



HAL
open science

Dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impacte d'ion multichargé

Medhi Tarisien

► **To cite this version:**

Medhi Tarisien. Dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impacte d'ion multichargé. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2003. Français. NNT : . tel-00005217

HAL Id: tel-00005217

<https://theses.hal.science/tel-00005217v1>

Submitted on 5 Mar 2004

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 CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : Sciences
ECOLE DOCTORALE SIMEM

Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)

THESE

Présentée par

M. Medhi TARISIEN

et soutenue le 24 octobre 2003

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité Milieux dilués et Optique fondamentale
(Arrêté du 25 avril 2002)

Dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impact d'ion multichargé

Jury composé de :

M. Lamri ADOUI, Professeur, Caen

M. Amine CASSIMI, Ingénieur CEA, Caen (Directeur de thèse)

M. Christian CORNAGGIA, Ingénieur CEA, Saclay (Rapporteur)

Mme Danielle DOWEK, Directeur de Recherche CNRS, Orsay

M. Fernando MARTIN, Professeur, Madrid

M. Serge MARTIN, Directeur de Recherche CNRS, Lyon (Rapporteur)

*à papa et
à maman*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers à Caen. Je remercie vivement ses directeurs successifs Jean-Pierre Grandin et Serge Bouffard, de m'avoir accueilli au sein de leur équipe durant ces années. Je remercie particulièrement Jean-Pierre d'avoir toujours porté un grand intérêt à l'avancée de mon travail, notamment au cours de nos conversations tardives, entre deux dossiers administratifs urgents.

J'exprime à Messieurs Christian Cornaggia et Serge Martin mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté d'être membres du jury et avoir écrit un rapport dans des délais aussi courts. Je remercie également M^{me} Danielle Dowek et M. Fernando Martín qui ont accepté d'examiner mon travail sans savoir à priori quel travail de lecture cela leur demanderait.

Je tiens à exprimer tout particulièrement mon infinie (et c'est grand l'infini!!!) gratitude envers deux membres très particuliers du jury. Tout d'abord, je remercie Amine sans qui, tout ce travail n'aurait pas été possible. Son puissant esprit de synthèse m'a très souvent servi de fil d'Ariane dans le dédale multi-paramétrique dans lequel je m'étais aventuré. Par ailleurs sa rigueur dans le travail, notamment sur l'aspect binaire que doit être la réponse à la question "Es tu sûr?", sera toujours pour moi un exemple que j'essaierai d'imiter à l'avenir. Sa compétence, son dynamisme et son enthousiasme (même à rire de mes blagues de 3 heures du mat) sont aussi trois caractéristiques qui ont été indispensables à la réussite des manipes souvent effectuées à effectif très réduit. Ces qualités indispensables à un travail d'équipe fructueux sont aussi indéniablement présentes chez Lamri. Lemri, dont la tolérance bienveillante (même devant le spectacle de poulpes baignant dans leur encre, et consommés à 3 heures du mat), l'inébranlable fiabilité (il ne vomit même pas devant le spectacle précédemment décrit) et la sensibilité clairvoyante pleine de finesse et de sagesse, me servent d'exemples idoines dans ma vie professionnelle, mais aussi et surtout dans ma vie d'homme (excepté dans mes choix culinaire, manifestation...). J'ai vraiment (really really) beaucoup appris à leur contact ; scientifiquement et humainement. La complémentarité de leurs compétences et de leurs personnalités permettent de mener à bien d'ambitieux projets, tel que, par exemple, former un étudiant au travail de la recherche. J'espère que de mon côté je les ai convaincu du bienfait des blagues à deux balles racontées en mangeant des poulpes baignant dans leur encre à 3 heures du mat. Je tiens aussi à tirer mon chapeau (ce qui est risqué vu l'état avancé de ma calvitie) à (mon) Laurent Guillaume, pour qui l'application des adjectifs "autodidacte astucieux" ou "motivé" forme un pléonasme. L'évolution du Jet supersonique qu'il a entrepris ouvre maintenant de nouvelles perspectives d'investigation. De plus je suis particulièrement sensible au goût certain de cet amateur de chansons du terroir (notamment celle associée à l'espèce porcine) en matière de couleurs pastelles...

Je remercie aussi l'ensemble du personnel (technique, administratif et têtes chercheuses) du laboratoire qui a participé de près ou de loin (ben si, finalement ça a marché!!!) à la réussite de ce travail. De même je salue la patience et la compétence des membres du GIP du GANIL qui ont toujours répondu présents lors de problèmes de machines ou de machineurs. Sans l'association de tous ces savoirs et savoir-faire, cette idée n'aurait pu devenir un souvenir.

Durant ces années passées au CIRIL, j'ai côtoyé beaucoup de stagiaires, thésards et post-docs dont la lecture exhaustive des noms, prénoms, dates et lieux de naissance ainsi que leur numéro de sécurité sociale serait fastidieuse pour le lecteur (surtout s'il y en a plus de 5 pages...). Tous m'ont un jour ou l'autre aidé dans ma formation, que ce soit directement, dans le cadre de mon travail (soutien technique, psychologique, détente, foot, bière, etc...), ou indirectement, dans mon illusoire quête de la compréhension de la nature humaine. Je citerai toutefois les très intimes qu'ont été Marc, Mich, M.Keal, la sardine et Batman (que je n'ai finalement jamais vu!).

Je voudrais particulièrement souligner le chaleureux accueil de l'équipe de collisions atomiques del Instituto de Física de Rosario en Argentine. Grâce à ces chercheurs (et aux autres...) argentins, mon profile d'expérimentateur s'est entre autre, complété par une approche plus théorique des collisions, et épaissi sous l'action des alfajores.

Je remercie également le CEA et la région Basse Normandie d'avoir co-financé ce travail, ainsi que le contrat d'action ECOS-Sud A98E02 qui m'a permis de ne plus avoir aussi peur des théoriciens et des signes cabalistiques de leurs équations. Je voudrais aussi remercier le contrat Européen HITRAP "An ion traps facility for experiments with highly charged heavy ions" HPRI-CT-50036 qui m'a permis de terminer ma thèse dans de très bonnes conditions, tout en gardant contact avec la dynamique communauté des "trappeurs" que j'ai intégrée au cours de mon service national entant que coopérant.

Je voudrais terminer cette série de remerciements par les plus importants à mes yeux. Tout d'abord je remercie Bea qui m'a supporté et encouragé durant ces années (zut, maintenant je n'ai plus d'excuse pour mon mauvais caractère!). Merci enfin à mes parents. Cette thèse, ils la préparaient depuis plus de 29 ans. Certes, au début ils ne savaient pas que ça serait un doctorat, mais ils m'ont toujours soutenu dans mes choix, me montrant la route et la dégageant du mieux qu'ils pouvaient le faire. Merci maman, et merci papa, où que tu sois maintenant...

SOMMAIRE

Introduction	9
--------------------	---

CHAPITRE I : INTRODUCTION A L'IONISATION DISSOCIATIVE D'UNE MOLECULE

I DONNEES ELEMENTAIRES RELATIVES A DE PETITES MOLECULES : DE LA STRUCTURE A LA FRAGMENTATION.....	13
--	-----------

I.1 Rappels de la structure d'une molécule simple.....	13
I.1.a Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
I.1.b Les états électroniques.....	14
I.1.c Les niveaux vibrationnels.....	16
I.1.d Les niveaux rotationnels.....	20
I.2 Données de base concernant la fragmentation	21
I.2.a Transitions de type Franck Condon.....	21
I.2.b Règles de sélection des transitions électroniques.....	23
I.2.c Energie et produit de dissociation	23
I.2.d Modèle de l'explosion coulombienne	25
I.2.e Le cas de la fragmentation de molécules triatomiques.....	27

II IONISATION DISSOCIATIVE DE MOLECULES PAR DIFFERENTS TYPES DE RAYONNEMENT	28
--	-----------

II.1 Fragmentation induite par photons X.....	29
II.1.a L'ionisation résonnante.....	29
II.1.b Identification des voies de fragmentation et mesure du KER	30
II.1.c Apport des techniques d'imagerie pour l'étude de la dynamique de dissociation.....	31
II.1.d L'approximation "Axial Recoil"	34
II.2 Fragmentation induite par laser	37
II.2.a Les processus d'ionisation.....	37
II.2.b Identification des voies de fragmentation et mesure du KER	39
II.2.c Scénario de la fragmentation d'une molécule par laser intense.....	40
II.2.d Apport des techniques d'imagerie pour l'étude des processus primaires.....	43
II.3 Fragmentation induite par impact électronique.....	44
II.3.a Caractéristiques de l'ionisation par électron.....	44
II.3.b KER dans le centre de masse de la molécule	45

III COLLISIONS AVEC DES IONS MULTICHARGES.....	47
---	-----------

III.1	Les processus primaires de l'interaction ion-atome.....	47
III.2	Le processus d'ionisation.....	49
III.2.a	Rappels élémentaires dans le domaine de l'interaction ion-atome et ion-molécule.....	49
III.2.b	Modèles théoriques pour la description de l'ionisation d'une molécule.....	50
III.2.c	Mesure des sections efficaces d'ionisation.....	56
III.2.d	Identification des voies de fragmentation et mesure du KER.....	57
III.3	Effets d'orientation.....	62
III.3.a	Observation expérimentale.....	62
III.3.b	Le modèle géométrique.....	64
III.4	Spectroscopie d'ions moléculaires.....	66
IV	CHOIX DES SYSTEMES DE COLLISION ETUDIES.....	68

CHAPITRE II : LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I	LA SPECTROSCOPIE D'IMPULSION D'IONS DE RECU.....	71
I.1	Présentation.....	71
I.2	Le spectromètre de temps de vol.....	73
I.2.a	Description du spectromètre de temps de vol.....	73
I.2.b	Expression du temps de vol.....	74
I.2.c	Focalisation en temps.....	76
I.3	Vecteur vitesse initiale dans le repère du laboratoire.....	80
I.3.a	Détermination de V_{0X}	81
I.3.b	Détermination de V_{0Y} et V_{0Z}	84
I.4	Vitesse initiale dans le repère du centre de masse de la cible.....	86
I.4.a	Dans le plan du détecteur.....	87
I.4.b	Selon l'axe d'extraction.....	89
I.5	Observables déduites.....	90
I.5.a	Energie cinétique libérée.....	90
I.5.b	Angles d'émission.....	90
II	LA CIBLE : UN JET SUPERSONIQUE.....	92
II.1	Caractéristiques requises.....	92
II.2	Principe de fonctionnement.....	92
II.3	Quelques grandeurs caractéristiques du jet.....	94

II.3.a	Le profil du jet au point de collision	94
II.3.b	La vitesse longitudinale du jet.....	95
III	LE PROJECTILE : UN FAISCEAU D'IONS MULTICHARGES.....	96
III.1	L'accélérateur d'ions lourds GANIL	96
III.1.a	Présentation	96
III.1.b	Caractéristiques du faisceau	97
III.2	Source ECR.....	98
III.2.a	Principe.....	98
III.2.b	Caractéristiques requises	100
III.2.c	Caractéristiques du faisceau	101
IV	LE DETECTEUR A LOCALISATION	103
V	L'ELECTRONIQUE D'ACQUISITION.....	104
V.1	Traitement du signal analogique.....	105
V.1.a	Présentation	105
V.1.b	Préamplificateurs.....	105
V.1.c	Discriminateur à fraction constante.....	105
V.2	Le Trigger	108
V.2.a	Fonction du trigger	109
V.2.b	Exemple de trigger : MCR	109
V.3	Les Codeurs.....	109
V.3.a	Présentation	109
V.3.b	Le QDC	110
V.3.c	Le TDC.....	110
V.4	Traitement de l'information.	113
V.4.a	Gestion temps réel des données.....	113
V.4.b	Pré-traitement en ligne	114
VI	DESCRIPTION DES DEUX TYPES D'EXPERIENCES	115
VI.1	Expériences à haute énergie	115
VI.1.a	Configuration de l'expérience.....	115
VI.1.b	Détecteur d'électrons	116
VI.1.c	L'électronique d'acquisition.....	116
VI.2	Expérience à basse énergie	118
VI.2.a	Configuration de l'expérience.....	118
VI.2.b	Analyse en charge du projectile	119
VI.2.c	Déflexion du faisceau dans le spectromètre	120
VI.2.d	L'électronique d'acquisition.....	121
VI.2.e	Le trigger de l'expérience à basse énergie	121

VII	MOYENS DE CONTROLE DE L'EXPERIENCE	124
VII.1	Réglage des seuils des discriminateurs	124
VII.2	Toutes les particules sont-elles bien détectées?	125
VII.2.a	Influence de la localisation du point d'impact sur le détecteur.....	125
VII.2.b	Influence de la nature de la particule détectée.....	126
VII.2.c	Rôle du champ d'extraction	127
VII.3	Somme des temps de propagation dans la ligne à retard.....	128
VII.3.a	Visualisation de la somme des temps de propagation dans la ligne	128
VII.3.b	Réglage des "walks" des discriminateurs à fraction constante	129

