des deux fronts. La distance qui sépare cet élément du hacheur et le retard entre les alternances sont tels que les particules issues du front montant (dans le cas présenté sur la figure I.6) le traversent lorsque ses deux plaques sont à un potentiel nul et ne sont donc pas perturbées. Inversement, les particules issues du front descendant sont déviées par la plaque au potentiel V' choisi tel qu'elles ne passent pas par le diaphragme $\phi = 0,5$ mm. A la sortie du déflecteur alternatif, on obtient donc un paquet d'ions par microseconde.

La qualité des mesures de temps de vol dépend bien sûr de la précision avec laquelle nous connaissons la dispersion énergétique et la largeur temporelle du paquet d'ions issu d'une période de hachage. C'est pourquoi une étude particulière a été menée afin de déterminer les effets du hachage du faisceau sur la résolution en temps et en énergie. Cette étude est donnée en annexe de ce chapitre.

6. Elimination des neutres parasites

Deux solutions ont été successivement adoptées afin d'éliminer les projectiles neutres issus principalement de l'évaporation unimoléculaire des agrégats incidents.

La première solution est l'utilisation d'un dispositif constitué de quatre déflecteurs agissant par deux effets de lames successifs afin d'épurer le faisceau incident en stoppant les projectiles neutres grâce à une targette escamotable (fig. I.13).

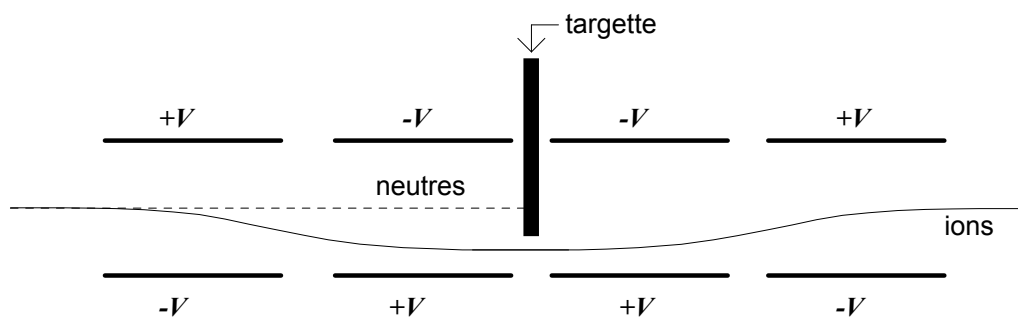


Fig. I.13 : Trajectoire schématisée des projectiles ioniques et neutres au sein du dispositif visant à éliminer les neutres parasites.

La deuxième solution, adoptée ultérieurement, a simplement consisté à effectuer une rotation de l'ensemble constituant la source d'ions et la sélection en masse d'un angle d'environ 2° par rapport à l'ancien l'axe.

Notons de plus que les ions parasites provenant de l'évaporation des agrégats sélectionnés par le filtre de Wien sont éliminés ultérieurement par une réaccélération au niveau de la zone de collision (cf. section suivante).

7. Zone de collision

L'entrée dans la zone de collision est délimitée par un diaphragme de 0,5 mm qui détermine la section du volume de collision et l'ouverture angulaire du faisceau incident ($\cong 0,2^\circ$).

La cible d'hélium est issue d'un jet supersonique faisant un angle de 90° avec le faisceau d'agrégats. Ce jet supersonique, réalisé par R. Campargue [10], présente les avantages d'être continu, de haute densité et de faible ouverture angulaire (de l'ordre de $1,3^\circ$). Un diaphragme en amont définit une longueur du volume de collision de l'ordre de 1 mm.

L'utilisation d'un jet froid – c'est à dire de faible vitesse transverse – permet d'atténuer la dispersion en vitesse du faisceau diffusé qui est particulièrement importante dans les collisions d'un projectile lourd sur une cible légère.

La densité d'atomes d'hélium dans la zone de collision est de $1,3 \cdot 10^{13}$ atomes/cm³ pour une pression amont de 60 bars. La vitesse d'entraînement des atomes d'hélium dans le jet est

$$V_{\text{He}} = \sqrt{\frac{5kT}{m_{\text{He}}}} = 1765,8 \text{ m.s}^{-1} \text{ à } T = 300 \text{ K}$$

Dans le cas de la cible moléculaire H₂, la température translationnelle transverse est de l'ordre de 0,2 K et les températures vibrationnelle et rotationnelle sont telles que seuls les états $v = 0$ et $J = 0, J = 1$ sont peuplés [11].

La zone de collision et l'analyseur électrostatique peuvent être portés à une haute tension négative dans le but d'éliminer les fragments ioniques issus de l'évaporation

de l'agrégat incident (cf. section 3 de ce chapitre). Les ions sont accélérés jusqu'à des énergies pouvant atteindre 5 keV par une série de lentilles électrostatiques dont les potentiels sont choisis pour limiter la dispersion du faisceau. Cette réaccélération permet de modifier aisément l'énergie de collision sans changer les réglages du faisceau incident (extraction, focalisation, sélection en masse, hacheur, ...).

8. Analyseur électrostatique

Après la collision, les fragments neutre et ionique sont séparés par un analyseur électrostatique à plaques parallèles faisant un angle de 30° avec la direction du faisceau incident. L'homogénéité du champ électrique créé entre les deux plaques de l'analyseur est assurée par une série de cadres de garde.

Nous nommerons par la suite "plan de l'analyseur" le plan contenant la direction du faisceau incident et la direction du champ de l'analyseur. L'axe du détecteur parallèle à ce plan sera nommé axe y .

Le point focal objet de l'analyseur est confondu avec la zone de collision. L'angle de 30° que fait l'analyseur avec le faisceau incident assure la focalisation aux 1^{er} et 2^{ème} ordres dans un plan contenant le détecteur et faisant un angle de 11° avec l'analyseur [12]. Cette propriété qui permet de déduire directement l'énergie cinétique de l'ion de sa position suivant l'axe y du détecteur est utilisée pour sélectionner en masse les différents fragments ioniques.

La figure I.14 schématise la trajectoire d'un ion dont la direction initiale fait un angle β avec l'analyseur. L'énergie cinétique E_i de cet ion est liée à la position y_i suivant l'axe y par :

$$E_i = (D - (h_1 + h_2) \cot \beta) \frac{qV_{ana}}{2f \sin 2\beta}$$

$$\text{avec } D = D_c + y_i \cos 11^\circ \quad \text{et} \quad h_1 = h_c + y_i \sin 11^\circ$$

La résolution énergétique de l'analyseur est donnée par [13] :

$$\frac{\Delta E_i}{E_i} = 1,5 \frac{w}{D_c} + 4,6 (\Delta \beta)^3$$

avec $w \cong 0,5 \text{ mm}$: largeur du faisceau au niveau de la zone de collision,

$\Delta\beta \cong 2.10^{-3} \text{ rad}$: ouverture angulaire du faisceau,

$D_c \cong 360 \text{ mm}$,

on obtient :

$$\frac{\Delta E_i}{E_i} \cong 1,5 \frac{w}{D_c} \cong 0,002$$

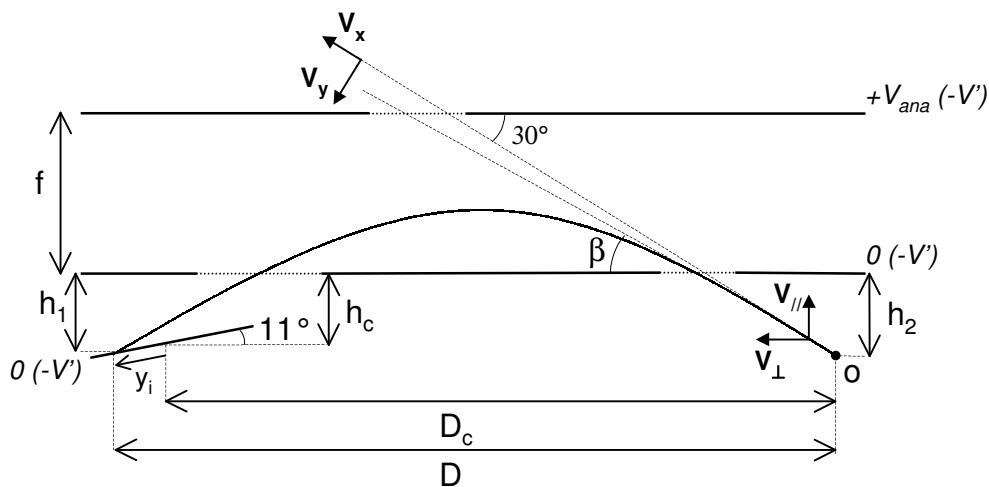


Fig. I.14 : Trajectoire schématique d'un ion dans l'analyseur électrostatique de champ V_{ana}/f . Les potentiels auxquels l'ion est soumis sont indiqués en italique ; l'indication entre parenthèses concerne le potentiel additionnel en cas de réaccélération au niveau de la zone de collision (point o). h_2 est la distance entre o et l'analyseur. h_c et D_c sont les distances entre le centre de la galette et respectivement l'analyseur et la zone de collision. h_1 et D sont les distances entre le point d'impact sur la galette et respectivement l'analyseur et la zone de collision.

Le vecteur vitesse d'un ion (de charge q et de masse m) est déterminé à partir de sa position d'arrivée (y_i, z_i) sur le détecteur et de son temps de vol t_i entre la zone de collision et le détecteur.

La composante V_z suivant l'axe du détecteur perpendiculaire au plan de l'analyseur est donnée simplement par : $V_z = \frac{z_i}{t_i}$

Les composantes V_x et V_y (fig. I.14) sont exprimées *via* un changement de repère correspondant à une rotation d'un angle de 30° dans le plan de l'analyseur. Nous notons V_\perp et V_\parallel (fig. I.14) les composantes dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ électrique de l'analyseur. On obtient alors :

$$V_\perp = \frac{D_c + y_i \cos 11^\circ}{t_i}$$

$$V_\parallel = t_i \frac{qV_{ana}}{4mf} + \sqrt{\left(t_i \frac{qV_{ana}}{4mf}\right)^2 - \frac{qV_{ana}}{2mf} (h_2 + h_c + y_i \sin 11^\circ)}$$

$$\text{et } \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin 30 & \cos 30 \\ -\cos 30 & \sin 30 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_\parallel \\ V_\perp \end{pmatrix}$$

Une calibration de l'analyseur électrostatique est nécessaire pour corriger les effets des champs de fuite. Cette calibration est faite en utilisant l'échange de charge résonnant lors de la collision $Ar^+ + Ar$ qui permet d'obtenir des faisceaux d'ions et de neutres quasiment identiques. Un déflecteur est placé au niveau de la zone de collision et l'échange de charge est fait avec le faisceau d'ions défléchis par l'introduction d'une cible d'argon en aval de la zone de collision. Pour une même déflexion, nous enregistrons les positions et temps d'arrivée des ions Ar^+ – après passage dans l'analyseur – et des neutres Ar . En comparant, pour chaque angle de déflexion, les vecteurs vitesse des ions et des neutres issus du traitement des données spatiales et temporelles, nous définissons des facteurs correctifs permettant d'égaliser les deux vecteurs vitesse. Par la suite, ces facteurs sont optimisés au cours de chaque traitement des données de l'expérience en vérifiant la symétrie cylindrique du cône de diffusion reconstitué des ions issus de la fragmentation des agrégats (v_{yi}, v_{zi}).

9. Détecteurs et multicorrélateur

Les informations sur la position et le temps d'arrivée de chaque particule nécessaires à l'étude de la dynamique de la collision sont fournies par un élément multiplicateur d'électrons couplé à un détecteur sensible en position (fig. I.15). Le système multiplicateur d'électrons, constitué d'une succession de trois galettes de micro-canaux (Hamamatsu F 1217), est destiné à amplifier le signal que provoque l'impact d'une particule et à rendre ainsi possible le codage de la position. Le gain total de l'ensemble des trois galettes est de l'ordre de 10^7 à 10^8 . Le codage de la position est réalisé soit à l'aide d'une anode résistive qui offre une bonne résolution spatiale, soit par un ensemble de deux lignes à retard croisées dont le faible temps mort permet la localisation quasi-simultanée de deux particules sur le même détecteur. Ce dernier système a été utilisé pour l'étude de la fragmentation en trois produits des agrégats de sodium (cf. section 3 du chapitre IV) qui nécessite la détermination des positions et des temps d'arrivée du produit ionique et des deux produits neutres issus de la fragmentation.

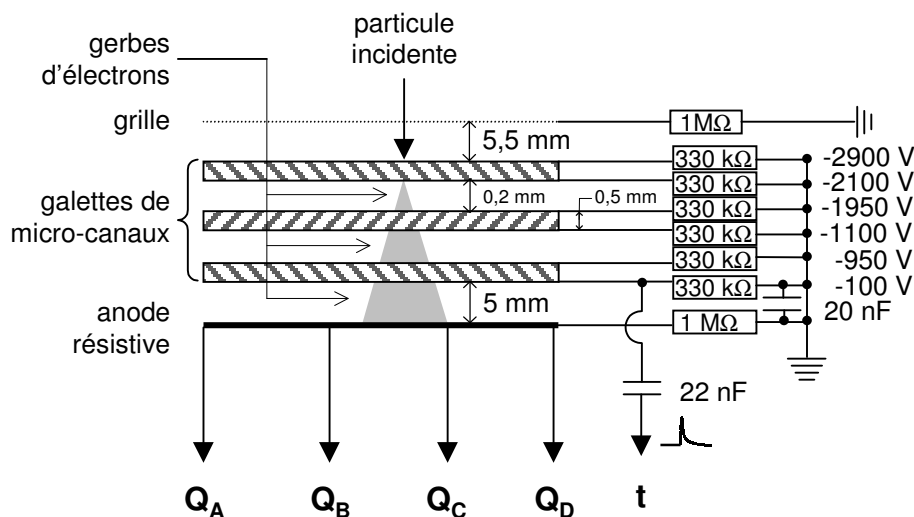


Fig. I.15 : Schéma du détecteur sensible en position.

9.1. Système de détection à localisation par anode résistive

Les charges recueillies aux quatre sommets de l'anode résistive permettent de déterminer les coordonnées de l'impact du paquet d'électrons et donc de remonter à celles de la particule incidente (fig. I.16).

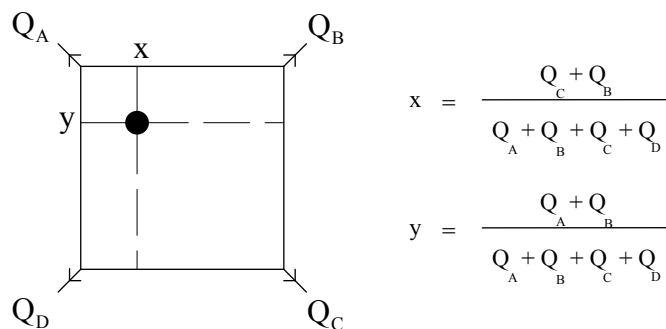


Fig. I.16 : Détermination de la position d'un impact par division de charges.

Le principe du codage et de l'acquisition du temps d'arrivée et de la position de chaque particule par le système à division de charges est résumé sur la figure I.17.

L'horloge principale génère, avec une période de $1 \mu\text{s}$, un signal qui déclenche le générateur de la tension créneau du hacheur et provoque l'ouverture (signal start) d'une fenêtre d'acquisition de $256 \mu\text{s}$ d'un convertisseur temps-numérique multivoies (CTNM 2, IPN Orsay).

L'appel de courant dans la chaîne de résistances – provoqué par la régénération de charges dans les galettes consécutive à l'impact d'une particule – crée un signal qui, après amplification et passage par un discriminateur rapide, est transformé en un signal NIM d'une durée de 15 ns . Ce signal est envoyé vers l'une des voies stop du CTNM : voie 2 pour les neutres et voie 3 pour les ions. Le CTNM détermine alors le temps d'arrivée dans la fenêtre de $256 \mu\text{s}$ avec une précision de $0,5 \text{ ns}$ (temps codé en 19 bits) et stocke cette information ainsi que la nature de la particule (stop2 ou stop3) dans un FIFO (First In First Out memory). La durée de cette opération conduit à un temps mort d'environ 20 ns pour le codage d'un autre temps d'arrivée.

Pour chaque événement, le CTNM déclenche la carte de conversion analogique-numérique (Datel PC414A2) qui échantillonne simultanément les quatre signaux issus des charges collectées aux sommets de l'anode résistive. Ces informations

codées en 12 bits sont stockées dans un FIFO de la carte Datel. La durée totale de ce traitement conduit à un temps mort d'au moins $3 \mu\text{s}$ pour le codage des charges issues d'un autre impact sur le même détecteur. Les deux voies ayant chacune leur carte de conversion, il n'y a pas de temps mort pour la localisation de deux particules sur deux détecteurs différents exceptées les 20 ns imposées par le CTNM qui doit pouvoir identifier les voies concernées et déclencher les cartes Datel.

A la fin de la période d'observation de $256 \mu\text{s}$, les FIFO sont vidés par le PC. Après un test de la cohérence de l'ensemble des données lues (temps d'arrivée, nature des particules, quadruplets de charges), l'événement est enregistré et le système initie une nouvelle fenêtre d'observation.

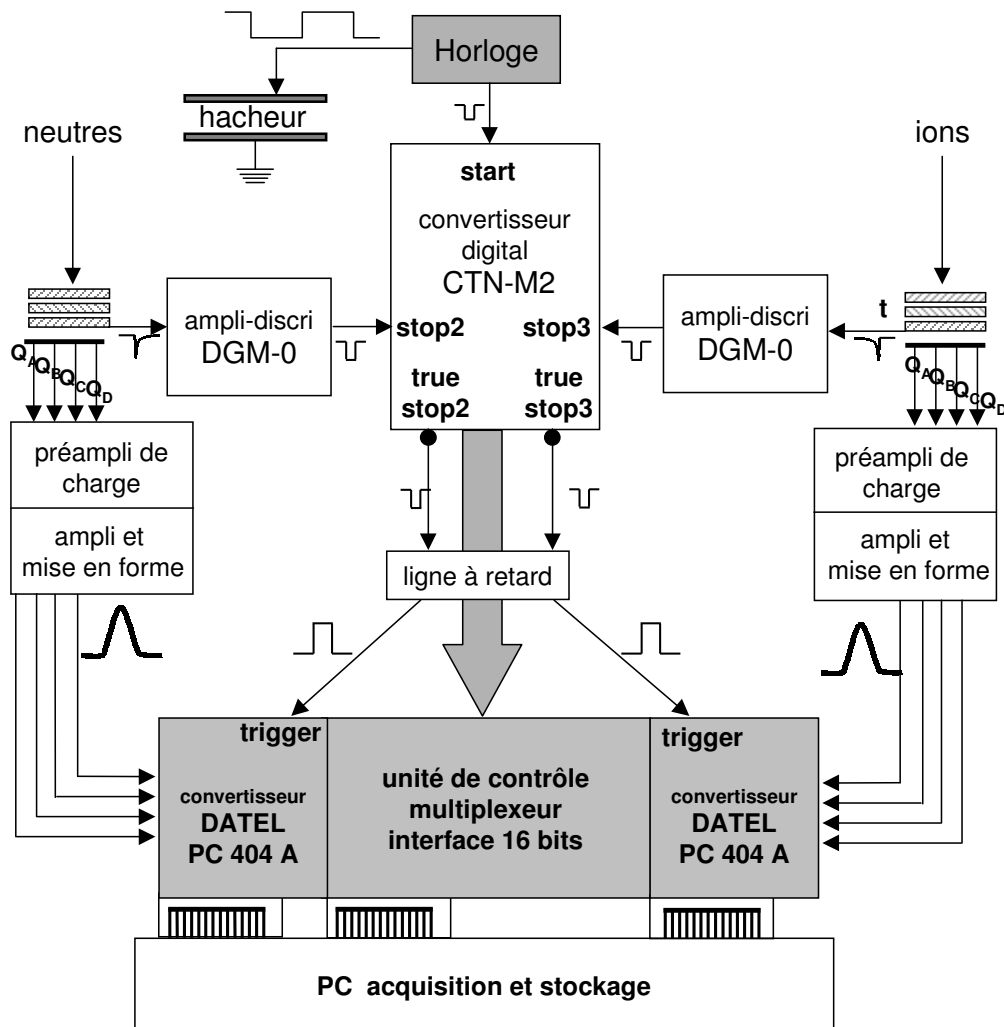


Fig. I.17 : Codage et acquisition du temps d'arrivée et de la position par le système à division de charges.

La résolution spatiale de ce système de localisation est de l'ordre de 0,1 mm. A titre d'illustration, la figure I.18 montre la tâche de diffusion d'un faisceau d'ions faisant apparaître l'image de la grille située devant les galettes. Cette grille reliée électriquement à la masse est placée à environ 5 mm de la face avant de la première galette portée à un potentiel de - 2900 V. La focalisation des ions entre les fils de la grille crée une discrétisation nette de la tâche de diffusion qui reflète le pas de la grille valant approximativement 0,3 mm.

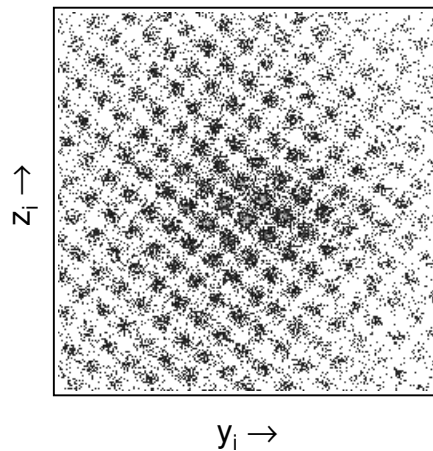


Fig. I.18 : Image de la grille précédant le détecteur.

9.2. Système de détection à localisation par lignes à retard

Ce système, développé par H. Schmidt-Böcking (RoentDek) [14], consiste en un bobinage constituant deux lignes à retard bifilaires croisées dans les sens horizontal et vertical. L'avalanche d'électrons issue des galettes de micro-canaux se propage le long des fils dans les deux directions opposées. La mesure des temps d'arrivée des impulsions aux deux extrémités des fils permet de remonter à la position de l'impact (fig. I.19).

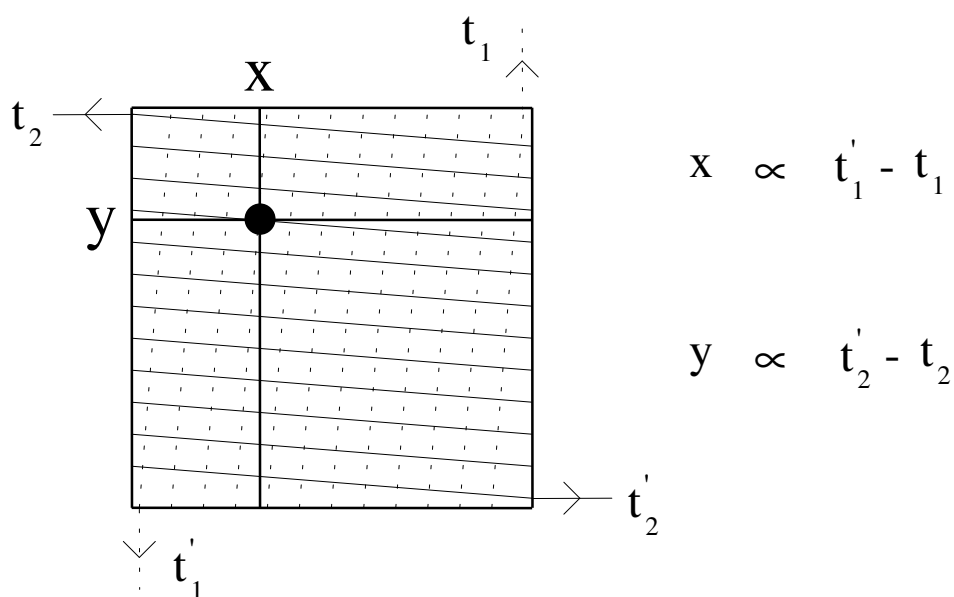


Fig. I.19 : Détermination de la position d'un impact par lignes à retard.

Le principe du codage et de l'acquisition du temps d'arrivée et de la position des particules neutres par le système à lignes à retard est résumé sur la figure I.20. Nous n'exposons ici que les points qui diffèrent du système décrit précédemment.

Les quatre signaux temps issus des lignes à retard du détecteur des neutres sont amplifiés et filtrés puis envoyés vers la carte de conversion temps-numérique (TDC ACAM). Le CTNM envoie un signal TTL qui, après translation, déclenche la conversion par la carte ACAM. Après codage, les données transitent vers le PC où elles sont stockées.

La résolution spatiale de ce système n'est que de l'ordre de 0,5 mm. Cependant, les temps morts des codages de la position et du temps d'arrivée n'étant que de 20 ns, ce système permet la localisation quasi simultanée des plusieurs particules sur le même détecteur. L'utilisation de ce système sur le détecteur des neutres a ainsi rendu possible l'étude de la multi-fragmentation des agrégats (cf. chapitre IV section 3).

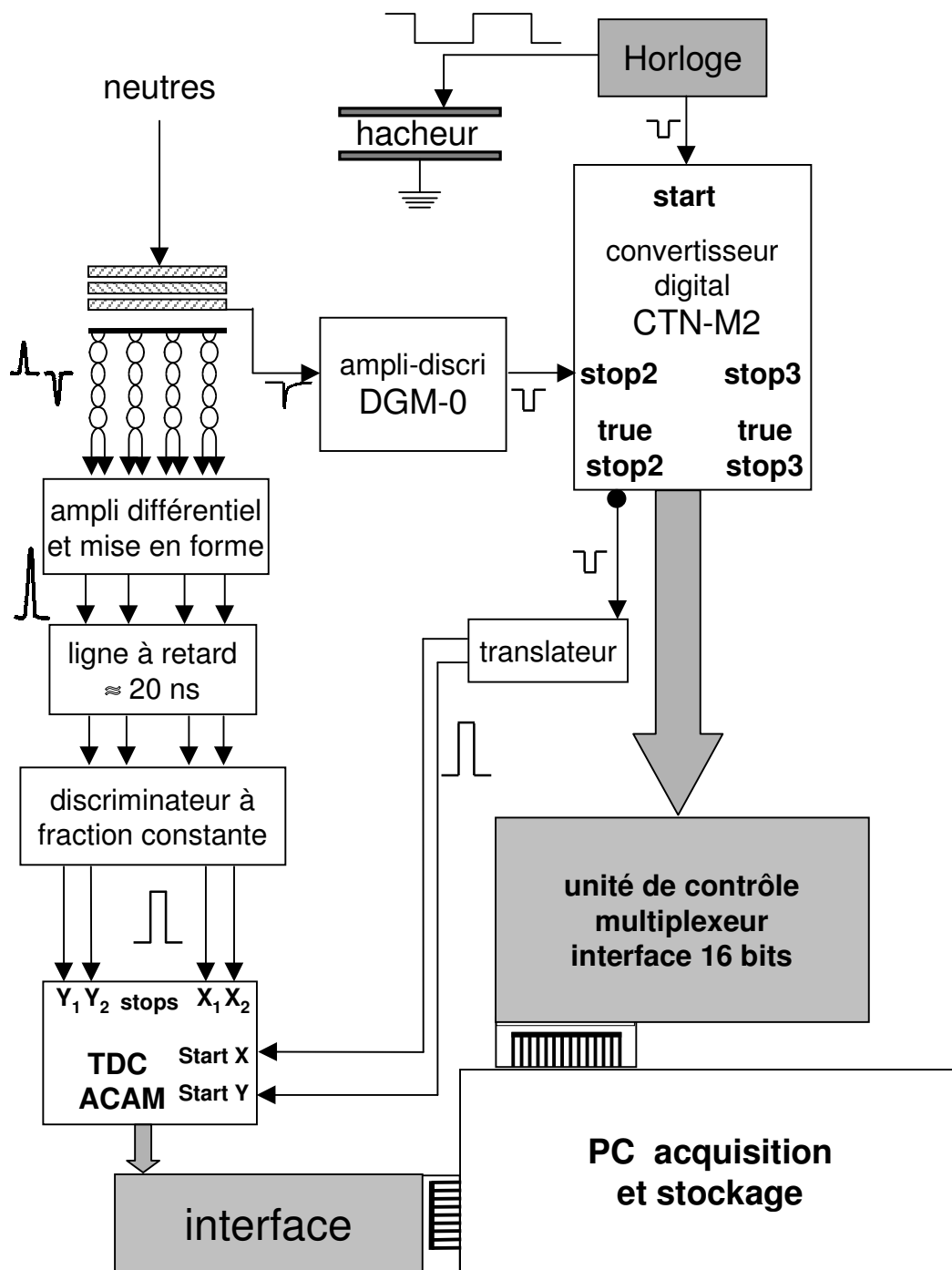


Fig. I.20 : Codage et acquisition du temps d'arrivée et de la position par le système à lignes à retard. La voie des ions, identique à celle du système à division de charges (fig. I.17), n'a pas été représentée.

9.3. Limitation angulaire de collection des fragments

La taille limitée des détecteurs réduit l'acceptance angulaire de collection des particules diffusées. Le diamètre utile des galettes de micro-canaux ($\cong 40$ mm) et la longueur de vol des fragments de la collision ($\cong 350$ mm) conduit à un demi angle limite d'environ $3,2^\circ$ dans le référentiel du laboratoire.

En ce qui concerne les ions, les propriétés focalisatrices de l'analyseur électrostatique font pratiquement disparaître cette limitation dans la direction parallèle au champ électrique de l'analyseur (cf. section 8 de ce chapitre).

9.4. Coïncidences vraies et coïncidences fortuites

Le nombre de coïncidences fortuites \bar{N} dépend des taux de comptage \dot{N}_i et \dot{N}_n des produits de la fragmentation (de l'ordre de 10^3 s⁻¹), du pas minimum δt déterminant la différence de temps des fragments ($\delta t = 0,5$ ns) et du temps total T de l'expérience (de l'ordre de 10^3 à 10^4 s). Ceci conduit à un nombre de coïncidences fortuites $\bar{N} = \dot{N}_n \dot{N}_i \delta t T \cong 1$ qui est à comparer avec un nombre de vraies coïncidences N typiquement de l'ordre de 10^3 à 10^4 .

10. Détermination de l'efficacité absolue de détection

La connaissance de l'efficacité absolue de détection des fragments ioniques et neutres est nécessaire à la détermination des probabilités de fragmentation des agrégats (cf. chapitre IV section 4) ainsi que des rapports de branchement entre les voies produisant un dimère et deux monomères neutres (cf. chapitre IV section 3).

L'avalanche d'électrons au sein des galettes de micro-canaux débute par l'émission d'un ou plusieurs électrons secondaires provoquée par l'impact de la particule incidente. L'efficacité des galettes, qui est déterminée par cette première étape, peut être définie comme la probabilité qu'a la particule incidente de provoquer l'émission d'au moins un électron secondaire.

La méthode expérimentale utilisée permet la mesure de l'efficacité absolue de détection d'un atome neutre si sa collection ne souffre d'aucune limitation angulaire. Cette méthode consiste en la détection en coïncidence d'un ion Na_{n-1}^+ et du neutre Na issu de la fragmentation de l'agrégat Na_n^+ à une énergie donnée. Ce type de voie de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ offre l'avantage indispensable de ne laisser aucun doute quant à la détermination de la masse du fragment neutre. Nous avons en particulier utilisé la cible H_2 grâce à laquelle nous avons accès à la quasi-totalité du cône de diffusion du fragment neutre Na.

Nous appellerons N le nombre d'événements de dissociation et ϵ_i , ϵ_n respectivement l'efficacité absolue de détection des fragments ionique et neutre à l'énergie considérée (ϵ_i et ϵ_n sont comprises entre 0 et 1). Le bilan des probabilités relatives de détecter l'un et/ou l'autre des fragments donne le résultat suivant :

Probabilité de détecter

l'ion et le neutre (coïncidence) :	$\epsilon_i \epsilon_n$
l'ion seulement :	$\epsilon_i (1 - \epsilon_n)$
le neutre seulement :	$(1 - \epsilon_i) \epsilon_n$
aucun des deux fragments :	$(1 - \epsilon_i) (1 - \epsilon_n)$
Total :	$\frac{1}{1}$

Le rapport du nombre N_{ic} d'ions détectés en coïncidence avec le neutre sur le nombre total N_i d'ions détectés s'écrit donc :

$$\frac{N_{ic}}{N_i} = \frac{N\epsilon_i\epsilon_n}{N\epsilon_i\epsilon_n + N\epsilon_i(1-\epsilon_n)} = \epsilon_n$$

En conséquence, la mesure de ce rapport $\frac{N_{ic}}{N_i}$ donne directement l'efficacité absolue ϵ_n de détection du fragment neutre Na à l'énergie considérée. Cette valeur est finalement corrigée pour tenir compte de la transparence de la grille qui précède le détecteur ($\cong 90\%$).

Une partie des résultats obtenus pour un atome Na d'énergie cinétique incidente comprise entre 600 et 2500 eV sont reportés sur la figure I.21. Cette figure montre également les résultats de mesures d'efficacité absolue en fonction de l'énergie faites par Brehm et coll. [15] pour différents ions positifs atomiques et diatomiques.

L'efficacité de détection présente un seuil aux environs de 400 eV et tend vers une valeur limite légèrement inférieure à 50 % pour des énergies d'impact supérieures à 3000 eV. Cette limite est fixée par l'efficacité géométrique des galettes qui correspond à la proportion de la surface utile de la galette, c'est-à-dire le rapport de la surface que couvre l'ensemble des micro-canaux sur la surface totale de la galette.

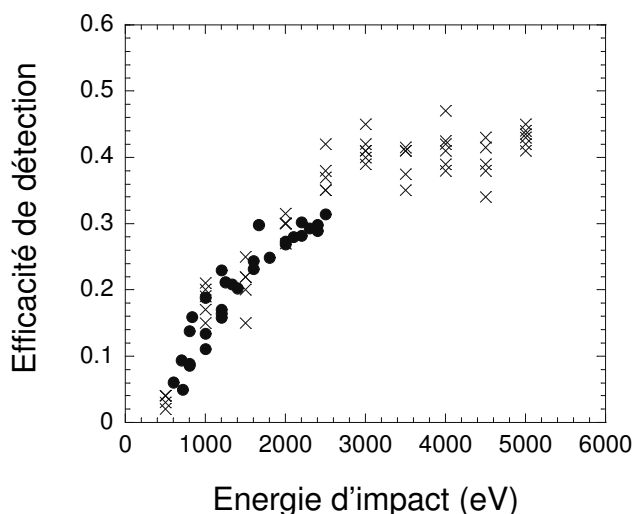


Fig. I.21 : Efficacité absolue de détection mesurée en fonction de l'énergie cinétique pour des atomes neutres Na (cercles pleins) et d'après [15] pour des ions H^+ , D^+ , H_2^+ , HD^+ , D_2^+ , Ar^+ (croix).

Les résultats que nous obtenons pour les atomes neutres sont identiques à ceux que trouvent Brehm *et al.* [15] pour différents ions positifs atomiques et diatomiques H^+ , D^+ , H_2^+ , HD^+ , D_2^+ et Ar^+ ainsi qu'à ceux qu'obtiennent Gao *et al.* [16] pour H^+ , He^+ et O^+ . Ces résultats montrent que l'efficacité de détection d'atomes ou de molécules neutres, d'ions positifs simplement chargés atomiques ou moléculaires n'est fonction que de l'énergie cinétique de la particule incidente. C'est donc cette loi que nous utiliserons par la suite pour évaluer les poids statistiques des différentes voies étudiées.

Une faible fluctuation de nos mesures d'efficacité est perceptible d'un système à un autre. Cette légère variation a deux origines : d'une part le vieillissement des galettes au fur et à mesure de leur utilisation et d'autre part la limitation angulaire de collection des fragments dont l'importance, globalement faible, varie en fonction du système et du canal de dissociation étudiés. En conséquence, l'efficacité de détection est mesurée avant toute expérience visant à déterminer le poids statistique d'un canal donné ou le rapport de branchement des fragmentations en deux et trois parties au sein de ce canal.

11. Analyse des données

Les procédures permettant d'avoir accès aux vecteurs vitesse des fragments à partir des informations spatiales et temporelles sont décrites dans cette section dans le cas d'une dissociation en deux produits.

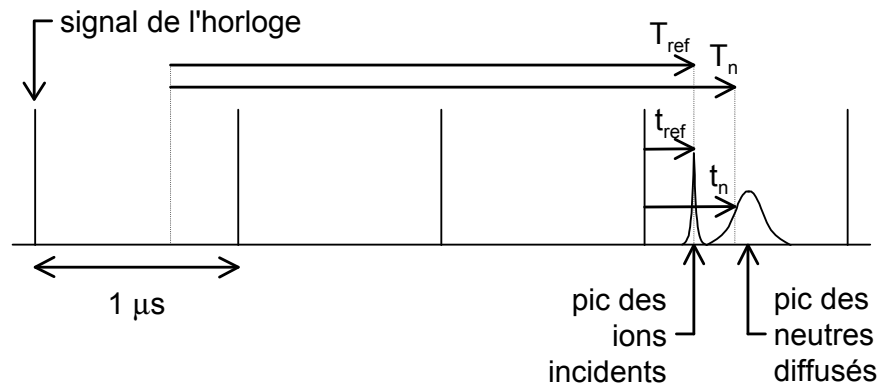
11.1. Procédure de traitement des données dans le cas d'un faisceau haché

Pour le fragment neutre, le vecteur vitesse \vec{V}_n est déterminé à partir des coordonnées X_n , Y_n , Z_n et du temps de vol T_n .

Y_n et Z_n correspondent à la localisation de l'impact du fragment sur le détecteur des neutres et X_n est la distance entre la zone de collision et le détecteur ($X_n = 348,5 \pm 0,5$ mm). L'origine $Y_n = Z_n = 0$ est le centre du cône de diffusion supposé de symétrie cylindrique. La détermination du temps de vol absolu T_n entre la zone de collision et le détecteur est plus délicate. Pour chaque expérience, nous obtenons une référence grâce à l'enregistrement du faisceau incident atténué. Ceci nous donne un temps de référence t_{ref} par rapport au signal de synchronisation de l'horloge de période 1 μ s. Le temps de vol T_{ref} du faisceau incident entre la zone de collision et le détecteur (de l'ordre de quelques microsecondes) est déterminé à partir de X_n et de l'énergie cinétique de l'ion incident en tenant compte de la réaccélération de l'ion entre la grille et la première galette (fig. I.15) ainsi que de l'augmentation de l'énergie cinétique des ions incidents lors de l'atténuation du faisceau. Cet effet est lié

à la diminution de la charge d'espace créée par les électrons dans la zone d'ionisation lorsque nous baissons le courant de chauffage du filament. Nous déterminons ainsi le temps de vol T_n des fragments neutres à partir de la mesure du temps t_n par rapport à l'horloge :

$$T_n = T_{ref} + (t_n - t_{ref})$$



Pour le fragment ionique, le vecteur vitesse \vec{V}_i est déterminé à partir des coordonnées Y_i, Z_i sur le détecteur, du temps de vol T_i et de la position du détecteur par rapport à la zone de collision (cf. section 8 de ce chapitre).

La détermination du temps de vol absolu T_i entre la zone de collision et le détecteur des ions est simple. La mesure du temps t_i est aussi faite par rapport au signal de synchronisation de l'horloge. En conséquence, T_i est déterminé à partir de la différence de temps $(t_i - t_n)$ connue à 0,5 ns près et à partir de T_n :

$$T_i = T_n + (t_i - t_n)$$

Une fois le vecteur \vec{V}_i obtenu, de légères corrections sur l'origine $Y_i = Z_i = 0$ et sur les paramètres de l'analyseur (cf. section 8 de ce chapitre) sont apportées afin que les composantes V_z et V_y de \vec{V}_i reflète la symétrie cylindrique du faisceau d'ions diffusés.

A partir des vecteurs vitesse \vec{V}_i et \vec{V}_n mesurés dans le référentiel du laboratoire, nous obtenons les vecteurs vitesse des fragments dans le référentiel du centre de masse total (CM) en tenant compte de la vitesse initiale de la cible. Le vecteur vitesse de la cible dans le CM après diffusion est alors déduit de la conservation de la quantité de mouvement totale. Ces données vectorielles nous permettent d'accéder

aux paramètres pertinents de la cinématique de la collision. Ces paramètres peuvent être représentés dans différents repères mettant chacun en valeur certaines caractéristiques des mécanismes de fragmentation.

L'imprécision sur la détermination des temps de vol absolus entraîne une incertitude sur le calcul des vitesses des particules. Ceci, ajouté à la difficulté de maîtriser l'énergie incidente absolue, implique une mauvaise détermination de la perte d'énergie des fragments qui donne accès à l'endothermicité du mécanisme de fragmentation. En particulier, l'impossibilité de faire le bilan d'énergie de la réaction ne nous permet pas d'identifier directement les états électroniques excités impliqués dans certains mécanismes de dissociation.

En revanche les autres paramètres, tels que l'énergie cinétique relative et l'angle de diffusion des fragments ou encore l'orientation de l'axe de dissociation, sont peu sensibles à la valeur du temps de vol absolu. En effet, la bonne détermination de ces grandeurs découle principalement des précisions sur la localisation spatiale et sur la différence des temps de vol des produits. Les ordres de grandeur de ces précisions (0,1 mm et 0,5 ns) permettent de séparer et de caractériser nettement les mécanismes de fragmentation.

11.2. Procédure de traitement des données dans le cas d'un faisceau continu

L'étude de canaux de fragmentation de faible probabilité nous a amené à ne pas hacher le faisceau incident afin de compenser la perte d'un facteur 50 à 100 qu'introduit le hachage sur l'intensité du faisceau incident. Cette procédure a été en particulier utilisée pour l'étude de la multi-fragmentation.

Le hachage est nécessaire pour connaître les temps de vol des fragments et en déduire leur vecteur vitesse. La mesure en coïncidence à elle seule ne fournit que la différence des temps de vol. Cependant, au prix de certaines hypothèses simplificatrices, il est possible de reconstituer les vecteurs vitesse uniquement à partir des informations spatiales et de la différence des temps d'arrivée.

Le principe de cette procédure est l'attribution d'un temps de vol de référence à l'ensemble des événements de dissociation. La méthode la plus simple est de

considérer que la vitesse d'un des produits est constante et égale à celle de l'agrégat incident. Une autre méthode consiste à retrouver le temps de vol d'un des produits en considérant que le centre de masse de l'agrégat est diffusé élastiquement. Ces deux hypothèses se justifient par le fait que l'énergie incidente de l'agrégat (quelques keV) est grande devant les pertes d'énergie correspondant aux mécanismes de fragmentations (quelques dizaines d'eV). Les résultats de ces deux méthodes sont identiques. En comparant ces résultats à des données obtenues avec hachage, il n'apparaît quasiment aucune différence en ce qui concerne la détermination de l'énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}), de l'angle de diffusion de leur centre de masse (χ) ainsi que de l'orientation du plan de dissociation par rapport au plan de collision (Φ). Cependant, une distorsion importante de l'orientation de l'axe de dissociation (α) a été observée, particulièrement pour les événements à faible énergie relative.