<p>CHAPITRE III : ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES</p>

I	LES ETAPES DE L'ANALYSE.....	131
I.1	Présentation	131
I.2	Données enregistrées	132
I.2.a	La charge Q du signal galette	132
I.2.b	Les temps d'arrivée des signaux.....	132
I.2.c	Les temps de vol vrais	132
I.3	Création du Ntuple primaire.....	135
I.3.a	Sélection des événements	135
I.3.b	Problème de discrétisation des codeurs	135
I.3.c	Eléments du Ntuple primaire.....	135
I.4	Sélection d'une voie de fragmentation.....	136
I.4.a	Procédure générale	136
I.4.b	Deux cas particuliers	137
I.5	Le Ntuple secondaire.....	139
II	ETALONNAGE DU SPECTROMETRE	140
II.1	Etalonnage du détecteur à localisation	140
II.2	Détermination de l'origine des temps de vol	141
II.3	Les champs électriques.....	143
II.3.a	Influence de la post accélération	144
II.3.b	Détermination de E_{extract}	145
II.4	Zone de collision	147

II.4.a	Position et profil du jet selon l'axe OZ	147
II.4.b	Position et profil du faisceau selon l'axe OY	149
II.4.c	Point de collision	150
II.5	Vitesse initiale de la cible	151
II.6	Etalonnage par conservation de la quantité de mouvement.....	153
II.6.a	Selon l'axe d'extraction : axe OX	153
II.6.b	Dans le plan du détecteur : axe OZ	156
II.6.c	Dans le plan du détecteur : axe OY	157
III	SIMULATION DU SPECTROMETRE	159
III.1	Principe.....	159
III.2	Conditions initiales de la fragmentation.....	160
III.2.a	Fragmentation de la molécule diatomique.....	160
III.2.b	Point de collision	161
III.2.c	Contribution du processus primaire.....	161
III.2.d	Fragmentation retardée.....	161
III.3	Observables mesurées lors de l'expérience	163
III.3.a	Les temps de vol.....	163
III.3.b	Les signaux anode	164
III.4	Analyse des événements	164
III.5	Paramètres détériorant la mesure	164
III.5.a	Largeur de la zone de collision.....	165
III.5.b	Le codage du temps	167
III.5.c	La résolution de prise de temps	168
III.6	Estimation des résolutions des expériences.....	170

<p>CHAPITRE IV : FRAGMENTATION DE CO INDUITE PAR COLLISION AVEC DES IONS MULTICHARGES</p>
--

I	VOIES DE FRAGMENTATION ET RAPPORTS DE BRANCHEMENT.....	175
I.1	Collisions à haute vitesse.....	175
I.1.a	Cas de la collision O^{7+} 11,4 MeV/u sur CO	176
I.1.b	Cas de la collision Ni^{24+} 8 MeV/u sur CO.....	177
I.1.c	Cas de la collision Ag^{38+} 8 MeV/u sur CO.....	178
I.1.d	Analyse des résultats	179
I.2	Collisions à basse vitesse	182
I.2.a	Cas de la collision O^{7+} à 4 keV/u sur CO	183

I.2.b. Cas de la collision He^{2+} a 11 keV/u sur CO.....	184
I.2.c Analyse des résultats	184
II DISTRIBUTIONS D'ENERGIE CINETIQUE LIBEREE	186
II.1 Cas de la voie de fragmentation C^+/O^+	187
II.1.a Mesure du KER	187
II.1.b Identification des niveaux électroniques	189
II.1.c Dépendance du KER avec k (régime de haute vitesse).....	191
II.1.d Influence du processus primaire.....	193
II.2 Autres voies de fragmentation.....	196
III EFFET D'ORIENTATION SUR LES SECTIONS EFFICACES D'IONISATION	196
III.1 Calculs dans le cadre du modèle géométrique.....	198
III.2 Confrontation des résultats expérimentaux aux modèles.....	201

<p>CHAPITRE V : DYNAMIQUE DE LA FRAGMENTATION D'UNE MOLECULE TRIATOMIQUE : CAS DE CO_2 EN REGIME DE HAUTES VITESSES</p>
--

I VOIES DE FRAGMENTATION DE CO_2	205
I.1 Identification des voies.....	205
I.1.a Cartes de coïncidences	205
I.1.b Intensité des voies détectées.....	208
I.2 Exemple d'un état métastable.....	209
II METHODES D'ANALYSE DE LA FRAGMENTATION D'UNE MOLECULE TRIAATOMIQUE	213
II.1 Distributions angulaires.....	214
II.1.a Angle χ	214
II.1.b Angle θ	214
II.2 Répartition des quantités de mouvement : diagramme de Newton	215
II.2.a Construction du diagramme	215
II.2.b Analyse du diagramme	216
II.3 Répartition de l'énergie cinétique libérée entre les différents fragments.....	220
II.3.a Cas de figures particuliers	220

II.3.b	Répartition du KER en fonction de θ	221
II.3.c	Diagramme de Dalitz.....	227
II.4	Liens entre les diagrammes de Newton et de Dalitz.....	228
III	VOIE DE FRAGMENTATION $C^+/O^+/O^+$	230
III.1	Distributions angulaires.....	230
III.1.a	Angle χ	230
III.1.b	Angle θ	231
III.2	Diagramme de Newton.....	236
III.2.a	Diagramme de Newton d'une voie symétrique.....	236
III.2.b	Choix du référentiel du diagramme de Newton.....	238
III.2.c	Résultats de l'analyse du diagramme expérimental	239
III.3	Répartition du KER entre les différents fragments	241
III.3.a	Distributions de KER	241
III.3.b	Résultats de la répartition du KER	242
III.3.c	Analyse du diagramme de Dalitz	243
III.3.d	Répartition du KER en fonction de θ	248
IV	VOIE DE FRAGMENTATION $C^+/O^+/O$	250
IV.1	Comment mesurer la voie $C^+/O^+/O$?.....	250
IV.1.a	Des voies inséparables.....	250
IV.1.b	Des dynamiques séparables.....	251
IV.2	Caractérisation de la dynamique de $C^+/O^+/O$.....	255
IV.2.a	Diagramme de Dalitz des deux voies $C^+/O^+/O$ et $C^+/O^+/O^+$	255
IV.2.b	Diagramme de Dalitz en fonction du KER.....	256
IV.2.c	Complémentarité entre O^+/CO^+ et $O^+/C^+/O$	259
IV.3	Un modèle simple de la dynamique de la fragmentation.....	261
IV.3.a	Présentation du modèle.....	261
IV.3.b	Comparaison à l'expérience.....	263
Conclusion.....		265
Références Bibliographiques.....		269
Annexe A : Le détecteur à localisation.....		279
Annexe B : L'approximation CDW-EIS.....		315
Annexe C : Mesures de distributions de KER.....		333

INTRODUCTION

L'étude de la dissociation moléculaire induite par impact d'ion multichargé entre dans le cadre plus général de l'étude de l'interaction ion-matière.

Elle peut par exemple apporter des éléments de compréhension à l'interaction entre un ion projectile et le système beaucoup plus complexe qu'est le solide. Dans le domaine des hautes vitesses de collision (très supérieures aux vitesses des électrons de la cible), un ion perd essentiellement son énergie par ionisation des atomes du matériau. On parle alors de pouvoir d'arrêt électronique. Dans le domaine d'énergie couvert par le GANIL, le pouvoir d'arrêt électronique domine très largement le pouvoir d'arrêt nucléaire, correspondant à l'énergie perdue par le projectile et transférée aux noyaux de la cible. La relaxation de l'énergie déposée par excitation électronique dans les cibles solides constitue certainement l'étape la moins bien connue du processus d'interaction entre les ions lourds rapides et la matière. On peut y distinguer deux phases. La première, qui suit immédiatement le dépôt d'énergie sur les électrons de la cible, est celle du transport de cette énergie autour de la trajectoire de l'ion sous l'effet de la diffusion des électrons. Elle aboutit, en un temps de l'ordre de 10^{-15} s et dans un volume très restreint, à la création d'une grande densité d'ionisations. La seconde phase est celle du réarrangement structural de la cible sous l'effet des grandes densités d'énergie déposée ou d'ionisations créées. Lorsqu'elle est soumise à de fortes excitations électroniques, voire une ou plusieurs ionisations, une molécule simple, qui peut être assimilée à une portion élémentaire de matériau, peut se relaxer aussi via le réarrangement structural qu'est la fragmentation. Ainsi l'étude de la fragmentation moléculaire peut apporter des éléments de réponse quant à la compréhension des mécanismes de relaxation de l'énergie déposée sur le cortège électronique et conduisant à un déplacement atomique à l'origine de l'endommagement observé.

La dissociation moléculaire peut aussi être une information très précieuse dans le domaine de la radiobiologie. Les effets biologiques (mort cellulaire, mutagenèse et cancérogenèse) des radiations ionisantes résultent en majorité de modifications chimiques du matériel génétique. Les mécanismes impliqués sont essentiellement radicalaires bien que des processus d'excitation et d'ionisation moléculaires ne puissent être exclus. Deux processus

fondamentaux sont distingués au niveau cellulaire. L'un fait intervenir l'interaction du rayonnement ionisant avec le substrat produisant l'éjection d'un électron qui, capturé par les bases de l'ADN, les modifie. Le second mécanisme d'action met en jeu les espèces réactives de l'oxygène, tel que le radical hydroxyle (O-H), issues de la radiolyse de l'eau. Ainsi les cassures simples radio-induites de l'ADN proviennent de la rupture d'une liaison par un radical (réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical hydroxyle). De manière à obtenir des informations qualitatives sur la chimie de l'eau en phase liquide, il est important de comprendre, comment à partir de l'absorption de l'énergie du rayonnement ionisant, sont créés les radicaux et autres produits moléculaires à partir d'une molécule d'eau.

L'étude de la fragmentation de molécules ionisées fait actuellement l'objet d'une intense activité, spécialement lorsque cette fragmentation est induite par rayonnement synchrotron ou par lasers femtosecondes. Cette étude peut être subdivisée en deux parties. On peut étudier les processus intervenant lors de l'interaction qui sont à l'origine du transfert d'énergie à la molécule. Mais on peut également s'intéresser à la relaxation de cette molécule excitée. Plus généralement, il s'agit de comprendre le couplage entre les mouvements électronique et nucléaire régnant au sein de la molécule.

Les rayons X ont largement été utilisés pour ce type d'étude, surtout depuis l'avènement des sources intenses et monochromatiques que sont les sources de rayonnement synchrotron. L'absorption d'un tel photon par la molécule peut conduire à l'éjection d'un électron de cœur vers le continuum. L'ion moléculaire produit se retrouve avec un cœur excité qui va se désexciter en éjectant un ou plusieurs électrons par effet Auger. L'objectif principal de ces travaux est la compréhension de la relaxation de l'énergie interne de l'ion moléculaire, notamment les différents états de charge produits ainsi que les diverses voies de désexcitation par effet Auger et par dissociation de la molécule. L'avantage de ce rayonnement est que la photoionisation est un phénomène résonnant, offrant donc la possibilité de choisir sélectivement le site atomique que l'on va exciter.

Un autre moyen d'ioniser une molécule est l'absorption multi-photonique utilisant un laser de forte puissance. Il ne s'agit plus alors d'une absorption résonnante car la molécule va absorber un nombre variable de photons. L'analyse de l'énergie cinétique des fragments a montré que l'ionisation se fait de façon séquentielle et que la valeur de l'énergie cinétique mesurée est environ deux fois plus faible que l'énergie de répulsion coulombienne calculée pour la distance internucléaire d'équilibre de la molécule. Aujourd'hui, le processus généralement admis fait appel à une augmentation de la probabilité d'ionisation pour certaines elongations de la molécule.

Contrairement à la fragmentation induite par rayonnement synchrotron et laser, peu d'équipes se sont encore intéressées à la fragmentation induite par des ions multichargés, surtout dans le cas où plus de deux atomes composent cette molécule.

Lors de l'interaction entre un ion multichargé rapide et une molécule, le processus dominant est l'ionisation. Cette interaction conduit cependant à une situation différente qui fait l'intérêt de ce type d'excitation. Contrairement à la photoionisation par rayons X, ce sont principalement les électrons de valence, à l'origine des liaisons chimiques de la molécule, qui sont arrachés. L'ion moléculaire se retrouve alors dans un de ses premiers états excités. La fragmentation étant la voie principale de désexcitation des ions moléculaires multichargés, son étude peut donner accès à la spectroscopie des premiers états électroniques de cet ion. De plus, la durée de l'interaction étant de l'ordre de 10^{-2} fs, la relaxation s'effectue « librement » contrairement à ce qui se passe dans le cas des lasers de forte puissance où celle-ci se produit pendant la durée de l'impulsion (≈ 10 fs). Une meilleure comparaison impact d'ion / laser pourra, certainement dans un avenir proche, être faite lorsque la génération d'impulsions laser attoseconde sera maîtrisée.

Le travail de thèse de C.Caraby a mis en évidence que des ions moléculaires CO^{q+} très chargés, instables pour la plupart, sont créés lors de l'impact d'un ion multichargé rapide sur une molécule de monoxyde de carbone (CO). Par ailleurs, l'intensité de la perturbation apportée par le projectile incident semble avoir une influence sur la largeur de la distribution d'énergie cinétique des fragments issus de la dissociation de la molécule. La spectroscopie de masse par temps de vol en coïncidence, utilisée dans le cadre de cette étude, a permis de déterminer les sections efficaces relatives de multi-ionisation de la molécule de monoxyde de carbone lors de collisions avec des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/u, ainsi que les rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation, fractions d'ions moléculaires non dissociatifs comprises. Les distributions d'énergie cinétique libérée par la fragmentation, pour chaque voie empruntée, ont été déduites d'une déconvolution des spectres de différence de temps de vol. Ces résultats ont permis de discuter de la validité du modèle de « l'explosion coulombienne » dont les prédictions ont été largement comparées aux valeurs expérimentales. Ces comparaisons ont montré la nécessité d'améliorer la résolution sur la mesure des énergies cinétiques des fragments. Pour cela, la solution technique adoptée fut la détermination du **vecteur** vitesse de tous les fragments. Pour cela, une anode à localisation basée sur le principe de lignes à retard, développée au sein de la communauté de la spectroscopie d'impulsion d'ion de recul a été utilisée.

Ce mémoire de thèse présente la mise en place et l'exploitation de cette technique dans le cadre de l'étude de la dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impact d'ions multichargés. Ainsi, la haute résolution attendue sur la mesure des distributions d'énergie cinétique des fragments, permettra d'identifier les états intermédiaires par lesquels le système transite avant de fragmenter. Nous espérons pouvoir extraire des informations sur le processus même de collision, notamment en étudiant l'influence de la perturbation qu'il induit sur la fragmentation, ainsi que l'influence de l'orientation de la cible moléculaire par rapport à la direction du faisceau projectile sur les sections efficaces d'ionisation multiple. Finalement, la mesure en coïncidence des vecteurs vitesse des fragments issu d'une molécule polyatomique, permet d'envisager l'étude du caractère corrélé (ou non) de la rupture de deux liaisons chimiques et ce en considérant chaque voie de fragmentation une à une.

Après quelques rappels généraux sur la structure et la fragmentation moléculaire, nous présenterons au chapitre I quelques résultats marquants de l'ionisation dissociative de molécules.

Le chapitre II sera consacré aux techniques expérimentales mises en oeuvre ; leurs principes, leurs descriptions, mais aussi les moyens de contrôler leur bonne mise en œuvre. Il sera suivi du chapitre III qui expliquera comment ont été analysées les données issues de ce dispositif expérimental, ainsi que les procédures d'étalonnage employées. La simulation du spectromètre utilisé sera aussi présentée dans ce chapitre ainsi que les caractéristiques qu'elle a révélée.

Le chapitre IV présentera les résultats que nous avons obtenus sur la dynamique de la fragmentation d'une molécule diatomique induite par un ion multichargé. Les distributions d'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation du monoxyde de carbone (molécule choisie pour cette étude) seront présentées, ainsi que les éventuelles dépendances des processus d'ionisation en fonction de l'orientation de la molécule cible par rapport à la trajectoire du projectile.

Au chapitre V, nous présenterons nos résultats sur la dynamique de la fragmentation de la molécule de dioxyde de carbone (CO_2) lorsque plusieurs liaisons covalentes sont rompues. Nous regarderons alors quel type de dynamique est associé à certaines voies de fragmentation.

CHAPITRE I : INTRODUCTION A L'IONISATION DISSOCIATIVE D'UNE MOLECULE

Le but de ce chapitre est de présenter au lecteur des éléments à propos de l'ionisation dissociative d'une molécule qui seront utiles lors de l'analyse des résultats. Pour cela, nous ferons, dans un premier temps, quelques brefs rappels à propos de la structure et de la fragmentation moléculaire. Puis nous détaillerons quelques résultats récents concernant l'interaction d'une molécule avec différents types de rayonnements électromagnétiques et/ou particules (autres que des ions multichargés). Notre volonté n'est bien entendu pas d'être exhaustif, mais de nous focaliser sur des résultats marquants mettant en évidence des similitudes ou différences fondamentales avec le cas des ions multichargés ou sur des expériences utilisant les mêmes techniques expérimentales que celles mises en oeuvre au cours de ce travail. Finalement, après avoir fait un bref état des lieux dans le domaine des collisions ion multichargé rapide – molécule, je motiverai le choix des systèmes de collision que nous avons étudiés.

I **Données élémentaires relatives à de petites molécules : de la structure à la fragmentation**

Ce paragraphe a pour but de présenter la fragmentation lorsqu'une molécule est soumise à une excitation électronique brève. Avant de traiter de la rupture d'une liaison chimique et de ses conséquences, nous allons dans un premier temps rappeler quelques notions de base concernant la structure de petites molécules. Pour cela, nous allons raisonner dans le cas de molécules diatomiques. Les concepts présentés sont bien entendu applicables (quoique plus compliqués) dans le cas de molécules polyatomiques.

I.1 Rappels de la structure d'une molécule simple

I.1.a Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, il est raisonnable de considérer les noyaux comme fixes et de traiter en première approximation le mouvement électronique seul, avec des noyaux gelés dans l'espace. La distance internucléaire

"R" (distance séparant deux noyaux M et N) apparaît alors dans les équations du mouvement comme un paramètre plutôt que comme une variable. Les électrons peuvent ainsi occuper plusieurs états à une distance internucléaire donnée et le système peut prendre différentes énergies potentielles. Puis lorsque la distance internucléaire R varie, l'énergie du système varie. Les électrons sont considérés comme étant à l'équilibre pour chaque distance internucléaire (adaptation adiabatique). Cette démarche est appelée approximation de Born-Oppenheimer. On peut ainsi par exemple découpler les mouvements vibrationnels et rotationnels des noyaux du mouvement électronique.

1.1.b Les états électroniques

Il existe deux grands types de liaisons chimiques formant des molécules ; les liaisons de type ionique, et les liaisons de type covalent. On ne s'intéressera ici qu'à ce dernier cas. On appelle liaison covalente une liaison dans laquelle les électrons de valence des atomes sont partagés entre les noyaux. Comme l'électron d'un atome est décrit par une fonction d'onde représentant une orbitale atomique, l'électron d'une molécule est décrit par une fonction d'onde représentant une orbitale moléculaire. Pour obtenir l'approximation d'une orbitale moléculaire, on forme la combinaison linéaire des orbitales atomiques des électrons de valence des atomes de la molécule. Cette approximation est appelée LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals) [Mulliken 1966].

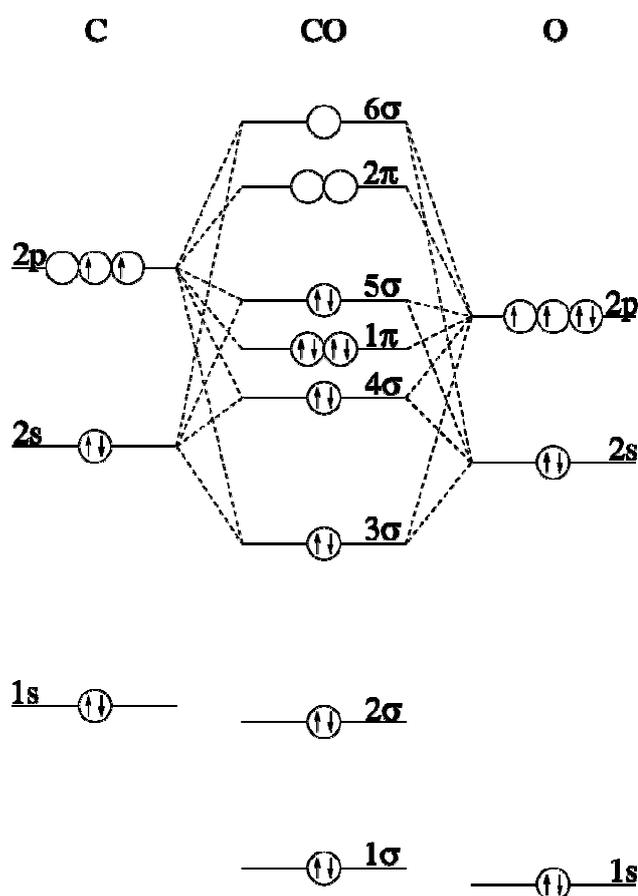


Figure I- 1 : Diagramme des orbitales moléculaires occupées dans la molécule de monoxyde de carbone. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Les couches internes de la molécule sont très proches des couches internes des couches internes atomiques.[Benndorf 1999]

On peut représenter l'évolution de l'énergie des orbitales électroniques en fonction de la distance séparant les noyaux. La figure I-3 représente un exemple d'états électroniques possibles pour l'ion moléculaire CO^+ .

Sur ce type de diagramme, on peut très nettement distinguer les états liants et les états anti-liants. Les états liants présentent un puits de potentiel qui va "piéger" les noyaux M et N. Cet état ne sera donc pas dissociatif ; c'est le cas des états $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ de l'ion moléculaire CO^+ (Fig. I-3). D'autres états électroniques ne minimisent leur énergie potentielle qu'en accroissant la distance internucléaire. Ce sont des états dissociatifs de la molécule ; c'est le cas des états $^2\Pi_{VI}$ et $^2\Sigma^+_V$ de CO^+ (Fig. I-3).

C'est principalement ce type de diagramme qui sera utile à la compréhension de la dynamique de la fragmentation.

I.1.c Les niveaux vibrationnels

Nous avons vu précédemment que pour qu'une molécule puisse être stable, il faut que l'état électronique forme un puits de potentiel piégeant les noyaux. Les forces de rappel s'exerçant sur les noyaux vont faire que ces derniers vont vibrer et les énergies correspondant à ces mouvements de vibration des noyaux sont quantifiés. Le fond du puits de potentiel peut être représenté, en première approximation, comme un potentiel harmonique.

α) Rappels élémentaires concernant un oscillateur harmonique

Soit deux atomes MN séparés de la distance r et liés par un potentiel de rappel $V(r)$. Ce potentiel est dit harmonique s'il est de la forme suivante :

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r-r_0)^2$$

où r_0 est la distance internucléaire d'équilibre, et k est une constante positive, analogue à la raideur d'un ressort (cf. tableau I-A). Les deux noyaux M et N vont alors osciller à la pulsation ω avec :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

où μ est la masse réduite du système : $\mu = \frac{m_M m_N}{m_M + m_N}$.

Les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel harmonique sont représentées sur la figure I-4. Les niveaux d'énergies sont tous espacés du même intervalle : $\hbar \omega$. Par ailleurs, l'énergie fondamentale du système ne peut pas être zéro. Des atomes dans une matrice ou des molécules n'auront jamais zéro énergie vibrationnelle, même à la température du zéro absolu.

Les niveaux vibrationnels de l'oscillateur harmonique sont désignés par l'entier n .

Nous nous intéresserons en particulier à l'état fondamental des niveaux vibrationnels

dont la fonction d'onde associée est ψ_0 avec :

$$\psi_0 = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mu\omega}{\hbar} (r-r_0)^2}$$

Dans l'état fondamental, la position du système dans le puits de potentiel est donc distribuée selon une loi gaussienne :

$$\Psi_0^2 = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-\frac{\mu\omega}{\hbar}(r-r_0)^2} \quad (1.2)$$

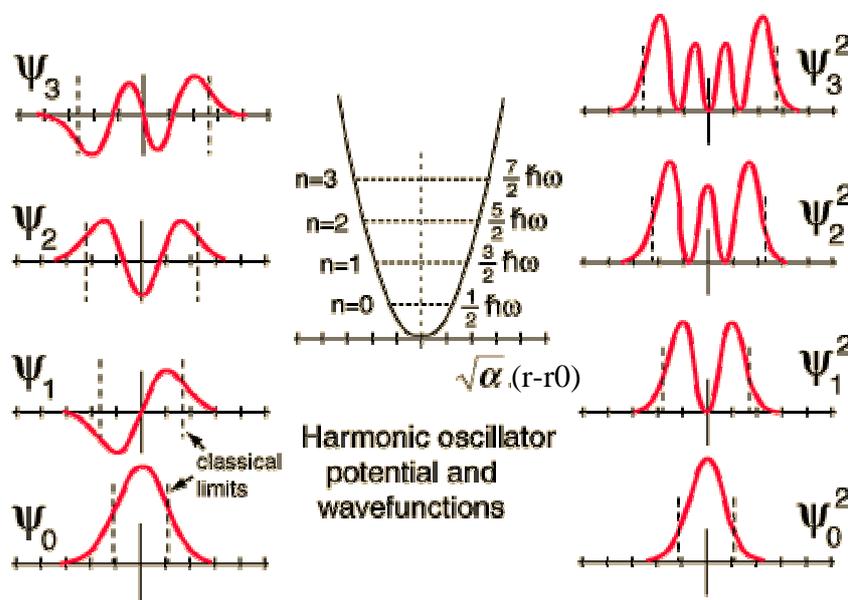


Figure I- 4 : Représentation des niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique et des fonctions d'ondes associées.