Références du chapitre I

1. O.F. Hagen and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972)
2. J.P. Roux, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay (1988) *et références incluses*
3. H.U. Borgstedt and C.K. Mathews, *Applied Chemistry of the Alkali Metals*, Plenum Press, New York (1987)
4. P.J. Foster, R.E. Leckenby and E.J. Robbins, *J. Phys. B* **2**, 478 (1969)
5. G.O. Brink, *Phys. Rev.* **127**, 1204 (1962)
6. R.H. McFarland and J.D. Kinney, *Phys. Rev. A* **137**, 1058 (1965)
7. L. Bewig, U. Buck, Ch. Mehlmann and M. Winter, *J. Chem. Phys.* **100**, 2765 (1994)
8. W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993)
9. C. Bréchnac, Ph. Cahuzac and J.Ph. Roux, *J. Chem. Phys.* **87**, 229 (1987)
10. R. Campargue, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 111 (1964)
11. J. Marx, A. Lebehot and R. Campargue, *J. Phys.* **41**, 1667 (1985)
12. J.K. Swenson and D. Brandt, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **30**, 1548 (1983)
13. W. Steckelmacher, *J. Phys. E* **6**, 1061 (1973)
14. R. Dörner, H. Khemliche, M.H. Prior, C.L. Cocke, J.A. Gary; R.E. Olson, V. Mergel, J. Ullrich and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4520 (1996)

15. B. Brehm, J. Grosser, T. Ruscheinski and M. Zimmer, *Meas. Sci. Technol.* **6**, 953 (1995)
16. R.S. Gao, P.S. Gibner, J.H. Newman, K.A. Smith and R.F. Stebbings, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 1756 (1984)
17. J.C. Brenot, J. Pommier, D. Dhucq and M. Barat, *J. Phys. B* **3**, 448 (1975)

Annexe du chapitre I

Etude des effets du hacheur

Plan de l'annexe

1. Temps d'écriture	57
2. Effets de la tension	59
2.1. Effet de la tension du hacheur sur la valeur absolue de l'énergie	59
2.2. Effet de la tension du hacheur sur les dispersions en énergie et en temps	61

Une étude particulière a été menée afin de déterminer les effets du hachage du faisceau sur la résolution en temps et en énergie. Cette étude concerne le temps d'écriture et les effets de la tension de hachage. Pour simplifier, nous ne considérons par la suite que les particules pour lesquelles le front montant est survenu alors qu'elles se trouvaient dans le hacheur.

1. Temps d'écriture

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence du temps de montée τ du potentiel défecteur V du hacheur (figure I.7) sur le temps d'écriture – temps pendant lequel les ions passent par le diaphragme $\phi = 0,5$ mm – correspondant à la largeur temporelle du paquet d'ions.

Les calculs qui suivent sont effectués dans le cas où τ est inférieur au temps de transit T de l'ion dans le hacheur (de l'ordre de quelques centaines de nano-secondes). En pratique, le générateur d'impulsion – synchronisé sur une horloge à quartz de période 1 MHz – délivre un signal de quelques volts avec des temps de montée inférieurs à 10 ns.

Au cours du front de montée, V est une fonction affine du temps $V(t)$ qui varie de $-V$ à $+V \rightarrow V(t) = \frac{2V}{\tau} t - V$. La vitesse v_{\perp} , dans la direction perpendiculaire aux plaques du condensateur et à la vitesse incidente, est identique au début et à la fin du front :

$$\begin{aligned} m \frac{dv_{\perp}}{dt} &= F(t) \\ \Rightarrow m \Delta v_{\perp} &= \int_0^{\tau} F(t) dt = \int_0^{\tau} \frac{qV(t)}{d} dt \\ \Rightarrow \Delta v_{\perp} &= \frac{q}{m d} \left[\frac{V}{\tau} t^2 - V t \right]_0^{\tau} = 0 \end{aligned}$$

où q et m sont la charge et la masse de l'ion et d est l'épaisseur du condensateur ($d = 5$ mm).

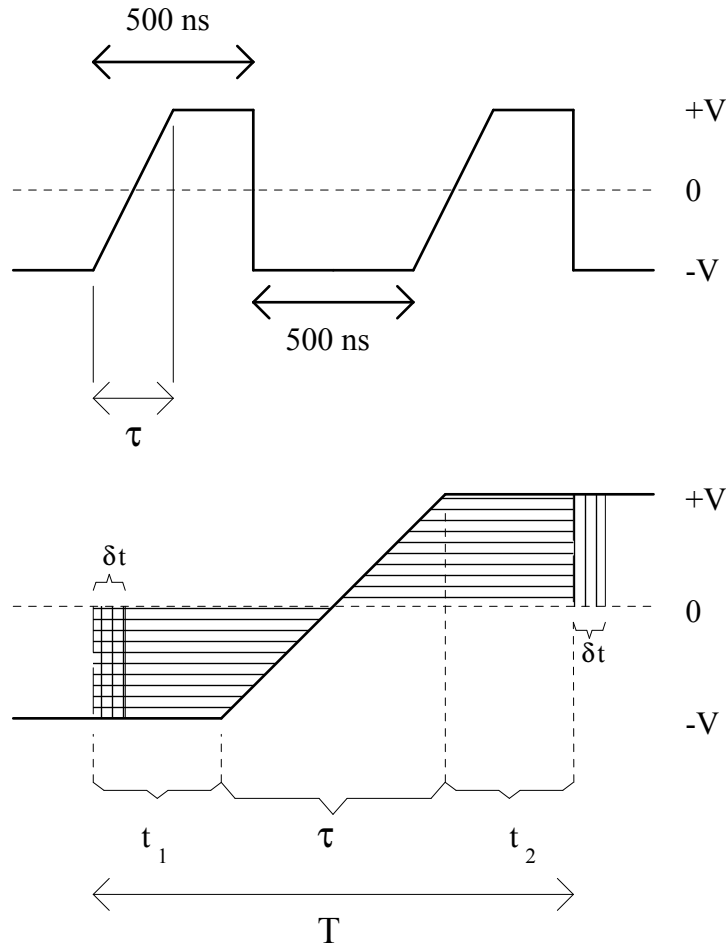


Fig. I.7 : Représentation schématique du temps de montée τ du potentiel lors du front montant du hacheur. T est le temps de transit d'un ion donné dans le hacheur. t_1 et t_2 sont les temps pendant lesquels l'ion subit respectivement les alternances $-V$ et $+V$. δt représente le demi-temps d'écriture (voir texte ci-dessous).

L'effet du front de montée, quel que soit τ tel que $0 < \tau < T$, n'est donc qu'un déplacement dans la direction perpendiculaire (effet lame) qui se révèle négligeable puisque sa valeur n'excède pas 10^{-4} mm (déviations dans le cas où $\tau = 0$ et $t_1 = t_2$).

Dans la mesure où nous négligeons cette déviation, nous constatons que les effets des alternances $-V$ et $+V$ se compensent dans le cas où $t_1 = t_2$. Une particule entrant dans le hacheur à un instant tel qu'elle verra $t_1 = t_2$ fera donc partie du paquet sortant. La demi-largeur δt du paquet nous est donnée par le raisonnement suivant : si une particule arrive, par exemple, δt après celle évoquée précédemment (figure I.7) elle subira la première alternance (en $-V$) pendant un temps δt plus court et la deuxième

alternance (en +V) pendant un temps δt plus long. Cette particule acquerra donc une impulsion dans la direction perpendiculaire :

$$m v_{\perp} = F 2\delta t = \frac{qV}{d} 2\delta t$$

et passera à travers le diaphragme $\phi = 2r = 0,5 \text{ mm}$ distant du hacheur de $L = 600 \text{ mm}$ si

$$v_{\perp} \frac{L}{v_{\parallel}} \leq r \quad \text{avec} \quad v_{\parallel} = \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \quad \text{et} \quad E_0 : \text{énergie incidente de l'ion}$$

$$\text{d'où} \quad \delta t \leq \frac{\sqrt{2mE_0} r d}{2q V L}$$

La largeur totale du paquet et donc le temps d'écriture s'écrit alors pour un faisceau infiniment fin :

$$\Delta t_2 = 2\delta t = \frac{2r d \sqrt{2mE_0}}{2q V L}$$

Cependant, la largeur finie z du faisceau incident augmente le temps d'écriture qui devient :

$$\Delta t_2 = \frac{(2r + z) d \sqrt{2mE_0}}{2q V L}$$

Le temps d'écriture et donc le taux de comptage sur les détecteurs apparaissent indépendants du temps de montée, ce que nous avons pu vérifier par une série d'expériences sur Ar^+ à 1 keV (pour lequel $T = 216 \text{ ns}$) avec un temps de montée τ variant de 10 à 200 ns.

2. Effets de la tension

2.1. Effet de la tension du hacheur sur la valeur absolue de l'énergie

Pour un faisceau incident non haché dont l'énergie cinétique donnée par l'analyseur est E_0 , le hachage donne aux particules issues du front montant une énergie cinétique $E = E_0 + V$ et une énergie cinétique $E = E_0 - V$ aux particules issues du front descendant (fig. I.8).

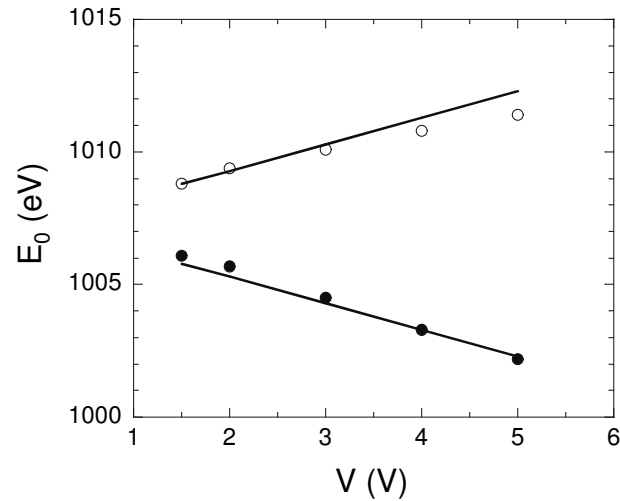


Fig. I.8 : Energie cinétique des ions issus des fronts montant et descendant mesurée sur Ar^+ à $E_0 \cong 1007$ eV en fonction de la tension V . Les deux droites correspondent aux valeurs calculées $E = E_0 + V$ et $E = E_0 - V$.

Ceci s'explique assez bien par le petit modèle simple que représente la figure I.9.

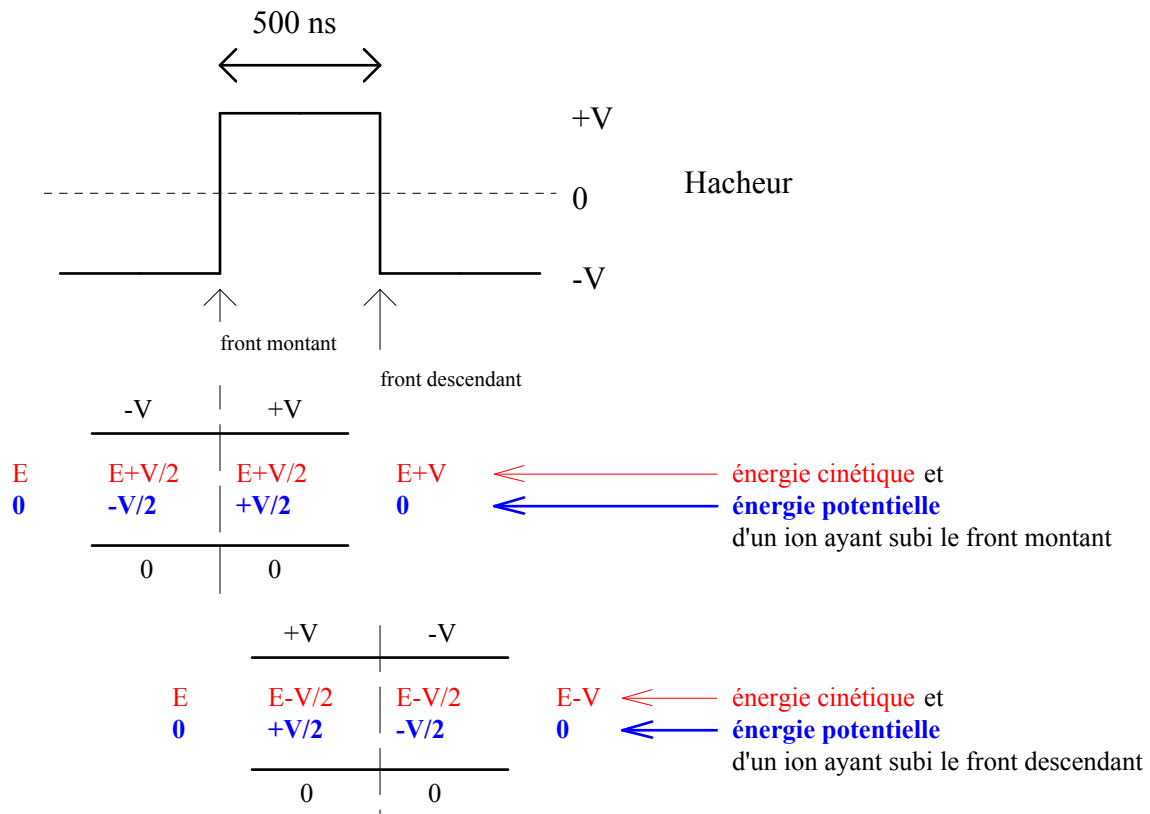


Fig. I.9 : Représentation schématique de l'effet de la tension du hacheur sur la valeur absolue de l'énergie des ions.

Ce modèle suppose que la particule est au potentiel nul à l'extérieur du hacheur et qu'elle le traverse en suivant sa ligne médiane. Au moment du front, l'énergie potentielle de l'ion est modifiée.

L'intérêt du déflecteur alternatif d'ions apparaît donc ici clairement, il permet d'éviter le dédoublement de la valeur de l'énergie incidente des ions en ne conservant que ceux issus d'un des deux fronts.

2.2. Effet de la tension du hacheur sur les dispersions en énergie et en temps

Nous avons fait une estimation de l'effet de la tension V sur les dispersions temporelle Δt et énergétique ΔE du paquet d'ions et nous avons comparé le résultat de nos calculs aux valeurs données par des expériences sur Ar^+ à 1 keV.

Le comportement des dispersions temporelle et énergétique dues au hacheur répond à deux effets contraires lorsque la tension augmente [17].

Le premier effet est la diminution du temps d'écriture Δt_2 lorsque V augmente (cf. section 5.1 de ce chapitre) :

$$\Delta t_2 = \frac{(2r + z) d \sqrt{2mE_0}}{2q V L}$$

Le deuxième effet est dû à la largeur spatiale transverse finie du faisceau. Une largeur z du faisceau induit une dispersion énergétique ΔE_1 proportionnelle à V (fig. I.10) :

$$\Delta E_1 = 2v = 2 \frac{z}{d} V$$

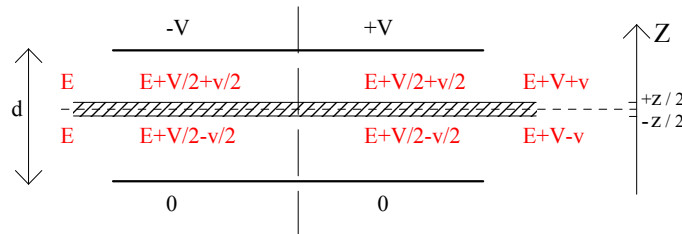


Fig. I.10 : Représentation schématique de l'effet de la taille transverse du faisceau sur l'énergie des ions.

La mesure de l'énergie cinétique des ions se déduit de la position d'impact sur le détecteur par l'intermédiaire de l'analyseur électrostatique à 30° (cf. section 8 de ce chapitre). L'énergie n'étant pas déduite du temps de vol – comme c'est le cas pour les mesures sur le détecteur des neutres – la dispersion énergétique ΔE n'est donc pas liée à la dispersion en temps Δt .

Afin de pouvoir comparer avec l'expérience notre évaluation de l'effet de la tension du hacheur sur la dispersion en énergie, il convient de tenir compte de la dispersion énergétique du faisceau incident ΔE_0 introduite par la source d'ions. Les valeurs de la dispersion énergétique ΔE calculées en convoluant l'effet ΔE_1 de la tension du hacheur et une dispersion initiale ΔE_0 sont données par :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_0)^2 + (\Delta E_1)^2}$$

La mesure de la dispersion énergétique en l'absence de hachage ($V = 0$ V) donne $\Delta E_0 \cong 3,6$ eV ⁽¹⁾. L'accord entre les dispersions énergétiques mesurée et calculée (fig. I.11) est très satisfaisant en donnant à la largeur transverse z du faisceau la valeur de 0,6 mm. Cette valeur est assez raisonnable compte tenu du diamètre de 1 mm du diaphragme situé juste avant le hacheur (fig. I.1) et de la distribution transverse d'intensité du faisceau qui est plus vraisemblablement de type gaussien que carré.

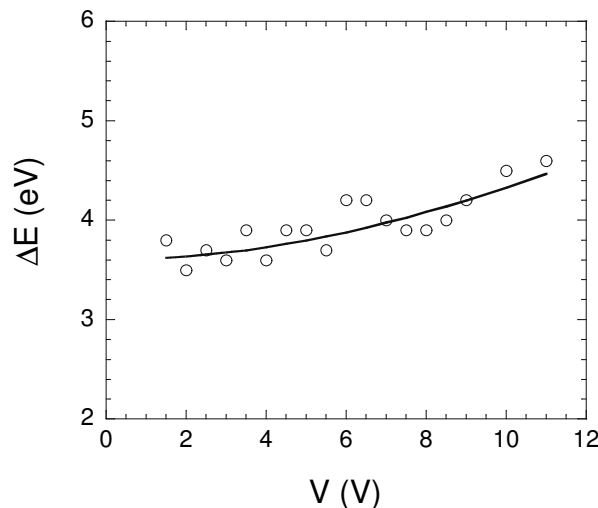


Fig. I.11 : Dispersions énergétiques des ions mesurée et calculée en fonction de la tension de hachage pour Ar^+ à 1 keV.

⁽¹⁾ mesure faite au pied de la distribution

La dispersion en temps est pour sa part la convolution de trois contributions.

La première contribution est due au temps d'écriture Δt_2 décrit précédemment :

$$\Delta t_2 = \frac{(2r + z) d \sqrt{2mE_0}}{2q V L}$$

Les deux autres contributions sont liées aux dispersions énergétiques ΔE_0 et ΔE_1 introduites par la source et le hacheur. En effet, des ions d'énergies différentes ont des temps de vol différents. Cependant, l'analyseur a un effet de compression sur les temps de vol. Plus l'énergie de l'ion est importante, plus sa longueur de vol dans l'analyseur sera grande. Ceci conduit à atténuer la diminution du temps de vol lorsque l'énergie augmente.

La résolution des équations de la trajectoire de l'ion dans l'analyseur donne :

$$\Delta t_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{V_{\text{ana}}} - \frac{L_0}{2E} \right) \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E_0$$

pour la dispersion due à la source d'ion, où $L_0 \cong 1,8$ m est la longueur de vol de la source à la zone de collision et $c \cong 0,215$ est une constante caractéristique de la géométrie de l'analyseur

$$\text{et } \Delta t_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{V_{\text{ana}}} - \frac{L_1}{2E} \right) \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E_1$$

pour la dispersion due à la tension de hachage, avec $L_1 \cong 0,6$ m la longueur de vol du hacheur à la zone de collision. V_{ana} est la tension de l'analyseur et vaut 510 V pour Ar^+ à 1 keV.

Il résulte de ces effets une dispersion temporelle Δt donnée par :

$$\Delta t = \sqrt{(\Delta t_0)^2 + (\Delta t_1)^2 + (\Delta t_2)^2}$$

L'accord entre les valeurs de dispersions temporelles mesurée et calculée (fig. I.12) est très satisfaisant en conservant bien entendu la valeur de 0,6 mm pour le paramètre z .

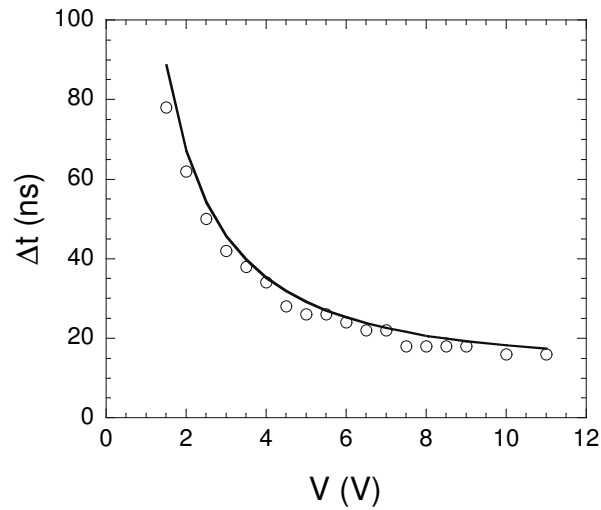


Fig. I.12 : Dispersions temporelles des ions mesurée et calculée en fonction de la tension de hachage pour Ar^+ à 1 keV.

Le choix de la tension de hachage pour les expériences (de l'ordre de 5 V) résulte donc d'un compromis entre une faible tension diminuant la dispersion énergétique du faisceau incident et une tension plus importante donnant une bonne résolution temporelle.

Chapitre II

Dissociation du dimère homonucléaire Na_2^+

Plan du chapitre II

1. Mécanismes de base de dissociation induite par collision d'une molécule	67
1.1. Description des mécanismes de base	67
1.2. Corrélations ZZ	68
2. Analyse de la dissociation de Na₂⁺ induite par collision	71
2.1. Mécanisme électronique	73
2.1.1. Contribution relative des différentes transitions électroniques	73
2.1.2. Analyse de l'orientation de l'axe de dissociation	75
2.2. Mécanisme impulsionnel	78
2.2.1. Le modèle binaire	78
2.2.2. Influence de la rotation	83
2.2.3. Analyse de l'orientation de l'axe de dissociation	87
2.2.4. Cas de la collision sur H ₂	89
2.2.5. Asymétrie de la dissociation	92
2.3. Combinaison des mécanismes électronique et impulsionnel	94
Références du chapitre II	95

Chapitre II

Dissociation du dimère homonucléaire Na_2^+

1. Mécanismes de base de dissociation induite par collision d'une molécule

1.1. Description des mécanismes de base

Les deux types d'interaction qui gouvernent les processus de dissociation induite par collision d'une molécule sont les mécanismes électroniques pour lesquels la molécule est portée dans un état excité dissociatif par perturbation de son nuage électronique et les mécanismes impulsionnels où la quantité de mouvement transférée aux atomes provoque la dissociation rovibrationnelle de la molécule.

L'excitation électronique ne nécessitant pas de rencontre proche entre la cible et les cœurs ioniques constitutifs de la molécule, ce type de mécanisme ne donnera pas lieu, en première approximation, à une déviation du centre de masse de la molécule (fig. II.1a). En revanche, les mécanismes impulsionnels qui impliquent une rencontre proche entre la cible et au moins un des cœurs ioniques conduisent à de grandes déviations du centre de masse de la molécule (fig. II.1b).

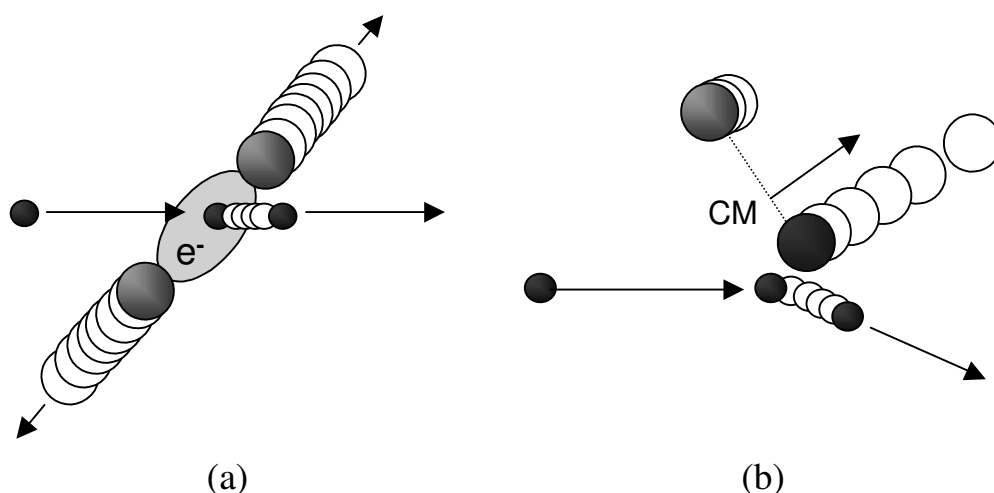


Fig. II.1 : Représentation schématique des mécanismes de base de dissociation induite par collision d'une molécule : (a) mécanisme électronique, (b) mécanisme impulsionnel.

L'angle de diffusion du centre de masse de la molécule apparaît donc clairement comme un paramètre clef de l'identification des mécanismes de base. Seule la détermination des vecteurs vitesse de l'ensemble des fragments permet de reconstruire la cinématique de la dissociation et par là de déterminer l'angle de diffusion.

1.2. Corrélations ZZ

Les mécanismes de dissociation peuvent dans un premier temps être mis en évidence très simplement sans avoir recours à l'analyse complète de la cinématique de la dissociation. En effet, l'expérience possède un axe privilégié, l'axe z (fig. I.1), selon lequel le vol des particules est libre. La mesure de la déviation de chaque fragment dans cette direction est donc proportionnelle à sa composante de vitesse dans le référentiel du centre de masse total ⁽¹⁾. La corrélation entre les déviations Z des fragments, que nous appellerons "corrélation ZZ", peut donc donner une idée des mécanismes en jeu comme cela est suggéré sur la figure II.2. Sur cette figure, le mécanisme impulsionnel est représenté comme résultant d'une interaction binaire

(1)
$$\frac{V_{z_{\text{ion}}}}{V_{z_{\text{neutre}}}} = \frac{Z_{\text{ion}}}{Z_{\text{neutre}}} \frac{t_{\text{neutre}}}{t_{\text{ion}}} \cong \frac{Z_{\text{ion}}}{Z_{\text{neutre}}}$$

entre la cible et un seul des cœurs ioniques de la molécule. Le mécanisme électronique, quant à lui, correspond à la dissociation d'un système symétrique dont la signature, représentative du rapport de masses des fragments, a pour pente :

$$\frac{Z_{\text{ion}}}{Z_{\text{neutre}}} = -\frac{m_{\text{neutre}}}{m_{\text{ion}}} = -1$$

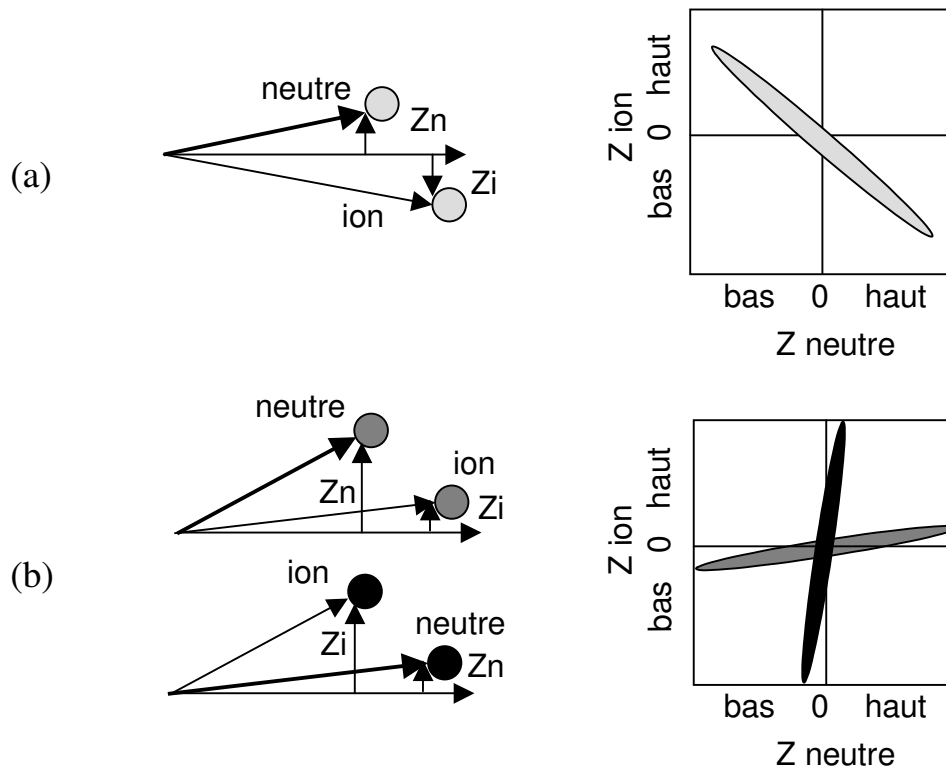


Fig. II.2 : Corrélations ZZ typiques des mécanismes de base : (a) mécanisme électronique, (b) mécanisme impulsionnel.

Les corrélations ZZ obtenues pour la dissociation de Na_2^+ induite par collision avec He et H_2 à 1000 eV (fig. II.3) montrent de manière évidente la coexistence des mécanismes électroniques et impulsionnels et le caractère binaire du mécanisme impulsionnel par l'aspect quasi horizontal et quasi vertical des structures qui lui sont associées.

Au-delà de la forte ressemblance entre le résultat des collisions sur He et H_2 , de légères différences suggèrent deux remarques.

La première concerne l'influence de la nature de la cible sur l'importance relative des mécanismes électroniques et impulsionnels. La contribution des mécanismes électroniques est plus grande avec H_2 qu'avec He. Il semble en effet raisonnable que la cible d'hydrogène moléculaire soit électroniquement plus active que l'atome de gaz rare.

La deuxième remarque découle de l'asymétrie qui apparaît, dans le cas des collisions sur H_2 , entre les structures horizontale et verticale du mécanisme impulsional signifiant une probabilité inégale pour le cœur ionique heurté par la cible d'être diffusé en tant qu'atome neutre ou chargé. Ceci pourrait être attribuable soit à une interaction post-collisionnelle entre la cible et le projectile en cours de fragmentation, soit plus vraisemblablement à un processus d'excitation en couche de cœur dû à un croisement de niveaux lors de rencontre très proche entre la cible et un des ions de la molécule (cf. section 2.2.5 de ce chapitre).

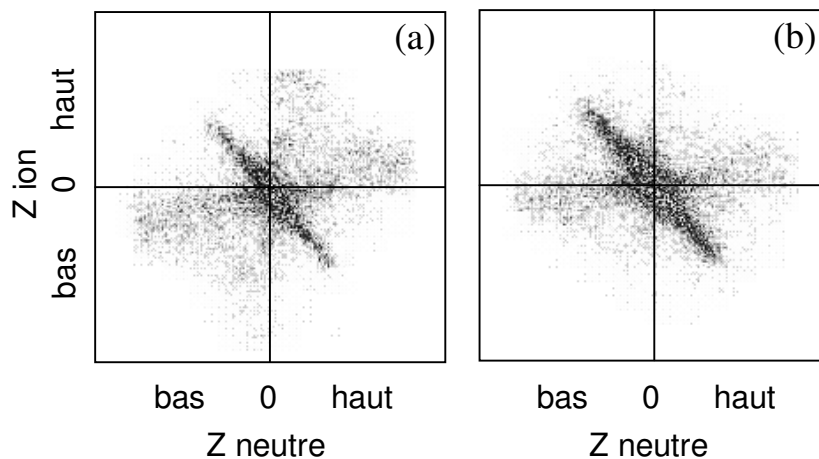


Fig. II.3 : Corrélations ZZ pour les systèmes : (a) $Na_2^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + He$,
 (b) $Na_2^+ + H_2 \rightarrow Na^+ + Na + H_2$ à 1000 eV.

2. Analyse de la dissociation de Na_2^+ induite par collision

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus à une énergie cinétique de Na_2^+ de 1000 eV dans le référentiel du laboratoire soit une énergie disponible dans le référentiel du centre de masse de 80 eV pour la collision avec He et 42 eV avec H_2 .

Parmi les nombreux paramètres déduits de l'expérience il convient de choisir les grandeurs qui permettent le mieux de caractériser ces mécanismes de dissociation. Une des corrélations les plus significatives est celle qui lie l'énergie cinétique relative des fragments E_{rel} et l'angle de déviation χ du centre de masse des fragments ; ce dernier rend compte de la violence de la collision, c'est-à-dire de l'importance du transfert d'impulsion.

Ces corrélations (E_{rel}, χ) , représentées sur la figure II.4 pour la dissociation de Na_2^+ induite par collision avec He et H_2 , font chacune apparaître trois structures. Deux d'entre elles, situées à faible angle de diffusion ($\chi < 5^\circ$ avec He et $\chi < 10^\circ$ avec H_2) correspondent à des mécanismes électroniques, la dissociation se faisant quasiment sans transfert d'impulsion. En revanche, la troisième structure qui apparaît à grand angle de diffusion ($\chi > 10^\circ$ avec He et $\chi > 20^\circ$ avec H_2) et pour laquelle l'énergie cinétique relative des fragments augmente avec l'angle de diffusion correspond à une dissociation due à un mécanisme impulsif. En effet, contrairement au mécanisme électronique, le mécanisme impulsif nécessite une rencontre proche entre la cible et un des cœurs ioniques de la molécule donnant ainsi lieu à des grands angles de diffusion du centre de masse de la molécule. Intuitivement, plus l'impulsion et donc l'énergie transférées sont grandes, plus la déviation de la molécule est importante. L'angle seuil ($\chi \cong 15^\circ$ avec He et $\chi \cong 30^\circ$ avec H_2) auquel apparaît cette structure correspond au minimum d'énergie nécessaire à la dissociation du dimère, c'est-à-dire l'endothermicité de cette voie de fragmentation compte tenu de l'énergie interne initiale.

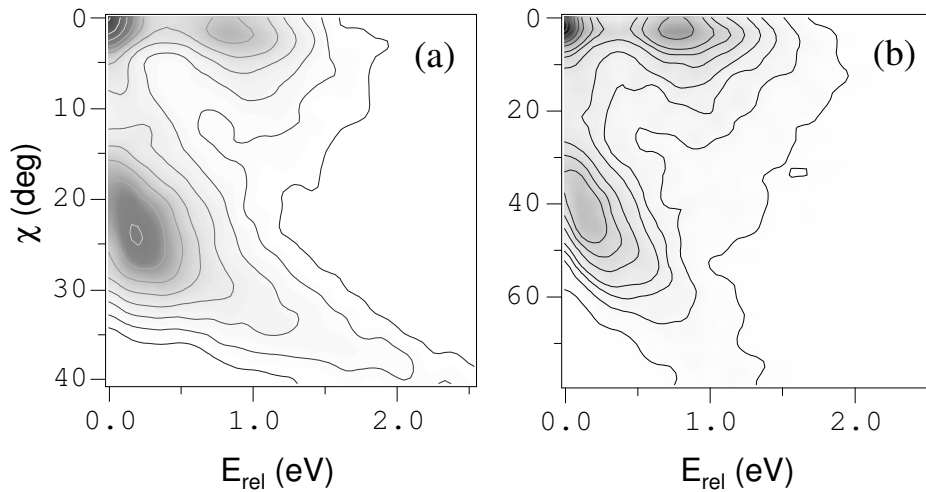


Fig. II.4 : Sections efficaces doublement différentielles ⁽²⁾ en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) pour les systèmes : (a) $Na_2^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + He$ et (b) $Na_2^+ + H_2 \rightarrow Na^+ + Na + H_2$ à 1000 eV.

L'intégration des sections efficaces doublement différentielles permet de déterminer la contribution relative des deux types de mécanismes de dissociation. La figure II.5 donne les sections efficaces simplement différentielles en angle χ après intégration sur l'énergie relative. La contribution relative des mécanismes électroniques est alors déduite de l'intégration sur un domaine d'angles χ allant de 0° à 10° pour He et de 0° à 20° pour H_2 . Pour ce qui est du mécanisme impulsif, l'intégration est faite sur un domaine d'angles χ allant de 10° à 40° pour He et de 20° à 80° pour H_2 . Les résultats ainsi obtenus sont : 32 % pour les mécanismes électroniques et 68 % pour le mécanisme impulsif dans le cas de la collision sur He et 49 % pour les mécanismes électroniques et 51 % pour le mécanisme impulsif dans le cas de la collision sur H_2 . Nous constatons, comme nous l'avait fait pressentir l'examen des corrélations ZZ (cf. section 1.2 de ce chapitre), la plus grande contribution des mécanismes électroniques avec H_2 qu'avec He.

⁽²⁾ Dans ce chapitre, les contours des cartes de corrélations ont été choisis afin de mettre en évidence les structures intéressantes. Se référer à l'article [2] pour les obtenir en échelle linéaire.

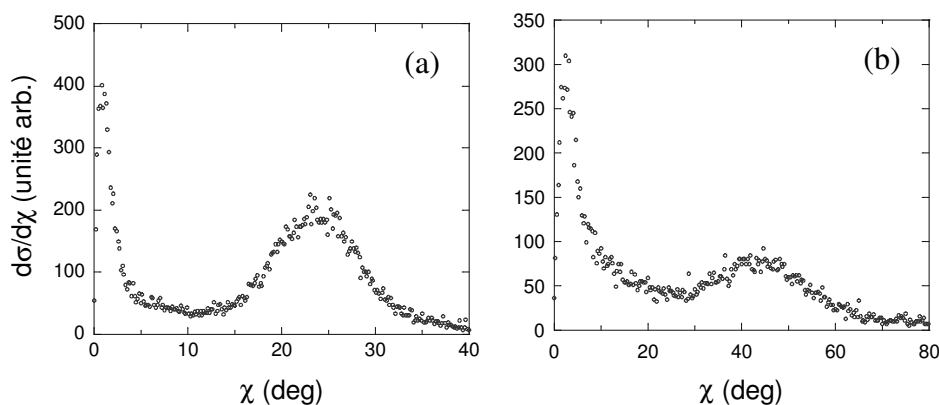


Fig. II.5 : Sections efficaces différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) pour les systèmes : (a) $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ et (b) $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 1000 eV.

2.1. Mécanisme électronique

2.1.1. Contribution relative des différentes transitions électroniques

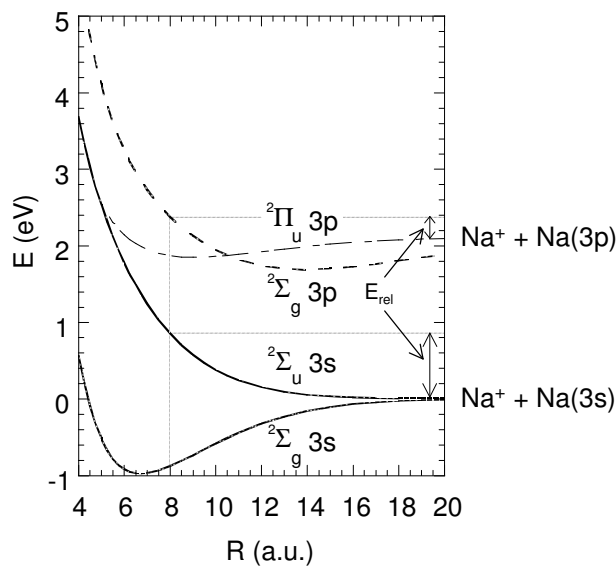


Fig. II.6 : Courbes d'énergie potentielle des quatre premiers états électroniques doublet de l'ion moléculaire Na_2^+ d'après S. Magnier [1].

Les courbes de potentiel de Na_2^+ (fig. II.6) montrent que les structures à $\chi \cong 0^\circ$ peuvent être attribuées à la dissociation des trois premiers états électroniques

excités : l'état ${}^2\Pi_u(3p)$ pour la structure à $E_{\text{rel}} \cong 0$ eV et les états ${}^2\Sigma_u(3s)$ et ${}^2\Sigma_g(3p)$ pour la structure à $E_{\text{rel}} \cong 0,8$ eV.

Ces attributions ont été confirmées par les travaux de deux équipes de théoriciens [2, 3] ayant utilisé des méthodes différentes.

U. Saalman *et al.* utilisent une méthode de dynamique moléculaire quantique non adiabatique [4]. Cette méthode traite simultanément et de manière auto-cohérente le mouvement classique des noyaux et les transitions quantiques électroniques pour des processus dynamiques de systèmes polyatomiques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps.

Pour leur part, D. Babikov *et al.* ont effectué un calcul *ab initio* des surfaces d'énergie potentielle et des couplages électroniques dans une base diabatique. La dynamique de dissociation est étudiée dans le cadre de la méthode semi-classique des paquets d'onde couplés [5]. Les mouvements de translation des partenaires de la collision et la rotation du dimère sont traités classiquement alors que sa vibration et sa dissociation ainsi que l'excitation électronique sont traités quantiquement.

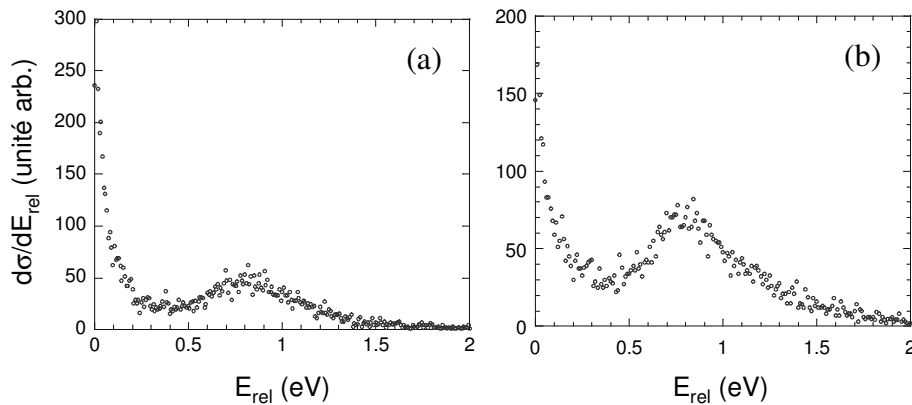


Fig. II.7 : Sections efficaces différentielles en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) intégrées sur les domaines d'angle de diffusion du centre de masse de la molécule (a) $0^\circ < \chi < 10^\circ$ pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ et (b) $0^\circ < \chi < 20^\circ$ pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 1000 eV.

Une fois l'identification faite des transitions électroniques en jeu, les contributions relatives des différents états excités peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'intégration des sections efficaces simplement différentielles en énergie E_{rel}

correspondant aux mécanismes électroniques (fig. II.7) sur un domaine allant de 0 eV à 0,35 eV pour l'état $^2\Pi_u(3p)$ et de 0,35 eV à 2 eV pour les états $^2\Sigma_u(3s)$ et $^2\Sigma_g(3p)$.

Les résultats obtenus donnent 45 % pour l'état $^2\Pi_u(3p)$ et 55 % pour les états $^2\Sigma_u(3s)$ et $^2\Sigma_g(3p)$ dans le cas de la collision sur He et 33 % pour l'état $^2\Pi_u(3p)$ et 67 % pour les états $^2\Sigma_u(3s)$ et $^2\Sigma_g(3p)$ dans le cas de la collision sur H_2 .