La variable α est définie par :

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar}$$

β) Cas d'une molécule

Les niveaux vibrationnels d'une molécule sont désignés par le nombre quantique vibrationnel ν (équivalent au "n" de l'oscillateur harmonique). La figure I-5 représente un diagramme de niveaux d'énergie vibrationnelle pour deux états électroniques d'une molécule ; niveaux vibrationnels de l'état fondamental (ν'') et d'un état excité (ν'). On remarque que plus le nombre quantique vibrationnel est élevé, plus l'écart énergétique entre deux niveaux consécutifs diminue. Ceci est dû à l'écart à l'harmonicité des potentiels liant les noyaux de la molécule. Les lignes verticales représentent les transitions possibles entre différents états vibrationnels lorsqu'un rayonnement extérieur est absorbé.

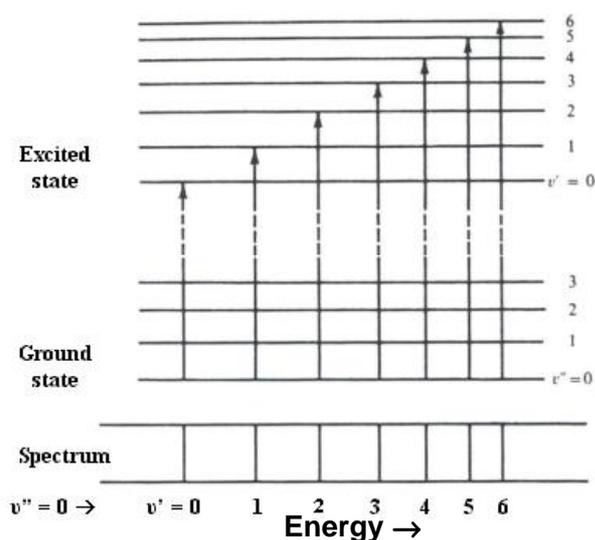
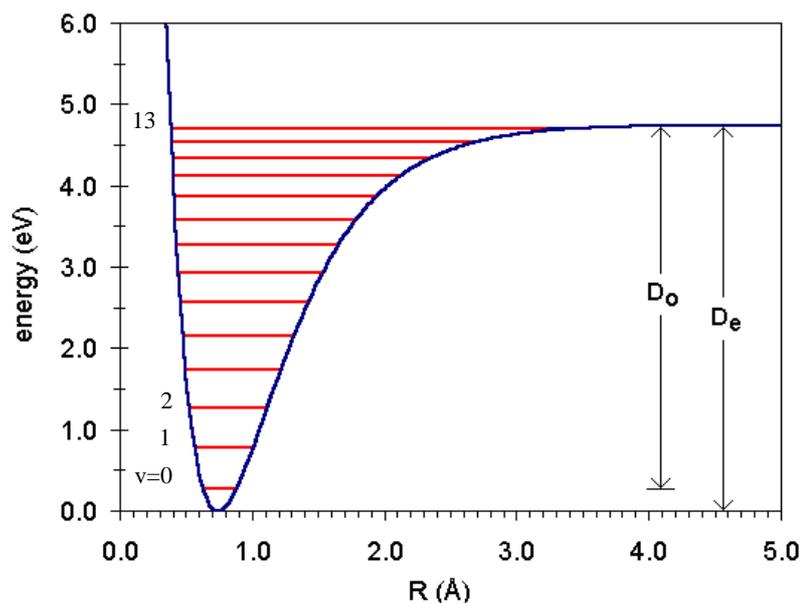


Figure I-5: Exemple de diagramme de niveaux d'énergie vibrationnelle de l'état fondamental (ν'') et d'un état excité (ν'). Le spectre d'absorption résonnant entre ces niveaux est représenté dans la partie inférieure du schéma.

Figure I- 6: Diagramme d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental de la molécule de H_2 . Les lignes horizontales représentent les niveaux vibrationnels de l'état fondamental. L'énergie D_0 est l'énergie de dissociation de la molécule (ici H_2) dans son état électronique fondamental ; énergie différente de la profondeur du puits D_e



Souvent, les niveaux d'énergie électronique et vibrationnelle d'une molécule MN sont représentés sur le diagramme d'énergie potentielle du système en fonction de la distance internucléaire R . Le fond du puits de potentiel se situe à la distance la plus probable entre les deux noyaux M et N , couramment appelée « distance internucléaire d'équilibre » de la molécule MN . Les lignes horizontales du diagramme de la figure I-6 représentent la distance internucléaire occupée au cours d'une vibration (amplitude de vibration) ; plus le niveau vibrationnel est élevé, plus l'amplitude de la vibration est grande.

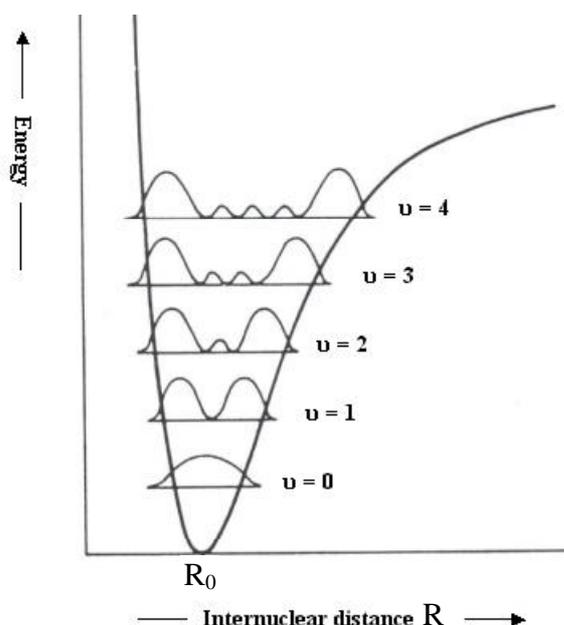


Figure I- 7: Représentation des probabilités de distance internucléaire pour chaque niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental de la molécule de H_2 . Pour $v=0$ la distance internucléaire est une distribution gaussienne autour de la distance d'équilibre r_0 .

On peut aussi représenter sur ce type de diagramme la distribution de probabilité de la fonction d'onde vibrationnelle ($= \Psi_i^2$) de la molécule diatomique (Fig.I-7). On y remarque que

pour les états autres que le fondamental, les distances internucléaires les plus probables correspondent "aux bords" du potentiel électronique, là où les noyaux ont la vitesse la plus faible au cours de leur vibration. Pour ce qui est de l'état fondamental d'une molécule diatomique, on peut appliquer l'approximation de l'oscillateur harmonique. La distance internucléaire est alors distribuée suivant la gaussienne de la relation (1.2). Si l'on prend l'exemple de la molécule de monoxyde de carbone (CO), la distribution de distance internucléaire de l'état fondamental est une loi normale d'espérance r_0 et d'écart type $2\sigma^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega}$ où $R_0 = 1,128 \text{ \AA}$ est la distance internucléaire d'équilibre de CO, $\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}+m_{\text{O}}} = 6,86 \text{ g/mol}$ est sa masse réduite, et $\omega = 4,087 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ est sa pulsation de vibration, correspondant à une énergie de $2169,75 \text{ cm}^{-1}$ ou 269 meV .

La figure I-8 représente la distribution de la distance internucléaire de l'état fondamental de la molécule de CO.

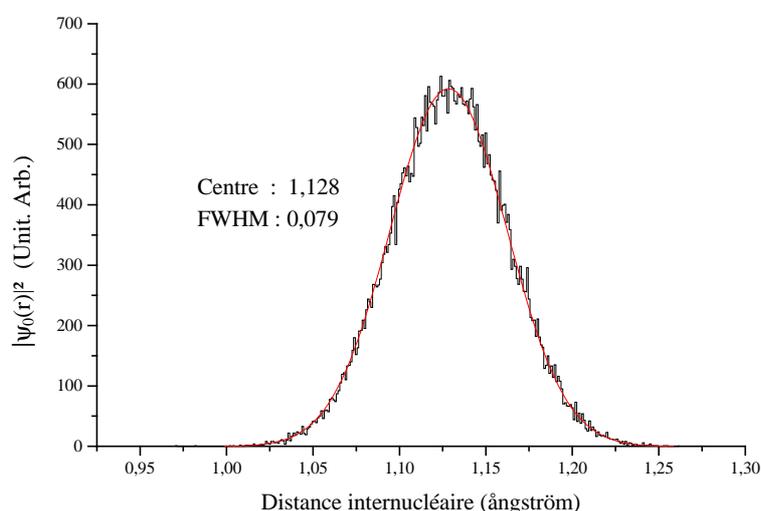


Figure I- 8 : Distribution de la distance séparant les noyaux C et O de la molécule de CO dans son état fondamental, à partir de l'approximation de l'oscillateur harmonique (obtenue par tirages aléatoires). La courbe continue est l'ajustement gaussien de la distribution dont les paramètres sont affichés.

D'autre part le tableau I-A [Hyper_Phys] nous montre que l'échelle temporelle typique associée aux états vibrationnels de molécules diatomiques est de l'ordre de la dizaine de femtosecondes.

Molécule	Fréquence $\times 10^{13} \text{ Hz}$	Période (fs)	k N/m
HF	8,72	11,47	970
HCl	8,66	11,55	480
HBr	7,68	13,02	410
HI	6,69	14,95	320
CO	6,42	15,58	1860
NO	5,63	17,76	1530

Tableau I- A : Exemple de fréquences de vibration moléculaire. La raideur k de la liaison chimique est déduite de des fréquences f par :

$$k = \mu (2\pi f)^2$$

I.1.d Les niveaux rotationnels

En mécanique classique, on associe à un corps en rotation libre une énergie de rotation qui dépend du moment angulaire et du moment d'inertie du corps.

Pour une molécule, qui est un corps quantique, l'énergie de rotation (E_{rot}) est quantifiée, et dépend du nombre quantique de moment angulaire J :

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = J(J+1) B \quad (1.3)$$

où B la constante rotationnelle et I le moment d'inertie du système. Pour une molécule diatomique, on a ainsi $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ et $I = \mu r_0^2$ où μ est la masse réduite de la molécule (composée des masses m_N et m_M) et r_0 sa distance internucléaire d'équilibre (Fig. I-9).

Pour une molécule décrite par le modèle du «rotateur rigide», les transitions entre niveaux rotationnels sont autorisées pour $\Delta J = \pm 1$. Le spectre d'absorption rotationnel est donc constitué de lignes également séparées de $2B$.

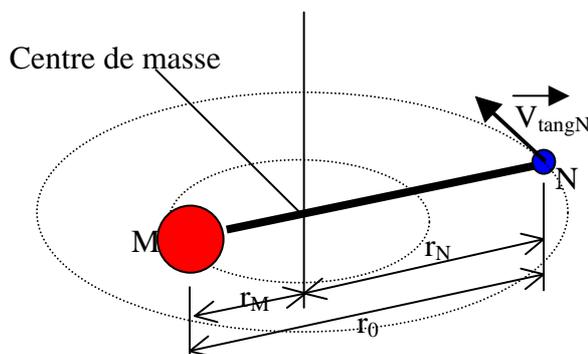


Figure I- 9 : Schéma d'une molécule diatomique en rotation libre.

Pour fixer les ordres de grandeurs associés à la rotation moléculaire, prenons l'exemple de la molécule de CO :

avec $r_0 = 1,128 \text{ \AA}$, $\mu \approx 6.8562 \text{ u.a.} \approx 1,1385 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ et $I \approx 1,4494 \cdot 10^{-46} \text{ kg.m}^2$, on trouve une énergie rotationnelle associée :

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = 0,239 \cdot J(J+1) \text{ meV} = \frac{1}{2} I \omega^2 \text{ d'où : } \omega^2 = \frac{J(J+1)\hbar^2}{I^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu^2 R^4}.$$

On obtient ainsi les grandeurs caractéristiques suivantes :

- la période de rotation de CO est alors de $T = 2\pi/\omega = \sqrt{\frac{1}{J(J+1)}} \cdot 8,63 \text{ ps}$;

- la vitesse tangentielle (Fig. I-9) du carbone est alors de

$$V_{\text{tangC}} = \omega \cdot \frac{m_o}{m_c + m_o} R = \frac{m_o}{m_c + m_o} \frac{\sqrt{J(J+1)\hbar}}{\mu R} \approx \sqrt{J(J+1)} \cdot 46,9 \text{ m/s}.$$

On remarque que le temps caractéristique de la rotation de CO est l'ordre de 10^{-11} seconde. Plus généralement, on peut estimer que l'échelle de temps caractéristique de la rotation de molécules se situe entre 10^{-12} et 10^{-9} s.

La structure énergétique d'une molécule peut être représentée par la figure I-10. On y distingue les transitions possibles entre les différents niveaux qui la composent. Les transitions, et donc les temps caractéristiques de transition entre chaque niveau n'ont pas les mêmes ordres de grandeurs. Le tableau I-B résume ces quantités qu'il nous faudra garder à l'esprit dans la suite de ce travail.

Nature du mouvement	Temps caractéristique (seconde)
transition électronique	10^{-17}
vibration moléculaire	$10^{-14} - 10^{-12}$
rotation moléculaire	$10^{-12} - 10^{-9}$

Tableau I- B : Tableau récapitulatif des ordres de grandeur temporelle associés aux divers mouvements d'une molécule.

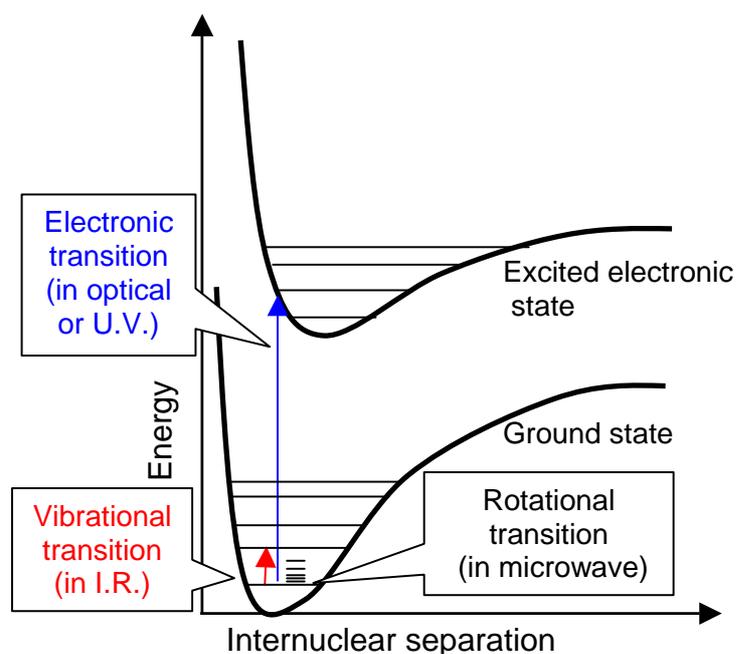


Figure I- 10 : Diagramme récapitulatif de la structure énergétique d'une molécule diatomique.

I.2 Données de base concernant la fragmentation

I.2.a *Transitions de type Franck Condon*

Nous verrons un peu plus loin dans ce chapitre que la durée d'interaction entre un ion lourd multichargé rapide et une molécule est de l'ordre de 10^{-17} seconde, temps court comparé au temps caractéristique du mouvement des noyaux (et donc de dissociation de la molécule).

Ainsi peut-on considérer qu'une molécule peut être ionisée sans que sa distance internucléaire n'ait eut le temps de changer. On a alors affaire à une transition dite verticale, ou de type Franck-Condon, représentée par une ligne verticale sur la figure I-11.

Sur la figure I-11, les transitions considérées partent toutes de l'état fondamental. Le diagramme A représente le cas où l'état fondamental et l'état excité ont les mêmes distances d'équilibre. Dans ce cas, à cause des probabilités des distances internucléaires (cf chapI. §I-1.c.), c'est la transition à partir de l'état fondamental ($v''=0$) vers l'état vibrationnel ($v'=0$) qui va être privilégiée. C'est ce qu'on observe sur le diagramme représentant le spectre d'absorption de la molécule : la raie 0-0 est la plus forte. Si les distances d'équilibre entre les deux états électroniques ne sont pas confondues, alors ce n'est plus la raie 0-0 qui est prédominante (diagrammes B et C). Enfin, si la transition se produit à une distance internucléaire telle qu'elle aboutisse au-dessus de la limite de dissociation de l'état électronique final, il peut se produire une dissociation de la molécule excitée. Le diagramme D représente ce cas de figure où le spectre d'absorption devient alors continu.

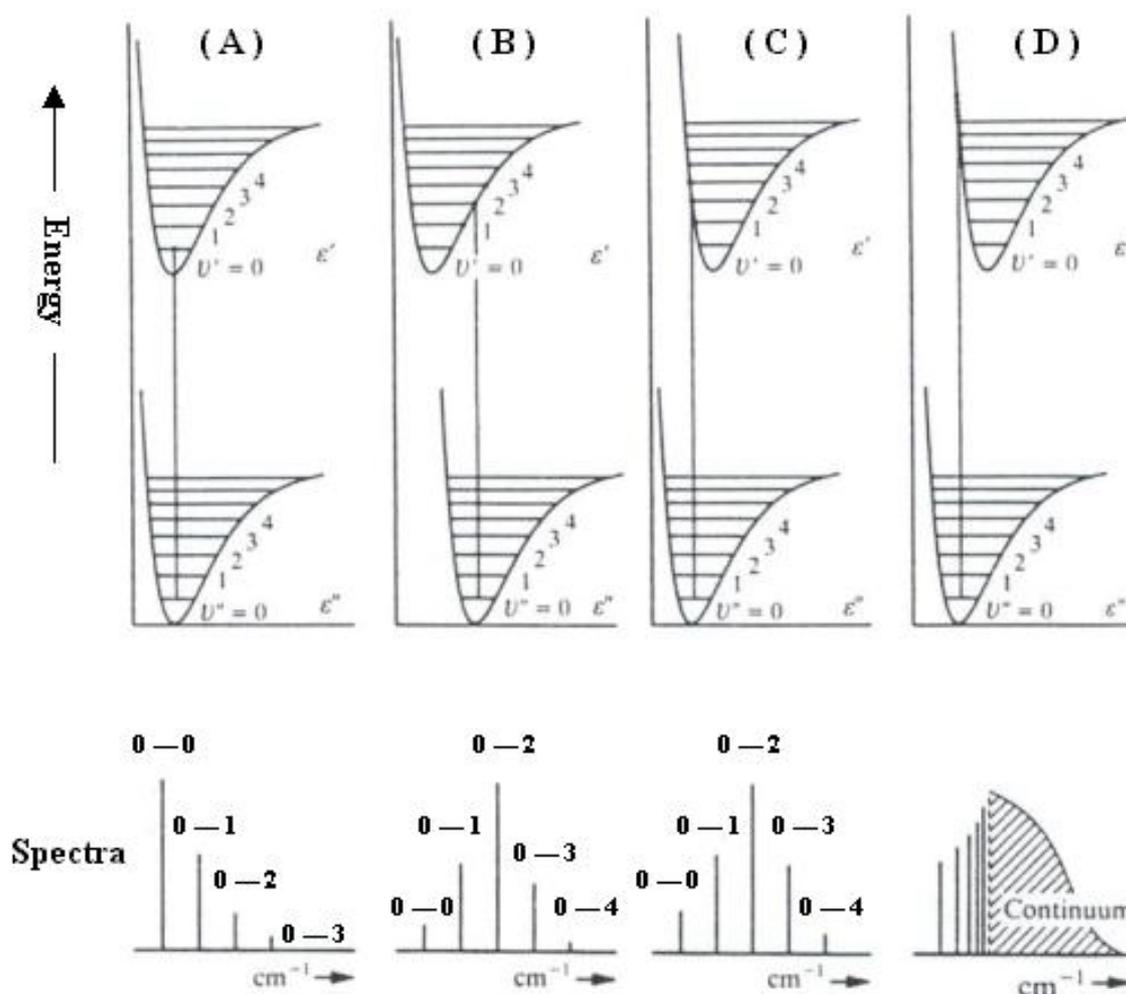


Figure I- 11: Représentation de transitions verticales dans différents cas de figures (voir texte).

1.2.b Règles de sélection des transitions électroniques

Lors d'une interaction avec une molécule, on pourra appliquer l'approximation dipolaire électrique si les deux conditions suivantes sont réunies :

ü on peut traiter l'interaction comme une perturbation (cas d'un champ électromagnétique faible) ;

ü les dimensions de la molécule sont très inférieures à la longueur d'onde associée à la perturbation, ce qui signifie que le champ électrique induit sur la molécule est le même en tout point de cette dernière.

On rappelle que dans la nomenclature moléculaire des états électroniques d'une molécule, la dénomination adaptée à la valeur de la projection du moment orbital sur l'axe de la molécule est :

$\Lambda =$	0	1	2	3	...
	Σ	Π	Δ	ϕ	...

Si l'interaction est dipolaire électrique et est du type Franck-Condon (approximation de Born-Oppenheimer respectée) alors seules sont autorisées les transitions $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Par ailleurs pour des raisons de symétrie, les transitions $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ sont aussi interdites. De même, dans le cas de molécules homonucléaires, pour des raisons de parité, les transitions $|u\rangle \leftrightarrow |u\rangle$ et $|g\rangle \leftrightarrow |g\rangle$ sont aussi interdites.

En ce qui concerne les niveaux vibrationnels et rotationnels, le caractère anharmonique du potentiel entre les deux noyaux permet toutes les transitions.

1.2.c Energie et produit de dissociation

α) La dissociation optique

Lorsque la molécule est excitée dans un état autorisé par les règles de sélection et dont l'énergie est au-dessus de la limite de dissociation, on dit de la fragmentation qu'elle est une dissociation optique. Les figures I-12.a et I-12.b représentent deux façons qu'a une excitation électronique E_{ex} de conduire à une dissociation optique. Ces deux cas de figures conduisent à des spectres d'absorption différents.

La figure I-12 présente le cas où la longueur de la liaison de l'état électronique excité est plus longue que celle dans l'état fondamental. Les énergies de dissociation de l'état fondamental et celle de l'état excité sont respectivement appelés D_0'' et D_0' (chacune mesurée à partir de l'état $v=0$, donc il faudra ajouter l'énergie de vibration de ce niveau pour obtenir l'énergie de liaison D_e). L'énergie des produits de dissociation (i.e. des atomes ou des ions éventuellement

excités) venant du niveau supérieur est plus élevée (de ΔE) que celle des fragments qui seraient issus du niveau fondamental. Le spectre d'absorption d'une telle transition présente donc une partie structurée correspondant aux niveaux vibrationnels de l'état électronique excité stable, et une partie continue correspondant à la conversion de l'énergie absorbée en énergie cinétique des fragments (et aussi en excitation interne).

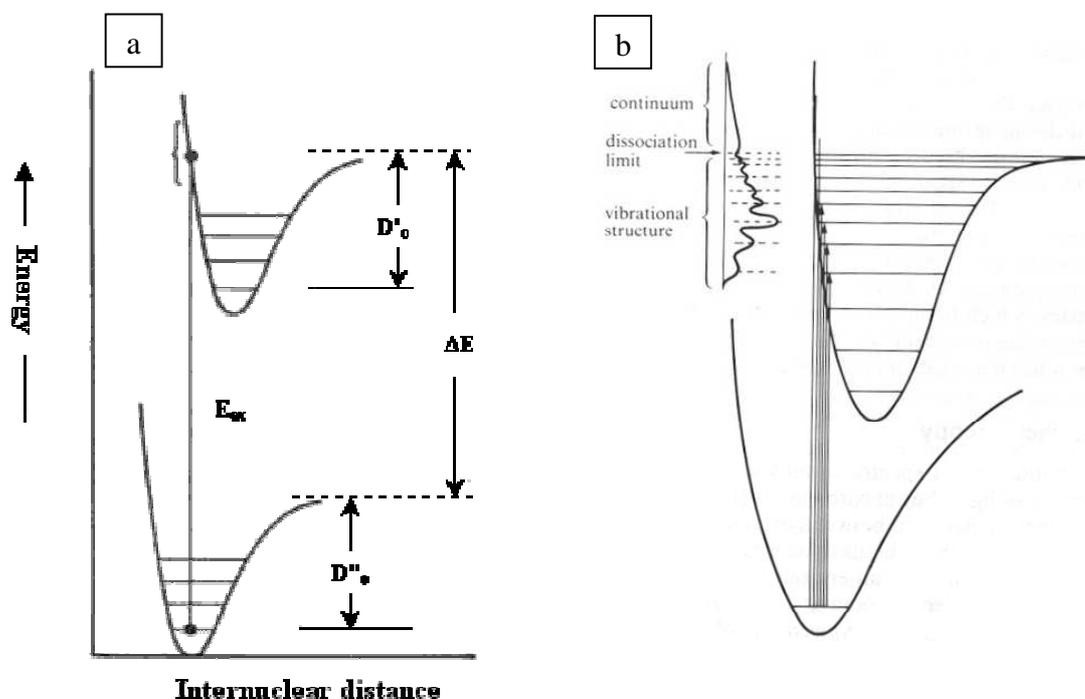


Figure I- 12 : Dissociation optique provenant de la transition entre deux niveaux électroniques stables (a). Le spectre d'absorption comporte deux parties : une structurée, et une continue causée par la dissociation (b).

La figure I-13 représente le cas où le niveau excité de la molécule est dissociatif (la courbe n'a pas de minimum). Dès que la molécule a atteint cet état électronique, elle se dissocie, transformant l'excès d'énergie absorbée en énergie cinétique des fragments. Le spectre d'absorption n'a alors qu'une partie continue au-dessus de la limite $D_0'' + \Delta E$.