2.1.2. Analyse de l'orientation de l'axe de dissociation

L'orientation de l'axe de dissociation est une indication de la symétrie des états électroniques impliqués dans la transition. En effet, dans le cas d'un mécanisme électronique, l'absence de transfert d'impulsion et donc de déviation du centre de masse de la molécule permet d'identifier l'axe de la dissociation à l'axe de la molécule au moment de la collision. Ainsi, les figures II.8 et II.9 qui donnent la corrélation entre l'énergie cinétique relative des fragments et l'orientation de l'axe de dissociation par rapport à la direction de diffusion de la molécule peuvent être interprétées comme représentant les orientations privilégiées de l'axe moléculaire pour les excitations vers les différents états électroniques.

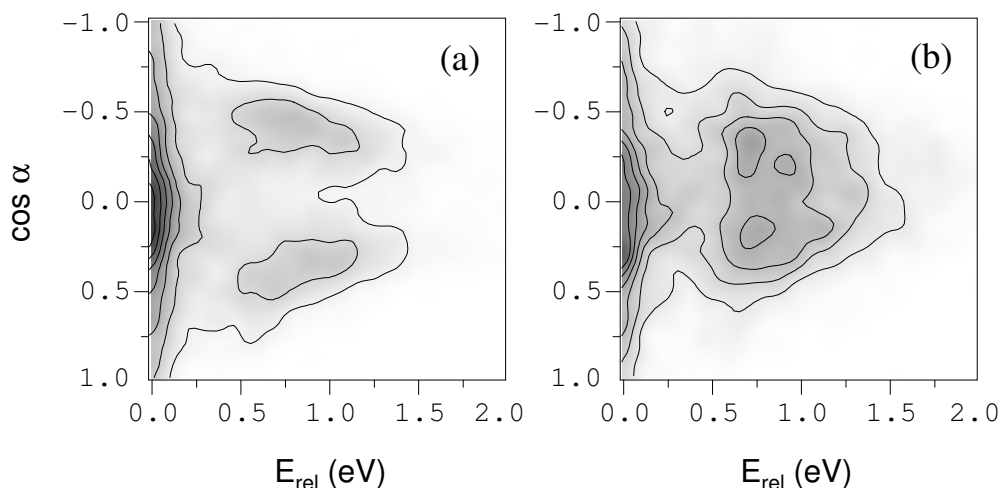


Fig. II.8 : Sections efficaces doublement différentielles en cosinus de l'angle α (angle entre l'axe de diffusion du centre de masse de la molécule et l'axe de dissociation de la molécule) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) filtrées suivant χ pour les systèmes : (a) $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ ($0^\circ < \chi < 10^\circ$) et (b) $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ ($0^\circ < \chi < 20^\circ$) à 1000 eV.

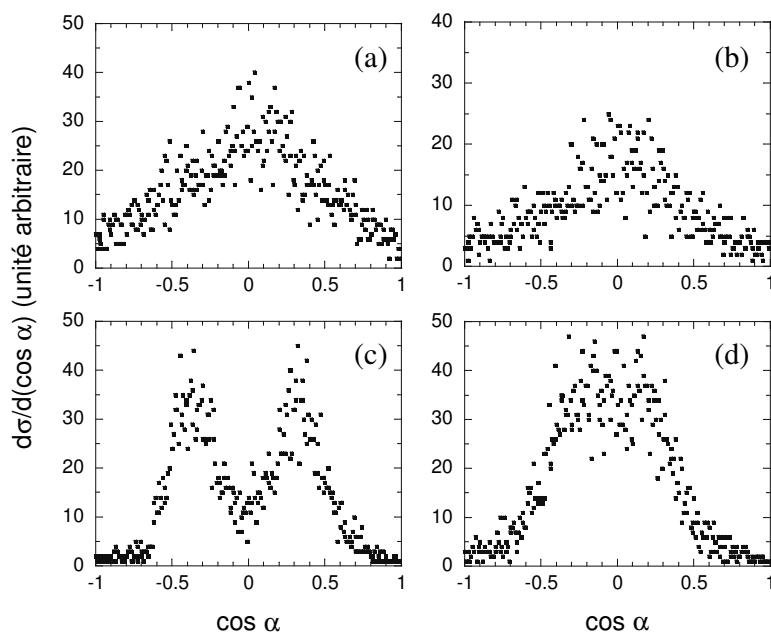


Fig. II.9 : Sections efficaces différentielles en cosinus de l'angle α intégrées sur les domaines d'énergie E_{rel} et d'angle χ : (a) $0 \text{ eV} < E_{rel} < 0,35 \text{ eV}$, (c) $0,35 \text{ eV} < E_{rel} < 2 \text{ eV}$ avec $0^\circ < \chi < 10^\circ$ pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ et (b) $0 \text{ eV} < E_{rel} < 0,35 \text{ eV}$, (d) $0,35 \text{ eV} < E_{rel} < 2 \text{ eV}$ avec $0^\circ < \chi < 20^\circ$ pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 1000 eV .

Les sections efficaces présentées sur les figures II.8 et II.9 ont été représentées en fonction du cosinus de l'angle α afin de visualiser directement l'isotropie ou l'anisotropie de la dissociation, une dissociation isotrope donnant en effet une distribution uniforme en $\cos \alpha$.

Dans le cas de la collision sur He, nous constatons que l'état ${}^2\Pi_u(3p)$ est préférentiellement peuplé lorsque l'angle entre l'axe de la molécule et l'axe de collision est voisin de 90° (fig. II.8a : structure à 0 eV et fig II.9a) alors que la structure à $0,8 \text{ eV}$, due aux contributions des états ${}^2\Sigma_u(3s)$ et ${}^2\Sigma_g(3p)$, donne des angles voisins de 70° et 110° (fig. II.8a et fig II.9c). Ces résultats peuvent s'expliquer qualitativement à l'aide de simples considérations géométriques et de symétrie des états.

En effet, pour la transition de l'état ${}^2\Sigma_g(3s)$ vers l'état ${}^2\Sigma_u(3s)$, la probabilité est maximale pour une trajectoire du perturbateur colinéaire à l'axe de la molécule et elle est minimale pour une trajectoire perpendiculaire à cet axe (fig. II.10a₁) [2, 3].

En revanche, pour la transition vers l'état $^2\Sigma_g(3p)$, la probabilité est identique quelle que soit l'orientation de la molécule (fig. II.10a₂). Pour la transition vers l'état $^2\Pi_u(3p)$, la probabilité est également uniforme à l'exception près de la configuration strictement colinéaire où elle s'annule.

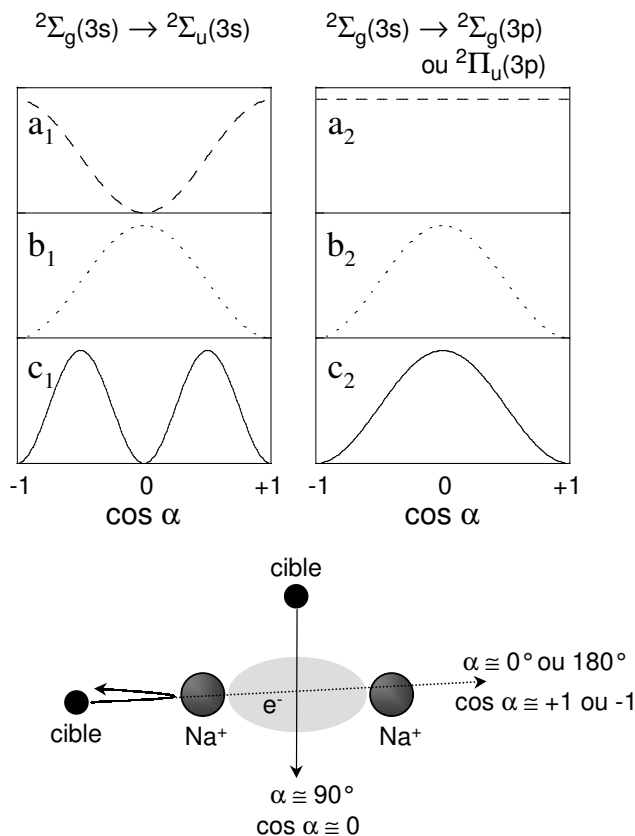


Fig. II.10 : (c) Représentation schématique des orientations privilégiées pour les excitations de l'état $^2\Sigma_g(3s)$ vers les états (1) $^2\Sigma_u(3s)$ et (2) $^2\Sigma_g(3p)$ ou $^2\Pi_u(3p)$ résultant des effets combinés de l'orientation de la molécule sur : (a) la probabilité de transition et (b) la possibilité pour la cible d'atteindre la zone de fort couplage. Partie inférieure : $\alpha = 0^\circ$ et 180° représentent les cas où l'axe de la molécule est colinéaire à l'axe de collision ; $\alpha = 90^\circ$ est le cas où ces deux axes sont orthogonaux.

A ceci s'ajoute le fait que, pour que l'excitation ait lieu, il faut que la cible atteigne la région de forte densité électronique ou plus précisément de fort couplage qui est l'espace internucléaire. Cela ne peut donc être le cas qu'en dehors de la configuration colinéaire ($\alpha \cong 0^\circ$ et 180°) où l'interaction avec l'un ou l'autre des cœurs ioniques empêche la cible de parvenir au centre de la molécule (fig. II.10b₁b₂).

Il en résulte alors les orientations privilégiées pour les excitations de l'état ${}^2\Sigma_g(3s)$ vers l'état ${}^2\Sigma_u(3s)$ (fig. II.10c₁) et de l'état ${}^2\Sigma_g(3s)$ vers les états ${}^2\Pi_u(3p)$ et ${}^2\Sigma_g(3p)$ (fig. II.10c₂).

La comparaison entre les résultats expérimentaux (fig. II.9c) et ce que l'on peut déduire de ce raisonnement qualitatif concernant les états ${}^2\Sigma_u(3s)$ (fig. II.10c₁) et ${}^2\Sigma_g(3p)$ (fig. II.10c₂) nous amène à conclure que l'état ${}^2\Sigma_u(3s)$ contribue majoritairement à la structure à 0,8 eV pour ce qui est de la collision sur He.

Dans le cas de la collision sur H₂, la légère asymétrie par rapport à 90° pour la transition ${}^2\Sigma_g(3s) \rightarrow {}^2\Pi_u(3p)$ (fig II.9b) peut être due à une interaction post-collisionnelle entre H₂ – nettement plus polarisable que He (H₂ : 0,8 Å³ [6], He : 0,2 Å³ [7]) – et la molécule Na₂⁺ au cours de la dissociation. En ce qui concerne la structure à 0,8 eV (fig II.9d), nous constatons que – contrairement au cas de la collision sur He (fig II.9c) – les deux maxima ne sont quasiment plus distincts. Ceci peut être dû à une contribution relative majoritaire de l'excitation ${}^2\Sigma_g(3s) \rightarrow {}^2\Sigma_g(3p)$ (fig. II.10c₂) devant l'autre transition participant à cette structure ${}^2\Sigma_g(3s) \rightarrow {}^2\Sigma_u(3s)$ (fig. II.10c₁).

2.2. Mécanisme impulsional

L'analyse des corrélations ZZ (fig. II.3) nous montre que le mécanisme impulsional semble résulter d'une interaction binaire entre la cible et un des cœurs ioniques de la molécule. Afin de conforter cette analyse, nous avons développé un modèle cinématique simple – que nous appellerons par la suite "modèle binaire" – basé sur le principe d'une collision élastique de la cible avec un seul des cœurs Na⁺, en négligeant l'interaction avec le second. La dissociation survient alors si la somme de l'énergie ainsi transmise à la molécule et de l'énergie interne initiale excède l'énergie de liaison du dimère.

2.2.1. Le modèle binaire

La figure II.11 représente le diagramme de Newton associé à la collision de Na₂⁺ sur He. Cette figure n'a pas été mise à l'échelle afin de mettre plus clairement en

évidence les paramètres liés à la dissociation de la molécule et aux différents référentiels utilisés pour la description du modèle binaire.

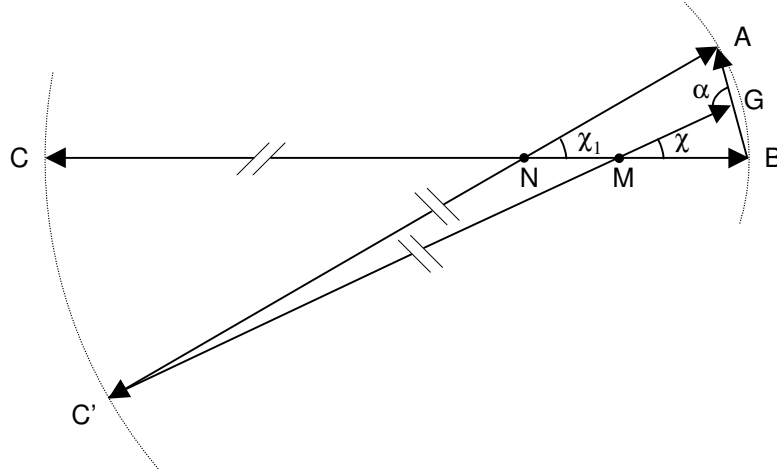


Fig. II.11 : Diagramme de Newton représentatif du modèle binaire appliqué au système $\text{Na}_2^+ + \text{He}$. M et N sont respectivement les centres de masse des systèmes $\text{Na}_2^+ + \text{He}$ et $\text{Na}^+ + \text{He}$. C et B représentent la cible He et la molécule Na_2^+ avant la collision. C' , A et B représentent la cible, le cœur Na^+ touché et le cœur spectateur après la collision. χ_1 est l'angle de diffusion de Na^+ dans le référentiel du centre de masse de $\text{Na}^+ + \text{He}$ et χ est l'angle de diffusion du centre de masse G des fragments de la molécule dans le référentiel du centre de masse total de $\text{Na}_2^+ + \text{He}$. α est l'angle entre l'axe de diffusion de la molécule ($C'G$) et l'axe du transfert d'impulsion (BA).

La vitesse V_0 de Na_2^+ dans le référentiel du laboratoire ⁽³⁾ est très grande devant celle de la cible ⁽⁴⁾. En conséquence, la cible peut être considérée comme au repos et la vitesse relative \overrightarrow{CB} des deux partenaires de la collision est assimilable à $\overrightarrow{V_0}$.

\overrightarrow{MC} , \overrightarrow{MB} et $\overrightarrow{MC'}$, \overrightarrow{MG} sont les vitesses de la cible et du centre de masse du projectile respectivement avant et après collision dans le référentiel du centre de masse total de $\text{Na}_2^+ + \text{He}$. \overrightarrow{NC} , \overrightarrow{NB} et $\overrightarrow{NC'}$, \overrightarrow{NA} sont les vitesses de la cible et d'un des cœurs ioniques Na^+ respectivement avant et après collision dans le référentiel du centre de masse de $\text{Na}^+ + \text{He}$.

⁽³⁾ $V_0 \cong 64770 \text{ m.s}^{-1}$ pour Na_2^+ à 1 keV

⁽⁴⁾ $V_{\text{He}} = \sqrt{\frac{5kT}{m_{\text{He}}}} \cong 1770 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 K

Le modèle suppose une diffusion élastique de la cible sur un cœur Na^+ , on a alors :

$$CB = C'A = V_0 \quad \text{et} \quad NB = NA = \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{He}} + m_{\text{Na}}} V_0$$

Le deuxième cœur Na^+ étant considéré comme spectateur, la vitesse relative des deux atomes de la molécule est simplement la vitesse transmise au Na^+ heurté $\vec{v}_T = \vec{BA}$.

L'énergie transmise à la molécule se déduit alors aisément de l'angle χ_1 de diffusion de l'hélium dans le référentiel du centre de masse de $\text{Na}^+ + \text{He}$:

$$\text{avec } MB = \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{He}} + 2m_{\text{Na}}} V_0$$

$$\text{on obtient } E_T = \frac{1}{2} \mu v_T^2 = \frac{m_{\text{He}}^2}{(m_{\text{He}} + m_{\text{Na}})^2} E_0 \sin^2 \frac{\chi_1}{2}$$

où μ est la masse réduite ⁽⁵⁾ de la molécule Na_2^+ .

L'énergie cinétique relative des fragments E_{rel} est alors déduite de l'énergie E_T transmise au cours de cette collision, de l'énergie de liaison E_D de la molécule ($E_D = 0,96$ eV pour Na_2^+ [8]) et d'une éventuelle énergie interne initiale E_{int} .

$$E_{\text{rel}} = E_T - E_D + E_{\text{int}}$$

Les angles χ_1 – décrit précédemment – et χ – angle de diffusion de l'hélium dans le référentiel du centre de masse de $\text{Na}_2^+ + \text{He}$ – étant liés par la relation

$$\tan \chi = \frac{\sin \chi_1}{\frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{He}} + 2m_{\text{Na}}} + \cos \chi_1}$$

on obtient donc la dépendance en χ de l'énergie cinétique relative E_{rel} des fragments.

Les résultats de ce modèle – donnés pour les deux limites d'énergie interne : l'état ro-vibrationnel fondamental $E_{\text{int}} \cong 0$ eV et la limite de dissociation $E_{\text{int}} \cong E_D = 0,96$ eV – sont comparés sur la figure II.12 aux données expérimentales.

⁽⁵⁾ masse réduite de AB : $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

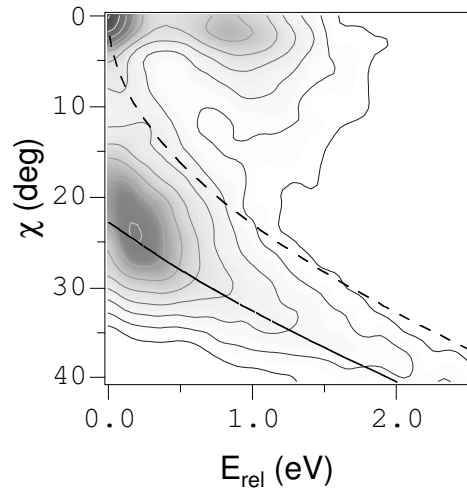


Fig. II.12 : Section efficace doublement différentielle en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour les deux limites d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 0,96$ eV.

Le bon accord entre les contours de la structure correspondant au mécanisme impulsif et les prédictions du modèle confirme le caractère binaire de ce mécanisme.

En comparant les résultats expérimentaux et les courbes données par le modèle pour différentes valeurs d'énergie interne nous constatons que le maximum de la structure correspondant au mécanisme impulsif se situe autour de $E_{int} = 0,1$ à $0,2$ eV.

Ceci est confirmé par une évaluation de l'énergie interne initiale de l'ion moléculaire sans l'aide des résultats du modèle mais par l'analyse de nos données expérimentales en conservant seulement l'hypothèse d'interaction binaire He - Na^+ .

A partir de la mesure des vitesses \vec{v}'_i et \vec{v}'_n des deux fragments nous déduisons la vitesse \vec{v}'_{Na_2} de leur centre de masse et – par conservation de la quantité de mouvement – la vitesse \vec{v}'_{He} de la cible après collision dans le référentiel du centre de masse total.

$$\vec{v}'_{\text{Na}_2} = \frac{\vec{v}'_i + \vec{v}'_n}{2} \quad \text{et} \quad \vec{v}'_{\text{He}} = -\frac{m_{\text{Na}_2}}{m_{\text{He}}} \vec{v}'_{\text{Na}_2}$$

Connaissant la vitesse initiale \bar{v}_{He} de la cible, nous avons accès à la vitesse \bar{v}_{tr} transmise à la cible au cours de la collision. Nous pouvons alors remonter à la vitesse \bar{v}_{TR} transmise au centre de masse des fragments.

$$\bar{v}_{\text{tr}} = \bar{v}'_{\text{He}} - \bar{v}_{\text{He}} \quad \text{et} \quad \bar{v}_{\text{TR}} = \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{Na}_2}} \bar{v}_{\text{tr}}$$

En supposant alors que le transfert de quantité de mouvement s'est fait sur un seul des cœurs Na^+ , la vitesse \bar{v}_{seq} ainsi transmise à ce cœur est $\bar{v}_{\text{seq}} = 2\bar{v}_{\text{TR}}$ et l'énergie transmise à la molécule est alors $E_{\text{seq}} = \frac{1}{2} \mu v_{\text{seq}}^2$.

L'énergie interne E_{int} est alors déduite de l'énergie transmise E_{seq} , de la mesure de l'énergie cinétique relative des fragments E_{rel} et de l'énergie de liaison E_{D} de la molécule.

$$E_{\text{int}} = E_{\text{rel}} + E_{\text{D}} - E_{\text{seq}}$$

La distribution d'énergie interne initiale de Na_2^+ ainsi obtenue (fig. II.13) possède un maximum autour de 0,2 eV identique au résultat de l'analyse précédente faite avec l'hypothèse d'une collision binaire élastique. La très grande largeur de cette distribution ($\cong 0,7$ eV) – qui conduit à des énergies internes mesurées inférieures à 0 et supérieures à la limite de dissociation (0,96 eV) – est due à la convolution de la largeur réelle de la distribution et de la fonction d'appareil malheureusement inconnue.

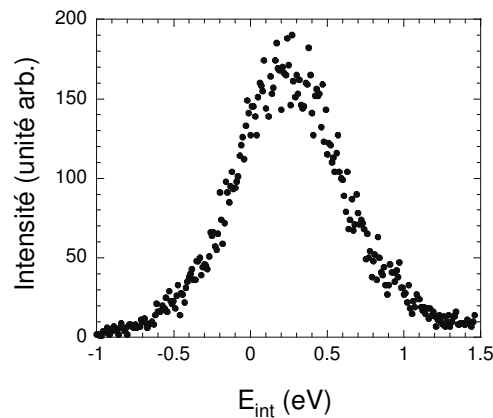


Fig. II.13 : Distribution d'énergie interne initiale mesurée pour l'ion moléculaire Na_2^+ .

2.2.2. Influence de la rotation

Nous remarquons également sur la figure II.12 que la valeur d'énergie relative la plus probable est $E_{\text{rel}} \cong 0,12$ eV. Ce résultat ne peut s'expliquer à l'aide du modèle binaire seul où ne sont prises en compte que l'énergie interne initiale et l'énergie transmise à la molécule via une collision élastique de la cible avec un des cœurs ioniques. Celui-ci prédit en effet un maximum de la section efficace de dissociation pour les valeurs minimales d'angle de diffusion et donc de l'énergie transmise, c'est-à-dire pour $E_{\text{rel}} = 0$ eV (cf. fig. II.15).

Nous avons donc complété ce modèle en tenant compte du fait que l'énergie E_T transmise à la molécule pouvait se répartir non seulement en énergie vibrationnelle mais également en énergie rotationnelle et que celle-ci pouvait avoir un rôle non négligeable au voisinage du seuil de dissociation. Dans certaines situations une barrière d'énergie centrifuge peut apparaître au cours de la dissociation et piéger la molécule dans un état quasi lié à longue durée de vie.

Un seul des deux atomes diffuse sur la cible, il en résulte que la molécule dans son ensemble possède un moment cinétique

$$\vec{L}_0 = \vec{r}_0 \wedge \mu \vec{v}_T = \frac{m_{\text{Na}}}{2} r_0 v_T \sin \theta$$

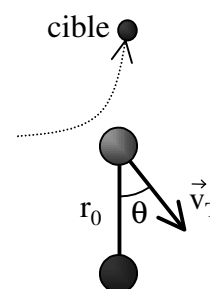
avec

r_0 : distance Na - Na⁺ au début de la dissociation,

μ : masse réduite de Na₂,

v_T : vitesse transmise à l'atome touché par la cible,

θ : angle entre l'axe de v_T et l'axe de la molécule.



Si l'énergie initiale de rotation du dimère est négligeable, le moment cinétique total est $\vec{L} = \vec{L}_0$.

Le potentiel $V(r)$ de la molécule Na₂⁺ est modifié par la rotation et devient le potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

$$\text{d'où } V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{m_{\text{Na}}}{4} v_T^2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \sin^2 \theta$$

$$\text{et avec } E_T = \frac{1}{2} \mu v_T^2 = \frac{m_{\text{Na}}}{4} v_T^2$$

$$\text{on trouve enfin } V_{\text{eff}}(r) = V(r) + E_T \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \sin^2 \theta$$

Nous avons choisi pour $V(r)$ un potentiel de type Lennard-Jones 6-12⁽⁶⁾ qui, bien qu'étant une modélisation assez médiocre du potentiel Na_2^+ , permet un calcul facile et fiable de la hauteur de la barrière d'énergie centrifuge (fig. II.14).

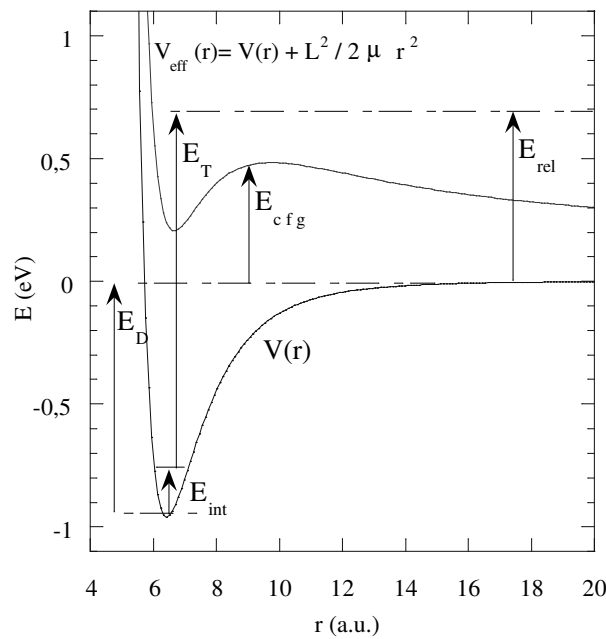


Fig. II.14 : Représentation schématique de la barrière d'énergie centrifuge apparaissant lors d'une collision $\text{Na} - \text{Na}^+$.

Le principe du calcul est le suivant : pour chaque valeur de χ et de E_{rel} , la section efficace différentielle est donnée par

$$\sigma_{\text{rot}}(\chi, E_{\text{rel}}) = \sigma(\chi) \cdot P(\chi, E_{\text{rel}}) \cdot P_{\text{cfg}}(\chi, E_{\text{rel}})$$

$\sigma(\chi)$ est la section efficace différentielle de la collision binaire $\text{He} - \text{Na}^+$ calculée à partir du potentiel donné par S. Kita *et al.* [9].

⁽⁶⁾ $V(r) = E_D \left(\left(\frac{r_{\text{eq}}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\text{eq}}}{r} \right)^6 \right)$ avec $E_D = 0,96 \text{ eV}$ et $r_{\text{eq}} = 3,9 \text{ \AA}$ [8]

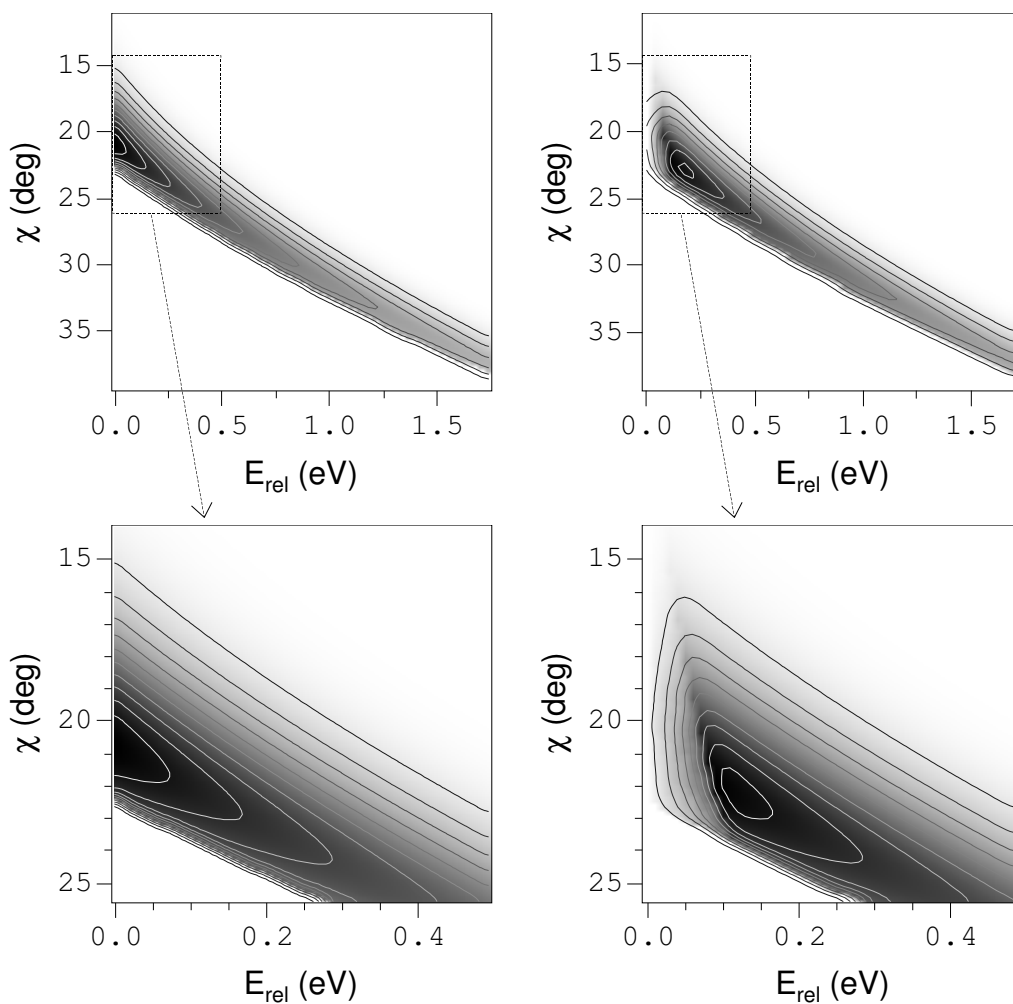


Fig. II.15 : Calcul des sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV. Figures de gauche : résultats du modèle binaire en ne tenant compte que de l'énergie interne ; figures de droite : résultats du modèle binaire en tenant compte de l'énergie interne et de la barrière d'énergie centrifuge.

$P(\chi, E_{rel})$ est la distribution d'énergie interne que nous supposons être une gaussienne centrée en $E_{rel} = 0,2$ eV et de demi-largeur à mi-hauteur 0,2 eV (cf. section 2.2.1 de ce chapitre). A chaque valeur de χ nous déterminons l'énergie E_T transmise au cours de la collision binaire He- Na^+ . L'énergie interne E_{int} est alors déduite de cette énergie E_T , de l'énergie de liaison E_D de la molécule et de l'énergie relative E_{rel} des fragments (fig. II.14).

$$E_{int} = E_D + E_{rel} - E_T$$

$P_{\text{cfg}}(\chi, E_{\text{rel}})$ est la probabilité de dissociation de la molécule en tenant compte de la hauteur E_{cfg} de la barrière d'énergie centrifuge. L'ordre de grandeur de la largeur ($\cong 5 \text{ \AA}$) et de la hauteur de la barrière ($\cong 0,05 \text{ eV}$) permet de la considérer comme impénétrable. L'état excité ainsi formé est donc supposé stable dans le temps séparant la collision de la détection. Ainsi, nous avons considéré $P_{\text{cfg}}(\chi, E_{\text{rel}}) = 0$ si $E_{\text{rel}} < E_{\text{cfg}}$ et $P_{\text{cfg}}(\chi, E_{\text{rel}}) = 1$ si $E_{\text{rel}} > E_{\text{cfg}}$.

Le calcul est reproduit puis intégré pour toutes les orientations possibles entre l'axe de la molécule et l'axe du transfert d'impulsion par pas de 10° .

La grande similarité, en ce qui concerne la position du maximum, entre les sections efficaces doublement différentielles expérimentales (fig. II.12) et calculées (fig. II.15) conforte notre hypothèse quant au rôle important que l'énergie rotationnelle joue dans la dissociation induite par collision d'une molécule.

De plus, la valeur d'énergie relative la plus probable $E_{\text{rel}} \cong 0,12 \text{ eV}$ est effectivement retrouvée par le calcul de la section efficace simplement différentielle en énergie relative E_{rel} après intégration sur le domaine d'angle χ correspondant au mécanisme impulsionnel (fig. II.16).

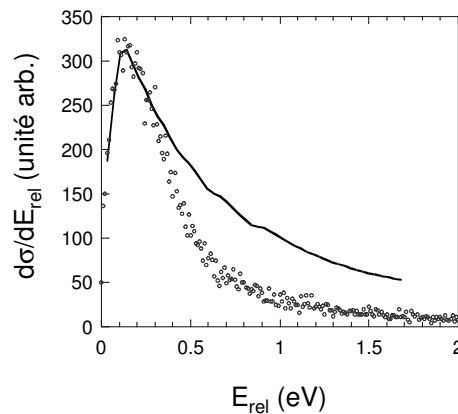


Fig. II.16 : Sections efficaces différentielles en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) calculée (ligne pleine) à l'aide du modèle binaire en tenant compte de l'énergie interne et de la barrière d'énergie centrifuge et mesurée (cercles) intégrée sur le domaine d'angle de diffusion du centre de masse de la molécule $10^\circ < \chi < 40^\circ$ pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV .

Les travaux théoriques de D. Babikov *et al.* ont également abouti aux mêmes conclusions qualitatives et quantitatives quant à l'explication de ce phénomène [3].

2.2.3. Analyse de l'orientation de l'axe de dissociation

Les distributions angulaires correspondant au mécanisme impulsional obtenues expérimentalement sont également en accord avec les prédictions du modèle binaire.

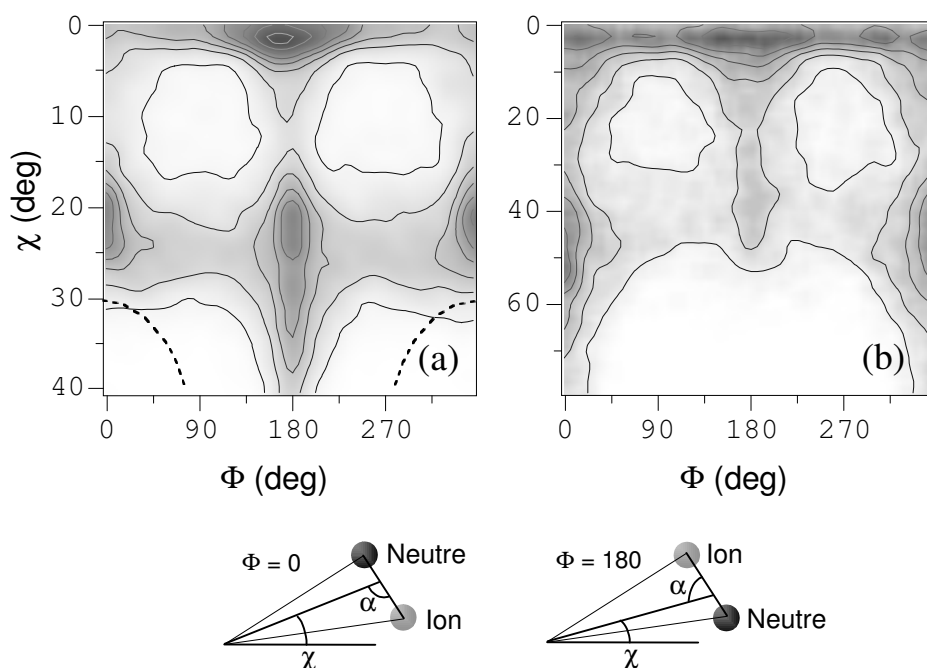


Fig. II.17 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour les systèmes : (a) $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ et (b) $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 1000 eV. Par convention, $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 180^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé. Pointillés : limitation angulaire de détection du fragment neutre (cf. section 2.2.5 de ce chapitre).

En effet, une collision binaire entre la cible et un seul atome de la molécule implique que la dissociation se fait dans la direction du transfert d'impulsion (fig. II.11 : direction BA) à condition toutefois que le moment angulaire initial de la molécule soit petit devant le moment transféré au cours de la collision. De plus, la direction du transfert d'impulsion est, par définition, incluse dans le plan de collision

(fig. II.11 : plan (CB,C'G)). Le modèle binaire prédit donc que le plan de dissociation (fig. II.11 : plan (AB,C'G)) est identique au plan de collision.

La figure II.17 illustre la corrélation entre l'angle de diffusion χ du centre de masse des fragments et l'angle Φ entre le plan de collision (plan contenant les vitesses initiale et finale du centre de masse de la molécule) et le plan de dissociation (plan contenant la vitesse finale du centre de masse de la molécule et la vitesse relative des fragments). Cette figure montre effectivement que les résultats associés au mécanisme impulsional ($\chi > 10^\circ$ pour He et $\chi > 20^\circ$ pour H₂) correspondent à des événements où le plan de collision et le plan de dissociation sont quasiment confondus ($\Phi = 0^\circ$ et 180°), c'est-à-dire que la dissociation suit la direction du transfert d'impulsion résultant d'une collision binaire.

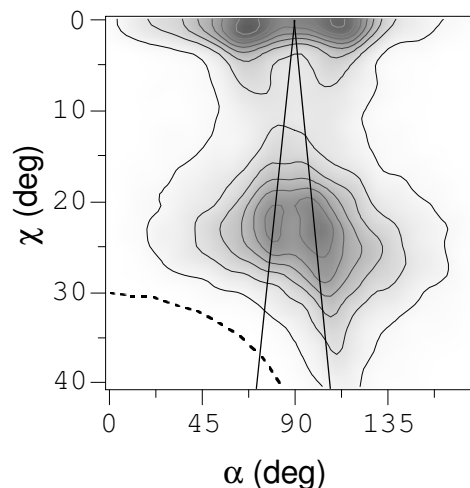


Fig. II.18 : Section efficace doublement différentielle en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV. Lignes pleines : résultat du modèle binaire. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé. Pointillés : limitation angulaire de détection du fragment neutre (cf. section 2.2.5 de ce chapitre).

L'angle α – décrit dans la section 2.1.2 de ce chapitre dans le cadre des mécanismes électroniques – donnant l'orientation de l'axe de dissociation par rapport à la direction de diffusion de la molécule est également l'objet d'un accord satisfaisant – dans le cas de la collision sur He – entre ce que prévoit le modèle

binaire et ce que donnent les résultats expérimentaux pour $\chi > 10^\circ$ (fig. II.18). Dans le cadre du modèle, l'axe de dissociation est identique à l'axe du transfert d'impulsion ; ainsi, l'angle α correspond sur la figure II.11 à l'angle entre BA et C'G et s'exprime de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{\pi}{2} \pm \left(\chi - \frac{\chi_1}{2} \right)$$

Les droites ainsi obtenues passent bien par les maxima des contours correspondant au mécanisme impulsional. Ce résultat montre une fois de plus que, pour ce mécanisme, la dissociation suit effectivement la direction du transfert d'impulsion dû à une collision binaire.

2.2.4. Cas de la collision sur H_2

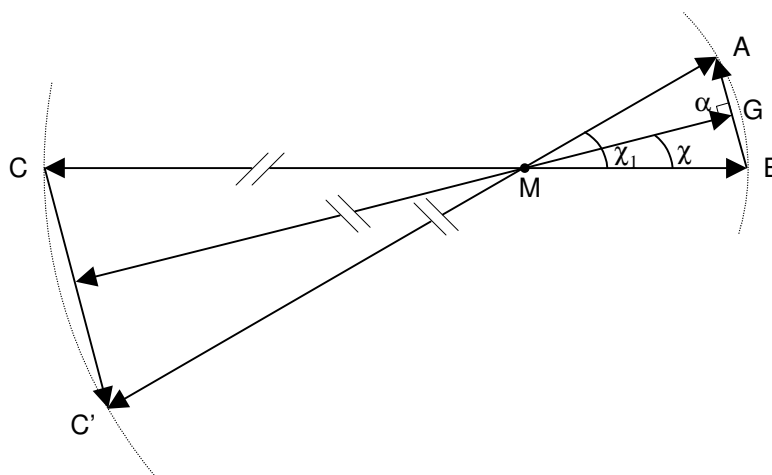


Fig. II.19 : Diagramme de Newton représentatif du modèle binaire appliqué au système $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2$ en supposant une interaction $\text{Na}^+ - \text{H}$. M représente le centre de masse des systèmes $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2$ et $\text{Na}^+ + \text{H}$. C et B représentent d'une part la cible H_2 et la molécule Na_2^+ avant la collision et d'autre part les partenaires spectateurs H et Na^+ après la collision. C' et A représentent l'atome H et le cœur Na^+ impliqués dans le transfert d'impulsion après la collision. χ_1 est l'angle de diffusion de Na^+ dans le référentiel du centre de masse de $\text{Na}^+ + \text{H}$ et χ est l'angle de diffusion du centre de masse G des fragments de la molécule dans le référentiel du centre de masse total de $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2$. Angle α : même légende que pour la figure II.11.

Lorsque la cible est moléculaire, deux cas extrêmes peuvent représenter l'interaction entre celle-ci et l'un des cœurs Na^+ impliqué dans la collision. Le transfert d'impulsion peut se faire entre Na^+ et H_2 – la cible étant alors considérée comme un "super-atome" de masse $2m_{\text{H}}$ – ou, à l'opposé, via une collision $\text{Na}^+\text{-H}$ – le deuxième atome H restant spectateur.

Dans le premier cas, les relations entre χ , E_{rel} et α données par le modèle binaire sont les mêmes que dans le cas de la collision sur He en remplaçant, bien sûr, la masse de la cible m_{He} par $2m_{\text{H}}$.

En revanche, dans le cas où nous supposons que le transfert d'impulsion se fait via une collision $\text{Na}^+\text{-H}$ (fig. II.19), l'angle α est identiquement égal à 90° – car le centre de masse de Na_2^+H_2 coïncide avec celui de Na^+H – et les équations reliant χ et E_{rel} deviennent :

$$E_{\text{rel}} = E_{\text{T}} - E_{\text{D}} + E_{\text{int}}$$

$$\text{avec } E_{\text{T}} = \frac{m_{\text{H}}^2}{(m_{\text{H}} + m_{\text{Na}})^2} E_0 \sin^2 \frac{\chi_1}{2}$$

$$\text{et } \chi = \frac{\chi_1}{2}$$

Notons que, dans ce cas, le rapport de masse entre le projectile et la cible se retrouve entre les énergies transmises à H_2 et à Na_2 . Ceci implique que la dissociation de Na_2 par transfert d'impulsion binaire $\text{Na}^+\text{-H}$ entraîne également la dissociation de H_2 .

L'analyse de la figure II.20 nous montre – par comparaison des résultats expérimentaux et du modèle dans le cas des deux hypothèses décrites ci-dessus – que la dissociation de Na_2^+ induite par collision avec H_2 ne se déroule pas suivant l'un seulement de ces deux cas limites.

Il apparaît cependant qu'au voisinage du seuil du mécanisme impulsif ($\chi \cong 40^\circ$) l'angle α suggère une collision $\text{Na}^+\text{-H}_2$ alors qu'à plus grand angle de diffusion les résultats semblent évoquer une situation intermédiaire entre une interaction $\text{Na}^+\text{-H}_2$ et une interaction $\text{Na}^+\text{-H}$.