β) La prédissociation

Il y a prédissociation lorsqu'un état excité stable peuplé en dessous de sa limite de dissociation croise (en X sur la figure I-14), un état dissociatif. Un exemple est la transition depuis l'état fondamental de la molécule S_2 vers l'état électronique $^3\Sigma_u^-$. La dissociation optique conduirait à deux atomes de soufre, l'un dans son état fondamental 3P et l'autre dans l'état excité 3D . Cependant, une transition non radiative peut se produire au point X, de l'état $^3\Sigma_u^-$ vers l'état dissociatif $^3\Pi_u$. Cette prédissociation produit alors deux fragments atomiques S dans leur état fondamental.

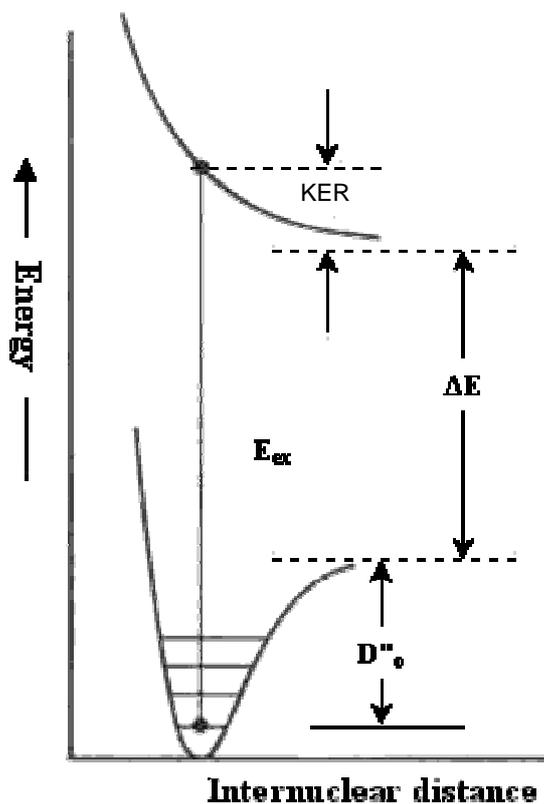
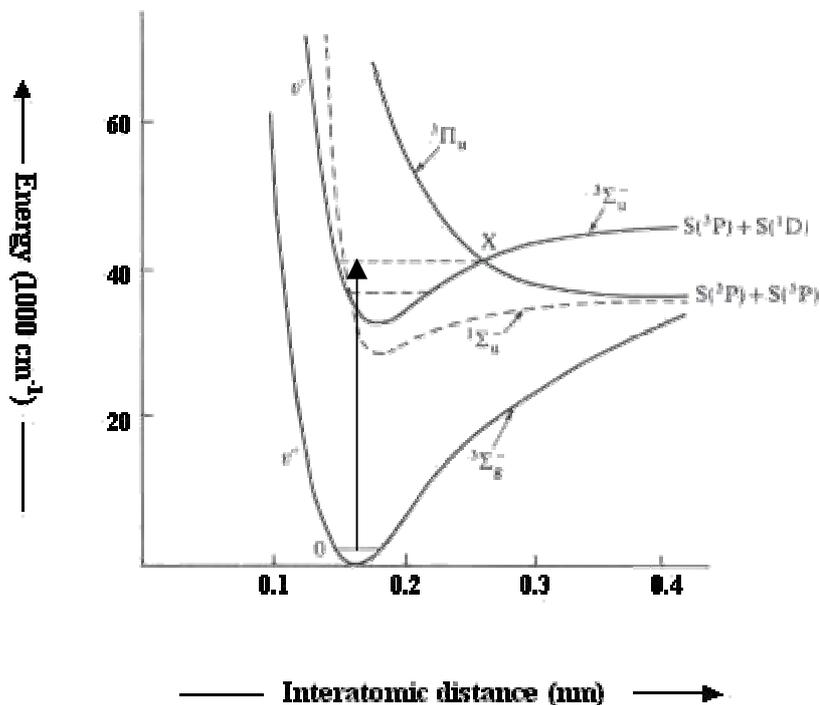


Figure I- 13 : Dissociation optique provenant de la transition entre l'état fondamental et un état électronique dissociatif.

Figure I- 14 : Exemple de prédissociation. Sur ce diagramme des états électroniques de S_2 , le point de croisement X entre les états $^3\Sigma_u^-$ et $^3\Pi_u$ autorise la dissociation de la molécule, même si l'excitation n'était pas supérieure à la limite de dissociation de l'état $^3\Sigma_u^-$



1.2.d Modèle de l'explosion coulombienne

Dans le cas d'une transition de type Franck Condon depuis l'état fondamental, il y a, dans un premier temps, formation d'un ion moléculaire multichargé éventuellement excité

sans modification de la distance internucléaire d'équilibre de la molécule MN (r_0). Puis, dans un second temps, fragmentation de la molécule et émission de deux fragments ioniques M^{q_1+} et N^{q_2+} . Une estimation de l'énergie cinétique moyenne emportée par les fragments peut alors être réalisée en considérant ces derniers comme deux charges ponctuelles (q_1 et q_2) subissant une répulsion purement coulombienne. L'énergie potentielle emmagasinée $E_{p0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2 e^2}{R_0}$ est alors intégralement transformée en énergie cinétique (Fig. I-15).

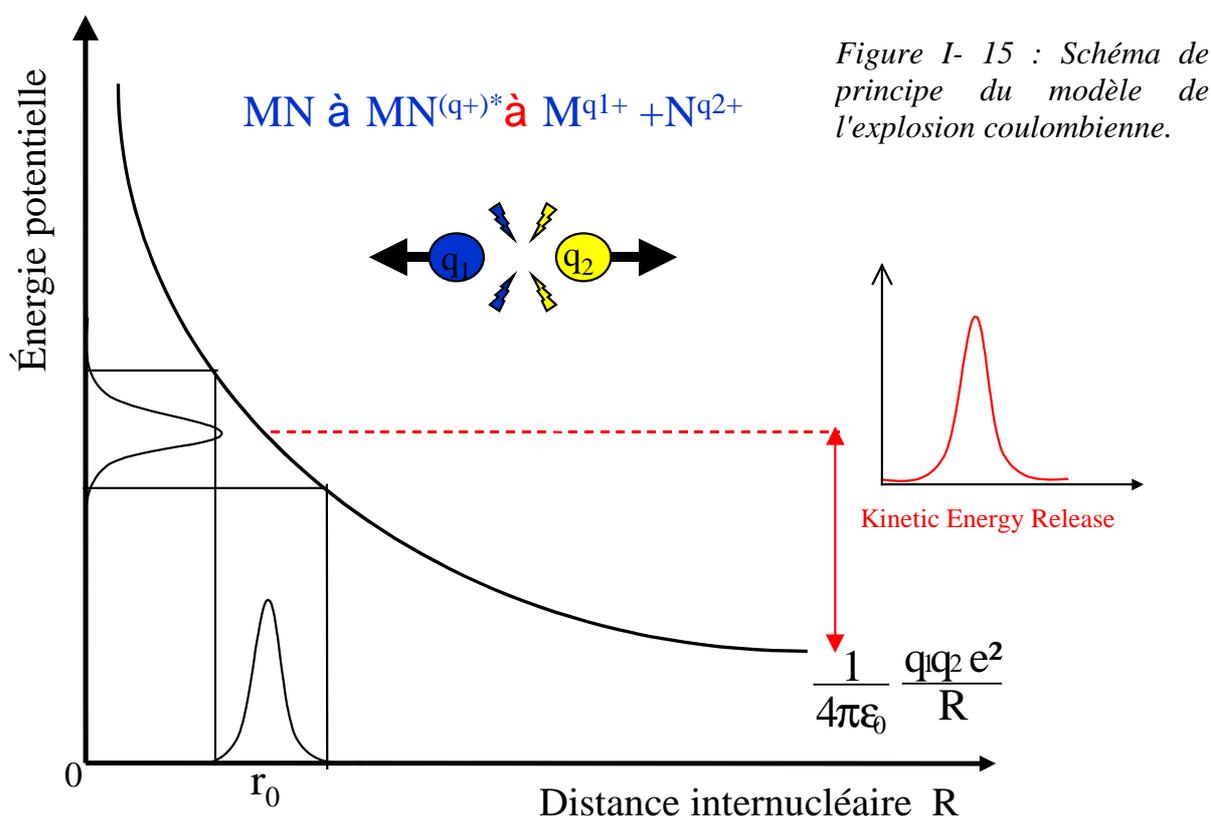


Figure I- 15 : Schéma de principe du modèle de l'explosion coulombienne.

Nous avons vu au paragraphe I.1.c que la distance internucléaire de l'état fondamental n'est pas une valeur unique, mais une distribution gaussienne autour de la distance d'équilibre R_0 . Cette distribution va alors créer, suivant une méthode dite de « réflexion », une distribution d'énergie cinétique centrée en E_{p0} .

Pour illustrer ces propos, étudions l'exemple de la double ionisation d'une molécule de CO dans son état fondamental, conduisant à la fragmentation en $C^+ + O^+$. La distribution de distance internucléaire du niveau fondamental de CO est donnée par la relation (1.2) et est représentée sur la figure I-8. La distribution de l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation (que nous appellerons par la suite KER pour Kinetic Energy Release) attendue par le modèle de l'explosion coulombienne est représentée figure I-16. La distribution d'énergie cinétique libérée est alors prédite ayant une valeur la plus probable d'environ 13 eV avec une largeur à mi-hauteur d'environ 1 eV.

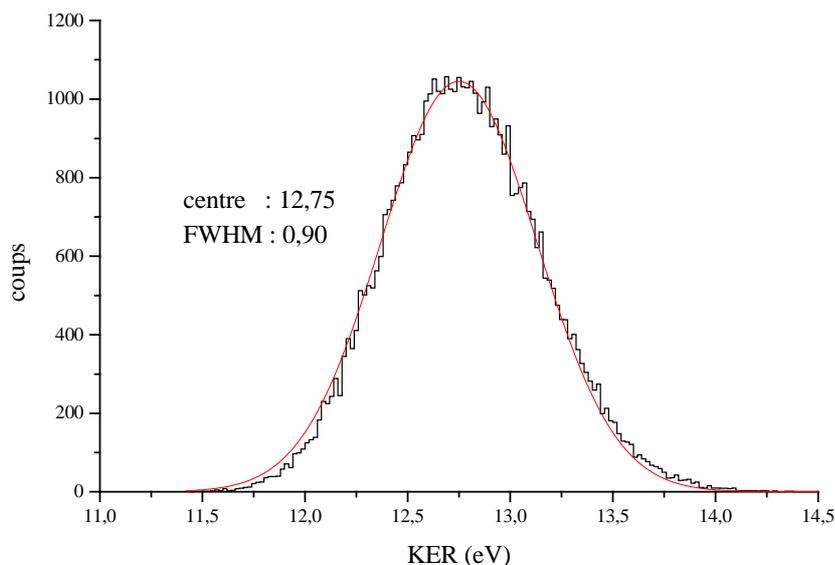


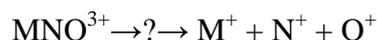
Figure I- 16 : Distributions du KER de la voie de fragmentation C^+/O^+ de CO calculé selon le modèle de l'explosion coulombienne.

1.2.e Le cas de la fragmentation de molécules triatomiques

Jusqu'à maintenant, en ne considérant que des molécules diatomiques MN, nous avons introduit la dissociation moléculaire induite par la rupture d'une seule liaison. Dans le cas de molécules polyatomiques, les couplages entre les ruptures des différentes liaisons deviennent alors des paramètres supplémentaires intervenant dans la dynamique de la fragmentation. Pour notre étude, nous nous limiterons au cas d'une molécule triatomique MNO .

On peut donc discerner deux schémas extrêmes de fragmentation de molécules triatomiques ; la fragmentation séquentielle où deux dissociations à deux corps se succèdent, indépendantes l'une de l'autre, et la fragmentation concertée où les ruptures de liaisons chimiques sont couplées et/ou simultanées [Maul 1997].

Prenons l'exemple d'une triple ionisation dissociative de la molécule MNO, conduisant à la production de trois fragments simplement chargés (bien entendu d'autres voies de fragmentation sont possibles comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit) :



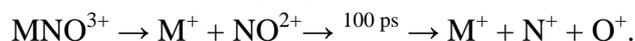
α) Fragmentation séquentielle.