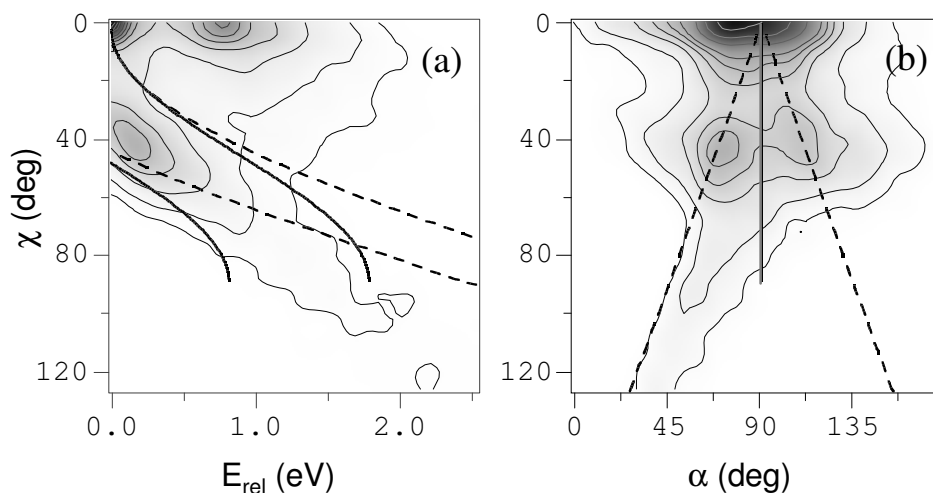


Fig. II.20 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) en angle χ et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 1000 eV. Tirets : résultats du modèle binaire en supposant une collision sur H_2 considéré comme un tout ; lignes pleines : résultats du modèle en considérant une collision sur un seul des deux atomes H de la cible.

Ceci peut s'expliquer par le fait que les dissociations au voisinage du seuil correspondent à des collisions à relativement grand paramètre d'impact impliquant que le cœur Na^+ heurté perçoit la cible comme un tout en raison de son éloignement. En revanche, pour les collisions à plus faible paramètre d'impact – c'est-à-dire à plus grand angle de diffusion – le cœur Na^+ impliqué dans la collision binaire peut percevoir, suivant l'orientation de la molécule H_2 par rapport à l'axe de collision, soit principalement l'influence d'un seul des deux atomes H (fig. II.21a) soit successivement l'influence des deux atomes (fig. II.21b).

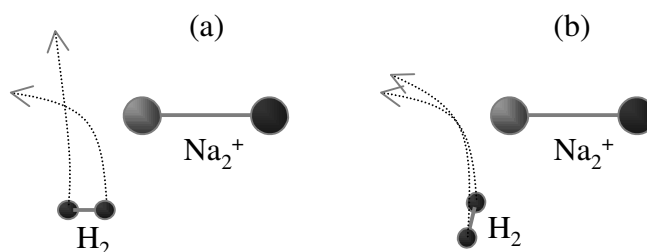


Fig. II.21 : Représentation schématique de deux types de collision binaire à faible paramètre d'impact entre la cible H_2 et un des cœurs ioniques de Na_2^+ .

2.2.5. Asymétrie de la dissociation

Nous remarquons, sur les figures II.17, II.18 et II.20b, qu'au delà de certaines valeurs de l'angle de diffusion ($\chi > 30^\circ$ pour He et $\chi > 50^\circ$ pour H₂) une asymétrie apparaît entre les deux composantes du mécanisme impulsional. Dans le cas de la collision sur He, ceci est dû à une limitation angulaire de détection du fragment neutre plus importante que celle du fragment ionique. En effet, alors que les deux détecteurs sont identiques et que les longueurs de vol des deux espèces sont comparables, la focalisation en angle des fragments ioniques dans l'analyseur réduit la perte d'information sur ce détecteur (cf. chapitre I section 9.3).

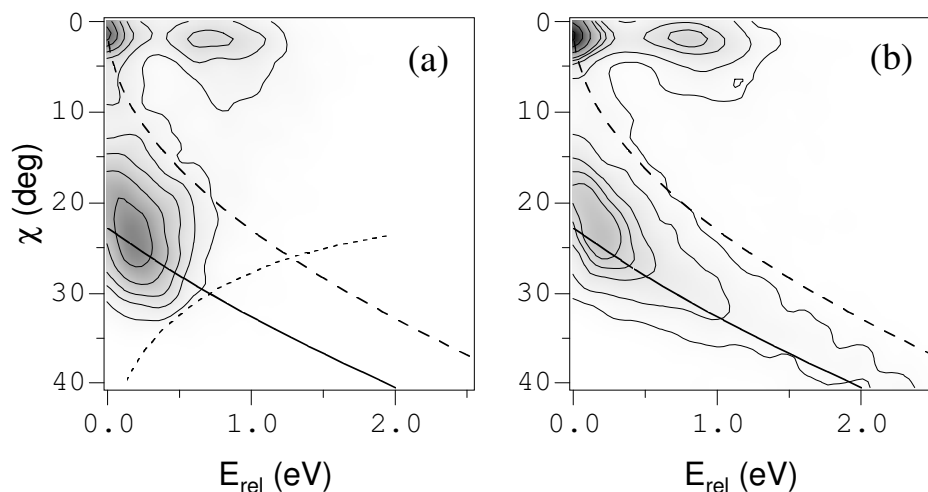


Fig. II.22 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) pour le système $Na_2^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + He$ à 1000 eV filtrées suivant l'angle Φ : (a) $-90^\circ < \Phi < 90^\circ$ et (b) $90^\circ < \Phi < 270^\circ$. Lignes pleines et tirets : résultats du modèle binaire. Pointillés : limitation angulaire de détection du fragment neutre.

En ce qui concerne la corrélation (E_{rel}, χ), les deux composantes correspondant à un cœur Na^+ heurté et diffusé en tant que fragment neutre ou ionique sont représentées sur les figures II.22a et II.22b pour la collision Na_2^+ sur He à 1000 eV. La position de la coupure expérimentale - schématisée par la courbe en pointillés dans le cas où le fragment diffusé est l'atome neutre (fig. II.22a) - a été estimée à l'aide du modèle binaire en tenant compte de l'angle limite de $3,1^\circ$ dans le référentiel du laboratoire.

La position de la limitation angulaire estimée à l'aide du modèle binaire est également représentée sur les corrélations (Φ, χ) (fig. II.17) et (α, χ) (fig. II.18) où la coupure expérimentale est clairement visible dans le cas d'un atome neutre diffusé.

Cette perte partielle d'événements à partir de $\chi \cong 30^\circ$ et $E_{\text{rel}} \cong 0,5 \text{ eV}$ explique le léger désaccord pour $E_{\text{rel}} > 0,5 \text{ eV}$ entre la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\chi}$ mesurée et celle calculée à l'aide du modèle binaire (fig. II.16).

En revanche, pour la collision $\text{Na}_2^+ + \text{H}_2$, le plus grand rapport de masse projectile - cible ne donne lieu quasiment à aucune limitation angulaire. Ainsi, l'asymétrie visible pour le mécanisme impulsional sur les corrélations (Φ, χ) (fig. II.17b), (α, χ) (fig. II.20b) et sur les corrélations ZZ (fig. II.3b) et cette fois au profit d'un fragment heurté diffusé en tant qu'atome neutre semble donc avoir une origine physique contrairement au cas de la collision sur He.

Celle-ci pourrait être une interaction post-collisionnelle entre la cible et le projectile en cours de fragmentation. En effet, H_2 – ou H si H_2 se dissocie au cours de la collision comme cela est suggéré dans la section 2.2.4 de ce chapitre – est nettement plus polarisable que He (H_2 : $0,8 \text{ \AA}^3$ [6]⁽⁷⁾, H : $0,67 \text{ \AA}^3$ [7], He : $0,2 \text{ \AA}^3$ [7]). Ainsi, l'influence du perturbateur pourrait encore se faire suffisamment sentir au cours de la dissociation pour briser la symétrie des cœurs $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$. L'électron actif $\sigma_g 3s$ n'aurait alors plus la même probabilité de se trouver à l'état final sur l'un et l'autre des cœurs ioniques, donnant ainsi une chance inégale d'avoir un fragment neutre ou ionique diffusé.

Une autre explication possible est l'apparition à grand angle de diffusion d'un mécanisme d'excitation en couche de cœur conduisant à la dissociation en $\text{Na}(3p) + \text{Na}^+$, brisant la symétrie du système. Ce type de mécanisme qui a été clairement identifié dans la dissociation de NaK^+ est décrit en détail dans le chapitre III section 2.2.3.

⁽⁷⁾ Polarisabilité dipolaire électrique pour une distribution sphérique symétrique des charges.

2.3. Combinaison des mécanismes électronique et impulsional

Les figures II.12, II.17 et II.18 font apparaître un étirement des structures associées aux mécanismes de type électronique vers des angles de diffusion du centre de masse des fragments allant jusqu'à $\chi \cong 10^\circ$. Lorsque l'angle χ augmente, ces structures présentent des caractéristiques typiques d'un mécanisme impulsional : l'énergie relative des fragments augmente en suivant la courbe donnée par le modèle binaire (fig. II.12), le plan de dissociation glisse progressivement vers le plan de collision (fig. II.17) et l'axe de dissociation s'oriente parallèlement à l'axe du transfert d'impulsion donné par le modèle binaire (fig. II.18). Ces résultats montrent très clairement que dans certains cas, lorsque la trajectoire de la cible passe entre les cœurs Na^+ – région où l'excitation électronique peut avoir lieu – mais assez près d'un des cœurs, une petite quantité de mouvement peut être transférée lors d'une collision conduisant à une excitation électronique.

Ce mécanisme peut également expliquer la légère asymétrie apparaissant à très faible angle χ ($\chi < 5^\circ$ pour He et $\chi < 10^\circ$ pour H_2) au profit d'une dissociation dans le plan de collision alors qu'un mécanisme électronique pur donnerait une distribution uniforme de angle Φ du fait de la symétrie de révolution du système autour de l'axe de collision en l'absence de transfert d'impulsion.

Références du chapitre II

1. S. Magnier, Thèse de l'Université de Paris-Sud (Paris XI, centre d'Orsay) (1993)
2. J.A. Fayeton, M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, Y.J. Picard, U. Saalman and R. Schmidt, *Phys. Rev. A* **57**, 1058 (1998)
3. D. Babikov, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, *Phys. Rev. A* **59**, 330 (1999)
4. U. Saalman and R. Schmidt, *Z. Phys. D* **38**, 153 (1996)
5. F. Aguillon, V. Sidis and J.P. Gauyacq, *J. Chem. Phys.* **95**, 1020 (1991)
6. W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **46**, 1426 (1967)
7. T.M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys* **13**, 1 (1977)
8. K.P. Huber and G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1969)
9. S. Kita, K. Noda and H. Inouye, *J. Chem. Phys.* **63**, 4930 (1975)

Chapitre III

Dissociation du dimère hétéronucléaire NaK^+

Plan du chapitre III

1. Identification des mécanismes de dissociation	99
2. Analyse de la dissociation de NaK⁺ induite par collision	102
2.1. Dissociation en K ⁺ + Na	102
2.1.1. Contributions relatives des collisions K ⁺ - He et Na ⁺ - He	102
2.1.2. Cas de la collision sur H ₂	106
2.2. Dissociation en Na ⁺ + K	107
2.2.1. Mécanisme électronique	107
2.2.2. Combinaison des mécanismes électroniques et impulsionnels	109
2.2.3. Mécanisme d'excitation par interaction de cœurs	111
Références du chapitre III	119

Chapitre III

Dissociation du dimère hétéronucléaire NaK^+

1. Identification des mécanismes de dissociation

La substitution d'un cœur Na^+ par un cœur K^+ introduit une dissymétrie dans la cinématique de la collision apportant ainsi une dimension supplémentaire dans l'étude de la dynamique de fragmentation.

L'ion NaK^+ est un système asymétrique et, par conséquent, la dégénérescence de ses deux premiers états électroniques est levée (fig. III.1). L'analyseur électrostatique qui sélectionne le fragment ionique issu de la collision permet donc la séparation des voies de dissociation $\text{K}^+ + \text{Na}$ et $\text{Na}^+ + \text{K}$. La dissociation conduisant à la production d'un fragment K^+ peut se faire sur l'état électronique fondamental par un mécanisme impulsif en donnant $\text{K}^+ + \text{Na}(3s)$ ou par un mécanisme électronique en donnant par exemple $\text{K}^+ + \text{Na}(3p)$. En revanche, les voies de dissociation produisant un fragment Na^+ sont obligatoirement peuplées par un mécanisme de type électronique, y compris le plus bas niveau donnant $\text{Na}^+ + \text{K}(4s)$ du fait de la levée de dégénérescence des deux premiers états électroniques de NaK^+ .

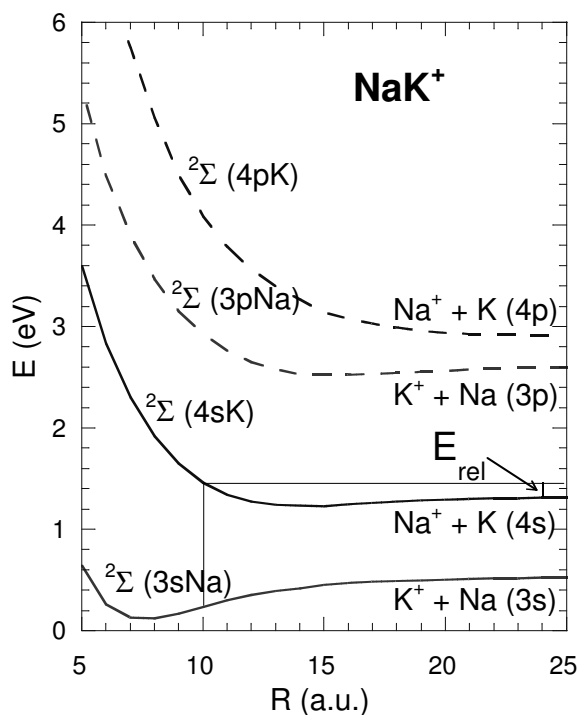


Fig. III.1 : Courbes d'énergie potentielle des quatre premiers états électroniques $^2\Sigma$ de l'ion moléculaire NaK^+ d'après A. Valance [1].

La figure III.2 présente les corrélations ZZ (cf. chapitre II section 1.2) associées à la fragmentation de NaK^+ induite par collision avec He ou H_2 . Celles-ci montrent effectivement que la dissociation en $\text{K}^+ + \text{Na}$ se fait essentiellement par un mécanisme impulsif alors que la voie donnant $\text{Na}^+ + \text{K}$ fait apparaître de façon dominante la signature d'un mécanisme électronique (fig. III.2cd) dont la pente est représentative du rapport de masses des fragments :

$$\frac{Z_{\text{ion}}}{Z_{\text{neutre}}} = - \frac{m_{\text{neutre}}}{m_{\text{ion}}} = - \frac{m_{\text{K}}}{m_{\text{Na}^+}}$$

Pour la dissociation en $\text{K}^+ + \text{Na}$ par collision avec H_2 nous constatons, comme dans le cas de la dissociation de Na_2^+ (cf. chapitre II), que la contribution relative des mécanismes électroniques est plus importante qu'avec He et qu'une asymétrie apparaît entre les structures horizontales et verticales associées au mécanisme impulsif (cf. section 2.1.2 de ce chapitre).

Nous remarquons également la plus faible extension des structures attribuables au mécanisme impulsif dans la collision avec H_2 due au plus faible rapport de masses cible sur projectile.

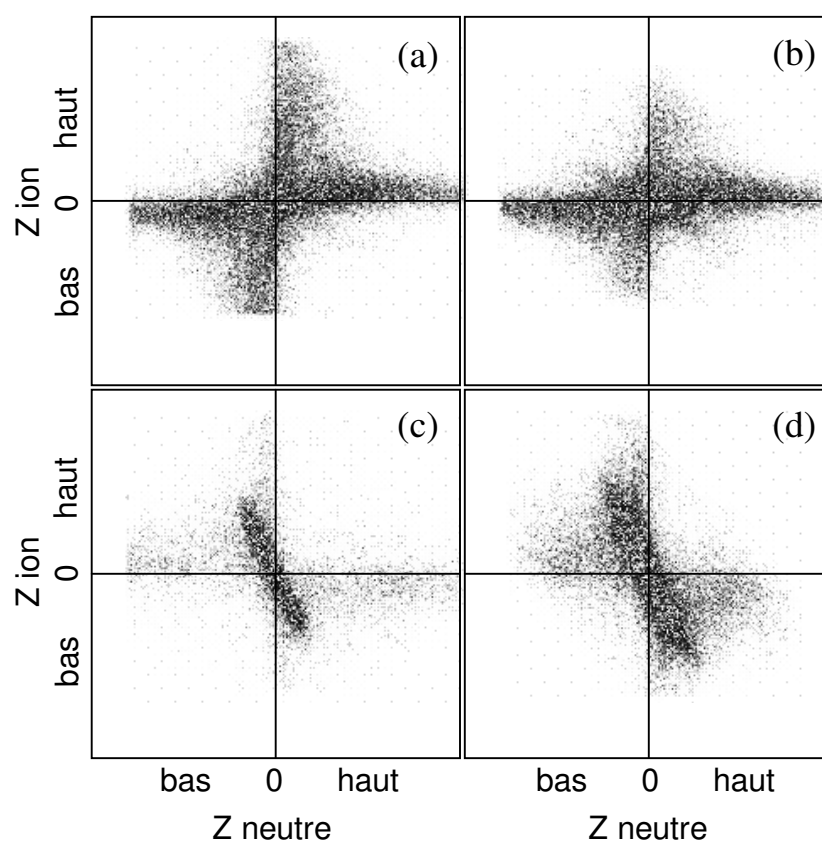


Fig. III.2 : Correlations ZZ pour les systèmes : (a) $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{He}$,
 (b) $\text{NaK}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 2400 eV, (c) $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K} + \text{He}$,
 (d) $\text{NaK}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K} + \text{H}_2$ à 2400 eV.

2. Analyse de la dissociation de NaK^+ induite par collision

2.1. Dissociation en $\text{K}^+ + \text{Na}$

2.1.1. Contributions relatives des collisions $\text{K}^+ - \text{He}$ et $\text{Na}^+ - \text{He}$

La figure III.3 représente les corrélations (Φ, χ) pour les voies $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{He}$ et $\text{NaK}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$. Elles montrent à partir de $\chi \cong 10^\circ$ pour He et $\chi \cong 20^\circ$ pour H_2 que la dissociation de NaK^+ se fait dans le plan de collision ce qui caractérise un mécanisme impulsional binaire.

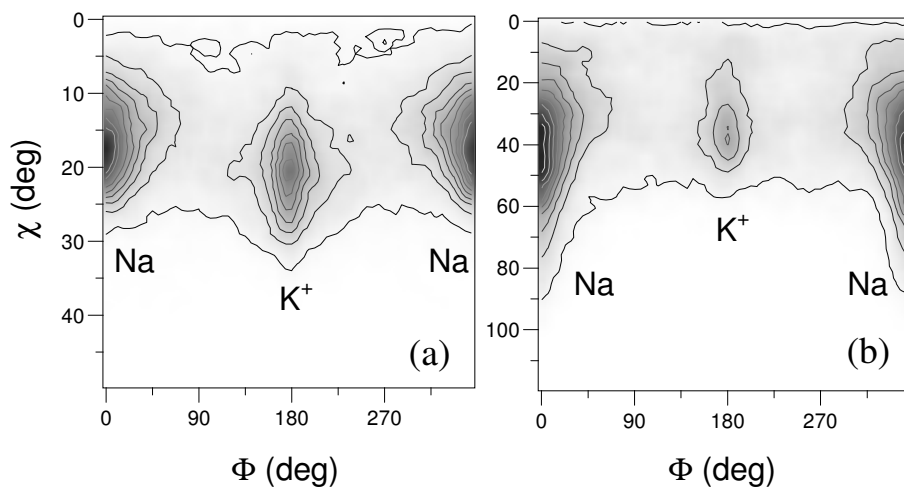


Fig. III.3 : Sections efficaces doublement différentielles ⁽¹⁾ en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour les systèmes : (a) $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{He}$ et (b) $\text{NaK}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 2400 eV. Le fragment diffusé à la suite de la collision binaire avec la cible est indiqué sous la structure correspondante.

Les angles $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 180^\circ$ correspondent par convention aux fragments neutre et ionique respectivement les plus diffusés. Nous pouvons donc, en filtrant les

⁽¹⁾ Dans ce chapitre, les contours des cartes de corrélations ont été choisis afin de mettre en évidence les structures intéressantes. Se référer à l'article [2] pour les obtenir en échelle linéaire.

données expérimentales autour des ces valeurs, sélectionner les collisions où la cible a interagi avec l'un ou l'autre des cœurs ioniques Na⁺ ou K⁺.

Une fois la sélection faite – à l'aide de l'angle Φ – du cœur ionique impliqué dans la collision binaire avec la cible, nous pouvons comparer les corrélations (E_{rel}, χ) obtenues expérimentalement et les prédictions du modèle (fig. III.4).

Les équations reliant l'angle de diffusion et l'énergie transmise (cf. chapitre II section 2.2.1) deviennent dans le cas général de deux fragments de masses différentes (m_A et m_B respectivement masses des fragments heurté et spectateur) et d'une cible atomique (de masse m_C) :

$$E_T = \frac{4m_A m_B m_C^2}{(m_A + m_C)^2 (m_A + m_B)^2} E_0 \sin^2 \frac{\chi_1}{2}$$

$$\tan \chi = \frac{\sin \chi_1}{\frac{m_B m_C}{m_A (m_A + m_B + m_C)} + \cos \chi_1}$$

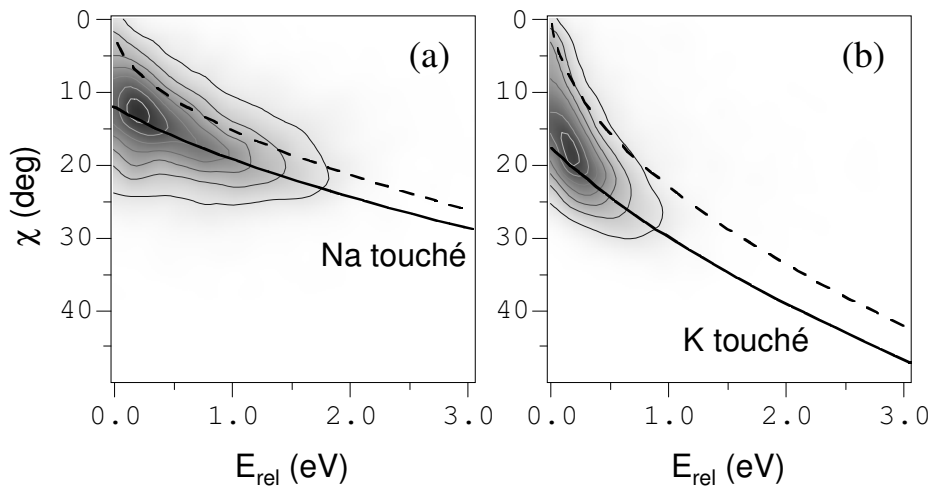


Fig. III.4 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) pour le système $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2400 eV filtrées suivant l'angle Φ : (a) $-90^\circ < \Phi < 90^\circ$ et (b) $90^\circ < \Phi < 270^\circ$. Lignes pleines et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour les deux limites d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 0,58$ eV [3].

La figure III.4 témoigne à nouveau du bon accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle dans le cas de la collision sur cible atomique.

Sur la figure III.5a sont représentées les sections efficaces différentielles en angle χ correspondant aux événements filtrés autour de $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 180^\circ$. Leur comparaison permet d'estimer les contributions relatives des collisions $K^+ - He$ et $Na^+ - He$ par intégration de ces sections filtrées en Φ suivant les valeurs d'angle χ comprises entre 5° et 30° .

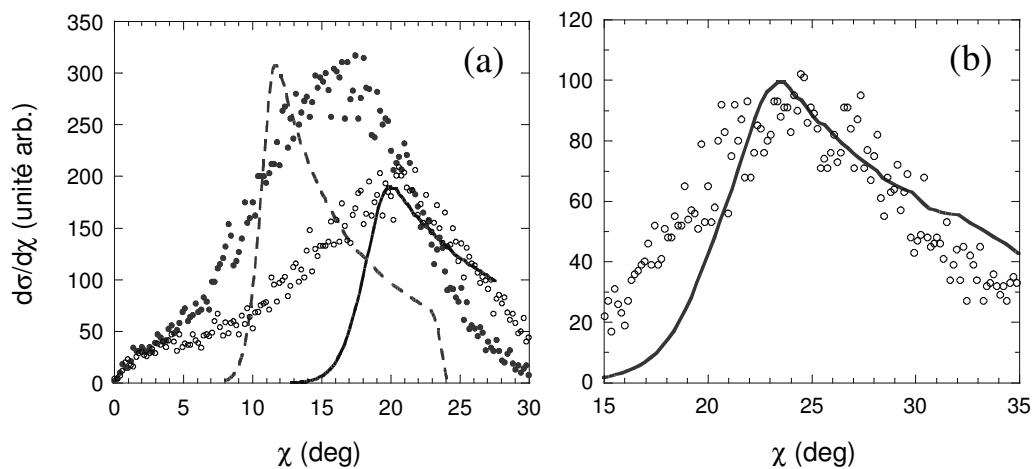


Fig. III.5 : Sections efficaces différentielles en angle de diffusion χ du centre de masse de la molécule (a) pour le système $NaK^+ + He \rightarrow K^+ + Na + He$ à 2400 eV : contributions des collisions binaires $Na^+ - He$ (mesurée : cercles pleins ; calculée : tirets) et $K^+ - He$ (mesurée : cercles évidés ; calculée : ligne pleine) et (b) pour le système $Na_2^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + He$ à 1000 eV : filtrée suivant $90^\circ < \Phi < 270^\circ$ (mesurée : cercles évidés ; calculée : ligne pleine).

Il est intéressant de constater que la proportion relative des dissociations résultant de collisions He - Na^+ est plus importante que celles provenant de collisions He - K^+ (Na^+ : 59%, K^+ : 41%) alors que la section efficace élastique totale He - Na^+ est plus petite que celle de He - K^+ . Ceci est dû au fait que la quantité d'énergie transférée à la molécule est plus importante lors des collisions sur Na^+ que sur K^+ . Ainsi, l'angle seuil à partir duquel la section élastique doit être intégrée est plus petit pour les collisions sur Na^+ . Cet effet conduit à une contribution des collisions He - Na^+ à la section totale de dissociation de NaK^+ dominant celle des collisions He - K^+ .

Ce résultat est quantitativement bien reproduit par intégration des sections efficaces de dissociation calculées à l'aide du modèle binaire (Na⁺ : 58%, K⁺ : 42%) et ce malgré un désaccord assez important quant à la position du maximum de la structure correspondant aux collisions Na⁺ - He. Ce désaccord est surprenant dans la mesure où la position des maxima est dans l'ensemble bien reproduite par le modèle comme le montrent le cas de la contribution des collisions K⁺ - He (fig. III.5a) et celui des collisions Na⁺ - He dans la dissociation de Na₂⁺ à 1000 eV (fig. III.5b). Les sections élastiques nécessaires au calcul ont été déduites pour Na⁺ - He du potentiel calculé par S. Kita *et al.* [4] et pour K⁺ - He du potentiel estimé à partir d'une "loi de combinaison" donnée par F.T. Smith [5].

La figure III.5a fait également apparaître pour les faibles valeurs d'angle de diffusion ($0^\circ < \chi < 5^\circ$) un léger épaulement sur les sections correspondant aux collisions He - Na⁺ et He - K⁺. Cette faible contribution identique quel que soit Φ , et qui apparaît également sur la corrélation (Φ, χ) (fig. III.3a), correspond à un mécanisme électronique donnant probablement lieu à la dissociation vers le canal K⁺ + Na(3p).

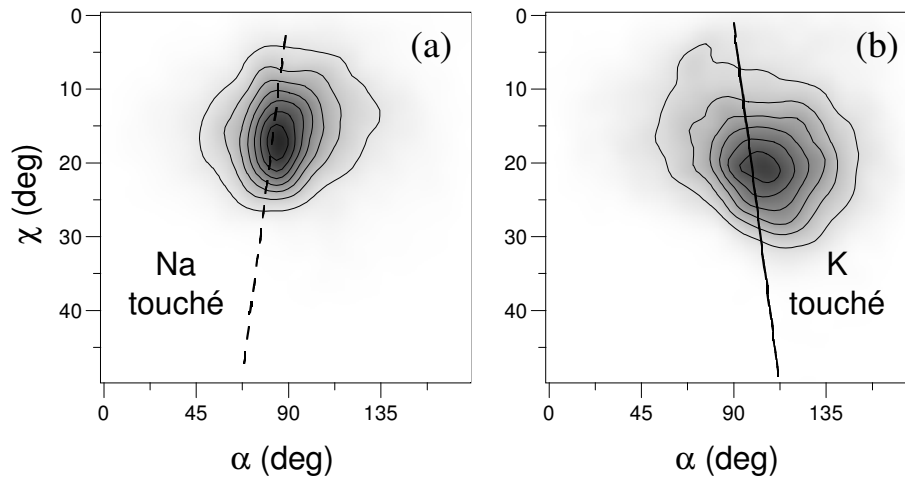


Fig. III.6 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2400 eV filtrées suivant l'angle Φ : (a) $-90^\circ < \Phi < 90^\circ$ et (b) $90^\circ < \Phi < 270^\circ$. Ligne pleine et tirets : résultat du modèle binaire. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé.

La figure III.6 montre la corrélation entre l'angle de diffusion χ et l'orientation de l'axe de dissociation par rapport à la direction de diffusion du centre de masse des fragments pour la voie $K^+ + Na$. Les contours de cette corrélation présentent un maximum situé sur le tracé des droites données par le modèle binaire.

2.1.2. Cas de la collision sur H_2

Dans le cas de la collision sur la cible moléculaire H_2 , la corrélation (Φ, χ) (fig. III.3b) révèle une contribution des collisions sur Na^+ très nettement majoritaire (tab. III.1). D'autre part, la corrélation (E_{rel}, χ) (fig. III.7) montre – comme dans le cas de la collision $Na_2^+ + H_2$ (cf. chapitre II section 2.2.4) – un caractère dominant des collisions binaires de type $Na^+ - H_2$ pour les valeurs de l'angle χ proches du seuil ($20^\circ < \chi < 40^\circ$) et un comportement intermédiaire entre des interactions $Na^+ - H_2$ et $Na^+ - H$ à plus grand angle χ ($\chi > 50^\circ$).

Dans le cas d'une interaction de type $Na^+ - H$ ou $K^+ - H$, les équations du modèle reliant l'angle de diffusion et l'énergie transmise deviennent (avec $m_C =$ masse de H) :

$$E_T = \frac{4m_A m_B m_C^2}{(m_A + m_C)^2 (m_A + m_B)^2} E_0 \sin^2 \frac{\chi_1}{2}$$

$$\tan \chi = \frac{\sin \chi_1}{\frac{2m_B m_C + m_A (m_A + m_B)}{m_A (m_A + m_B + 2m_C)} + \cos \chi_1}$$

Par souci de clarté, seules les courbes correspondant à la contribution des collisions binaires $Na^+ - H$ – contribution majoritaire – ont été représentées sur la corrélation (E_{rel}, χ) (fig. III.7a).

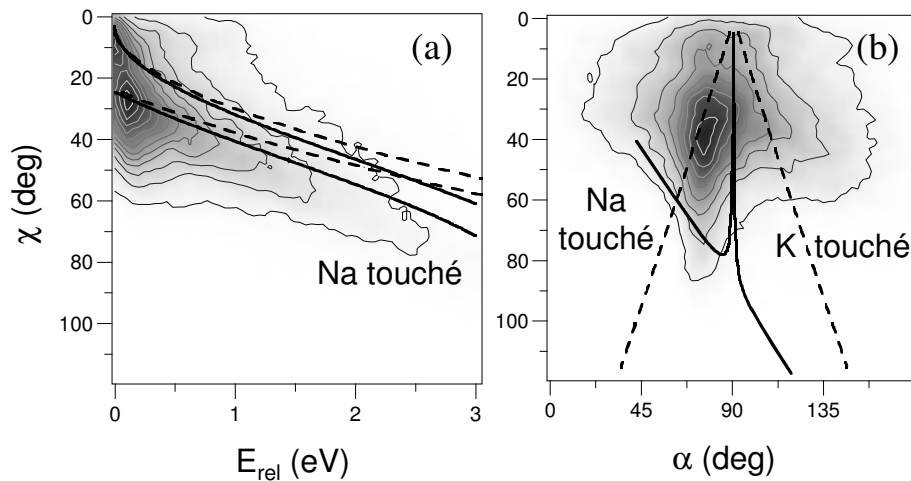


Fig. III.7 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) en angle χ et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{NaK}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na} + \text{H}_2$ à 2400 eV. Tirets : résultats du modèle binaire en supposant une collision sur H_2 considéré comme un tout ; lignes pleines : résultats du modèle binaire en considérant une collision sur un seul des deux atomes H de la cible.

2.2. Dissociation en $\text{Na}^+ + \text{K}$

2.2.1. Mécanisme électronique

Comme nous l'avons mentionné précédemment (cf. section 1 de ce chapitre), le peuplement du canal $\text{Na}^+ + \text{K}$ nécessite une transition électronique contrairement au canal $\text{Na} + \text{K}^+$.

La corrélation (Φ, χ) (fig. III.8) montre effectivement que pour les petits angles de diffusion ($\chi < 5^\circ$ pour He et $\chi < 10^\circ$ pour H_2) la dissociation se fait quasiment uniformément autour du plan de collision ce qui est une des caractéristiques d'un mécanisme électronique.

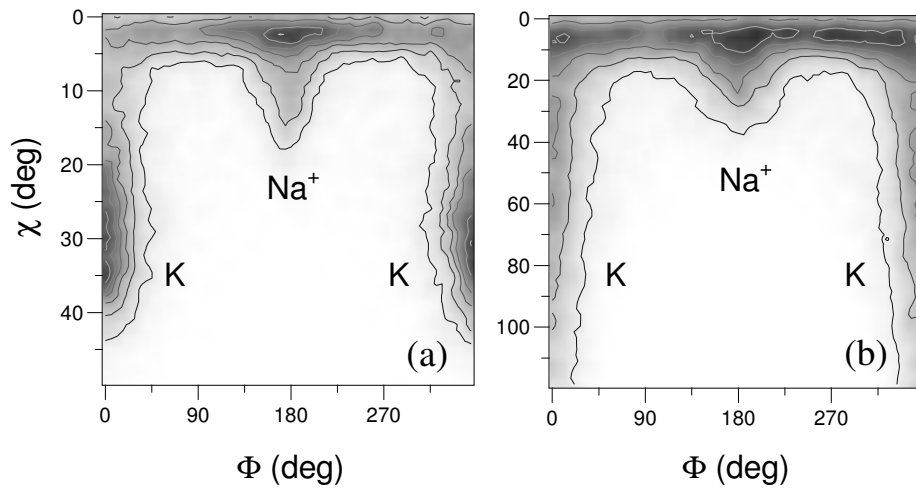


Fig. III.8 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour les systèmes : (a) $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K} + \text{He}$ et (b) $\text{NaK}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K} + \text{H}_2$ à 2400 eV. Le fragment diffusé à la suite de la collision binaire avec la cible est indiqué sous la structure correspondante.

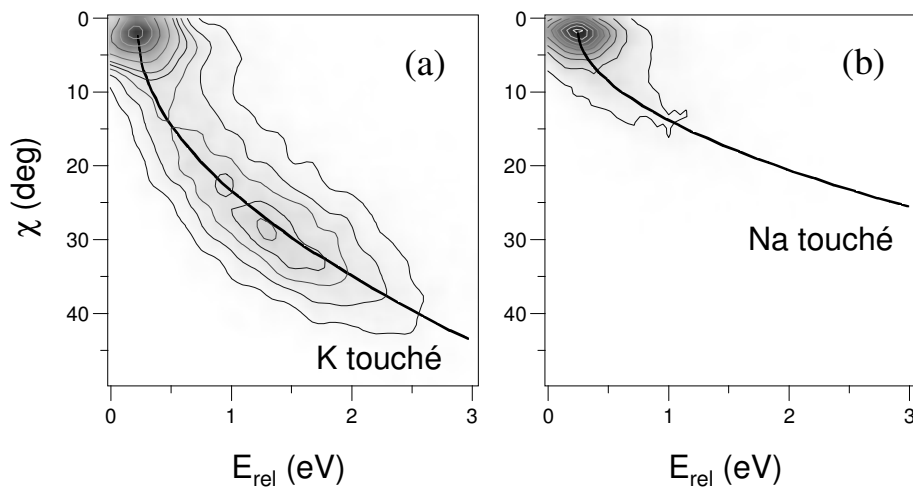


Fig. III.9 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) pour le système $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K} + \text{He}$ à 2400 eV filtrées suivant l'angle Φ : (a) $-90^\circ < \Phi < 90^\circ$ et (b) $90^\circ < \Phi < 270^\circ$. Lignes pleines : résultats du modèle binaire.

La figure III.9 montre les corrélations (E_{rel}, χ) filtrées suivant l'angle Φ . Ces corrélations font apparaître, à faible angle de diffusion, la contribution du mécanisme électronique indépendante de l'angle Φ associée à une énergie relative des fragments de l'ordre de 0,25 eV. Ceci permet d'attribuer à cette structure la transition vers le premier état électronique excité $^2\Sigma(4sK)$ (fig III.1).

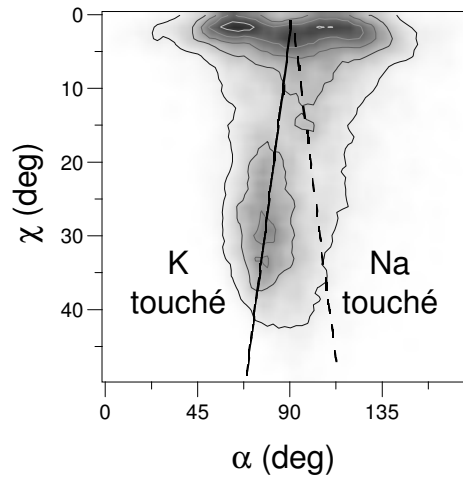


Fig. III.10 : Section efficace doublement différentielle en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{NaK}^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K} + \text{He}$ à 2400 eV. Ligne pleine et tirets : résultat du modèle binaire. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé.

La corrélation (α, χ) (fig III.10) montre que cet état $^2\Sigma(4sK)$ est préférentiellement peuplé lorsque l'angle entre l'axe de la molécule et l'axe de collision est voisin de 70° ou 110° . Ce résultat est identique à celui obtenu pour l'excitation de la molécule Na_2^+ de l'état fondamental $^2\Sigma_g(3s)$ vers le premier état électronique excité $^2\Sigma_u(3s)$ (cf. chapitre II section 2.1.2).

2.2.2. Combinaison des mécanismes électroniques et impulsionnels

Il apparaît nettement sur l'ensemble des résultats des collisions sur He (fig. III.8a, III.9 et III.10) et sur H_2 (fig. III.8b et III.11) une extension des contours expérimentaux vers les plus grands angles de diffusion (jusqu'à $\chi \cong 15^\circ$ pour He et jusqu'à $\chi \cong 30^\circ$ pour H_2).

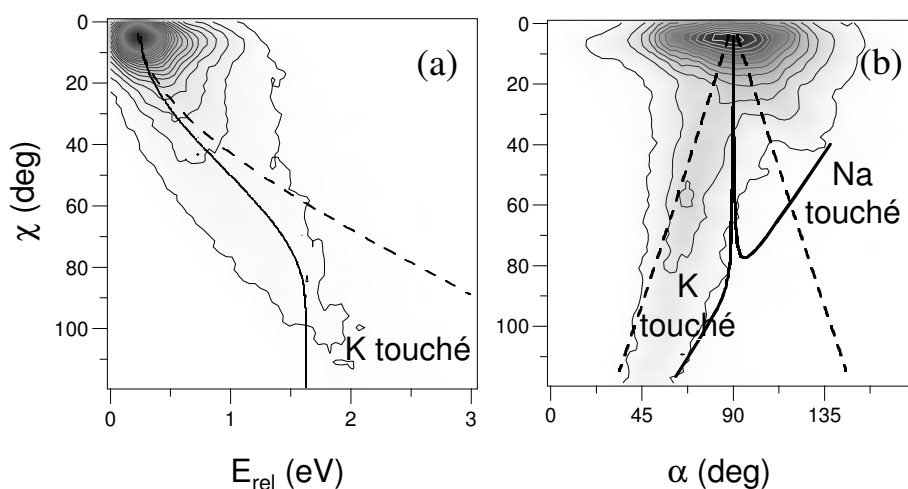


Fig. III.11 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) en angle χ et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $NaK^+ + H_2 \rightarrow Na^+ + K + H_2$ à 2400 eV. Tirets : résultats du modèle binaire en supposant une collision sur H_2 considéré comme un tout ; lignes pleines : résultats du modèle binaire en considérant une collision sur un seul des deux atomes H de la cible.

Pour ces structures qui viennent prolonger les contours correspondant au mécanisme électronique aux angles $\Phi \cong 0^\circ$ et 180° , l'énergie cinétique relative des fragments E_{rel} ainsi que l'angle α augmentent avec l'angle de diffusion χ en suivant les courbes données par le modèle binaire. Ce mécanisme qui a été observé et décrit dans le cas de Na_2^+ (cf. chapitre II section 2.3) est dû au faible transfert de quantité de mouvement qui accompagne l'excitation électronique lors de rencontre proche avec la cible.

Mais le résultat le plus surprenant réside dans la structure s'étendant à plus grand angle χ ($20^\circ < \chi < 40^\circ$ sur He et $40^\circ < \chi < 80^\circ$ sur H_2) caractéristique d'un grand transfert d'impulsion et n'apparaissant que dans le cas d'un cœur K^+ touché et diffusé en tant que fragment neutre. Cette structure serait due à l'apparition d'une voie de fragmentation conduisant à la dissociation en $Na^+ + K(4p)$ à la suite d'une collision inélastique He - K provoquant l'excitation du potassium en couche de cœur. Ce mécanisme est décrit et discuté dans la section suivante.

2.2.3. Mécanisme d'excitation par interaction de cœurs

L'étude des collisions atomiques gaz rares - alcalins dans la gamme d'énergie du keV a montrée l'existence de mécanismes d'excitation électronique apparaissant à courte distance d'approche par croisement de niveaux de la quasi-molécule correspondante [6, 7]. Ce type de mécanisme a été, par exemple, étudié en détail dans le cas de la collision He - Na [8]. Il met en jeu une interaction entre les orbitales 2p de Na et 1s de He. Une des deux orbitales moléculaires résultantes est promue et interagit avec l'orbitale 3s de Na permettant ainsi l'excitation de l'électron de valence vers l'orbitale 3p par l'intermédiaire d'un double croisement de niveaux à courte distance internucléaire.

Ceci amène à considérer un mécanisme semblable, schématisé sur la figure III.12, pour la collision He - K qui se produirait lors de la rencontre proche de la cible et du potassium – correspondant donc à de grands angles de diffusion – dans la collision He - NaK⁺.

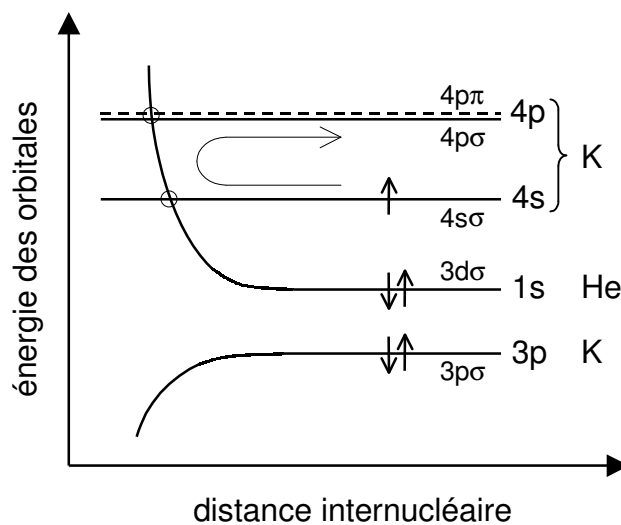


Fig. III.12 : Représentation schématique du diagramme d'orbitales moléculaires diabatiques du système K - He dans la région du croisement de niveaux responsable de l'excitation $K(4s) \rightarrow K(4p)$.

Lors de collisions à très courte distance d'approche entre le cœur ionique du potassium et la cible He, une forte interaction se produit par interpénétration des couches électroniques de cœur. Quatre électrons sont impliqués dans cette

interaction : les deux électrons 1s de He et deux électrons 3p de K^+ . Deux d'entre eux vont voir leur énergie de liaison augmenter en participant à une orbitale liante de type $3p\sigma$ de la quasi-molécule HeK^+ , l'énergie de liaison des deux autres va diminuer du fait de la promotion de l'orbitale anti-liante de type $3d\sigma$ de HeK^+ . La diminution de l'énergie de liaison de ces électrons qui s'accompagne d'une augmentation de l'étendue de l'orbitale peut alors engendrer une interaction avec l'électron de type $3s\sigma$ assurant la liaison de la molécule NaK^+ . Cette interaction peut conduire à l'excitation vers un état dissociatif corrélé au système $Na^+ + K(4p)$.

Etant donné le bon accord entre la structure associée à ce mécanisme et la courbe donnée par le modèle binaire pour une valeur d'énergie relative $E_{rel} = 0,25$ eV à $\chi = 0^\circ$ (fig. III.9a), il semble que l'état corrélé à $Na^+ + K(4p)$ atteint lors de ce processus ne soit pas l'état $^2\Sigma(K4p)$ – qui devrait coïncider avec une courbe partant à $\chi = 0^\circ$ de $E_{rel} \cong 1$ eV (fig III.1). Nous suggérons plutôt l'état $^2\Pi(4pK)$ qui doit probablement être moins répulsif par analogie avec l'état $^2\Pi_u(3p)$ de Na_2^+ (fig. II.6).

La structure associée à ce mécanisme est centrée sur $\chi \cong 30^\circ$ pour la collision avec He ce qui, compte tenu de la limitation en angle pour la détection du fragment neutre ⁽²⁾, revient à dire que le maximum se trouve à $\chi \geq 30^\circ$. Ceci permet, à l'aide du potentiel $He - K^+$ ⁽³⁾, de donner une borne pour la localisation du croisement de niveau, à savoir $r_0 \leq 1,9$ u.a.

Ce mécanisme doit également se manifester dans les collisions $K_2^+ + He$ et $K_2^+ + H_2$ pour les grands angles de diffusion et dans le cas d'un fragment heurté diffusé en tant qu'atome neutre ($\Phi \cong 0^\circ$). Nous avons souhaité le vérifier en étudiant la dissociation de K_2^+ induite par collision avec He et H_2 à 2400 eV.

La figure III.13 montre les corrélations (χ, Φ) obtenues pour ces deux systèmes. L'asymétrie qui apparaît sur cette figure, à partir de $\chi \cong 25^\circ$ avec He et $\chi \cong 50^\circ$ avec H_2 , au détriment de la structure à $\Phi \cong 180^\circ$ pourrait être due à ce mécanisme.

⁽²⁾ dans ce cas limitation partielle à partir de $\chi = 35^\circ$ et totale pour $\chi \geq 40^\circ$

⁽³⁾ estimé à partir d'une "loi de combinaison" [5]

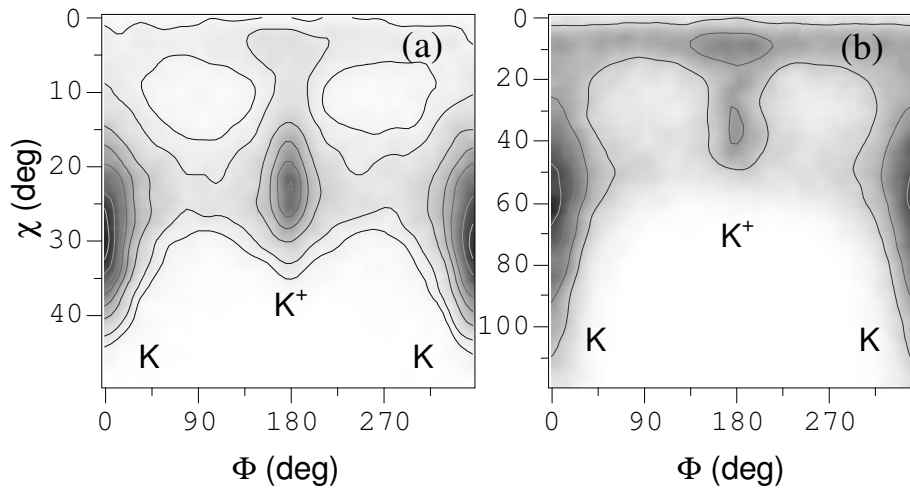


Fig. III.13 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour les systèmes (a) $K_2^+ + He \rightarrow K^+ + K + He$ et (b) $K_2^+ + H_2 \rightarrow K^+ + K + H_2$ à 2400 eV. Le fragment diffusé à la suite de la collision binaire avec la cible est indiqué sous la structure correspondante.

La comparaison des sections efficaces différentielles en χ filtrées suivant l'angle Φ pour l'ensemble des voies de dissociation de K_2^+ et NaK^+ (fig. III.14) permet de confirmer cette assertion.

Si ce mécanisme a lieu lors de collisions He - K_2^+ à courte distance d'approche entre la cible et un des cœurs, il doit en résulter, pour les grands angles χ , une prédominance des cas où le fragment heurté est diffusé en tant qu'atome neutre K sur les cas où il est diffusé en tant que K^+ . En conséquence, la contribution du mécanisme par interaction de cœurs peut être évaluée par soustraction des composantes à $\Phi \cong 0^\circ$ (K dévié) et à $\Phi \cong 180^\circ$ (K^+ dévié) (fig. III.14ab).

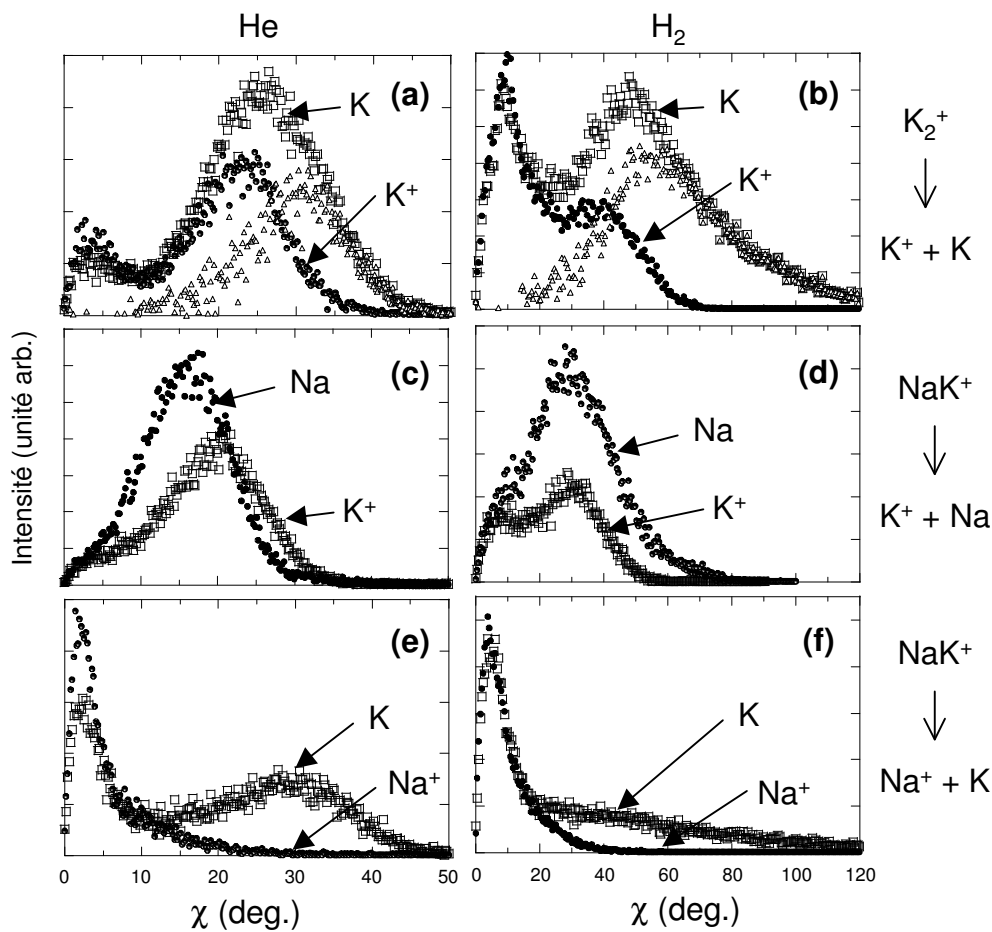


Fig. III.14 : Sections efficaces différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) filtrées suivant Φ pour les systèmes K_2^+ et NaK^+ sur He et H_2 à 2400 eV. $K_2^+ \rightarrow K^+ + K$ (a) sur He et (b) sur H_2 ; $NaK^+ \rightarrow K^+ + Na$ (c) sur He et (d) sur H_2 ; $NaK^+ \rightarrow Na^+ + K$ (e) sur He et (f) sur H_2 . Les contributions des différentes collisions binaires sont repérées sur les figures par le fragment le plus diffusé. Sur les figures (a) et (b) les triangles ouverts représentent la différence entre les deux contributions K diffusé (carrés ouverts) et K^+ diffusé (cercles pleins).

Une très grande similitude se dégage de la figure III.14 entre les composantes K^+ issues des fragmentations de NaK^+ (fig. III.14c) et de K_2^+ (fig. III.14a). Il en est de même pour la composante K de NaK^+ (fig. III.14e) due au mécanisme d'interaction de cœurs et la composante K de K_2^+ estimée à partir de la soustraction des deux composantes à $\Phi \cong 0^\circ$ et $\Phi \cong 180^\circ$ (fig. III.14a). Dans le cas de la collision sur H_2 , la comparaison entre les composantes K^+ est évidente (fig. III.14d et fig. III.14b). Pour ce qui est des composantes K (fig. III.14f et fig. III.14b), il faut remarquer que le

mécanisme d'interaction de cœurs se distingue moins nettement sur la figure III.14f du fait de l'importante contribution de l'excitation électronique ${}^2\Sigma(\text{Na}3s) \rightarrow {}^2\Sigma(\text{K}4s)$ à $\chi \leq 10^\circ$ et de la superposition de ce mécanisme avec un léger transfert d'impulsion s'ajoutant pour les angles $\chi \geq 10^\circ$ au mécanisme d'interaction de cœurs.

C. Courbin Gaussorgues *et al.* [8] ont montré qu'un mécanisme semblable d'interaction de cœurs conduisant à la production de Na(3p) intervient lors des collisions He - Na. Ce mécanisme doit donc pouvoir être observé dans les collisions He - NaK⁺ et He - Na₂⁺.

Cependant, en ce qui concerne la dissociation de NaK⁺ en Na + K⁺ à la suite d'une collision binaire He - Na, le mécanisme impulsif simple et le mécanisme d'interaction de cœurs conduisent tous deux à l'éjection d'un atome neutre Na et ne sont donc pas discernables (fig. III.14c et fig. III.14d).

L'étude de la dissociation de Na₂⁺ permet en revanche – de la même manière qu'avec K₂⁺ – d'estimer la contribution du mécanisme considéré ici par soustraction des composantes à $\Phi \cong 0^\circ$ (Na dévié) et à $\Phi \cong 180^\circ$ (Na⁺ dévié) (fig. III.15b). Les résultats présentés sur la figure III.15 sont issus de collisions de Na₂⁺ sur He à 2400 eV, énergie à laquelle l'ensemble des mécanismes mettant en jeu un transfert d'impulsion apparaissent à plus petit angle de diffusion et donc en dessous de la limite angulaire expérimentale ⁽⁴⁾ contrairement aux résultats obtenus à 1000 eV (cf. chapitre II section 2.2.5).

L'analyse de l'ensemble de la figure III.15 montre une dissociation tout à fait semblable à celle de K₂⁺ en collision avec He à 2400 eV et met ainsi en évidence la contribution du mécanisme d'interaction de cœurs à la dissociation du dimère Na₂⁺ dans le cas de rencontres proches He - Na.

Enfin, ce mécanisme peut également expliquer l'asymétrie entre les composantes à $\Phi \cong 0^\circ$ et à $\Phi \cong 180^\circ$ visible pour la collision Na₂⁺ + H₂ (cf. fig. II.17 et chapitre II section 2.2.5) de la même manière que dans le cas de la collision K₂⁺ + H₂ présenté ci-dessus.

⁽⁴⁾ dans ce cas limitation partielle à partir de $\chi = 20^\circ$ et totale pour $\chi \geq 30^\circ$

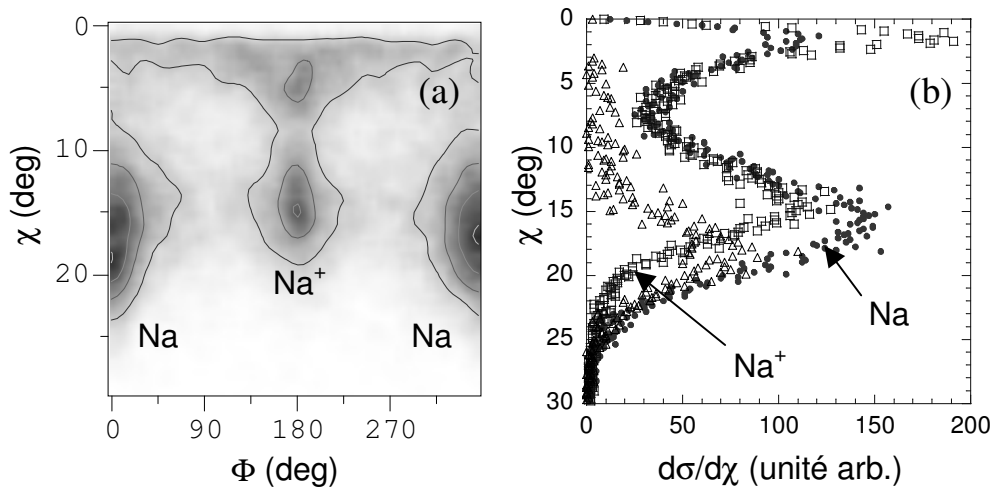


Fig. III.15 : (a) section efficace doublement différentielle en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) ; (b) section efficace simplement différentielle en angle χ filtrée suivant Φ pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2400 eV. Les contributions des différentes collisions binaires sont repérées par le fragment le plus diffusé. Sur la figure (b), les triangles ouverts représentent la différence entre les deux contributions Na diffusé (cercles pleins) et Na^+ diffusé (carrés ouverts).

Le Tableau III.1, qui résume les contributions de l'ensemble des mécanismes décrits dans ce chapitre pour les fragmentations de NaK^+ et K_2^+ par collision avec He et H_2 , montre que le mécanisme d'interaction de cœurs résultant de collisions He - K joue un rôle plus important dans le cas de K_2^+ que dans celui de NaK^+ , et ce malgré une énergie de collision légèrement plus faible dans le premier cas. Ceci s'explique par le fait que, bien que l'excitation primaire soit identique dans les deux cas, la phase finale de ce processus met en jeu l'électron le plus externe de l'ion moléculaire – $3s\sigma$ pour NaK^+ et $4s\sigma$ pour K_2^+ – dont l'énergie est différente dans ces deux cas.

		Fragment diffusé		ME	MI	ME + MI
NaK ⁺ + He E _{cm} = 145 eV	Na + K ⁺	K ⁺	4	35		
		Na		50		
	Na ⁺ + K	K	5	X	5	
		Na ⁺			1	
NaK ⁺ + H ₂ E _{cm} = 75 eV	Na + K ⁺	K ⁺	17	18		
		Na		52		
	Na ⁺ + K	K	8	X	4	
		Na ⁺			1	
K ₂ ⁺ + He E _{cm} = 117 eV	K + K ⁺	K	14	56	(26)	
		K ⁺		30	(0)	
K ₂ ⁺ + H ₂ E _{cm} = 60 eV	K + K ⁺	K	38	49	(36)	
		K ⁺		13	(0)	

Tableau III.1 : Probabilités relatives des mécanismes électroniques (ME), impulsionnels (MI) et des différents types de combinaisons des deux (MI + ME) dans les dissociations de NaK⁺ et K₂⁺ induites par collision avec He et H₂. Les valeurs indiquées entre parenthèses représentent la différence entre les deux contributions K diffusé ($\Phi = 0^\circ$) et K⁺ diffusé ($\Phi = 180^\circ$) attribuée au mécanisme d'interaction de cœur.

Références du chapitre III

1. A. Valance, *J. Chem. Phys.* **69**, 355 (1978)
2. M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton and Y.J. Picard, *Eur. Phys. J. D* **1**, 271 (1998)
3. S. Magnier and Ph. Millié, *Phys. Rev. A* **54**, 204 (1996)
4. S. Kita, K. Noda and H. Inouye, *J. Chem. Phys.* **63**, 4930 (1975)
5. F.T. Smith, *The Physics of Electronic and Atomic Collisions (VII ICPEAC) invited papers and progress reports*, North Holland Eds., pp 1-35
6. J.O. Olsen, N. Andersen and T. Andersen, *J. Phys. B* **10**, 1723 (1977)
7. N. Andersen, T. Andersen, P. Hedegaard and J.O. Olsen, *J. Phys. B* **12**, 3713 (1979)
8. C. Courbin Gaussorgues, V. Sidis and J. Vaaben, *J. Phys. B* **16**, 2847 (1983)

Chapitre IV

Fragmentation des agrégats Na_3^+ à Na_9^+

Plan du chapitre IV

1. Identification des mécanismes de fragmentation	123
2. Analyse des voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$	126
2.1. Mécanisme impulsif binaire direct	126
2.2. Mécanisme impulsif conduisant à de faibles valeurs d'énergie cinétique relative des fragments	132
2.2.1. Dissociations à grand angle de diffusion	132
2.2.2. Dissociations à faible angle de diffusion	135
2.4. Mécanisme électronique	138
3. Analyse des voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$ et $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na} + \text{Na}$	141
3.1. Analyse complète de la dissociation de Na_3^+ en $\text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na}$	142
3.2. Analyse des voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ (n>3)$	149
4. Discussion générale	154
4.1. Probabilités relatives de fragmentation	154
4.2. Discussion générale des mécanismes de fragmentation	156
Références du chapitre IV	161
Annexe du chapitre IV : Surfaces d'énergie potentielle de Na_3^+	165

Chapitre IV

Fragmentation des agrégats Na_3^+ à Na_9^+

1. Identification des mécanismes de fragmentation

L'absence d'information sur la masse des fragments neutres (cf. chapitre I section 11) amène à séparer l'analyse de la dissociation des agrégats en deux grandes parties : d'une part l'étude des voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+$ où l'identification de l'ion n'autorise aucun doute quant à la nature du fragment neutre et, d'autre part, l'étude des voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-m}^+$ (avec $1 < m < n$) pour lesquelles une multi-fragmentation ne peut être exclue.

La figure IV.1 donne une vue d'ensemble de la fragmentation des agrégats Na_2^+ à Na_9^+ induite par collision avec He par l'intermédiaire des corrélations ZZ qui offrent une première idée des mécanismes en jeu.

Les voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+$ correspondant sur la figure IV.1 à la diagonale principale font toutes apparaître une structure horizontale rappelant le mécanisme impulsional binaire mis en évidence dans la dissociation des dimères (cf. chapitres II et III). Mais certaines voies montrent également, en plus de cette structure horizontale, une structure plus ramassée correspondant à une dissociation caractérisée par une faible énergie cinétique relative des fragments.

Les autres voies de fragmentation ont un aspect très similaire aux voies donnant Na_{n-1}^+ à l'exception près des voies donnant Na^+ (première colonne sur la figure IV.1) qui présentent, en plus d'une structure verticale de type impulsionnelle, une importante composante de type électronique.

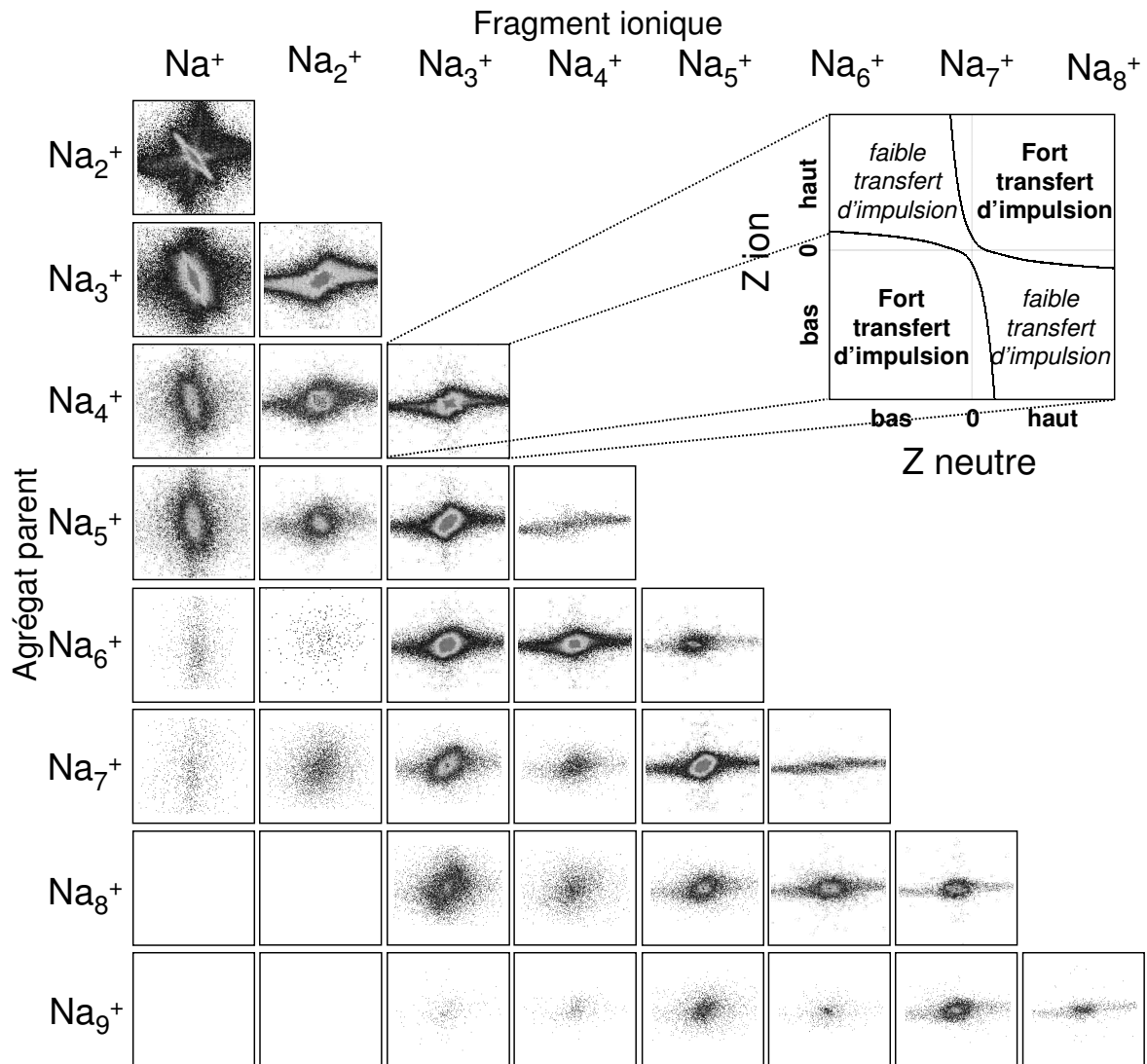


Fig. IV.1 : Tableau récapitulatif des corrélations ZZ pour l'ensemble des voies de fragmentation des agrégats Na_2^+ à Na_9^+ identifiées par la taille du fragment ionique. L'encart en haut à droite rappelle le mode d'interprétation des corrélations ZZ (cf. chapitre II section 1.2).

		Fragment ionique							
		Na^+	Na_2^+	Na_3^+	Na_4^+	Na_5^+	Na_6^+	Na_7^+	Na_8^+
Agrégat parent	Na_2^+	0,96							
	Na_3^+	1,43 <i>2,19</i>	1,38						
	Na_4^+	1,75	1,20 <i>1,96</i>	0,58					
	Na_5^+	1,80	1,74	0,74 <i>1,50</i>	0,87				
	Na_6^+	1,99	1,69	1,12	0,92 <i>1,68</i>	0,60			
	Na_7^+	2,09	2,26	1,45	1,68	0,95 <i>1,71</i>	1,14		
	Na_8^+	2,19	1,98	1,64	1,63	1,52	1,14 <i>1,90</i>	0,76	
	Na_9^+	2,34	2,63	1,91	2,37	2,02	2,07	1,31 <i>2,07</i>	1,31

Fig. IV.2 : Tableau récapitulatif des endothermicités pour la fragmentation des agrégats Na_2^+ à Na_9^+ d'après [1, 2, 3]. Nombre en gras : fragmentation en deux parties $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_p^+ + \text{Na}_{n-p}$; nombre en italique : fragmentation en trois parties $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na} + \text{Na}$.

2. Analyse des voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$

2.1. Mécanisme impulsionnel binaire direct

Les corrélations ZZ des voies $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_6^+$ (fig. IV.1) font uniquement apparaître la structure horizontale rappelant le mécanisme impulsionnel binaire qui semble par conséquent être le seul conduisant à ces voies de fragmentation. Il paraît donc intéressant de commencer l'analyse des mécanismes par ce cas simple.

L'analyse complète des dissociations de Na_5^+ en Na_4^+ et de Na_7^+ en Na_6^+ confirme le caractère impulsionnel binaire que suggèrent les corrélations ZZ. En effet, pour ces deux systèmes, l'énergie cinétique relative des fragments augmente avec l'angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (fig. IV.3ac) en suivant les courbes données par le modèle binaire utilisé auparavant pour caractériser la dissociation des dimères (cf. chapitres II et III). De plus, la dissociation se fait exclusivement dans le plan de collision – défini par les vitesses de l'atome d'hélium avant et après diffusion – (fig. IV.3bd) en suivant la direction du transfert d'impulsion comme le montre également la figure IV.4.

Ces résultats montrent que la dissociation des systèmes Na_5^+ et Na_7^+ dans les voies produisant un monomère neutre unique résulte exclusivement de l'interaction binaire entre la cible et un des cœurs ioniques constitutifs de l'agrégat conduisant à son éjection hors du système. Le reste de l'agrégat apparaît donc au cours de ce mécanisme comme spectateur de la collision. Dans ce processus, l'énergie transmise au cours de la collision est, à l'exception près de l'énergie de liaison de l'atome éjecté, intégralement transformée en énergie cinétique relative des fragments. Dans le cadre du modèle binaire, l'énergie relative E_{rel} s'exprime donc en fonction de l'énergie transmise E_{T} , de l'endothermicité E_{D} du canal considéré ainsi que de l'énergie interne initiale E_{int} de l'agrégat $E_{\text{rel}} = E_{\text{T}} - E_{\text{D}} + E_{\text{int}}$ où l'énergie E_{T} , transmise lors de la collision binaire de la cible sur l'un des cœurs Na^+ , est liée à l'angle de diffusion χ du centre de masse de l'agrégat par les relations données au chapitre III section 2.1.1.

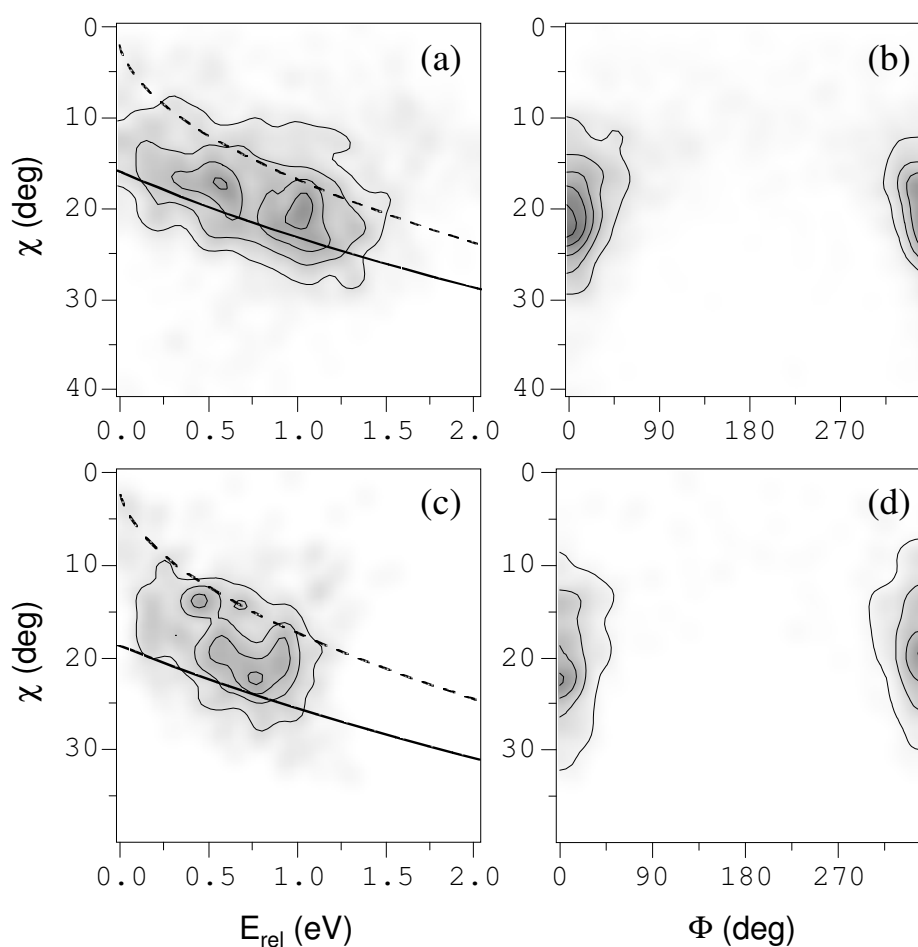


Fig. IV.3 : Sections efficaces doublement différentielles ⁽¹⁾ (a) et (c) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) et (d) en angle χ et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) respectivement pour les systèmes $\text{Na}_5^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_4^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2600 eV et $\text{Na}_7^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_6^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 3100 eV. Lignes pleines et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 0,87$ eV pour Na_5^+ et 1,14 eV pour Na_7^+ [1, 2, 3].

⁽¹⁾ Dans ce chapitre, à l'exception de la figure IV.6, les contours des cartes de corrélations sont représentés en échelle linéaire.

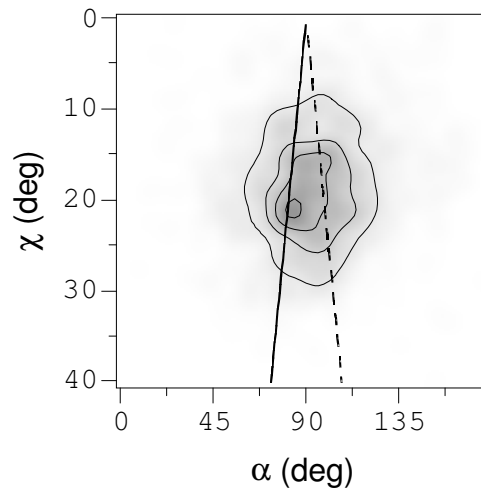


Fig. IV.4 : Section efficace doublement différentielle en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{Na}_5^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_4^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2400 eV. Ligne pleine et tirets : résultat du modèle binaire. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé.

Il est remarquable que ce mécanisme contribue à l'ensemble des voies de fragmentation conduisant à l'éjection d'un monomère neutre comme en témoignent les structures horizontales qui émergent des corrélations ZZ (fig. IV.1) ainsi que la partie des contours expérimentaux visible sur la corrélation (Φ, χ) au voisinage de $\Phi = 0^\circ$ et sur la corrélation (E_{rel}, χ) à grand angle de diffusion et à grande énergie relative suivant les prédictions du modèle binaire (fig. IV.5ac, fig. IV.6ac et fig. IV.7a). D'autre part, pour ces dissociations à grande énergie cinétique relative des fragments, l'ensemble des corrélations (Φ, χ) (fig. IV.5bd, IV.6bd et IV.7b) – ou encore les corrélations (Φ, χ) et (α, χ) correspondant aux résultats $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}$ filtrés pour les grandes valeurs d'énergie relative (fig. IV.8b et IV.9b) – indiquent que la dissociation se fait exclusivement dans le plan de collision en suivant la direction du transfert d'impulsion ce qui est également caractéristique d'un mécanisme binaire.

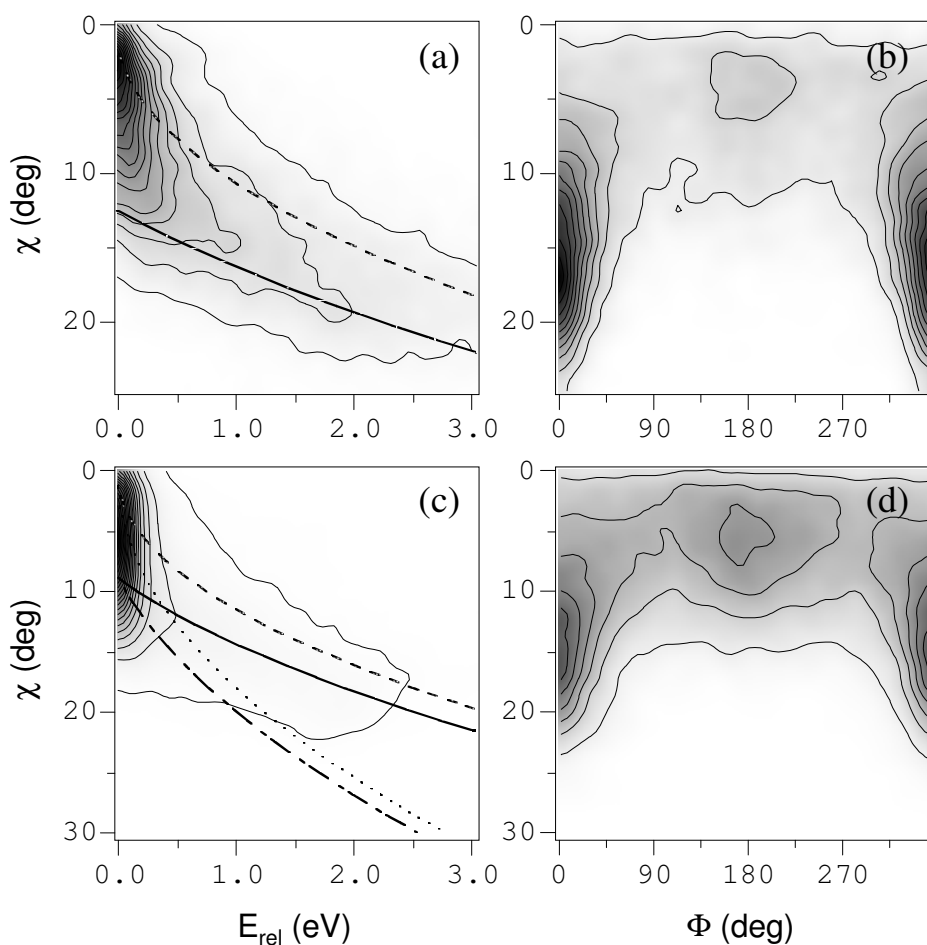


Fig. IV.5 : Sections efficaces doublement différentielles (a) et (c) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) et (d) en angle χ et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) respectivement pour les systèmes $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 4800 eV et $\text{Na}_4^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 5000 eV. Lignes pleines et tirets : résultats du modèle binaire simple donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 1,38$ eV pour Na_3^+ et 0,58 eV pour Na_4^+ [1, 2, 3]. Tirets-points et points : résultats du modèle binaire pour Na_4^+ en tenant compte d'une redistribution de l'énergie transmise (voir section suivante).

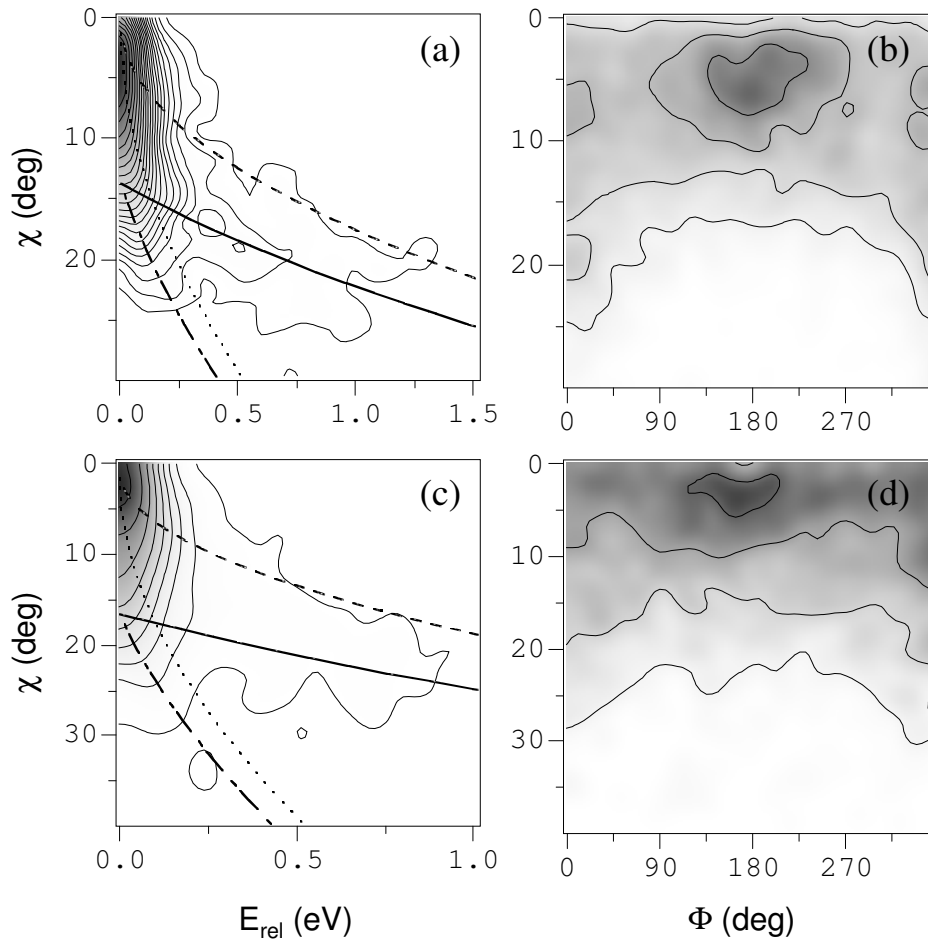


Fig. IV.6 : Sections efficaces doublement différentielles ⁽²⁾ (a) et (c) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) et (d) en angle χ et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) respectivement pour les systèmes $Na_6^+ + He \rightarrow Na_5^+ + Na + He$ à 2700 eV et $Na_8^+ + He \rightarrow Na_7^+ + Na + He$ à 3100 eV. Lignes pleines et tirets : résultats du modèle binaire simple donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 0,6$ eV pour Na_6^+ et 0,76 eV pour Na_8^+ [1, 2, 3]. Tirets-points et points : résultats du modèle binaire en tenant compte d'une redistribution de l'énergie transmise (voir section suivante).

⁽²⁾ Pour cette figure, les contours des cartes de corrélations sont représentés en échelle logarithmique avec des facteurs entre les contours de 1,2 pour (a) et 1,5 pour (b) (c) et (d).

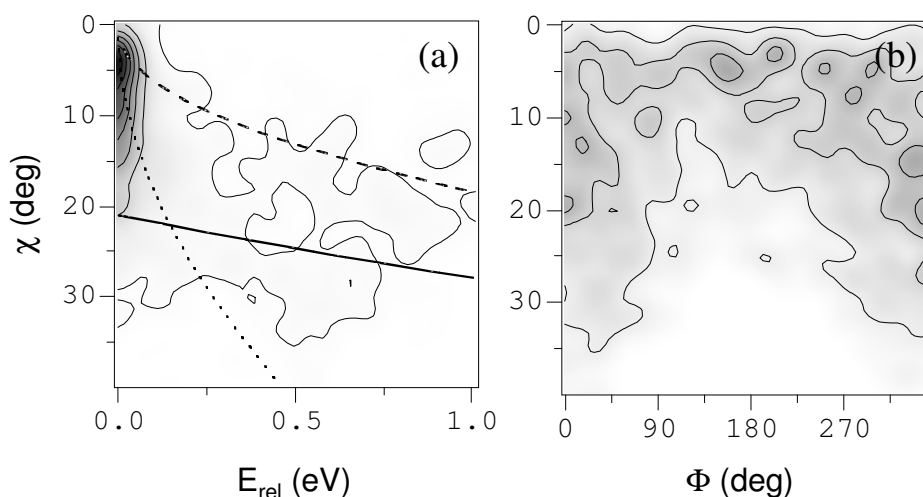


Fig. IV.7 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) en angle χ et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour le système $\text{Na}_9^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_8^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 3500 eV. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire simple donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 1,31$ eV [1, 2, 3]. Tirets-points et points : résultats du modèle binaire en tenant compte d'une redistribution de l'énergie transmise (voir section suivante).

Deux points importants doivent ici être mentionnés :

Le premier est la diminution de l'importance relative de ce mécanisme lorsque la taille de l'agrégat augmente ce qui se voit assez bien en particulier sur les corrélations (Φ, χ) où la contribution des dissociations autour de $\Phi = 0^\circ$ décroît avec la taille du système (fig. IV.5bd et IV.6bd). Ceci se conçoit assez bien dans la mesure où, le nombre d'atomes de l'agrégat augmentant, il devient de moins en moins probable que l'atome d'hélium ne touche qu'un et un seul cœur Na^+ et que celui-ci soit éjecté sans transférer d'énergie aux autres constituants de l'agrégat.

Le second point concerne les voies $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_4^+ + \text{Na}$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_6^+ + \text{Na}$ pour lesquelles ce mécanisme apparaît comme étant le seul conduisant à leur peuplement. La raison en est que ces voies ne sont pas les plus favorables du point de vue énergétique (fig. IV.2). Ainsi, si l'énergie n'est pas déposée de manière ponctuelle et sans réarrangement comme c'est le cas pour ce mécanisme, le système fragmentera

majoritairement suivant la voie de plus basse endothermicité, à savoir $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na}_2$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_2$. Nous reviendrons sur ces deux points dans la section 4 de ce chapitre après avoir caractérisé les autres types de mécanismes de fragmentation.