La fragmentation est définie comme étant (purement) séquentielle lorsque les deux liaisons chimiques se rompent successivement. C'est à dire que la fragmentation de la seconde liaison se produit à une distance telle, que l'influence du premier fragment ne se fait plus ressentir et que le temps séparant les deux ruptures de liaison Δt soit plus grand que le temps caractéristique de la rotation libre de l'ion moléculaire intermédiaire τ_{rot} (voir au moins un ordre de grandeur plus grand). La répulsion coulombienne entre deux fragments ionisés

demande environ 100-200 ps pour que la portée du potentiel coulombien entre A^+ et BC^{2+} devienne négligeable [Siegmann 2002]. La réaction sera ainsi considérée comme purement séquentielle si

$$\Delta t / \tau_{\text{rot}} > 1 \quad (4.1)$$

ce qui se traduit dans le cas de notre exemple par :



β) Fragmentation concertée

Ce cas peut donc être défini par défaut : tout autre mécanisme qu'un mécanisme séquentiel est appelé concerté. Si $\Delta t / \tau_{\text{rot}} < 1$ la fragmentation est concertée. On peut cependant distinguer différentes sous-catégories à cette fragmentation concertée :

- *la fragmentation concertée synchrone* ; elle correspond au cas où les liaisons entre les noyaux M et N sont rompues strictement simultanément. Ces liaisons peuvent être symétriques et libérer ainsi chacune la même énergie lors de leur rupture, ou asymétriques. Cette simultanéité peut se résumer par :

$$\Delta t / \tau_{\text{rot}} \rightarrow 0 \quad (4.2)$$

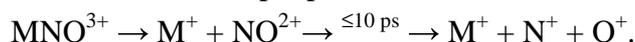
ce qui se traduit dans le cas de notre exemple par :



- *la fragmentation concertée asynchrone* ; elle correspond à une fragmentation qui s'effectue en deux étapes très fortement corrélées. Elle implique donc un étirement asymétrique de la molécule et un temps de vie de l'ion moléculaire intermédiaire inférieur à quelques picosecondes. Le critère peut s'écrire :

$$0 < \Delta t / \tau_{\text{rot}} < 1 \quad (4.3)$$

ce qui se traduit dans le cas de notre exemple par :



On voit ici l'intérêt d'utiliser une technique expérimentale basée sur les corrélations vectorielles entre fragments afin de discriminer entre ces différents cas et ainsi révéler la dynamique de la fragmentation.

II Ionisation dissociative de molécules par différents types de rayonnement

L'intérêt grandissant pour l'étude de la dynamique de la fragmentation de molécules soumises à une excitation électronique induite par différents types de rayonnement est d'autant plus important que ce thème profite du développement rapide des techniques

d'imagerie basées sur des mesures de temps de vol et de localisation du point d'impact des fragments sur des détecteurs sensibles en position.

Avant que de rentrer dans le détail de la thématique propre à cette thèse relative à la dynamique de la fragmentation de molécules induite par collision avec des ions multichargés de haute vitesse, nous allons ici présenter quelques résultats caractéristiques relatifs à la dissociation induite par d'autres types de particules et/ou rayonnements. Il n'est bien entendu pas question d'être ici exhaustif, mais simplement de présenter quelques résultats marquants et récents soit basés sur des techniques analogues à celles que nous avons mises en œuvre, soit importants dans le cas où ils pourraient enrichir la discussion de résultats ou développements évoqués dans la suite de ce manuscrit.

II.1 Fragmentation induite par photons X

II.1.a L'ionisation résonnante

Le processus majoritairement à l'origine de l'ionisation par des photons X produits par rayonnement synchrotron est l'interaction dipolaire électrique entre le champ électrique du photon et les électrons de l'édifice moléculaire. Ce processus étant résonnant, il est possible en accordant l'énergie du photon, d'éjecter un électron d'une orbitale moléculaire donnée vers le continuum [Nenner 1995].

Lorsque le photon a une énergie assez élevée pour ioniser les couches internes de la molécule, un électron est éjecté dans le continuum, laissant la molécule chargée très excitée avec une lacune interne. L'espèce ainsi créée peut relaxer son énergie soit par fluorescence, soit par effet Auger. Dans le domaine des rayons X mous (100 - 1000 eV), la fluorescence est négligeable. Elle est aussi négligeable lorsque la cible possède un noyau léger ($Z < 14$) [Walters 1971]. La relaxation Auger fait intervenir deux électrons externes situés sur les couches de valence, c'est à dire celles responsables de la cohésion chimique. Un électron comble la lacune, l'autre étant éjecté dans le continuum. Les électrons de valence n'étant pas indépendants, cette deuxième ionisation est donc le plus souvent accompagnée d'excitation et d'ionisation supplémentaires menant à la formation d'ions doublement, triplement chargés.

On estime que la durée pendant laquelle le photon va interagir avec la molécule cible est de l'ordre de 10^{-17} s. Le temps caractéristique d'une photo-ionisation directe est compris entre 0,1 et 1 femtoseconde (10^{-16} - 10^{-15} s). L'auto-ionisation se produit quant à elle entre 1 femtoseconde et 1 nanoseconde (10^{-15} - 10^{-9} s) après la photo absorption [Lebech 2003].

La fragmentation qui suit une photo absorption en couche interne conduit à de très larges distributions d'énergie cinétique, étant donné la grande variété des états produits par effet Auger.

II.1.b Identification des voies de fragmentation et mesure du KER

Les fragments de la molécule pouvant être ioniques, il est possible, en appliquant un champ électrique, de les identifier en mesurant leur temps de vol qui dépend de leur rapport masse sur charge (Fig.I-17).

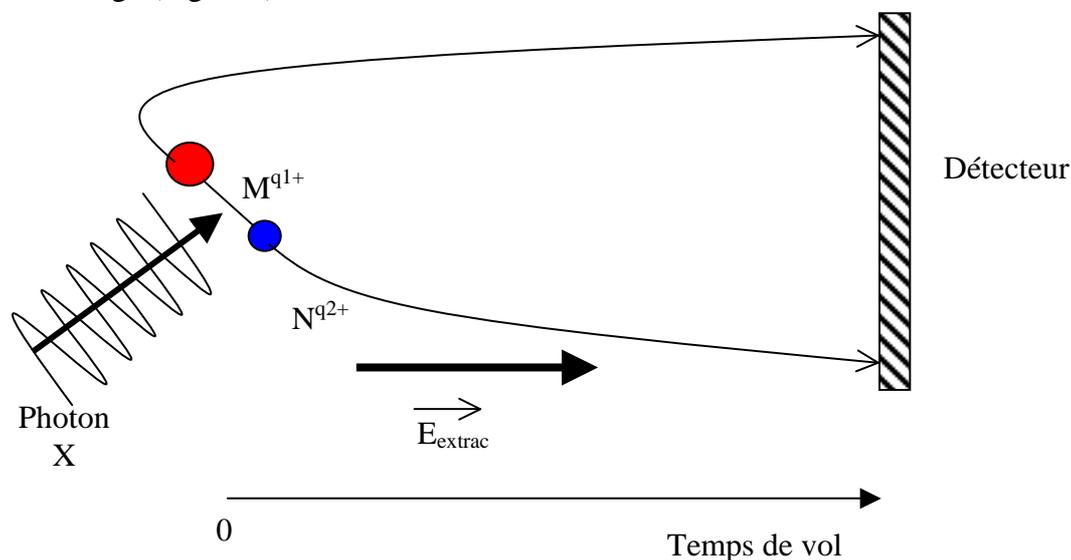


Figure I- 17 : Schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol. Un champ électrique E_{extrac} collecte des ions émis sur un détecteur de particules. Les ions M^{q1+} et N^{q2+} sont alors identifiés grâce à leur temps de vol.

Si on enregistre au cours de chaque événement (émission d'un photon et détection de fragments ioniques) les temps de vol des ions créés (M^{q1+} et N^{q2+}), on peut alors construire un spectre bidimensionnel révélant les corrélations qui existent entre les différents temps et donc les différents ions. Cette technique de mesure coïncidente entre l'émission du photon et la détection des ions émis issus d'une même fragmentation est appelée PIPICO (PhotoIon - PhotoIon COïncidence) [Dujardin 1984]. Un spectre bidimensionnel comme celui de la figure I-18 permet immédiatement de séparer et d'identifier les différentes voies de fragmentation de l'ion moléculaire produit au cours de la photoionisation.

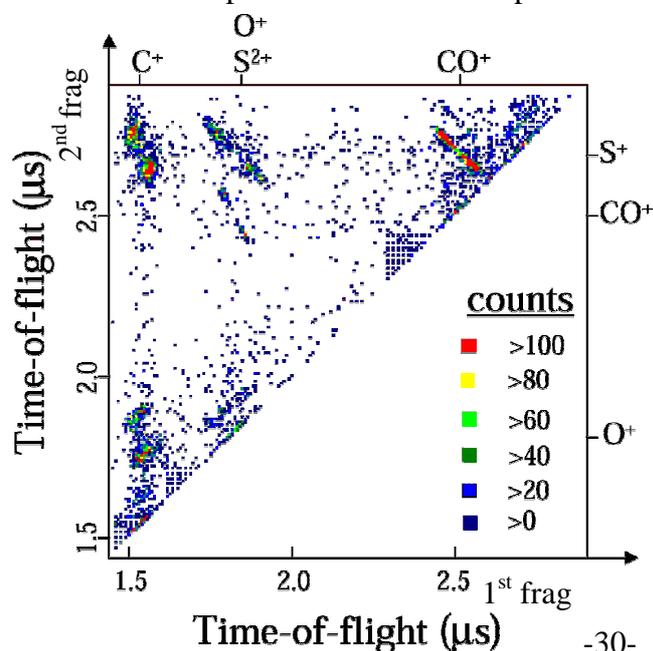


Figure I- 18 : Exemple de spectre de coïncidence de temps de vol entre le deuxième et le premier ion détecté [Franzen 1998]. La molécule de OCS est ionisée par un photon de 164,2 eV (résonance $S\ 2p\ \pi^*_{3/2}$). Grâce à ce spectre, on peut identifier les ions correspondant à chaque voie de fragmentation. On peut discerner les voies S^+/CO^+ , S^{2+}/CO^+ , etc... qui forment de petits îlots. Si la fragmentation est à deux corps, ces îlots sont des segments de droite.

Si tous les fragments émis sont collectés et détectés, et en supposant qu'ils aient une émission isotrope, il est possible, en mesurant la différence de temps de vol entre le premier et le deuxième fragment détecté, de déduire l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation. La figure I-19 présente un exemple de distribution de KER obtenue à partir des mesures de temps de vol pour les voies de fragmentation C^+/O^+ et C^{2+}/O^+ d'une molécule de CO ionisée en couche 1s du carbone [Hitchcock 1988].

Bien entendu, cette technique n'est en rien spécifique d'études de photoionisation et est tout à fait applicable dans le cas de la fragmentation induite lors de collisions avec des ions multichargés par exemple [Caraby 1997].

Le savoir-faire technique acquis au cours des dix dernières années permet désormais non plus de mesurer uniquement le temps de vol, mais de déterminer les trois composantes du vecteur vitesse de chaque fragment en coïncidence. Ces expériences, basées sur des techniques d'imagerie associant temps de vol et localisation et utilisées dans le cadre de ce travail, seront présentées au chapitre suivant.

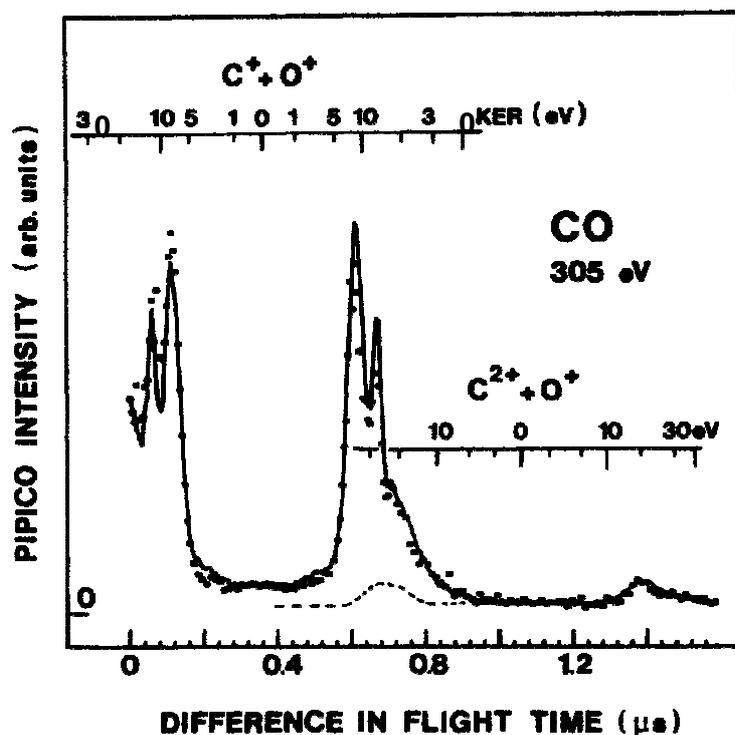


Figure I- 19 : Spectre PIPICO expérimental (points) et simulé (trait plein) de différence de temps de vol entre premier et second fragment pour les voies de fragmentation C^+/O^+ et C^{2+}/O^+ de la dissociation de CO induite par une ionisation 1s du carbone. La différence des temps de vol entre les deux fragments dépend directement de l'énergie cinétique de ces derniers. L'échelle en KER des voies de fragmentation est reportée sur la figure [Hitchcock 1988].