2.2. Mécanisme impulsional conduisant à de faibles valeurs d'énergie cinétique relative des fragments

Pour les canaux $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ avec $n = 3, 4, 6$ et 8 – voies de fragmentation de plus basse endothermicité – une partie importante des résultats apparaît à faible énergie cinétique relative des fragments (fig. IV.5 et IV.6). Nous allons à partir de maintenant considérer deux domaines d'angle de diffusion χ . Ces deux domaines seront délimités par l'angle seuil χ_{seuil} correspondant à l'énergie minimale nécessaire – transmise par une collision binaire entre la cible et un des cœurs ioniques – pour qu'un agrégat d'énergie interne nulle dissocie suivant une voie donnée.

2.2.1. Dissociations à grand angle de diffusion

Lorsque la taille du système augmente, il apparaît progressivement une extension des contours des corrélations (E_{rel}, χ) à faible énergie relative et à grand angle de diffusion ($\chi > \chi_{\text{seuil}}$). Ces valeurs d'angle de diffusion sont comparables à celles correspondant au mécanisme impulsional binaire direct décrit dans la section précédente (fig. IV.6ac). Ces résultats évoquent un mécanisme où l'énergie transmise lors de la collision est redistribuée sur les différents degrés de liberté de l'agrégat par l'intermédiaire de collisions entre les atomes de l'agrégat. Après dissociation, l'énergie transmise doit se retrouver sous forme d'énergie cinétique relative des fragments et d'énergie interne rovibrationnelle du fragment ionique Na_{n-1}^+ .

Considérons un mécanisme où l'excitation primaire est une collision binaire de la cible sur un cœur Na^+ et où, dans un deuxième temps, l'atome heurté partage l'impulsion transférée lors de l'excitation avec les autres atomes de l'agrégat. L'énergie transmise E_T lors de la collision binaire a ainsi la possibilité d'être redistribuée sur l'ensemble des degrés de liberté internes du système. L'énergie

cinétique relative des fragments E_{rel} est alors d'autant plus faible que le nombre n d'atomes de l'agrégat est plus grand.

En supposant une redistribution statistique de l'énergie transmise et de l'énergie interne initiale sur l'ensemble des degrés de liberté de vibration de l'agrégat, l'énergie relative moyenne des fragments $\overline{E_{\text{rel}}}$ peut être évaluée d'après P.C. Engelking [4] en utilisant la relation

$$\overline{E_{\text{rel}}} = \frac{2(E_{\text{T}} + E_{\text{int}} - E_{\text{D}})}{3n - 7}$$

où E_{D} représente l'endothermicité du canal considéré et où l'énergie transmise E_{T} est déterminée en fonction de l'angle de diffusion par l'intermédiaire du modèle binaire.

Dans l'hypothèse où une telle redistribution est effective, les contours expérimentaux s'étendant à grand angle de diffusion et à faible énergie relative devraient suivre la courbe donnée par la formule ci-dessus avec pour limite supérieure celle correspondant à $E_{\text{int}} = 0$ eV. De tels résultats apparaissent effectivement pour les systèmes $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}$ et $\text{Na}_8^+ \rightarrow \text{Na}_7^+ + \text{Na}$ sur la corrélation (E_{rel}, χ) (fig. IV.6) ce qui confirme l'analyse qui est faite de ce mécanisme.

De même, une redistribution d'énergie par l'intermédiaire de collisions entre les atomes de l'agrégat ne doit pas conduire à une dissociation dans le plan de diffusion de l'hélium. Chacune des collisions conduisant au partage de l'énergie s'effectue dans un plan qui lui est propre. Ceci ôte bien entendu tout sens à un plan de collision unique. Nous conserverons néanmoins par la suite l'appellation de "plan de collision" pour définir le plan de diffusion de l'atome d'hélium dans les cas où le dépôt d'énergie résulte d'une interaction binaire entre l'hélium et un des cœurs ioniques de l'agrégat.

Les corrélations (Φ, χ) et (α, χ) correspondant aux résultats $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}$ filtrés pour les faibles valeurs d'énergie relative (fig. IV.8a et IV.9a) montrent en effet que la dissociation se fait uniformément autour du plan de collision jusqu'à des valeurs d'angle de diffusion comparables à celles engendrées par le mécanisme impulsif binaire direct (fig. IV.8b et IV.9b).

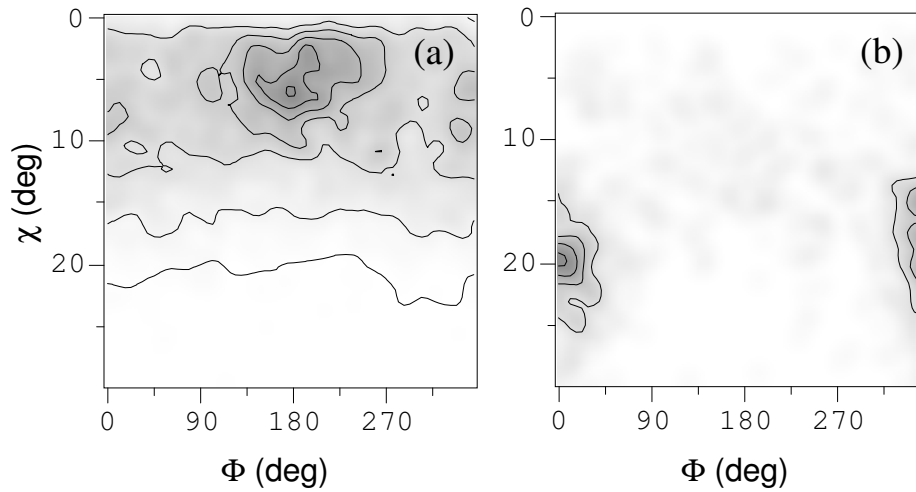


Fig. IV.8 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour le système $\text{Na}_6^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2600 eV filtrées suivant l'énergie cinétique relative des fragments : (a) $E_{\text{rel}} < 0,2 \text{ eV}$ et (b) $E_{\text{rel}} > 0,2 \text{ eV}$.

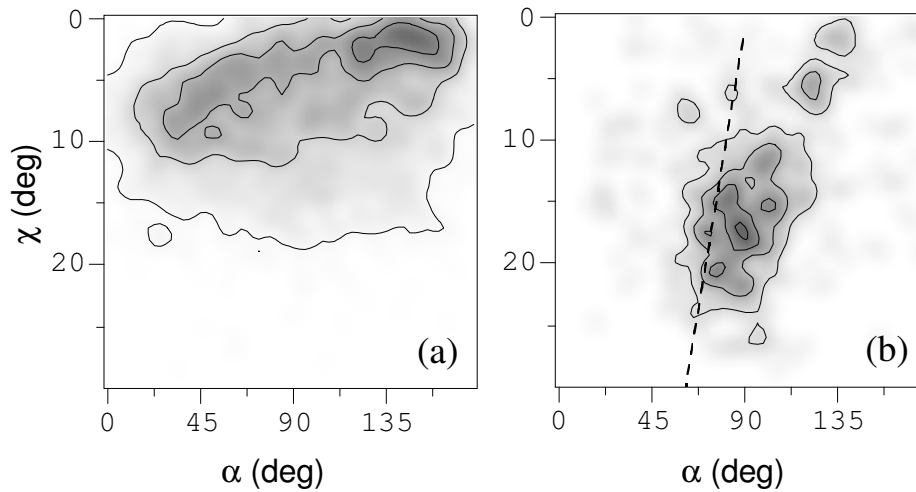


Fig. IV.9 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{Na}_6^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2600 eV filtrées suivant l'énergie cinétique relative des fragments : (a) $E_{\text{rel}} < 0,2 \text{ eV}$ et (b) $E_{\text{rel}} > 0,2 \text{ eV}$. Tirets : résultat du modèle binaire. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé.

2.2.2. Dissociations à faible angle de diffusion

Dans tous les cas où la voie de fragmentation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ est celle de plus basse endothermicité ($n = 3, 4, 6$ et 8) les résultats expérimentaux révèlent une importante contribution des collisions caractérisées par un faible angle de diffusion ($\chi < \chi_{\text{seuil}}$) (fig. IV.5 et IV.6). Cette contribution, contrairement à celle du mécanisme impulsif binaire direct, augmente avec la taille du système.

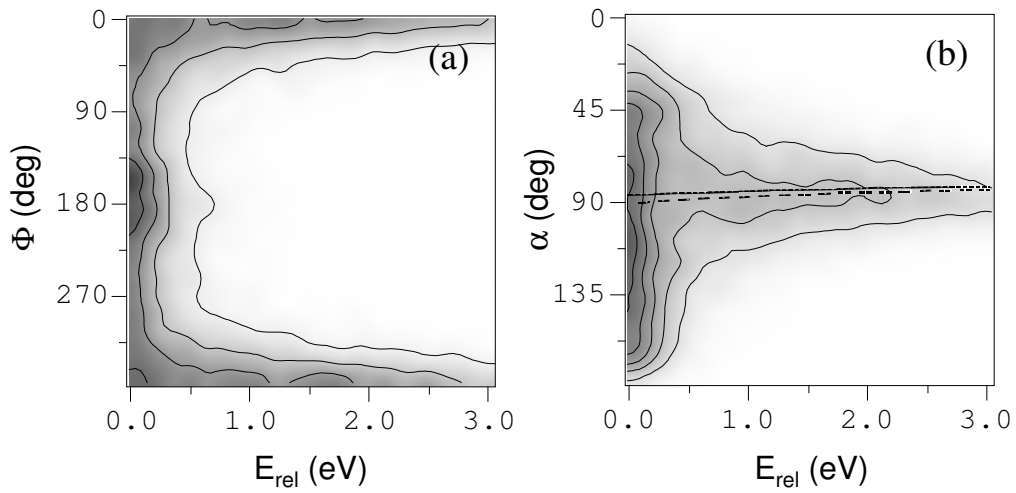


Fig. IV.10 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) et (b) en énergie E_{rel} et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) pour le système $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 4800 eV. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{\text{int}} \cong 0$ eV et $E_{\text{int}} \cong E_D = 1,38$ eV [1, 2, 3].

Ces collisions à faible angle de diffusion conduisent, comme dans le cas du mécanisme décrit dans la section précédente, à une dissociation pratiquement uniformément répartie autour du plan de collision (fig. IV.8a et IV.9a). Les corrélations (E_{rel}, Φ) et (E_{rel}, α) liées à la dissociation de Na_3^+ en $\text{Na}_2^+ + \text{Na}$ (fig. IV.10) montrent clairement que l'ensemble des résultats donnant de faibles valeurs d'énergie relative correspondent à des dissociations uniformément distribuées autour du plan de collision alors que les grandes valeurs d'énergie relative, associées au mécanisme impulsif binaire direct, correspondent bien à des dissociations

dans le plan de collision (fig. IV.10a) et suivant la direction du transfert d'impulsion (fig. IV.10b).

Le système $\text{Na}_3^+ \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na}$ est le cas le plus simple où se manifeste déjà significativement ce type de mécanisme de fragmentation. La corrélation ZZ correspondant à ce canal (fig. IV.11) possède deux composantes principales toutes deux de type impulsional. La première est la structure horizontale correspondant au mécanisme impulsional binaire direct décrit dans la section 2.1 de ce chapitre. Au cours de ce processus, le fragment ionique Na_2^+ est quasiment spectateur de la collision comme en témoigne sa très faible déviation. La deuxième composante est la structure plus ramassée correspondant à une dissociation à faible énergie cinétique relative des fragments. Dans ce cas, la déviation équivalente des deux fragments évoque un partage de l'énergie transmise lors de la collision. La corrélation (E_{rel}, χ) (fig. IV.5a) montre que ce mécanisme impulsional conduisant à une faible énergie relative est bien associé à la contribution à faible angle de diffusion.

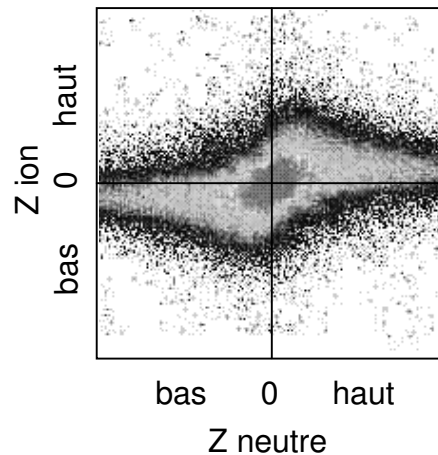


Fig. IV.11 : Corrélation ZZ pour la voie de fragmentation $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{He}$.

Plusieurs hypothèses peuvent à ce stade être proposées pour expliquer ces résultats.

Tout d'abord, la dissociation à faible angle de diffusion peut s'expliquer soit par une importante énergie interne initiale de l'agrégat parent soit par une transition électronique vers un état faiblement lié ou faiblement répulsif accompagnée de

transfert d'impulsion. Cependant, cette dernière hypothèse est mise en défaut par le fait – constaté par exemple pour Na_2^+ (fig. II.17), NaK^+ (fig. III.8) et Na_4^+ (fig. IV.14) – qu'un transfert d'impulsion accompagnant une excitation électronique, même assez faible, conduit à une dissociation dans le plan de collision. Or, à partir de Na_3^+ et pour tous les systèmes présentant ce type de fragmentation à faible angle de diffusion, la dissociation se fait exactement comme dans le cas de Na_6^+ (fig. IV.8a et IV.9a) ou encore Na_4^+ (fig. IV.14) c'est-à-dire uniformément autour du plan de collision et ce jusqu'à des angles χ relativement importants. L'énergie interne initiale de l'agrégat semble donc être l'explication la plus plausible aux dissociations à faible angle de diffusion.

D'autre part, la dissociation hors du plan de diffusion de la cible peut être vue comme le résultat de collisions multiples entre la cible et plusieurs atomes de l'agrégat, ou encore de collisions multiples intra-agrégat c'est-à-dire entre les cœurs Na^+ .

La première de ces deux hypothèses peut se justifier par le fait que si l'agrégat possède initialement une énergie interne assez importante, une faible quantité d'énergie suffit à engendrer sa fragmentation. Or de faibles transferts d'énergie correspondent à des collisions à faible angle de diffusion c'est-à-dire à grands paramètres d'impact pour lesquels la cible commence à percevoir l'agrégat dans son ensemble. Le dépôt d'énergie résulterait alors d'une succession de plusieurs collisions assez douces donnant une orientation de la dissociation quelconque par rapport au plan de la première collision, c'est-à-dire au plan de diffusion de l'atome d'hélium.

La deuxième hypothèse se rapproche du mécanisme impulsionnel avec redistribution d'énergie décrit dans la section précédente. Le partage de l'énergie transmise au cours de la collision avec la cible peut être décrit en terme de collisions multiples entre les atomes de l'agrégat. Chacune de ces collisions pouvant avoir lieu dans un plan différent, la fragmentation se fera là encore dans une direction quelconque autour du plan de diffusion de l'atome d'hélium.

Afin de clarifier ces différents points et de savoir quel type de mécanisme gouverne ces dissociations à faible angle de diffusion, nous avons simulé la fragmentation induite par collision de petits agrégats par dynamique moléculaire. Ces simulations (décrites en détail dans le chapitre V) ont établi que le mécanisme

donnant lieu à la fragmentation des agrégats à faible angle de diffusion, à faible énergie cinétique relative des fragments, hors du plan de diffusion de l'hélium et ne suivant pas la direction du transfert d'impulsion correspond à la collision sur un agrégat initialement chaud et pour laquelle le transfert d'énergie se fait toujours principalement par interaction binaire He - Na.

2.4. Mécanisme électronique

Un agrandissement de la partie centrale des corrélations ZZ pour les voies $\text{Na}_3^+ \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na}$ (fig. IV.12) et $\text{Na}_4^+ \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na}$ (fig. IV.13) fait apparaître pour chacune de ces voies une structure dont la pente négative correspond au rapport des masses des fragments neutre et ionique.

Ce résultat, caractéristique d'une dissociation sans transfert d'impulsion, révèle la contribution d'un mécanisme électronique dans les voies produisant un atome neutre.

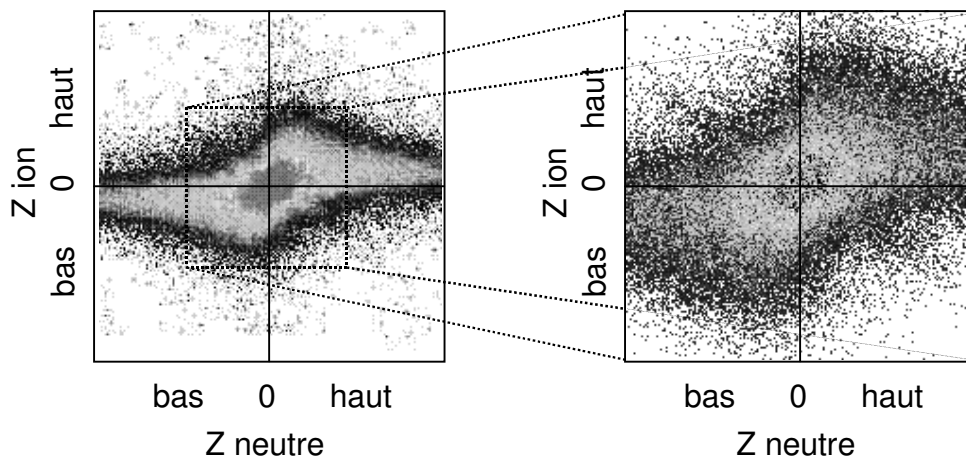


Fig. IV.12 : Détail de la partie central de la corrélation ZZ pour le système $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 4800 eV.

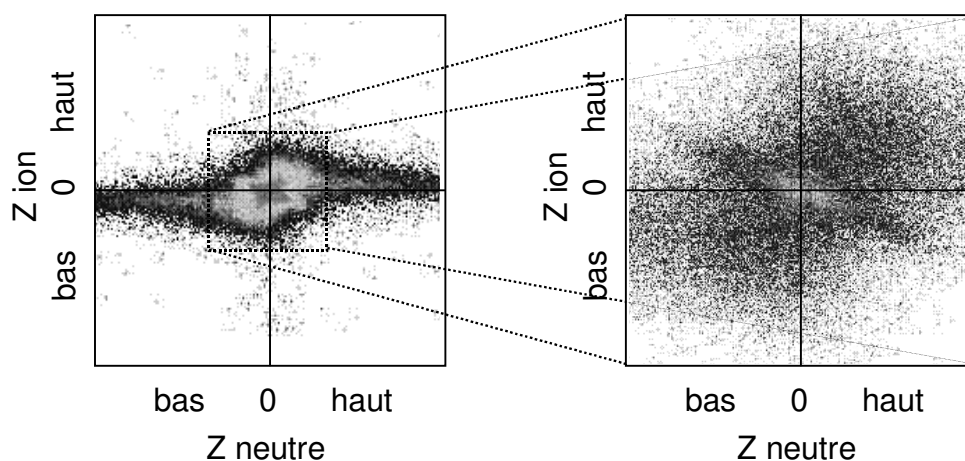


Fig. IV.13 : Détail de la partie central de la corrélation ZZ pour le système $\text{Na}_4^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 5000 eV.

Afin de préciser les caractéristiques de ce mécanisme électronique et d'estimer sa proportion relative par rapport aux autres mécanismes, nous avons séparé les différentes contributions apparaissant sur les corrélations ZZ par des filtrages appropriés. La figure IV.14 donne un exemple d'une telle séparation dans le cas de la dissociation de Na_4^+ en $\text{Na}_3^+ + \text{Na}$. La contribution du mécanisme impulsif direct (cf. section 2.1 de ce chapitre) est en premier lieu isolée par un filtrage des données suivant l'énergie cinétique relative des produits E_{rel} . Les contributions du mécanisme impulsif avec redistribution d'énergie (cf. section 2.2 de ce chapitre) et du mécanisme électronique correspondant aux dissociations pour lesquelles E_{rel} est inférieure à 0,3 eV sont par la suite séparées par un filtrage adéquat de la corrélation ZZ.

Les proportions relatives des différents mécanismes ainsi obtenues sont de 45 % pour le mécanisme impulsif direct, 30 % pour le mécanisme impulsif avec redistribution d'énergie et 25 % pour le mécanisme électronique. L'évolution de ces contributions avec la taille du système est discutée dans la section 4 de ce chapitre. Notons que la contribution des mécanismes électroniques conduisant à une fragmentation de type $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ est assez importante (20 à 30 %) pour les agrégats à nombre n d'atomes pair et qu'elle est faible (de l'ordre de 10 % au maximum pour Na_3^+ et Na_9^+) voire inexistante (pour Na_5^+ et Na_7^+) lorsque n est impair. Ce résultat qui apparaît comme un effet de l'appariement des électrons se

manifeste en fait pour l'ensemble des voies de fragmentation (cf. section 4 de ce chapitre).

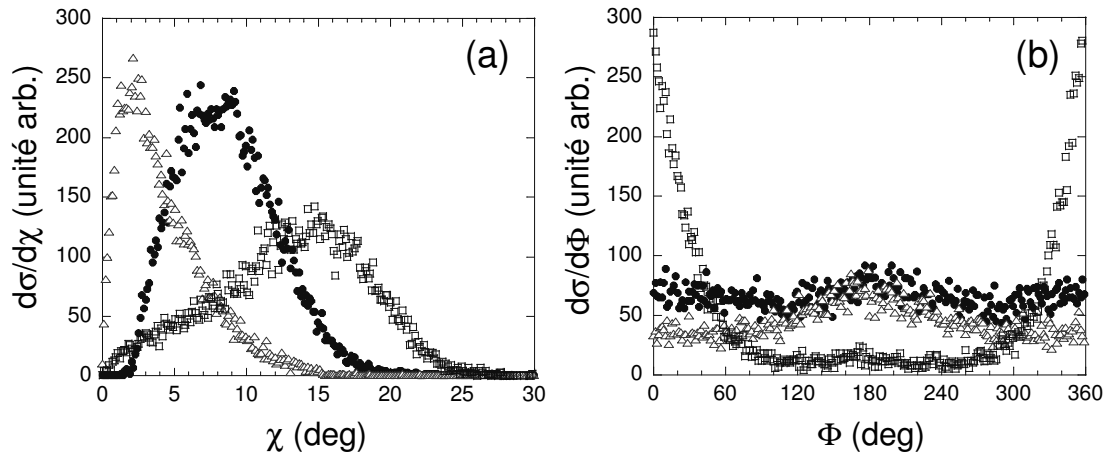


Fig. IV.14 : Contribution des différents types de mécanismes aux sections efficaces différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et (b) en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) pour le système $Na_4^+ + He \rightarrow Na_3^+ + Na + He$ à 5000 eV. Triangles ouverts : contribution du mécanisme électronique ; carrés ouverts et cercles pleins : contributions respectives des mécanismes impulsifs direct et avec redistribution d'énergie.

Le mécanisme électronique présente un maximum à $\chi \cong 2^\circ$ (fig. IV.14a) et une extension vers $\chi \cong 10-15^\circ$ évoquant la combinaison du mécanisme électronique et d'un faible transfert d'impulsion. Le maximum local à $\Phi = 180^\circ$ visible pour les petits angles χ sur l'ensemble des distributions en Φ (fig. IV.5bd, IV.6bd, IV.8a, IV.14b) provient d'ailleurs très vraisemblablement de la coexistence de ces deux mécanismes. En effet, plaçons nous dans le cas où une collision qui a provoqué l'excitation électronique de l'agrégat Na_n^+ vers un état dissociant en $Na_{n-1}^+ + Na$ a également donné lieu à un faible transfert d'impulsion sur l'un des n cœurs. Par un raisonnement simpliste on peut alors dire qu'il y a $(n-1)$ fois plus de chance que le cœur touché participe au fragment ionique Na_{n-1}^+ qu'au fragment neutre Na. En conséquence, la déviation légèrement plus importante de l'ion – conduisant à une valeur de Φ proche de 180° – doit dominer dans le cas d'un léger transfert d'impulsion accompagnant une excitation électronique.

3. Analyse des voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$ et $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na} + \text{Na}$

Cette section présente des résultats préliminaires obtenus sur la fragmentation en trois parties des agrégats de sodium. L'étude de ces voies de dissociation prélude à une analyse complète des mécanismes de fragmentation et de multi-fragmentation des agrégats induites par collision.

L'étude des voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+$ peut être abordée de deux manières différentes.

Il est d'une part possible d'analyser spécifiquement la dynamique de fragmentation en trois produits en ne conservant que les événements pour lesquels l'ion Na_{n-2}^+ est détecté en coïncidence avec deux produits neutres. Cette analyse nécessite la détermination des temps de vol et des positions de l'ensemble des produits de la collision. Ceci est possible grâce à l'utilisation d'un système permettant la localisation quasi simultanée de deux particules sur un même détecteur.

On peut d'autre part obtenir des informations sur l'ensemble des mécanismes conduisant aux fragmentations en deux et trois parties en tenant compte de la totalité des coïncidences entre Na_{n-2}^+ et au moins une particule neutre. Dans le cas où deux atomes Na sont produits, leur faible efficacité de détection (cf. chapitre I section 10) conduit le plus souvent à l'observation d'un seul des deux atomes neutres qui ne permet pas de distinguer cette voie de celle produisant un dimère neutre. Ceci rend impossible l'analyse directe des mécanismes contribuant à la dissociation en $\text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$. Des informations indirectes peuvent néanmoins être déduites en comparant les probabilités relatives des différents mécanismes (électronique, impulsional direct ou indirect, ...) et celles des fragmentations en deux et trois parties.

L'estimation des probabilités relatives de fragmentation en deux parties (probabilité $1-x$) et en trois parties (probabilité x) nécessite la connaissance de l'efficacité absolue de détection des monomères neutres (efficacité ϵ_1) et des dimères neutres (efficacité ϵ_2). Ces probabilités sont déduites du rapport des nombres

d'événements correspondant à la coïncidence d'un fragment ionique avec un seul fragment neutre (N_1 événements) ou avec deux fragments neutres (N_2 événements).

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{x\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2(1-x) + 2x\varepsilon_1(1-\varepsilon_1)}$$

En supposant $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$ (cf. chapitre I section 10), on obtient :

$$x = \frac{2 \frac{N_2}{N_1}}{\varepsilon_1 \left(1 + 2 \frac{N_2}{N_1} \right)}$$

3.1. Analyse complète de la dissociation de Na_3^+ en $\text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na}$

La corrélation ZZ correspondant à l'ensemble des voies de dissociation de Na_3^+ produisant Na^+ sans identification du produit neutre (fig. IV.1) révèle deux types de structures.

Une large structure oblique dont l'orientation évoque un mécanisme électronique.

Deux autres structures comparables entre elles – quasi horizontale et verticale – qui rappellent celles associées au mécanisme impulsionnel binaire responsable de la dissociation de Na_2^+ . Elles suggèrent une collision conduisant à l'éjection d'un fragment rapide – un ion Na^+ pour la structure quasi verticale ou un produit neutre pour la structure quasi horizontale – et ne donnant pratiquement lieu à aucun transfert d'impulsion au reste de l'agrégat.

Ces deux types de structures se retrouvent dans les corrélations ZZ entre les différents produits de la fragmentation de Na_3^+ en $\text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na}$ (fig. IV.15). Par exemple, la figure IV.15d fait clairement apparaître une structure dont l'orientation est caractéristique d'un mécanisme électronique. D'autre part, la comparaison des figures IV.15a et IV.15d montre qu'un ion fortement dévié est corrélé à deux atomes neutres légèrement déviés. Les figures IV.15b et IV.15d montrent quant à elles qu'un neutre fortement dévié est corrélé à un ion et un neutre légèrement déviés.

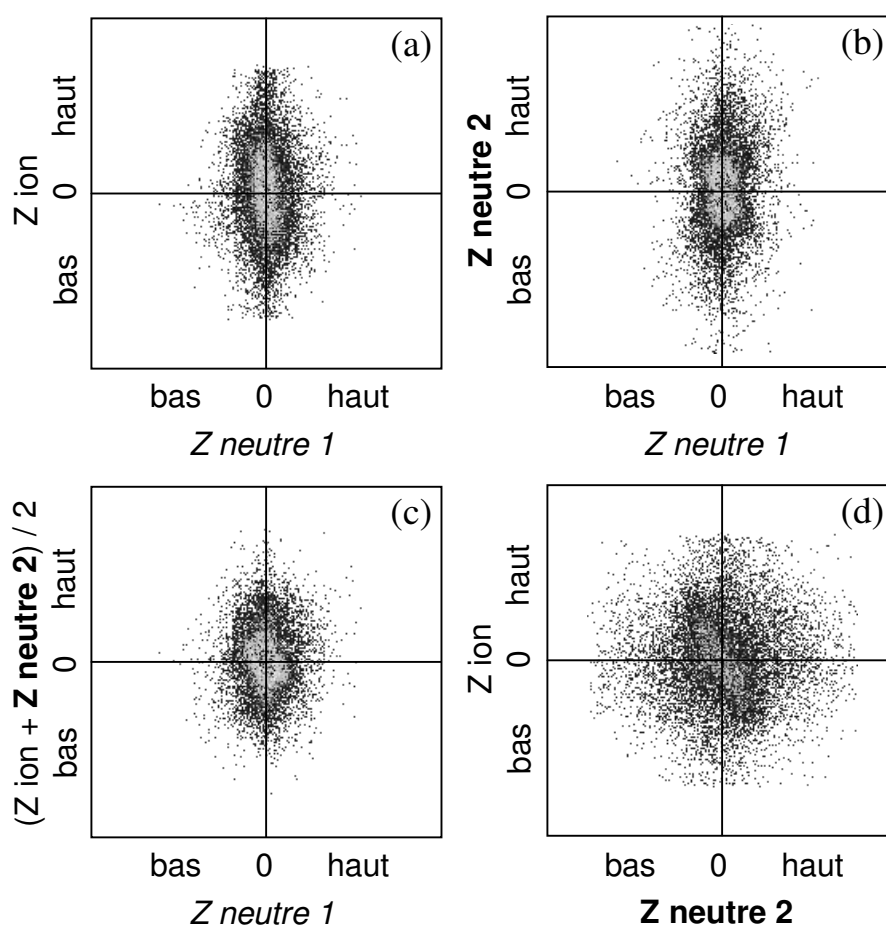


Fig. IV.15 : Corrélations ZZ entre les différents produits de la fragmentation de Na_3^+ en $\text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na}$ à 4800 eV. Neutre 2 désigne le monomère neutre le plus dévié.

L'analyse complète du canal $\text{Na}_3^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na}$ confirme le caractère binaire de la collision dans le cas d'une multi-fragmentation induite par un transfert d'impulsion. La figure IV.16a donne la corrélation entre l'angle de diffusion du centre de masse de Na_3^+ (χ) et la somme des énergies cinétiques des trois fragments dans le référentiel du centre de masse de Na_3^+ (E_{tot}). La comparaison des résultats expérimentaux et de ceux du modèle binaire (cf. chapitre II section 2.2.1 et chapitre III section 2.1.1) confirme le fait que le transfert d'impulsion se fait via une collision binaire entre la cible et un seul des cœurs ioniques de l'agrégat conduisant soit à l'éjection d'un ion Na^+ soit à celle d'un monomère neutre Na.

Un simple transfert d'impulsion sur un cœur unique paraît insuffisant pour mener à une dissociation en trois produits. On peut alors supposer que le système possède

une énergie interne initiale assez importante ou encore qu'il subit au cours de la collision, en plus du transfert d'impulsion, une excitation électronique vers un état dissociatif. Le bon accord entre les contours expérimentaux à grand angle χ et la courbe donnée par le modèle pour une endothermicité nulle va dans le sens de cette hypothèse et suggère que l'agrégat est soit initialement dans un état rovibrationnel proche de la limite de dissociation soit porté au cours de la collision dans un état électronique excité dissociatif.

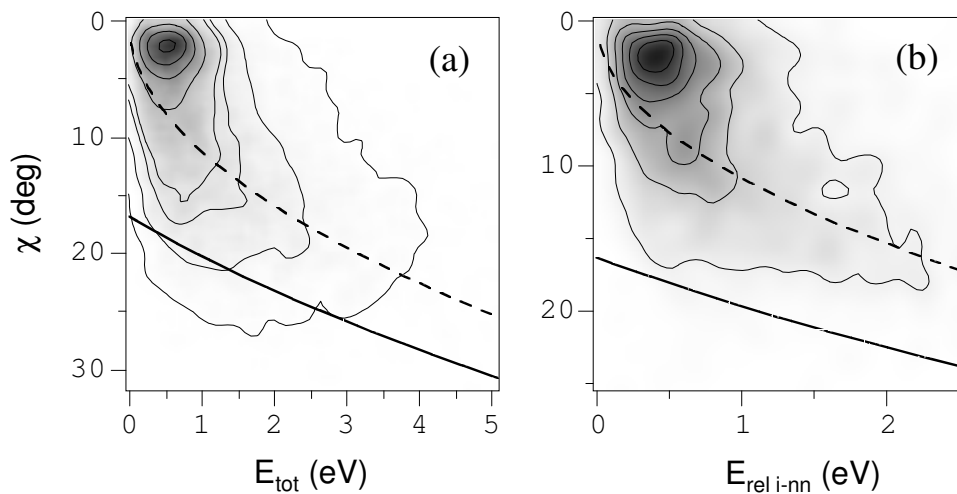


Fig. IV.16 : $Na_3^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + Na + He$ à 4800 eV. (a) Section efficace doublement différentielle en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en énergie cinétique totale des fragments dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat (E_{tot}). (b) Section efficace doublement différentielle en angle χ et en énergie cinétique relative entre l'ion et le centre de masse des deux neutres ($E_{rel\ i-nn}$) dans le cas où l'ion est le fragment le plus dévié. Lignes pleines et tirets : résultats du modèle binaire simple donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D \cong 2,19$ eV [1, 2, 3].

Notons que, dans l'hypothèse d'un mécanisme impulsif binaire, l'énergie relative entre le monomère le plus dévié et le centre de masse des deux autres fragments doit également suivre les résultats du modèle aussi bien dans le cas de l'éjection d'un ion Na^+ que d'un neutre Na. A titre d'exemple, nous montrons la figure IV.16b qui confirme cet aspect dans le cas où l'ion Na^+ est le fragment le plus diffusé.

La partie des résultats qui apparaît sur la figure IV.16 à faible angle χ ($0^\circ < \chi < 5^\circ$) correspond à des fragmentations en trois parties quasiment sans transfert d'impulsion, induites uniquement par un mécanisme de type électronique. Ces événements représentent environ 40 % de l'ensemble de la multi-fragmentation de Na_3^+ à 4800 eV.

L'excitation électronique peut porter l'agrégat dans différents états conduisant à la multi-fragmentation. Une analyse détaillée des événements apparaissant à faible angle χ aboutit à la mise en évidence d'au moins deux modes de dissociation différents.

L'analyse des vitesses relatives des fragments permet tout d'abord de définir la géométrie de dissociation de l'agrégat. La figure IV.17 donne la corrélation entre deux des trois angles que font entre elles les vitesses relatives des fragments. Cette figure montre que la géométrie de la dissociation dans l'espace des vitesses est voisine d'une configuration isocèle avec un maximum local autour de la géométrie équilatérale.

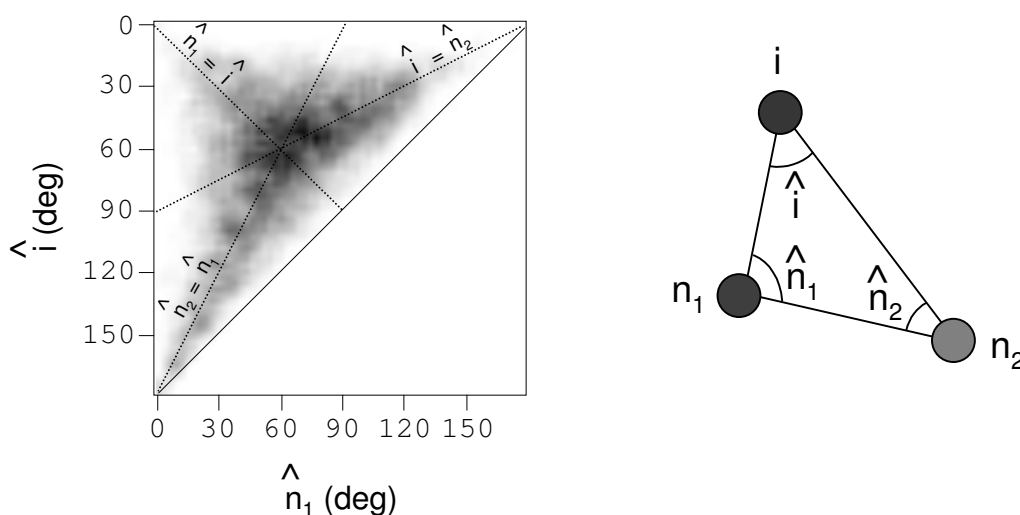


Fig. IV.17 : Section efficace doublement différentielle en angle entre les vitesses relatives des fragments $\hat{i} = (\vec{v}_{in_1}, \vec{v}_{in_2})$ et $\hat{n}_1 = (\vec{v}_{n_1i}, \vec{v}_{n_1n_2})$ pour le système $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na} + \text{He}$ à 4800 eV filtrée suivant $\chi < 5^\circ$. Les lignes en pointillés représentent le lieu géométrique des trois configurations isocèles possibles.

Les données peuvent alors être filtrées autour des trois configurations isocèles afin de mettre en évidence une éventuelle asymétrie de la dissociation. De cette manière nous avons la possibilité de ne conserver que les dissociations pour lesquelles une particule a se trouve au sommet d'un triangle isocèle formé par les vitesses relatives (v_{ab}, v_{bc}, v_{ca}) des fragments a , b et c . Ce type de géométrie signifie que les vitesses v_{ab} et v_{ca} sont du même ordre de grandeur et ce quelle que soit la valeur de v_{bc} . Le filtre que nous avons choisi pour sélectionner ce type de géométrie est : $0,9 < \frac{v_{ab}}{v_{ca}} < 1,1$.

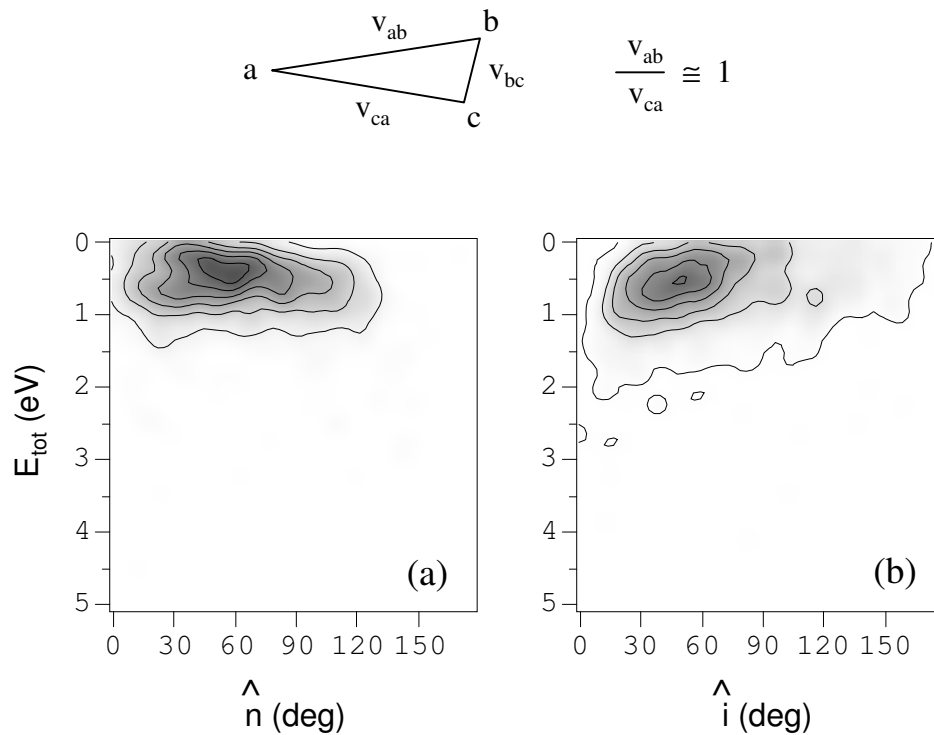


Fig. IV.18 : Sections efficaces doublement différentielles pour le système $Na_3^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + Na + He$ à 4800 eV filtrées suivant $\chi < 5^\circ$ et pour une géométrie de dissociation voisine d'une configuration isocèle (voir texte) (a) en énergie cinétique totale des fragments dans le référentiel du centre de masse de l'agrégat (E_{tot}) et en angle entre les vitesses relatives des fragments $\hat{n} = (\vec{v}_{n_1i}, \vec{v}_{n_1n_2})$ ou $(\vec{v}_{n_2i}, \vec{v}_{n_2n_1})$ et (b) en énergie E_{tot} et en angle entre les vitesses relatives $\hat{i} = (\vec{v}_{in_1}, \vec{v}_{in_2})$.

La figure IV.18 montre le résultat du filtre géométrique décrit ci-dessus sur la corrélation entre l'énergie cinétique totale des fragments dans le référentiel du centre de masse de Na_3^+ et l'angle au sommet du triangle isocèle.

Ce résultat est naturellement identique pour les configurations où l'un ou l'autre des monomères neutres se trouve au sommet du triangle (fig. IV.18a). Les deux atomes neutres sont équivalents dans la multi-fragmentation du trimère induite par un mécanisme électronique. La dissociation se fait dans ce cas à faible énergie (de l'ordre de 0,5 eV) et dans une géométrie quasi symétrique (maximum autour de 60°).

Dans le cas où l'ion se trouve au sommet du triangle isocèle (fig. IV.18b), il apparaît la superposition de la composante quasi symétrique à faible énergie de dissociation et d'une structure dissymétrique correspondant à des dissociations atteignant d'assez grandes valeurs d'énergie (jusqu'à 2-3 eV) et pour lesquelles l'ion se trouve au sommet d'un triangle isocèle étiré.

Ces résultats révèlent donc deux modes de dissociation différents : un premier correspondant à une multi-fragmentation quasi symétrique à faible énergie et un deuxième correspondant à une fragmentation dissymétrique où l'énergie se retrouve principalement dans le mouvement relatif de l'ion par rapport au centre de masse des deux monomères neutres.

Ces deux modes de dissociation pourraient correspondre au peuplement des deux premiers états électroniques excités de même symétrie de spin que l'état fondamental de Na_3^+ [5, 6]. Les surfaces d'énergie potentielle des trois premiers états électroniques de type singulet de Na_3^+ sont montrées en annexe de ce chapitre.

Le premier des deux états excités présente une vallée conduisant à la voie $\text{Na}^+ + \text{Na}_2$. Si une transition électronique – à partir de l'état fondamental ou du deuxième état excité – porte le système dans une région de l'hypersurface de potentiel située au dessus de la limite de dissociation du dimère, la configuration de la dissociation se rapprochera du mode dissymétrique observé expérimentalement.

Le deuxième état excité étant totalement répulsif, une transition électronique vers cet état conduira à une dissociation proche du mode quasi symétrique observé.

Notons que le mécanisme électronique observé dans la dissociation de Na_3^+ en $\text{Na}_2^+ + \text{Na}$ (cf. section 2.4 de ce chapitre) est très probablement dû à une transition vers le premier état excité – en dessous de la limite de dissociation de Na_2 – suivie d'un échange de charge lors de la dissociation au niveau du sillon d'interaction entre les deux premiers états (cf. annexe de ce chapitre).

Le plan de dissociation déterminé par les vitesses relatives des fragments ne montre pas d'orientation privilégiée par rapport à la direction de diffusion pour les processus de dissociation électronique (fig. IV.19). La distribution en $\cos \alpha_p$ est quasiment uniforme à l'exception près d'une coupure due à un artefact expérimental au voisinage de $\cos \alpha_p = 1$ valeur pour laquelle le plan de dissociation est parallèle au plan du détecteur des neutres. Dans cette configuration, les deux fragments neutres parviennent sur le détecteur avec une différence de temps inférieure au temps mort de détection.

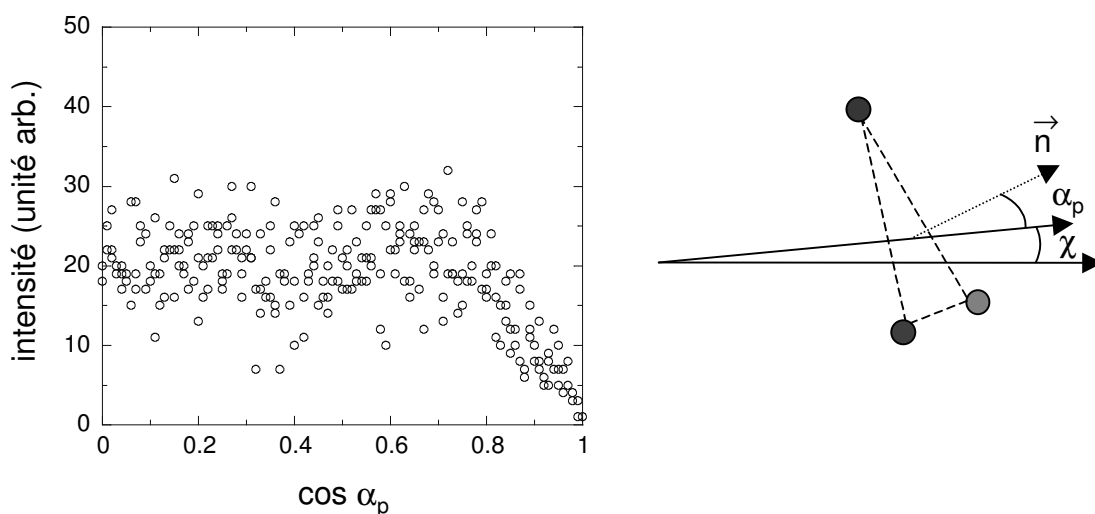


Fig. IV.19 : Section efficace différentielle en cosinus de l'angle entre la direction de diffusion et la normale \vec{n} au plan de dissociation ($\cos \alpha_p$) filtrée suivant $0^\circ < \chi < 5^\circ$ pour le système $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{Na} + \text{He}$ à 4800 eV.

La proportion des événements perdus en raison du temps mort peut être évaluée en admettant que la distribution en $\cos \alpha_p$ est effectivement uniforme. La reconstitution de cette distribution porte à 10 % le nombre d'événements perdus.

Le même résultat est d'ailleurs obtenu en comparant les distributions des vitesses relatives *ion-neutre* et *neutre-neutre*. La distribution des vitesses *neutre-neutre* possède en effet relativement moins d'événements à faible vitesse relative du fait du temps mort de détection.

La probabilité relative de la fragmentation en trois parties dans la voie $\text{Na}_3^+ \rightarrow \text{Na}^+$ obtenue en tenant compte des événements perdus par le temps mort de

détection est de l'ordre de 60 % à 4800 eV. La multi-fragmentation de Na_3^+ à cette énergie représente donc environ 6 % de l'ensemble de ses canaux de dissociation (cf. section 4 de ce chapitre).

3.2. Analyse des voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+$ ($n > 3$)

Les corrélations ZZ correspondant aux voies $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+$ (seconde diagonale de la figure IV.1) font, là encore, apparaître pour $n > 3$ deux composantes principales : une structure linéaire horizontale et une structure centrale plus ramassée.

Un agrandissement de la structure centrale des corrélations ZZ pour $n = 4$ à 7 (fig. IV.20) montre que son orientation diffère suivant la parité de l'agrégat parent.

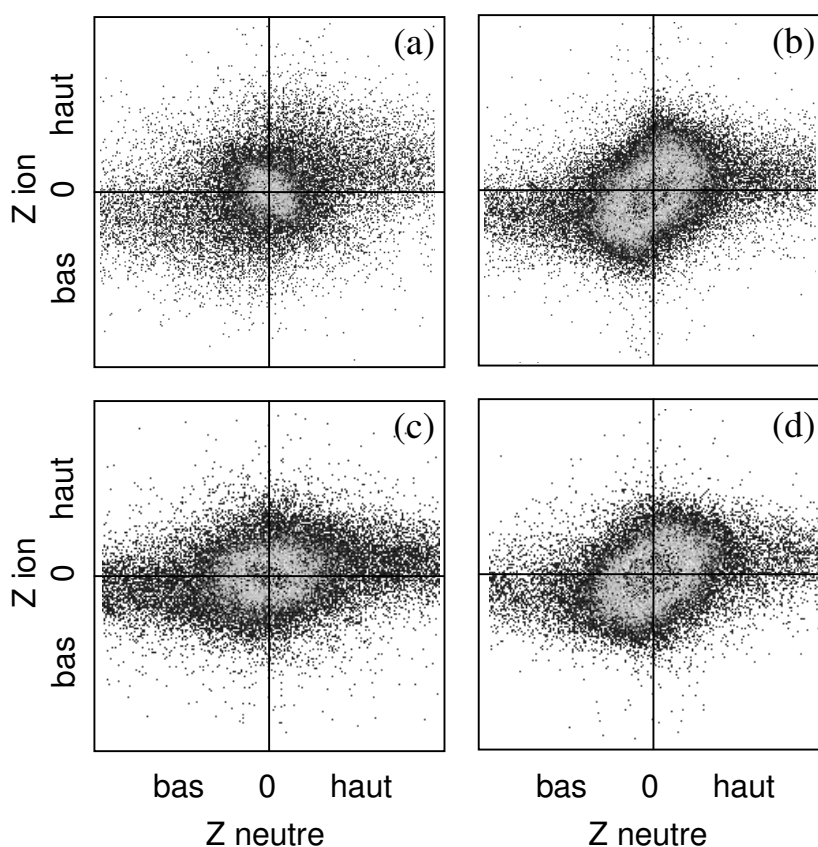
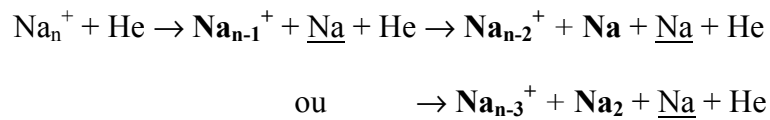


Fig. IV.20 : Détail de la partie centrale des corrélations ZZ pour les systèmes (a) : $\text{Na}_4^+ \rightarrow \text{Na}_2^+$, (b) : $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_3^+$, (c) : $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$, (d) : $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_5^+$.

L'orientation de cette structure centrale suggère un mécanisme électronique dominant pour les voies $\text{Na}_4^+ \rightarrow \text{Na}_2^+$ et $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$ (fig. IV.20ac) et un mécanisme impulsif avec redistribution d'énergie pour les voies $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_3^+$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_5^+$ (fig. IV.20bd).

La structure horizontale, quant à elle, rappelle celle associée au mécanisme impulsif binaire direct. Ceci suggère une collision conduisant à l'éjection d'un produit neutre rapide durant laquelle le reste de l'agrégat est quasiment spectateur, c'est-à-dire un processus sans redistribution de l'énergie transmise. La production d'un dimère neutre ne peut être expliquée par un mécanisme de ce type. Seule l'éjection d'un monomère neutre peut résulter d'une collision binaire avec la cible sans réarrangement ultérieur.

L'apparition d'un tel mécanisme dans une voie de type $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+$ nous amène à supposer un processus en deux temps où l'éjection d'un monomère neutre rapide $\underline{\text{Na}}$ laisse le fragment ionique Na_{n-1}^+ dans un état instable pouvant conduire à l'évaporation d'un ou plusieurs produits neutres :



L'analyse spécifique de la fragmentation en trois parties rendue possible par la détection en coïncidence d'un produit ionique Na_{n-2}^+ et de deux produits neutres permet de confirmer ce mécanisme de fragmentation en trois produits.

Les figures IV.21 et IV.22 montrent les corrélations ZZ entre les différents particules pour les fragmentations de Na_4^+ en $\text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{Na}$ et de Na_5^+ en $\text{Na}_3^+ + \text{Na} + \text{Na}$. Ces corrélations confirment toutes deux (fig. IV.21abc et IV.22abc) que l'éjection d'un atome Na rapide (neutre 2) coïncide avec les faibles déviations de l'autre atome Na (neutre 1) et du produit ionique Na_{n-2}^+ . Les corrélations entre les positions des produits les moins déviés (fig. IV.21d et IV.22d) font apparaître les caractéristiques d'une dissociation uniformément orientée (structure large) d'un fragment ionique Na_{n-1}^+ légèrement dévié (structure de pente positive sur la corrélation ZZ). La faible déviation du fragment Na_{n-1}^+ nous conduit à penser que l'excès d'énergie conduisant à son évaporation est principalement dû à une forte

énergie interne initiale. L'énergie transmise au cours de la collision semble, elle, majoritairement convertie en énergie cinétique relative entre l'atome neutre rapide et le centre de masse des deux autres produits.

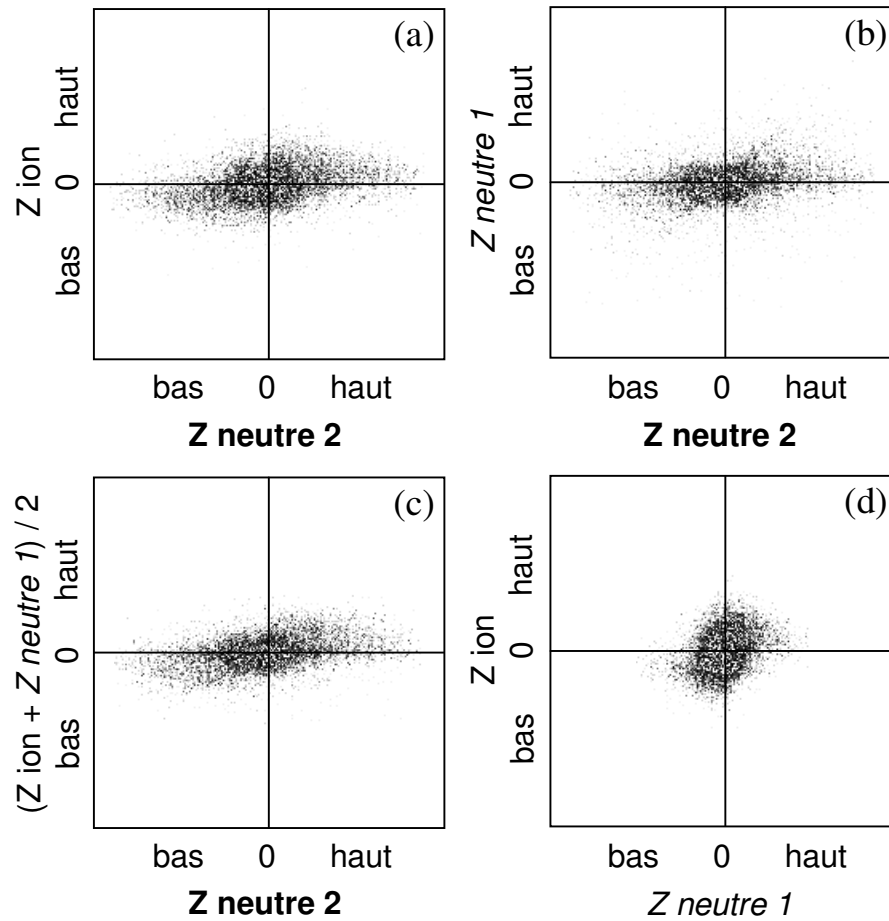


Fig. IV.21 : Correlations ZZ entre les différents produits de la fragmentation de Na_4^+ en $\text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{Na}$ à 4800 eV. Neutre 2 désigne le monomère neutre le plus dévié.

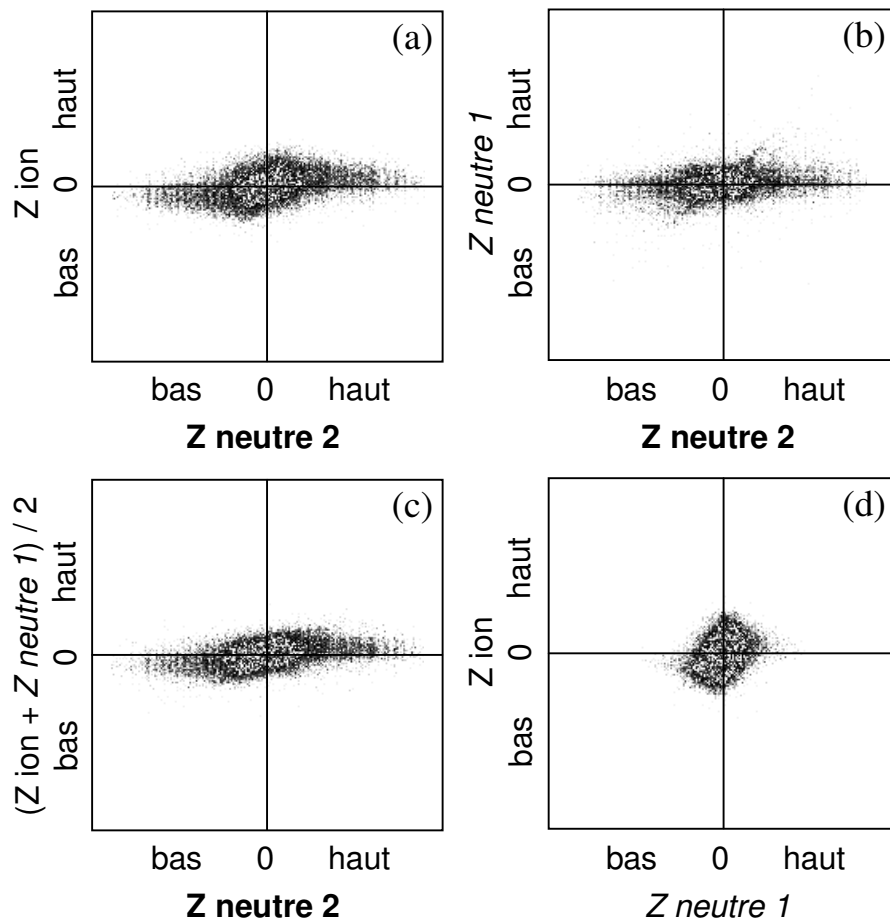


Fig. IV.22 : Corrélations ZZ entre les différents produits de la fragmentation de Na_5^+ en $\text{Na}_3^+ + \text{Na} + \text{Na}$ à 4800 eV. Neutre 2 désigne le monomère neutre le plus dévié.

La probabilité relative du mécanisme en deux temps $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+ + \underline{\text{Na}} \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$ a été évaluée à l'aide des corrélations ZZ en estimant la contribution de la structure quasi horizontale à l'ensemble des événements. Cette estimation, donnée dans le tableau IV.1, est mise en regard de la probabilité relative des fragmentations en deux et trois parties.

La comparaison de ces estimations confirme, pour toutes les voies de dissociation $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-1}^+$ ($4 \leq n \leq 7$), que la multi-fragmentation résulte apparemment uniquement du processus en deux temps décrit précédemment. Ces résultats suggèrent par conséquent que le mécanisme électronique – pour les agrégats parents pairs – et le mécanisme impulsionnel avec redistribution d'énergie – pour les agrégats parents impairs – donne lieu à une dissociation en deux parties $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$, c'est à dire en suivant la voie de plus basse endothermicité.

	I	II	III
Na_4^+	$\text{Na}_2^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$	72	60
	$\text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{Na}$	28	
	$\text{Na}_2^+ + \text{Na}_2$		40
Na_5^+	$\text{Na}_3^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$	39	38
	$\text{Na}_3^+ + \text{Na} + \text{Na}$	61	
	$\text{Na}_3^+ + \text{Na}_2$		62
Na_6^+	$\text{Na}_4^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$	73	65
	$\text{Na}_4^+ + \text{Na} + \text{Na}$	27	
	$\text{Na}_4^+ + \text{Na}_2$		35
Na_7^+	$\text{Na}_5^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$	29	34
	$\text{Na}_5^+ + \text{Na} + \text{Na}$	71	
	$\text{Na}_5^+ + \text{Na}_2$		66

Tableau IV.1 : (colonne II) : probabilités relatives du mécanisme en deux temps (éjection $\underline{\text{Na}}$ + évaporation Na) et des autres mécanismes (électronique, impulsional avec redistribution) et (colonne III) : probabilités relatives des fragmentations en deux et trois produits pour les différentes voies de fragmentations $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+$ des agrégats parents Na_4^+ à Na_7^+ (colonne I).

4. Discussion générale

4.1. Probabilités relatives de fragmentation

Les probabilités relatives des différents canaux de fragmentation des agrégats Na_3^+ à Na_9^+ identifiés par la taille du produit ionique ont été déterminées à énergie de collision constante ($\cong 55$ eV).

Pour chaque taille n d'agrégat parent, le taux de comptage des différents fragments ioniques p est mesuré et normalisé à l'aide du taux de comptage total des fragments neutres. Avant d'en déduire les rapports de branchement des voies de dissociation, ces mesures sont corrigées par la prise en compte de l'efficacité absolue de détection de chacun des ions en fonction de leur énergie (cf. chapitre I section 10).

Les résultats obtenus (fig. IV.23) montrent, pour tous les agrégats, une prédominance des voies produisant un fragment ionique de grande taille et à nombre impair d'atomes.

Nous avons comparé ces données avec un modèle de fragmentation dans lequel l'énergie est supposée transmise à l'agrégat par une collision binaire élastique He - Na^+ et redistribuée sur l'ensemble de ses $(3n - 6)$ degrés de liberté de vibration. Les probabilités relatives de fragmentation $K_{n,p}$ sont déduites d'un calcul de type R.R.K. [1]. L'énergie transmise est calculée pour chaque angle de diffusion χ . Afin d'obtenir la section efficace totale $\sigma_T(n,p)$ de la voie $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_p^+$, les probabilités $K_{n,p}(\chi)$ sont pondérées par la section efficace de diffusion élastique He - Na^+ $\sigma(\chi)$ déduite du potentiel donné par Kita *et al.* [7] et intégrées suivant χ à partir de l'angle seuil χ_{\min} correspondant à l'endothermicité de la voie considérée :

$$\sigma_T(n, p) = 2\pi n \int_{\chi_{\min}}^{\pi} \frac{K_{n,p}(\chi)\sigma(\chi)\sin\chi d\chi}{\sum_{i=1}^{n-1} K_{n,i}(\chi)}$$

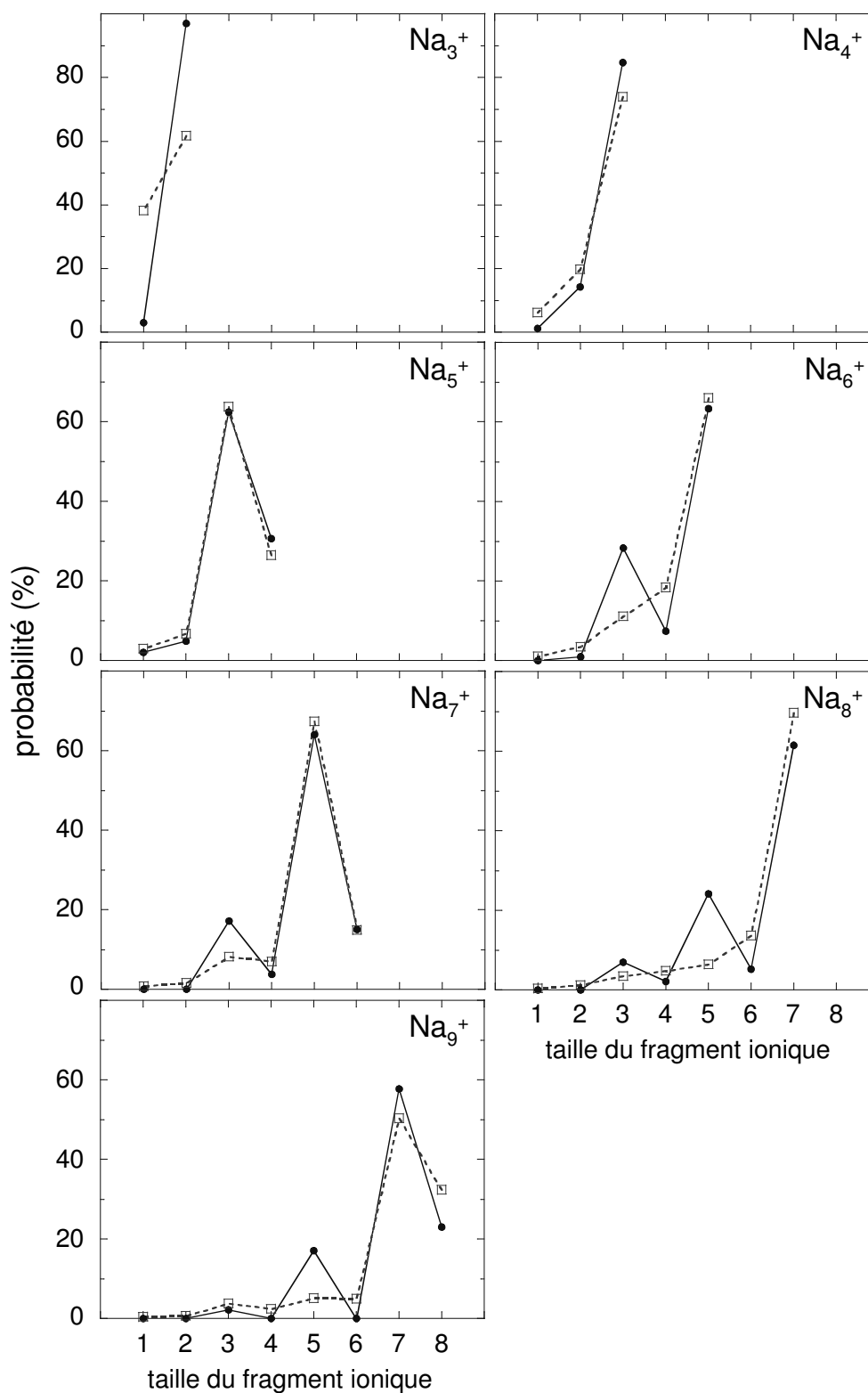
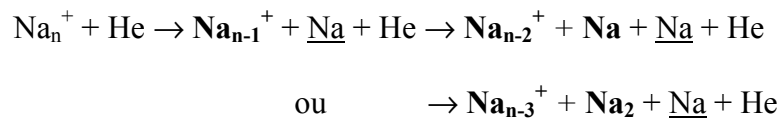


Fig. IV.23 : Probabilités de fragmentation induite par collision des agrégats Na_3^+ à Na_9^+ à 387 eV par atome. Cercles pleins : résultats expérimentaux ; carrés ouverts : résultats du modèle de fragmentation (voir section 4.1 de ce chapitre).

Les résultats de ce calcul sont en fait assez proches de l'évolution des endothermicités des différentes voies de dissociation.

L'évolution des endothermicités explique à elle seule assez bien une des tendances générales que suivent les résultats expérimentaux c'est-à-dire la décroissance de la probabilité de fragmentation pour chaque taille d'agrégat lorsque la taille du fragment ionique diminue. Le calcul reproduit également cette tendance générale.

En revanche, la prédominance systématique de la production de fragments ioniques de taille impaire n'est absolument pas prédite par le modèle. Pour les agrégats incidents pairs, l'absence d'alternance pair-impair dans les endothermicités se répercute sur les résultats du calcul. L'accord avec les résultats expérimentaux devrait être amélioré en prenant en compte le mécanisme de multi-fragmentation en deux temps des agrégats (cf. section 3.2 de ce chapitre) :



L'ouverture de voies secondaires de relaxation adiabatique de l'excès d'énergie conduit à la redistribution des populations évaluées par le modèle et donc à l'accroissement de la production des ions Na_3^+ , Na_5^+ et Na_7^+ .

4.2. Discussion générale des mécanismes de fragmentation

Une des étapes du mécanisme de multi-fragmentation décrit ici est la dissociation de type unimoléculaire du fragment ionique Na_{n-1}^+ . Il paraît alors intéressant de comparer le rapport de branchement entre l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère neutre dans le mécanisme de multi-fragmentation d'un agrégat de taille n donnée et le rapport entre les deux premières voies de fragmentation de l'agrégat de taille inférieure ($n-1$).

Pour donner un exemple dans le cas de Na_6^+ (fig. IV.24) cela revient à calculer le rapport entre les structures quasi horizontales apparaissant dans les voies $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$ et $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_3^+$ pondéré par les probabilités relatives de ces deux voies et à le comparer avec le rapport de branchement des voies immédiatement supérieures sur la figure IV.1 c'est-à-dire des voies correspondant aux fragmentations $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$ et $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_3^+$.

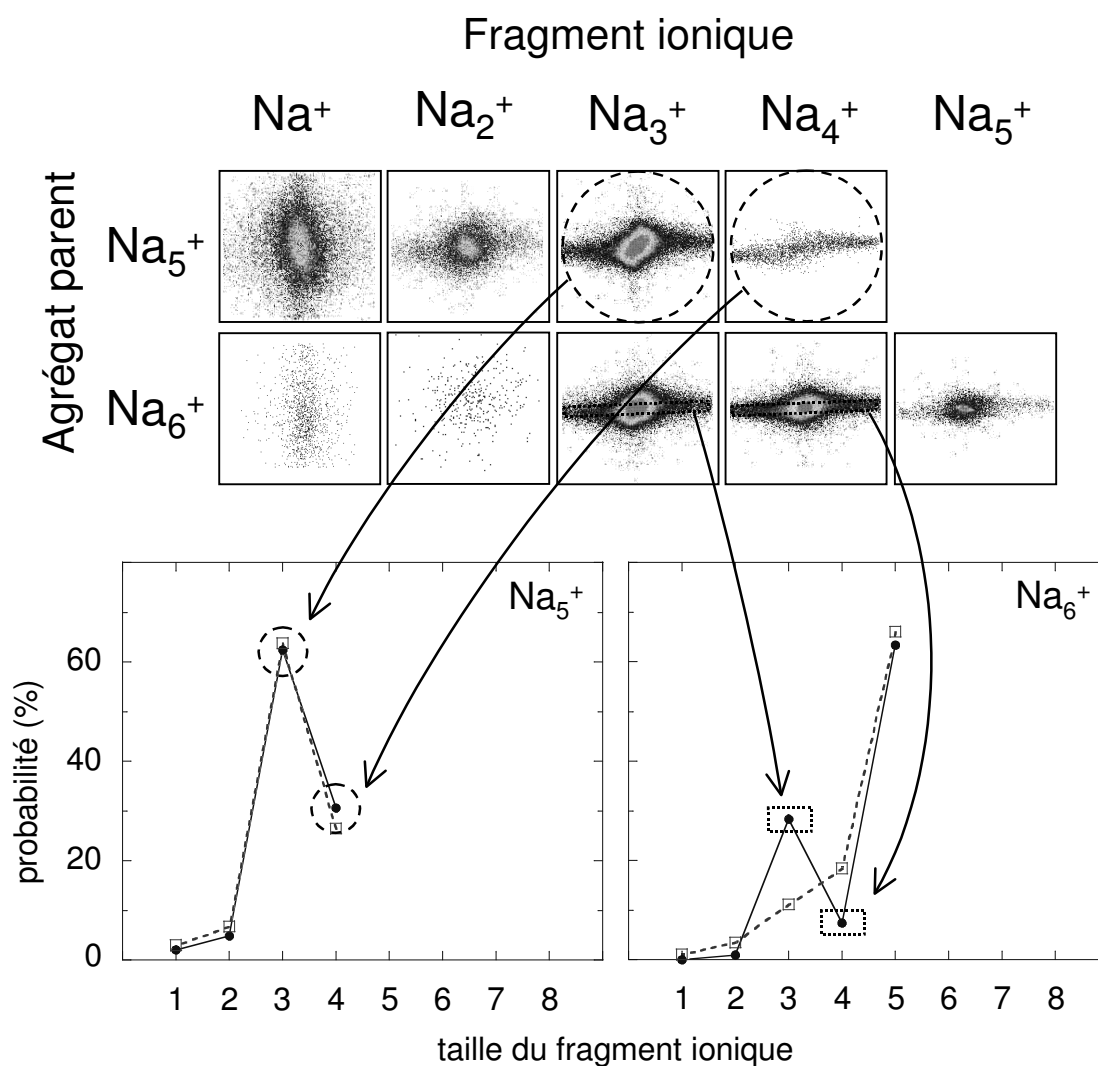
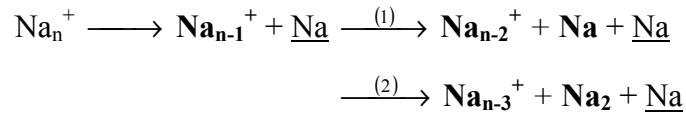
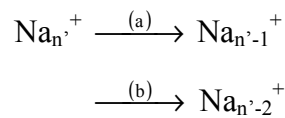


Fig. IV.24 : Extraits des figures IV.1 et IV.23.

Le rapport entre les mécanismes de multi-fragmentation apparaissant dans les voies (1) $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}$ et (2) $\text{Na}_n^+ \rightarrow \text{Na}_{n-3}^+ + \text{Na}_2 + \text{Na}$ a donc été estimé pour $n = 5$ à 8 en pondérant la proportion des événements constituant la structure quasi horizontale par la probabilité relative de ces voies :



Le résultat de cette estimation faite pour chaque agrégat Na_n^+ coïncide presque parfaitement avec le rapport de branchement des deux premières voies de fragmentation (a) et (b), tous mécanismes confondus, de l'agrégat de taille $n' = n-1$:



Ce résultat assez surprenant en particulier pour des voies telles que $\text{Na}_6^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \underline{\text{Na}} \rightarrow \text{Na}_4^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$ – où Na_4^+ est produit par dissociation unimoléculaire du fragment instable Na_5^+ – et $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$ – uniquement peuplée par un mécanisme impulsionnel binaire direct sans partage d'énergie. Notons d'ailleurs que le résultat trouvé est identique à celui donné par le modèle statistique décrit précédemment.

Ceci semble indiquer que la probabilité de fragmentation d'un agrégat dans une voie donnée est principalement régie par l'endothermicité et non par les mécanismes mis en jeu.

Si l'énergie interne initiale de l'agrégat est suffisante, une collision conduisant à l'éjection d'un monomère neutre rapide peut laisser le fragment ionique dans un état suffisamment instable pour qu'il évapore un monomère ou un dimère neutre. En conséquence, les collisions conduisant aux dissociations $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_4^+$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_6^+$ peuvent être considérées comme la sélection des événements où un agrégat "froid" a subi un mécanisme impulsionnel binaire direct. Ceci explique l'absence d'événements à faible angle de diffusion dans ces voies de dissociation. Des collisions de même type sur un agrégat assez "chaud" doivent en effet peupler les voies de multi-fragmentation $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na} + \underline{\text{Na}}$. De plus, le décalage en énergie relative (fig. IV.3) se comprend en admettant qu'au

voisinage du seuil, l'énergie transférée est très proche de l'endothermicité ce qui engendre une dissociation assez lente où l'atome heurté a le temps d'interagir avec le reste de l'agrégat. Ce partage d'énergie donne plus probablement lieu à une dissociation adiabatique du système vers les voies $\text{Na}_5^+ \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na}_2$ et $\text{Na}_7^+ \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_2$.

La probabilité qu'a la cible de toucher un et un seul atome de l'agrégat et que celui-ci soit éjecté sans partager d'énergie avec d'autres atomes devrait diminuer lorsque la taille de l'agrégat augmente. De plus, les gros agrégats ont une plus grande capacité à stocker une importante quantité d'énergie interne. Ceci implique que la probabilité relative du mécanisme impulsional binaire direct conduisant à la dissociation en $\text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ avec un fragment ionique stable doit être plus faible pour les gros agrégats. Nous avons alors estimé la proportion relative de la structure horizontale des corrélations ZZ ou encore la composante à $\Phi = 0^\circ$ apparaissant dans la voie $\text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ par rapport à l'ensemble des mécanismes de toutes les voies de fragmentation de chacun des agrégats Na_n^+ . Le résultat de ces estimations (fig. IV.25) révèle effectivement une nette décroissance de la probabilité de ce mécanisme lorsque n augmente.

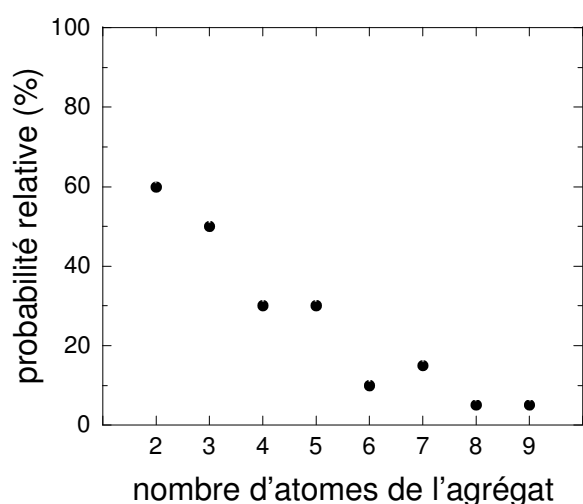


Fig. IV.25 : Probabilité relative du mécanisme impulsional binaire direct conduisant à la dissociation en $\text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ en fonction de la taille de l'agrégat incident Na_n^+ .

D'un point de vue général, une collision binaire sans redistribution d'énergie peut donc soit peupler la voie Na_{n-1}^+ soit la voie Na_{n-2}^+ suivant l'énergie interne initiale de l'agrégat. Dans le cas d'un partage de l'énergie transmise, la voie Na_{n-1}^+ ou Na_{n-2}^+ est préférentiellement peuplée suivant la parité du système par dissociation adiabatique le long du chemin de plus faible endothermicité. Si n est impair, la relaxation adiabatique du système l'amènera dans la voie $\text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$; si n est pair, la voie prépondérante est $\text{Na}_{n-1}^+ + \text{Na}$ et la voie $\text{Na}_{n-2}^+ + \text{Na}_2$ semble majoritairement atteinte par un mécanisme électronique (fig. IV.20). Notons que lorsque n est impair, la dissociation en deux parties par transfert d'impulsion avec redistribution d'énergie représente 60 à 70 % de l'ensemble des canaux produisant Na_{n-2}^+ et lorsque n est pair, la dissociation en deux parties par excitation électronique représente 30 à 40 % de l'ensemble des canaux produisant Na_{n-2}^+ (tableau IV.1).

Cette manifestation de l'effet d'appariement des électrons se retrouve aussi dans les proportions globales des mécanismes électroniques et impulsionnels pour l'ensemble de la fragmentation des agrégats. Le mécanisme électronique apparaît plus nettement dans la fragmentation des agrégats à nombre pair d'atomes, c'est-à-dire pour lesquels les électrons ne sont pas totalement appariés. L'estimation faite de la proportion totale du mécanisme électronique montre qu'elle ne dépasse pas 30 %, valeur qui rappelle la contribution du pouvoir d'arrêt électronique (cf. fig. 1 de l'introduction) dans notre domaine d'énergie de collision ($\cong 100$ eV).

Références du chapitre IV

1. C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and J. Weiner, *J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989)
2. Y. Wang, T.F. George, D.M. Lindsay and A.C. Beri, *J. Chem. Phys.* **86**, 3493 (1987)
3. D.M. Lindsay, Y. Wang and T.F. George, *J. Chem. Phys.* **86**, 3500 (1987)
4. P.C. Engelking, *J. Chem. Phys.* **87**, 936 (1987)
5. G.H. Jeung, M. Broyer and P. Labastie, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 494 (1990)
6. D. Babikov, M. Sizun, F. Aguillon and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* (soumis)
7. S. Kita, K. Noda and H. Inouye, *J. Chem. Phys.* **63**, 4930 (1975)

Annexe du chapitre IV

Surfaces d'énergie potentielle de Na_3^+

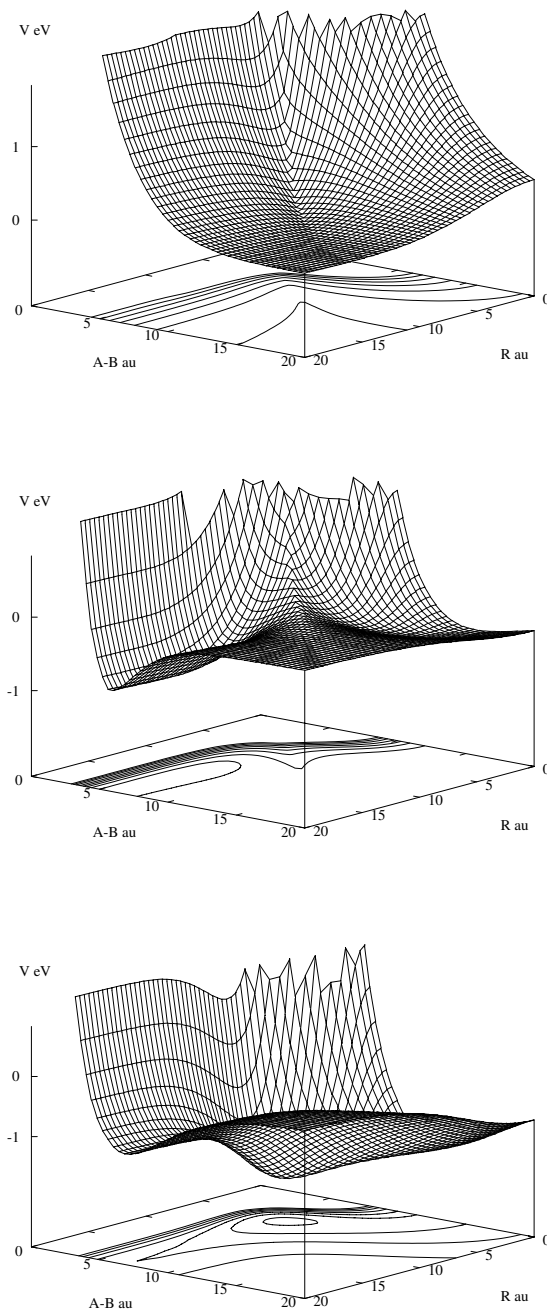


fig. A.IV.1 : Surfaces d'énergie potentielle des trois premiers états électroniques singulet de Na_3^+ dans une configuration en T (symétrie C_{2v}) en coordonnées de Jacobi d'après D. Babikov et al. [6]. Partie supérieure : le troisième état totalement répulsif conduit à la dissociation en trois corps. Partie centrale : le deuxième état présente une vallée dans la direction $\text{Na}_2 + \text{Na}^+$ d'une profondeur de 0,74 eV. Partie inférieure : l'état fondamental présente un puits à -2,12 eV de la limite de dissociation en trois corps et une vallée dans la direction $\text{Na}_2^+ + \text{Na}$ d'une profondeur de 0,98 eV.

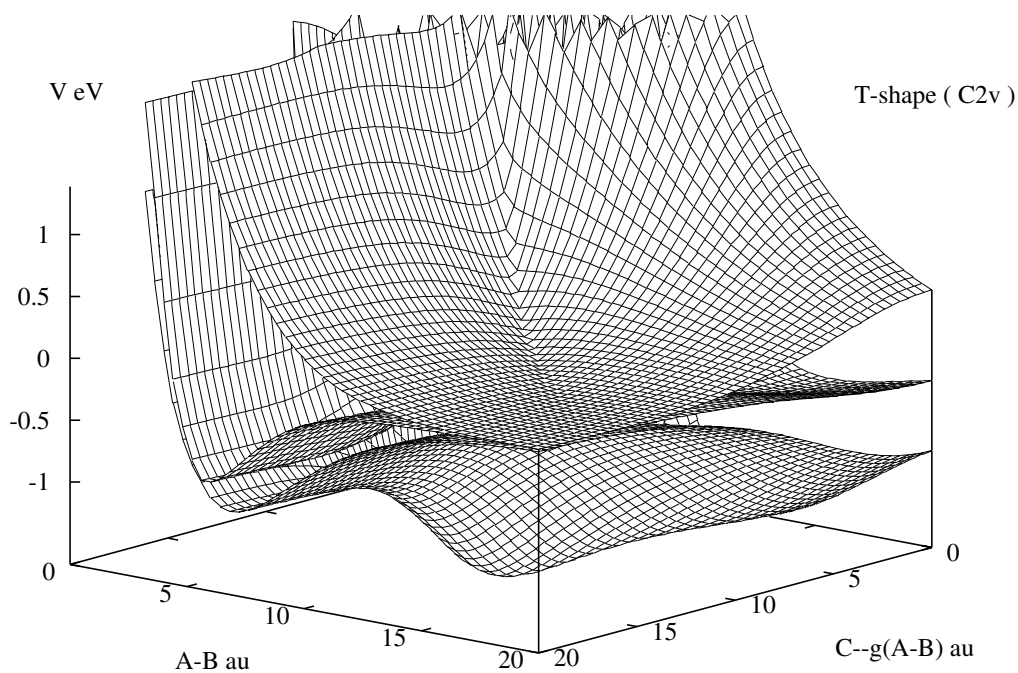


fig. A.IV.2 : Surfaces d'énergie potentielle des trois premiers états électroniques excités singulet de Na_3^+ dans une configuration en T (symétrie C_{2v}) en coordonnées de Jacobi d'après D. Babikov et al. [6]. Un croisement évité entre les deux premiers états électroniques apparaît à grande distance R sur le côté des vallées. Les deuxième et troisième états possèdent entre eux une intersection conique due à leur dégénérescence en symétrie D_{3h} .

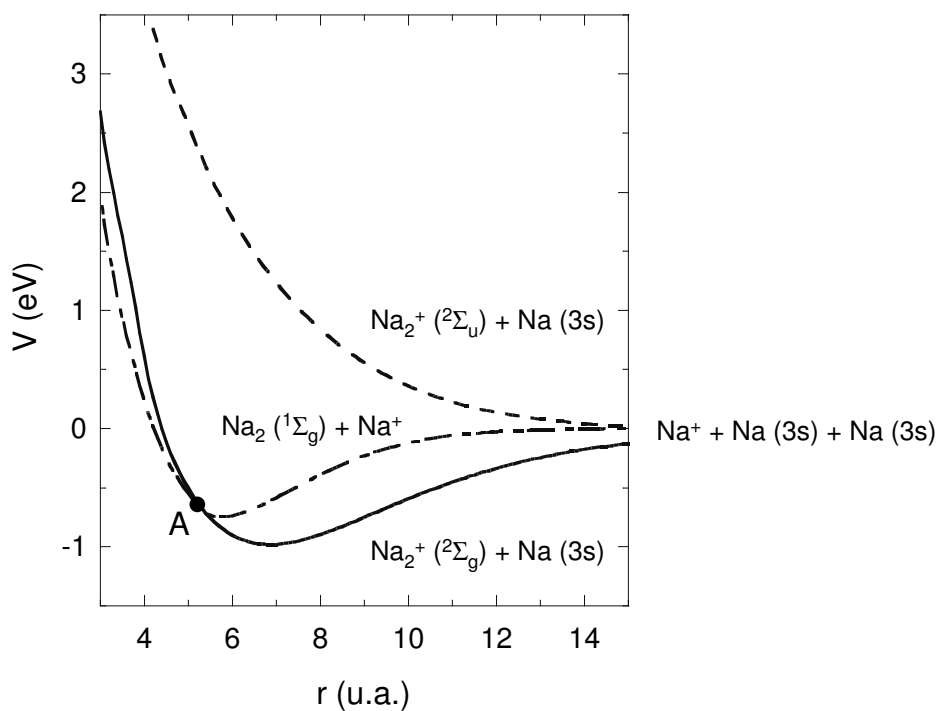


fig. A.IV.3 : Limite asymptotique des surfaces d'énergie potentielle des trois premiers états électroniques singulet de Na_3^+ d'après D. Babikov et al. [6]. Le point A représente la limite asymptotique du croisement entre les deux premiers états électroniques.

Chapitre V

Simulation par dynamique moléculaire
de la fragmentation induite par collision
de Na_2^+ et Na_3^+

Plan du chapitre V

1. Simulation de la collision $\text{Na}_2^+ + \text{He}$	171
2. Simulation de la collision $\text{Na}_3^+ + \text{He}$	177
Références du chapitre V	183

Chapitre V

Simulation par dynamique moléculaire de la fragmentation induite par collision de Na_2^+ et Na_3^+

L'analyse de la fragmentation des agrégats Na_3^+ à Na_9^+ (cf. chapitre IV) a révélé l'existence d'un mécanisme de dissociation conduisant à un faible angle de diffusion, une faible énergie cinétique relative des fragments et un axe de dissociation hors du plan de diffusion de l'hélium ne suivant pas la direction du transfert d'impulsion.

Dans le but d'explicitier ce mécanisme, nous avons entrepris la simulation de la fragmentation induite par collision de petits agrégats par dynamique moléculaire dans l'état électronique fondamental.

1. Simulation de la collision Na_2^+ + He

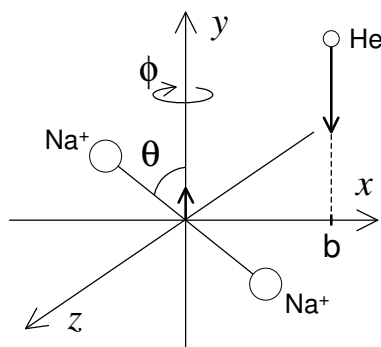
Nous avons souhaité dans un premier temps tester la capacité qu'a la simulation de reproduire les résultats expérimentaux et en particulier l'angle entre le plan de collision et le plan de dissociation. Pour cela nous avons étudié la collision de l'hélium sur le dimère Na_2^+ .

Le principe de la simulation est la résolution des équations fondamentales de la dynamique de tous les corps en interaction les uns avec les autres. Les potentiels dont dérivent les forces sont issus de [1] pour les interactions He - Na⁺ et de [2] pour le dimère Na₂⁺ ⁽¹⁾. L'intégration des équations dépendantes du temps est réalisée par l'intermédiaire d'une procédure Runge-Kutta de type RK4 [3].

Le centre de masse du dimère Na₂⁺ est confondu au début de la collision avec l'origine d'un référentiel (x,y,z). Les vitesses initiales de l'hélium et du centre de masse du dimère sont orientées suivant l'axe y du référentiel.

La collision est simulée pour toutes les orientations de l'axe internucléaire de Na₂⁺ ainsi que pour tous les paramètres d'impact b (suivant l'axe x) de l'hélium par rapport au centre de masse de Na₂⁺ (b varie de 0,1 u.a. ⁽²⁾ à 6,0 u.a. par pas de 0,1 u.a.). La position initiale de l'hélium est (b,y₀,0) avec y₀ = 13 u.a.

L'orientation initiale de la molécule est définie pour chaque trajectoire par une rotation d'un angle θ autour de l'axe z suivie d'une rotation d'un angle ϕ autour de l'axe y. Les angles θ et ϕ varient respectivement de 5° à 90° par pas de 5° et de 0° à 170° par pas de 10°.



Chaque trajectoire est séparée en deux étapes :

La première correspond à la collision proprement dite, c'est-à-dire à la phase de forte interaction entre He et Na₂⁺ donnant lieu au dépôt d'énergie. Les vitesses relatives associées à la collision étant assez importantes, l'intégration en temps est réalisée au cours de cette première partie avec un pas de 20 u.a. ⁽³⁾

⁽¹⁾ La distance d'équilibre de Na₂⁺ donnée par ce potentiel est $r_{\text{éq}} = 6,9$ u.a.

⁽²⁾ Unité atomique de longueur : 1 u.a. $\cong 5,2918 \cdot 10^{-11}$ m

⁽³⁾ Unité atomique de temps : 1 u.a. $\cong 2,42 \cdot 10^{-17}$ s

La deuxième étape rend compte de la dissociation. Durant cette phase, l'interaction entre He et Na_2^+ devient négligeable et seules l'énergie accumulée par le dimère ainsi que l'interaction entre ses constituants vont régir la dissociation. Les vitesses relatives associées à la dissociation étant assez faibles, un pas en temps de 100 u.a. est adopté pour cette deuxième étape.

Les trajectoires sont interrompues après un temps d'intégration de 50 000 u.a. ou lorsque la distance internucléaire de Na_2^+ excède 30 u.a.

Les sections efficaces différentielles de dissociation sont enfin obtenues en sommant les données correspondant à chaque trajectoire, chacune d'elles pondérée par son poids en $b \sin \theta$.

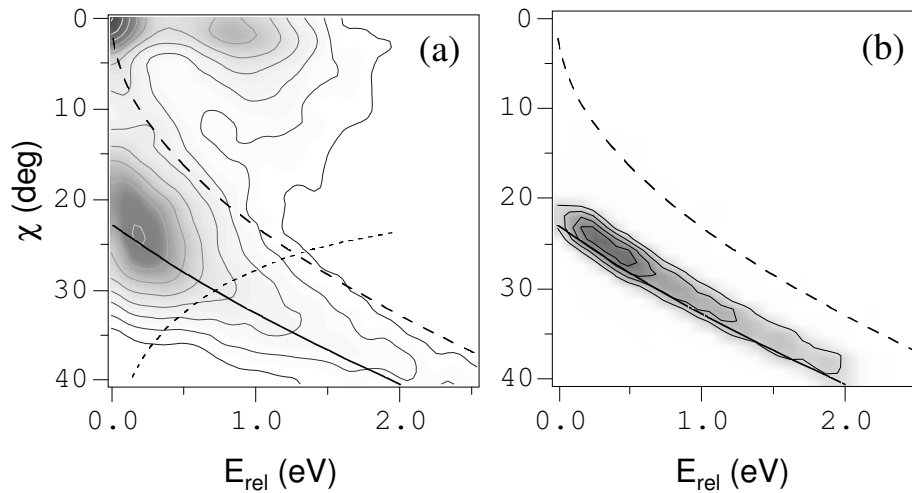


Fig. V.1 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) (a) expérimentale et (b) simulée pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour les deux limites d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 0,96$ eV. Pointillés : limitation angulaire de détection du fragment neutre (cf. chapitre II section 2.2.5).

La comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés est présentée en ce qui concerne les corrélations (E_{rel}, χ) , (Φ, χ) et (α, χ) sur les figures V.1, V.2 et V.3. La simulation ne rendant compte que de la dynamique du système sur sa surface électronique fondamentale, cette comparaison n'est bien entendu possible que pour le

mécanisme impulsif c'est-à-dire pour les structures apparaissant aux valeurs d'angle de diffusion χ du centre de masse des fragments Na et Na⁺ supérieures à 10°. Au-delà de cette valeur, l'accord très satisfaisant permet même d'apporter une précision quant à l'analyse de la dissociation de Na₂⁺.

Tout d'abord, la corrélation (E_{rel}, χ) obtenue par simulation (fig. V.1b) fait nettement apparaître l'effet de la rotation de la molécule conduisant au décalage en énergie relative du maximum de la section efficace (cf. chapitre II section 2.2.2). La valeur obtenue de l'énergie relative la plus probable est d'environ 0,2 eV ce qui est très proche de ce que donnent les résultats expérimentaux (fig. V.1a) ainsi que le modèle binaire incluant les effets de barrière d'énergie centrifuge (fig. II.15 et II.16).

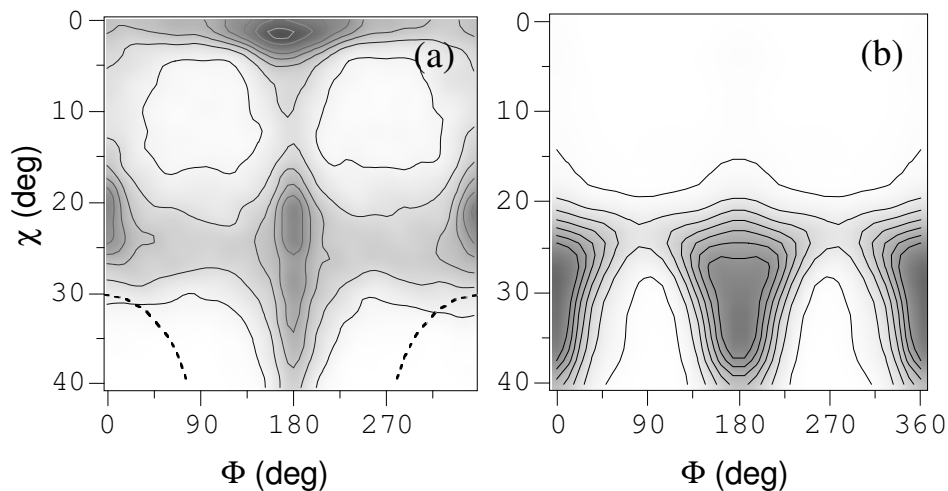


Fig. V.2 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) (a) expérimentale et (b) simulée pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV. Par convention, $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 180^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé. Pointillés : limitation angulaire de détection du fragment neutre (cf. chapitre II section 2.2.5).

Par ailleurs, la distance internucléaire initiale de Na₂⁺ a été choisie pour simuler une énergie interne initiale de l'ordre de 0,1 eV ce qui est légèrement inférieur à la valeur du maximum constaté pour les résultats expérimentaux (cf. chapitre II section 2.2.1). Cette valeur d'énergie interne permet cependant de bien reproduire la

position des courbes de niveaux de la corrélation (E_{rel}, χ) par rapport aux prédictions du modèle binaire simple.

Les corrélations (Φ, χ) et (α, χ) obtenues par simulation (fig. V.2b et V.3b) reproduisent également bien les résultats expérimentaux (fig. V.2a et V.3a). Pour les valeurs d'angles χ supérieures à 30° , la dissociation se fait exclusivement dans le plan collision – défini par les vitesses de l'atome d'hélium avant et après diffusion – et les résultats obtenus pour l'angle α suivent les prédictions du modèle binaire.

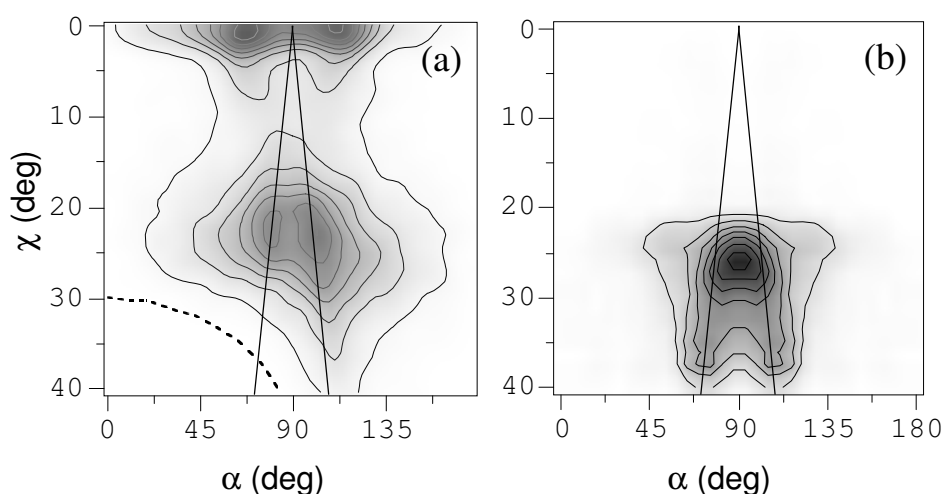


Fig. V.3 : Sections efficaces doublement différentielles en angle de diffusion du centre de masse de la molécule (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) (a) expérimentale et (b) simulée pour le système $\text{Na}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 1000 eV. Lignes pleines : résultat du modèle binaire. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé. Pointillés : limitation angulaire de détection du fragment neutre (cf. chapitre II section 2.2.5).

Mais le résultat le plus intéressant concerne les dissociations au voisinage du seuil angulaire ($\chi \cong 22^\circ$ pour $E_{\text{int}} \cong 0$ eV) pour lesquels une part importante des événements correspond à des dissociations hors du plan de collision (fig. V.2) et ne suivant pas la direction du transfert d'impulsion (fig. V.3). En dehors de ce domaine, pour $\chi > 25^\circ$ et $\chi < 20^\circ$, les résultats de la simulation et de l'expérience sont clairement dominés par les dissociations dans le plan de collision.

Ceci s'explique à nouveau par l'influence de l'énergie transmise à la rotation lors de la collision. En effet, ces dissociations hors du plan de collision binaire correspondent à des événements intermédiaires entre la dissociation directe et le piégeage derrière une barrière d'énergie centrifuge et pour lesquels la molécule commence à tourner au cours de sa dissociation. La représentation sur la corrélation (E_{rel}, χ) de la région où le dimère peut se trouver piégé derrière une barrière d'énergie centrifuge – schématisée sur la figure V.4 – nous permet de comprendre pourquoi seules les dissociations au seuil angulaire sont sujettes à ce phénomène. Cette région a sa plus grande étendue située vers $\chi \cong 22^\circ$ et disparaît progressivement lorsque l'angle χ croît ou décroît à partir de cette valeur. En conséquence, la plus grande partie des collisions pour lesquels la molécule peut commencer à tourner pendant la dissociation se situe à l'intersection de cette région et du maximum de la section efficace doublement différentielle c'est-à-dire pour $\chi \cong 22^\circ$. Il est également clair qu'au-dessus de $\chi \cong 25^\circ$ et au-dessous de $\chi \cong 15^\circ$, ce phénomène ne peut plus se manifester ce qui explique la disparition des dissociations hors plan à ces valeurs d'angle de diffusion.

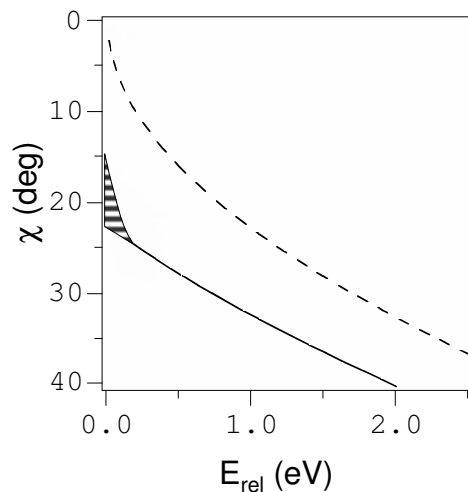


Fig. V.4 : Zone hachurée : représentation schématique sur la corrélation (E_{rel}, χ) associée à la collision $Na_2^+ + He \rightarrow Na^+ + Na + He$ à 1000 eV de la région où un piégeage derrière une barrière d'énergie centrifuge est possible. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour les deux limites d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 0,96$ eV.

Notons que la forme de cette région où le piégeage peut être effectif, visible sur la corrélation (E_{rel}, χ) déduite du modèle binaire incluant l'effet de la rotation (fig. II.15), se retrouve clairement sur les résultats expérimentaux (fig. V.1a). En effet, le décalage en énergie relative du maximum de la section efficace est le plus important vers $\chi \cong 23^\circ$ et disparaît progressivement pour $\chi < 20^\circ$.

2. Simulation de la collision $\text{Na}_3^+ + \text{He}$

Le test de la simulation sur la dissociation du dimère ayant été concluant, nous avons entrepris la caractérisation du mécanisme conduisant, pour les agrégats, à la fragmentation à faible angle de diffusion qui motivait à l'origine cette étude par dynamique moléculaire.

Le trimère Na_3^+ est apparu comme un candidat intéressant pour cette étude car ce type de dissociation joue déjà pour ce système un rôle assez important et ce malgré sa petite taille. Celle-ci est bien évidemment un atout pour la simulation qui doit intégrer la dynamique de tous les corps en interaction les uns avec les autres. Il faut également ajouter que la fragmentation de Na_3^+ est très largement dominée – à plus de 90 % – par la voie donnant $\text{Na}_2^+ + \text{Na}$ (cf. chapitre IV section 4) ce qui permet d'assimiler à cette voie toutes les fragmentations en deux parties de type *dimère + monomère* données par la simulation.

Quelques modifications ont été apportées sur le programme pour passer de la simulation du dimère à celle du trimère.

Pour l'ensemble des simulations, Na_3^+ est au début de chaque trajectoire sous la forme d'un triangle équilatéral. Le centre de gravité du triangle est ici aussi pris comme origine du référentiel.

La collision est simulée pour toutes les orientations de l'agrégat Na_3^+ ainsi que pour tous les paramètres d'impact b de l'hélium par rapport au centre de masse de Na_3^+ (b varie de 0,1 u.a. à 6,0 u.a. par pas de 0,1 u.a.).

L'orientation initiale de Na_3^+ est définie pour chaque trajectoire par deux angles θ et ϕ définissant l'orientation du plan du trimère et un angle θ_p déterminant la rotation dans le plan du trimère autour de son axe de symétrie d'ordre 3. Les angles θ , ϕ et θ_p

varient respectivement de 15° à 75° par pas de 15° , de 0° à 330° par pas de 30° et de 0° à 100° par pas de 20° .

Les trajectoires sont interrompues après un temps d'intégration de 20 000 u.a. Les résultats correspondant sont conservés si, après ce temps, la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle est positive pour deux liaisons sur trois. Ceci revient à ne considérer que les fragmentations en deux parties *dimère* + *monomère*.

Les sections efficaces différentielles de dissociation sont obtenues en sommant toutes les trajectoires, chacune d'elles pondérée par son poids en $b \sin \theta \cos \theta$.

Un potentiel simple a été choisi dans un premier temps pour représenter le trimère Na_3^+ . Ce potentiel est calculé sur la base d'interactions de paire de type Na_2 . Ce choix, permet d'accéder à des valeurs convenables de longueur de liaison et d'énergie de dissociation en deux parties en conservant un algorithme simple. Le potentiel représentant Na_2 est issu de [4]. Dans un deuxième temps, nous envisageons d'inclure dans la modélisation de notre système des interactions à plusieurs corps en utilisant un potentiel de type Gupta [5-8].

Une première simulation faite avec une très faible énergie interne initiale de Na_3^+ a donné des résultats comparables à ceux obtenus pour Na_2^+ c'est-à-dire ne montrant quasiment pas de dissociation au-dessus du seuil angulaire.

Il est donc apparu nécessaire de tenir compte d'une énergie interne initiale assez importante pour rendre compte des fragmentations à faible angle de diffusion.

Les résultats obtenus avec une énergie interne initiale comprise entre 0 et 0,2 eV par liaison se comparent bien à ce que donne l'expérience. Cette énergie interne est déterminée au début de chaque trajectoire en tirant au hasard pour les trois paires d'atomes une même valeur de longueur de liaison et de vitesse relative. La distribution d'énergie interne obtenue n'est pas uniforme et favorise les valeurs proches de 0,2 eV (cf. fig. V.7). Cependant, notre but n'était pas de reproduire précisément cette distribution mais plutôt de comprendre qualitativement le rôle que joue l'énergie interne initiale dans les processus d'excitation et de fragmentation.

Les corrélations (E_{rel}, χ) , (Φ, χ) et (α, χ) font tout d'abord apparaître une contribution de dissociations à grand angle de diffusion et grande énergie relative en parfait accord avec les prédictions du modèle binaire (fig. V.5a). Cette contribution,

associée au mécanisme impulsional binaire direct (cf. section 2.1 de ce chapitre), donne effectivement lieu à une dissociation dans le plan de collision (fig. V.5b) et à une direction de dissociation confondue avec la direction du transfert d'impulsion (fig. V.6).

Mais il apparaît également sur ces corrélations la contribution de fragmentation à angle de diffusion nettement inférieur à l'angle seuil ($\chi \cong 16^\circ$ à cette énergie). Ces événements sont également associés à de faibles énergie relatives (fig. V.5a) et à des dissociations hors du plan de diffusion de l'hélium (fig. V.5b) ne suivant pas la direction du transfert d'impulsion (fig. V.6). Ces caractéristiques correspondent tout à fait à celles du mécanisme que nous souhaitons clarifier.

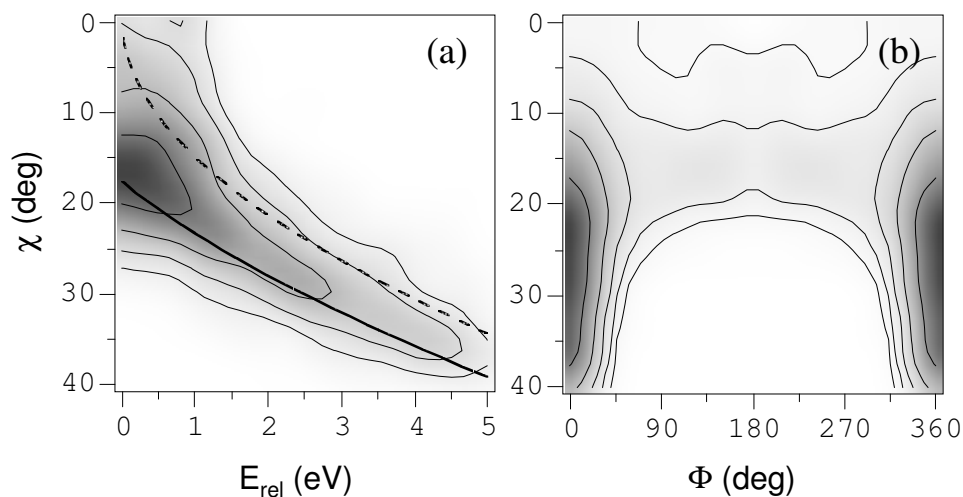


Fig. V.5 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) et (b) en angle χ et en angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) obtenues par simulation pour le système $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2400 eV. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 1,38$ eV [9, 10, 11].

L'énergie interne initiale est donc bien un paramètre nécessaire à l'apparition de ce mécanisme comme le confirme la figure V.7 qui donne la corrélation entre l'angle Φ et l'énergie interne par liaison. En effet, les dissociations hors du plan de diffusion de l'hélium apparaissent uniquement pour les plus grandes valeurs d'énergie interne initiale.

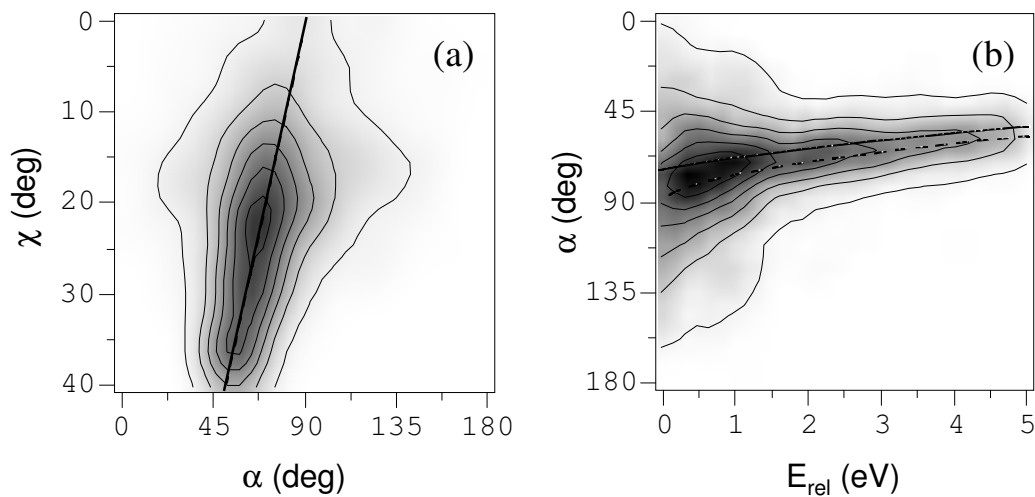


Fig. V.6 : Sections efficaces doublement différentielles (a) en angle de diffusion du centre de masse de l'agrégat (χ) et en angle entre les axes de diffusion et de dissociation (α) et (b) en angle α et en en énergie cinétique relative des fragments (E_{rel}) obtenues par simulation pour le système $Na_3^+ + He \rightarrow Na_2^+ + Na + He$ à 2400 eV. Ligne pleine et tirets : résultats du modèle binaire donnés respectivement pour deux valeurs d'énergie interne $E_{int} \cong 0$ eV et $E_{int} \cong E_D = 1,38$ eV [9, 10, 11]. Par convention, $\alpha < 90^\circ$ et $\alpha > 90^\circ$ correspondent respectivement aux cas où le fragment le plus diffusé est neutre ou chargé.

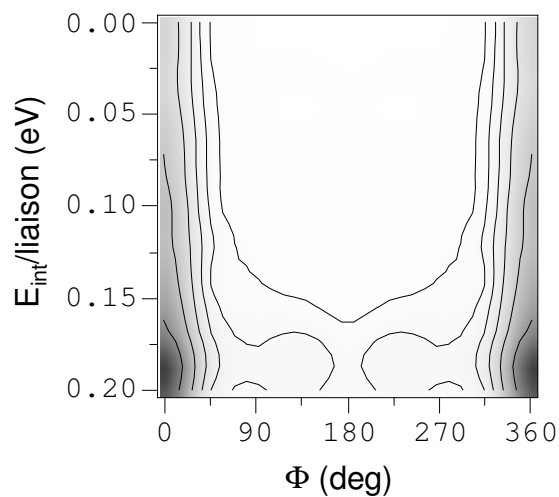


Fig. V.7 : Corrélation entre l'énergie interne par liaison et l'angle entre le plan de collision et le plan de dissociation (Φ) obtenue par simulation pour le système $Na_3^+ + He \rightarrow Na_2^+ + Na + He$ à 2400 eV.

Afin de déterminer le mécanisme à l'origine de l'orientation uniforme de la fragmentation par rapport au plan de diffusion de l'hélium – et en particulier si ce mécanisme correspond principalement à des collisions multiples Na - Na ou He - Na – nous avons extrait de chaque trajectoire les valeurs des plus courtes distances d'approche He - Na.

Sur la figure V.8 est représentée la corrélation entre l'angle Φ et le rapport entre les deux plus courtes distances d'approche R_1 et R_2 schématisées sur la partie droite de la figure. Lorsque ce rapport $\frac{R_1}{R_2}$ tend vers les petites valeurs, cela signifie que la cible se rapproche beaucoup plus d'un des cœurs Na^+ que des autres et donc que la collision est de type binaire. Inversement, lorsque $\frac{R_1}{R_2}$ tend vers 1, la trajectoire correspond à une collision double He - Na.

Au voisinage de $\frac{R_1}{R_2} = 1$, on voit apparaître sur la figure V.8 un glissement progressif de l'angle Φ de 0° et 360° vers des valeurs intermédiaires. Ces résultats, correspondant à des collisions doubles He - Na, sont clairement beaucoup moins probables que ceux conduisant aux dissociations hors du plan de diffusion de l'hélium pour des valeurs de $\frac{R_1}{R_2}$ de l'ordre de 0,3.

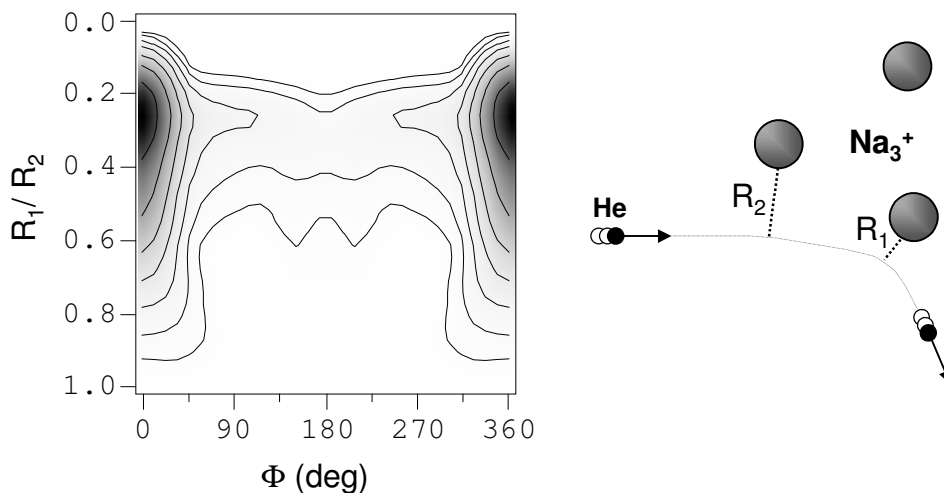


Fig. V.8: Corrélation entre le rapport des plus courtes distances d'approche (schématisée sur la partie droite de la figure) et le plan de dissociation (Φ) obtenue par simulation pour le système $\text{Na}_3^+ + \text{He} \rightarrow \text{Na}_2^+ + \text{Na} + \text{He}$ à 2400 eV.

La simulation a donc établi que le mécanisme donnant lieu à la fragmentation de Na_3^+ à faible angle de diffusion, à faible énergie cinétique relative des fragments, hors du plan de diffusion de l'hélium et ne suivant pas la direction du transfert d'impulsion correspond à la collision sur un agrégat initialement chaud et pour laquelle le transfert d'énergie se fait principalement par interaction binaire He - Na. La section efficace de diffusion étant maximale pour les petites valeurs d'angle et donc d'énergie transmise, les faibles transferts d'impulsion sont favorisés. En conséquence, ce mécanisme doit effectivement conduire à de faibles valeurs d'énergie cinétique relative des fragments. D'autre part, la dissociation se faisant dans ce cas assez lentement, les interactions Na - Na vont au cours de la fragmentation permettre l'échange d'énergie sous forme vibrationnelle – et éventuellement rotationnelle – conduisant à une orientation de la dissociation quelconque au regard du plan de diffusion de l'hélium.

Par extension des résultats obtenus sur Na_3^+ , ce type de mécanisme est également invoqué pour expliquer les fragmentations des plus gros agrégats présentant les mêmes caractéristiques (cf. section 2.2.2 de ce chapitre).

Références du chapitre V

1. S. Kita, K. Noda and H. Inouye, *J. Chem. Phys.* **63**, 4930 (1975)
2. D. Babikov, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, *Phys. Rev. A* **59**, 330 (1999)
3. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, second edition, Cambridge University Press (1992)
4. P.J. Kuntz, *Mol. Phys.* **88**, 693 (1996)
5. R.P. Gupta, *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981)
6. D. Tomanek, S. Mukherjee and K.H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **28**, 665 (1983)
7. S. Sawada and S. Sugano, *Z. Phys. D* **14**, 247 (1989)
8. A. Bulgac and D. Kusnezov, *Phys. Rev. Lett* **68**, 1335 (1992)
9. C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and J. Weiner, *J. Chem. Phys.* **90**, 1492 (1989)
10. Y. Wang, T.F. George, D.M. Lindsay and A.C. Beri, *J. Chem. Phys.* **86**, 3493 (1987)
11. D.M. Lindsay, Y. Wang and T.F. George, *J. Chem. Phys.* **86**, 3500 (1987)

Conclusion

Conclusion

L'étude des collisions entre de petits agrégats métalliques et des cibles légères dans la gamme d'énergie du keV a permis de montrer les caractéristiques et les importances relatives des différents mécanismes de fragmentation ainsi que leur évolution avec la taille du système.

La méthode expérimentale utilisée pour cette étude repose sur la mesure des vecteurs vitesse des fragments de la collision détectés en coïncidence et permet l'analyse complète de la dynamique de fragmentation d'une molécule. Elle offre en particulier la possibilité de séparer les mécanismes électroniques pour lesquels la molécule est portée dans un état dissociatif par perturbation de son nuage électronique et les mécanismes impulsionnels où la quantité de mouvement transférée aux atomes provoque la dissociation rovibrationnelle de la molécule.

Les mécanismes de base ont ainsi pu être clairement mis en évidence dans la dissociation du dimère Na_2^+ .

Une analyse détaillée du mécanisme électronique a permis d'identifier les différents états électroniques impliqués ainsi que les orientations privilégiées du dimère associées à chacune des transitions.

L'étude du mécanisme impulsionnel a montré, par la comparaison des résultats avec un modèle cinématique, que le transfert d'énergie se fait par l'intermédiaire de collisions binaires $\text{He} - \text{Na}^+$. Le rôle de la rotation du dimère lors de dissociation au

voisinage du seuil a pu être révélé par la comparaison des résultats expérimentaux avec un modèle simple et a été confirmé par les résultats d'une simulation de dynamique moléculaire.

Les contributions relatives des mécanismes électronique et impulsional ont été évaluées et une influence significative de la nature de la cible (He ou H₂) a été notée.

La combinaison de l'excitation électronique et du transfert d'impulsion a été clairement observée, en particulier pour le dimère hétéronucléaire NaK⁺, ce qui a conduit à la mise en évidence d'un mécanisme de fragmentation qui résulte d'une *collision binaire inélastique* mettant en jeu les couches électroniques de cœur.

L'extension à l'étude de la fragmentation des agrégats Na_n⁺ (n < 10) en collision avec He a permis de dégager l'évolution des mécanismes de base avec la taille du système.

Deux types de *mécanismes impulsionnels* ont pu être identifiés :

(i) Un processus où la collision binaire élastique de la cible avec un cœur de l'agrégat provoque l'éjection d'un atome neutre quasiment sans interaction avec le reste de l'agrégat. L'énergie transférée au cours de ce type de processus est donc, à l'énergie de dissociation près, presque intégralement transformée en énergie cinétique relative des fragments neutre et ionique. De plus, si l'énergie interne initiale de l'agrégat est suffisamment importante, le fragment ionique peut par la suite évaporer un ou plusieurs fragments.

(ii) Un processus en deux temps où l'excitation primaire est la collision binaire entre un atome de l'agrégat et la cible à la suite de laquelle l'atome heurté partage avec les autres atomes l'impulsion transférée au cours de l'excitation via des collisions intra-agrégat. L'énergie transférée est ainsi redistribuée sur l'ensemble des degrés de liberté du système. L'énergie relative des fragments est d'autant plus faible que le nombre d'atomes de l'agrégat est grand.

Les voies de fragmentation conduisant à la production d'un fragment ionique Na⁺ – voies les plus endothermiques – résultent principalement d'un *mécanisme électronique* mais pouvant, là encore, s'accompagner de transfert d'impulsion. En particulier, l'étude de la multi-fragmentation de Na₃⁺ a permis de dégager deux modes de dissociation électroniques en liaison avec les deux premiers états excités

du trimère. Elle a aussi révélé la persistance du caractère binaire du transfert d'impulsion lorsqu'il se manifeste dans ce type de processus.

Les effets d'appariement des électrons se manifestent nettement dans l'importance relative de ces différents types de mécanisme suivant la taille d'agrégat et la voie de dissociation considérées. La proportion du mécanisme électronique dans l'ensemble des voies de fragmentation ne dépasse pas 30 %, valeur qui rappelle la contribution du pouvoir d'arrêt électronique dans notre domaine d'énergie de collision ($\cong 100$ eV).

L'analyse des résultats expérimentaux et leur comparaison avec des simulations de dynamique moléculaire ont révélé le rôle très important que joue l'énergie interne initiale de l'agrégat. Ceci nous a amenés à envisager – pour le développement ultérieur du dispositif expérimental – la thermalisation des agrégats incidents, par exemple en les guidant à travers une cellule de collisions à basse énergie [1, 2]. La maîtrise de l'énergie interne initiale permettra en particulier de séparer clairement les composantes électroniques et impulsives et donc de mieux les caractériser. Cela nous offrira également la possibilité d'aller plus loin dans la comparaison entre les résultats expérimentaux et différents travaux théoriques comme les simulations de dynamique moléculaire non-adiabatique de D. Babikov *et al.* [3, 4] ou encore les calculs statistiques de P.A. Hervieux et D.H.E. Gross [5].

Nous souhaitons également poursuivre l'étude des agrégats hétérogènes afin d'analyser finement les mécanismes de redistribution de l'énergie transmise. Nous pourrions par exemple comparer, pour le système $\text{Na}_p\text{K}_q^+ + \text{He}$, les contributions relatives des collisions He - Na et He - K avec les rapports de branchement des voies $\text{Na}_{p-1}\text{K}_q^+ + \text{Na}$ et $\text{Na}_p\text{K}_{q-1}^+ + \text{K}$.

Par ailleurs une étude à plus haute énergie de collision ($\cong 50$ keV dans le laboratoire) offre la perspective de favoriser les mécanismes électroniques et de sonder un plus grand nombre d'états excités dans le but d'apporter des éléments d'évaluation des calculs de dynamique des états excités.

A terme, cette technique de corrélations vectorielles des fragments pourra être appliquée à l'étude de la photo-fragmentation d'agrégats résolue dans le temps. L'utilisation d'un laser femto-seconde à haut taux de répétition couplé à la mesure de la position et du temps de vol de l'ensemble des produits de la dissociation permettra

d'aller plus loin dans l'étude de la dynamique de fragmentation de systèmes complexes.

Références de la conclusion

1. L. Hanley, S.A. Ruatta and S.L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **87**, 260 (1987)
2. J. Westergren, H. Grönbeck, S.G. Kim and D. Tomanek, *J. Chem. Phys.* **107**, 3071 (1997)
3. D. Babikov, F. Aguillon, M. Sizun and V. Sidis, *Phys. Rev. A* **59**, 330 (1999)
4. D. Babikov, M. Sizun, F. Aguillon and V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* (soumis)
5. D.H.E. Gross and P.A. Hervieux, *Z. Phys. D* **35**, 27 (1995)

Liste des publications du groupe sur ce sujet

Liste des publications du groupe sur ce sujet

Collision induced fragmentation from diatom to small clusters

M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton, D. Madsen and Y.J. Picard

The Physics of Electronic and Atomic Collisions, HP Winter (ed) - Elsevier Science Publishers (1998)

Detailed experimental and theoretical study of collision induced dissociation of Na_2^+ ions on He and H_2 targets at keV energies

J.A. Fayeton, M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, Y.J. Picard, U. Saalman and R. Schmidt
Phys. Rev. A **57**, 1058 (1998)

Collision induced dissociation of the heteronuclear alkali ion NaK^+ . Comparison with the Na_2^+ and K_2^+ dissociations

M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton and Y.J. Picard
Eur. Phys. J. D **1**, 271 (1998)

Collision induced dissociation of molecules and small clusters: impulsive and electronic mechanisms

M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton and Y.J. Picard
Comments At. Mol. Phys. **34**, 329 (1999)

Collision induced fragmentation of small ionic sodium clusters: competition between electronic and impulsive mechanisms

M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, J.A. Fayeton and Y.J. Picard
J. Chem. Phys. **110**, 10758 (1999)

Complete analysis of the Na_3^+ fragmentation in collision with He atoms

M. Barat, J.C. Brenot, J.A. Fayeton and Y.J. Picard
Chem. Phys. Lett., *accepté* (1999)

Résumé

L'objet de ce travail est l'analyse complète de la fragmentation d'agrégats d'alcalins (Na_n^+ ($n < 10$), NaK^+ et K_2^+) consécutive à une collision avec une cible légère atomique (He) ou moléculaire (H_2). Il s'agit d'étudier les mécanismes d'excitation et de désexcitation, c'est-à-dire de déterminer comment l'énergie est transmise à l'agrégat au cours de la collision et de quelle manière cette énergie se répartie sur les différents degrés de liberté du système pour conduire à sa fragmentation.

Deux types d'interaction gouvernent les processus de dissociation induite par collision : les mécanismes électroniques pour lesquels la molécule est portée dans un état dissociatif par perturbation de son nuage électronique et les mécanismes impulsionnels où la quantité de mouvement transférée aux atomes provoque la dissociation rovibrationnelle de la molécule.

La méthode expérimentale utilisée repose sur la mesure des vecteurs vitesse des fragments issus de la collision et détectés en coïncidence. Elle permet de remonter à la cinématique complète de la fragmentation et ainsi de séparer et caractériser pour la première fois sans ambiguïté les deux types d'interaction.

Les deux mécanismes de base de dissociation induite par collision ont pu être clairement mis en évidence dans le cas du dimère Na_2^+ . L'étude de la molécule hétéronucléaire NaK^+ a révélé la combinaison des mécanismes électronique et impulsionnel pour certaines voies de dissociation.

Cette méthode expérimentale appliquée à l'étude de la fragmentation des agrégats métalliques Na_n^+ ($n < 10$) a montré le rôle et l'importance relative de ces mécanismes ainsi que leur évolution avec la taille du système. L'analyse complète de la multi-fragmentation du système simple Na_3^+ est également présentée.

Summary

The goal of this work is the complete analysis of the fragmentation of alkali clusters (Na_n^+ ($n < 10$), NaK^+ and K_2^+) induced by collision with light atomic (He) or molecular (H_2) targets. The main point is to study how the energy is transmitted to the cluster during the collision and how this energy is shared among the various degrees of freedom of the system and leads to its fragmentation.

Two types of interactions govern the collision induced dissociation processes: on one hand, the electronic mechanisms where the target perturbs the electronic cloud and brings the molecule into a dissociative state, and on the other hand, the impulsive mechanisms where the momentum transferred to the atomic cores leads to the rovibrational dissociation of the molecule.

The experimental procedure is based on the measurement of the velocity vectors of the outgoing fragments detected in coincidence. This allows to reconstruct the full kinematics of the fragmentation and to separate and characterize for the first time the two types of interactions.

The two basic mechanisms of collision induced dissociation are then clearly resolved for the diatomic molecule Na_2^+ . For the heteronuclear molecular ion NaK^+ , it is shown that the dissociation process is due to a combination of electronic and impulsive mechanisms in some of the dissociation pathways.

The extension to the study of metallic clusters Na_n^+ ($n < 10$) fragmentation shows the role and the relative importance of the electronic and impulsive mechanisms and their evolution with the cluster size. The complete analysis of Na_3^+ multi-fragmentation is also presented.

Mots clés

Collisions agrégat-atome
Fragmentation
Agrégats métalliques
Techniques de corrélations vectorielles
Multi-coïncidences

Key words

Cluster-atom collisions
Fragmentation
Metallic clusters
Vector correlation Techniques
Multi-coincidences