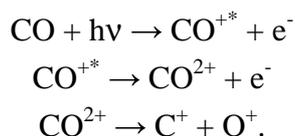
II.1.c Apport des techniques d'imagerie pour l'étude de la dynamique de dissociation

Récemment, une technique d'imagerie multi-particule en trois dimensions permettant d'obtenir en coïncidence le vecteur impulsion du photo-électron et de tous les fragments avec un angle solide de détection de 4π a été mise en œuvre, permettant d'aborder l'étude de problèmes ouverts concernant la photoionisation en couche interne. La détection en coïncidence de tous les fragments permet de calculer *a posteriori* l'orientation initiale de la

molécule et donc de mesurer la distribution angulaire d'émission électronique en se plaçant dans le repère de la molécule.

Une des particularités de la photoionisation X est que l'ionisation résonnante permet de contrôler la quantité d'énergie déposée dans la cible, ainsi que le site de l'ionisation. Ce contrôle de l'ionisation permet au moyen d'analyse de spectres dits de corrélation vectorielle entre les fragments et les électrons éjectés d'observer de manière précise les modes de désexcitation de l'ion moléculaire créé et d'obtenir des informations détaillées sur les états peuplés et les limites de dissociation atteintes [Lafosse 2000]. Les auteurs ont ainsi pu, par une expérience complète, étudier la photoionisation dissociative de NO dans une expérience où l'ionisation en couche interne de valence (4σ) est induite par un rayonnement polarisé circulairement d'une énergie de 23,65 eV. Le bon accord observé entre les résultats expérimentaux concernant les distributions angulaires des photoélectrons dans le repère de la molécule et des résultats théoriques [Lucchese 2002] ont permis de mettre en évidence le rôle de la corrélation électronique dynamique dans la photoionisation en couche de valence interne de NO.

Parmi d'autres exemples, il a pu être montré de manière évidente la complémentarité entre deux processus mis en jeu lors de la désexcitation d'un ion moléculaire [Weber 2003] : la fragmentation et l'émission Auger. Dans le cas par exemple de la voie de fragmentation C^+/O^+ induite par l'ionisation de la couche 1s du carbone de CO, l'ionisation forme un ion moléculaire CO^+ auquel il manque un électron en couche interne. Se produit alors un réarrangement électronique conduisant à l'émission d'un électron Auger. L'ion CO^{2+} se désexcite alors en fragmentant créant deux fragments C^+ et O^+ *via* :



La figure I-20 représente le KER de la voie C^+/O^+ en fonction de l'énergie cinétique de l'électron Auger émis par l'ion transitoire CO^+ . On y distingue trois droites de pentes négatives (A), (B) et (C).

La quantité d'énergie introduite dans le système se répartit entre l'électron Auger et les fragments. Les fragments peuvent eux même être émis dans des états excités, prenant ainsi une partie de l'énergie introduite dans le système (ici 305 eV). C'est pourquoi il existe trois diagonales :

(A) correspond au fragment C^+ dans son état $^2P^0$ et O^+ dans son état $^4S^0$, qui sont les états fondamentaux des ions. La diagonale (A) correspond donc au cas où les fragments ne sont pas excités.

(B) correspond au C^+ émis dans l'état $^2P^0$ et le O^+ dans $^2D^0$

(C) correspond au C^+ émis dans l'état $^2P^0$ et le O^+ dans $^2P^0$.

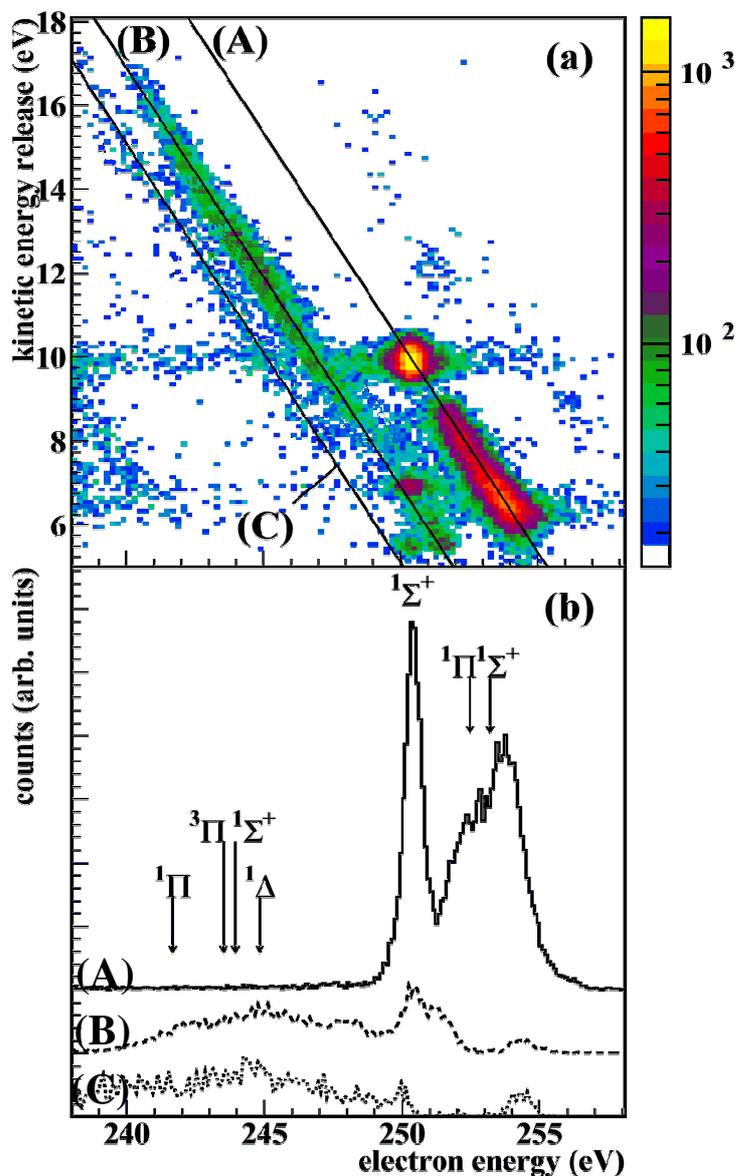


Figure I- 20 : Décroissance Auger de l'ion moléculaire CO^+ formé à partir de la photo-ionisation $1s$ du carbone de CO .

a) Energie cinétique emportée par les fragments lors de la fragmentation de la voie C^+/O^+ , en fonction de l'énergie cinétique de l'électron Auger émis par l'ion moléculaire transitoire CO^+ . Les lignes diagonales correspondent à la décroissance de CO^+ avec un trou en couche $1s$ vers différents états électronique des fragments émis : (A)= $C^+(2P)+O^+(4S)$ (fondamental), (B)= $C^+(2P)+O^+(2D)$, (C)= $C^+(2P)+O^+(2P)$.

b) Spectre Auger correspondant aux états finals des fragments A, B et C. Les flèches représentent les énergies moyennes de quelques états représentés sur la figure I-21. [Weber 2003]

Grâce au spectre de la figure I-20, des informations peuvent par exemple être extraites concernant la contribution d'états prédissociatifs.

La puissance de ces techniques de corrélations vectorielles permet donc d'obtenir des informations détaillées aussi bien sur la dynamique de la fragmentation que sur le processus de photoionisation dissociative pour de petites molécules (voir par exemple [Lebech (2002)] pour le cas de la molécule triatomique de N_2O).

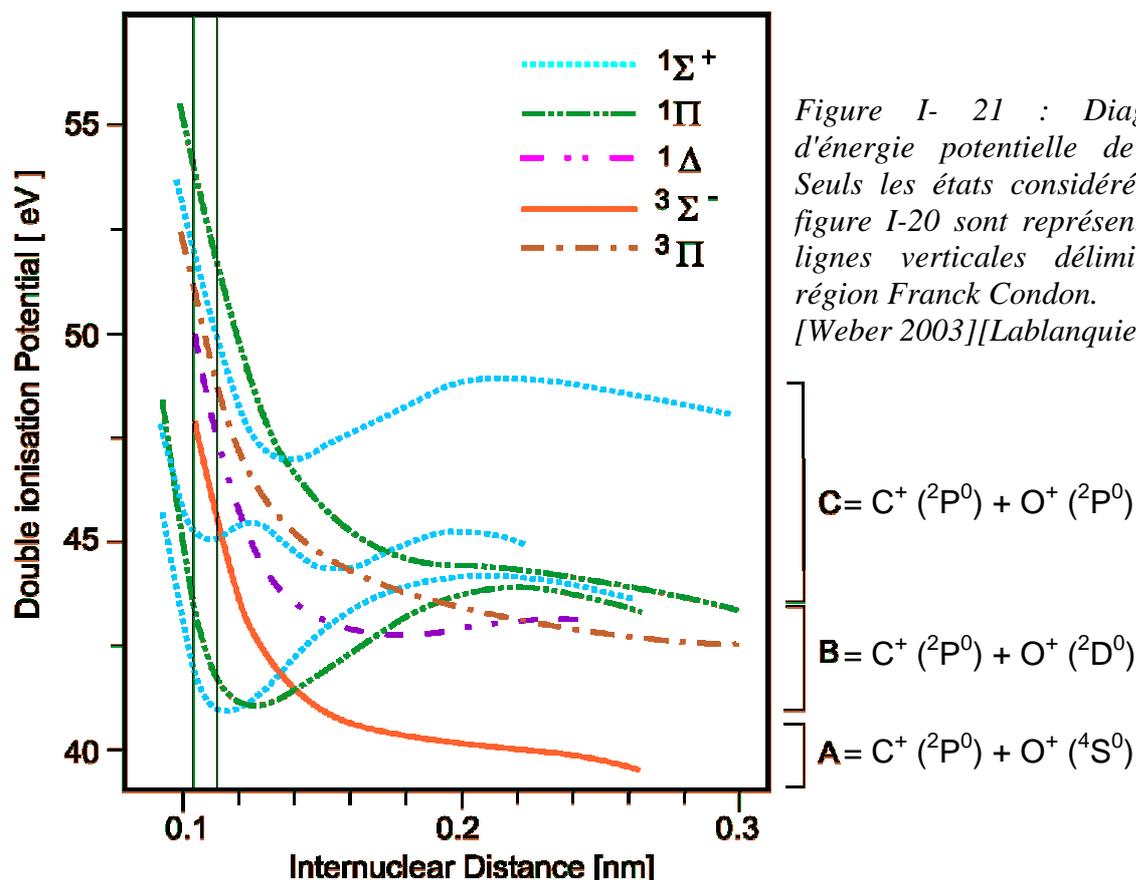


Figure I- 21 : Diagramme d'énergie potentielle de CO^{2+} . Seuls les états considérés de la figure I-20 sont représentés. Les lignes verticales délimitent la région Franck Condon. [Weber 2003][Lablanquie 1989]

II.1.d L'approximation "Axial Recoil"

Si les vecteurs impulsion des deux fragments d'une molécule diatomique sont déterminés, il est possible de confondre leur direction avec l'axe de la molécule qui a fragmenté, sous réserve que la dissociation se soit faite en un temps très court comparé à la période de rotation de la cible. On fait alors l'approximation dite du recul axial (« *axial recoil approximation* ») (Fig I-22). Les limites de cette approximation peuvent être mises en évidence par l'étude de la photoionisation de CO.

Alors que dans le cas de la photoionisation d'atomes, la distribution angulaire d'émission du photoélectron peut être complètement décrite par un seul paramètre, elle devient beaucoup plus complexe dans le cas de molécules. S'il est interne, l'électron peut alors être diffusé par le potentiel à plusieurs centres de la molécule, résultant en une fonction d'onde présentant une figure d'interférences dues aux différents chemins conduisant au même état final de l'électron. Ces effets peuvent également conduire à une augmentation de la section efficace d'absorption pour certaines énergies de photons, effet communément appelé « *shape resonance* ». La mesure de la distribution angulaire d'émission d'électron dans le repère de la molécule fait apparaître ces interférences (Fig. I-23). La mesure en coïncidence de l'impulsion de l'électron et de l'énergie cinétique libérée par la fragmentation permet de mesurer cette figure d'interférence en fonction de la voie de dissociation empruntée par l'ion moléculaire. Il apparaît clairement sur cette figure (disparition des interférences pour certaines

valeurs de KER) que certains états sont métastables : la molécule a le temps de tourner avant de fragmenter (Fig. I-23). Dans ce cas, l'angle mesuré de la molécule n'est pas celui que celle-ci avait lors du départ de l'électron : l'approximation du recul axial n'est pas valable. On peut donc observer une dépendance entre l'émission du photoélectron et la dissociation moléculaire. Plus généralement, cette méthode peut permettre de répondre à la question importante de savoir si la corrélation électronique dans l'état initial entre l'électron K photoionisé et le reste du cortège électronique est suffisamment forte pour lier l'éjection du photoélectron à la desexcitation de l'ion moléculaire en résultant.

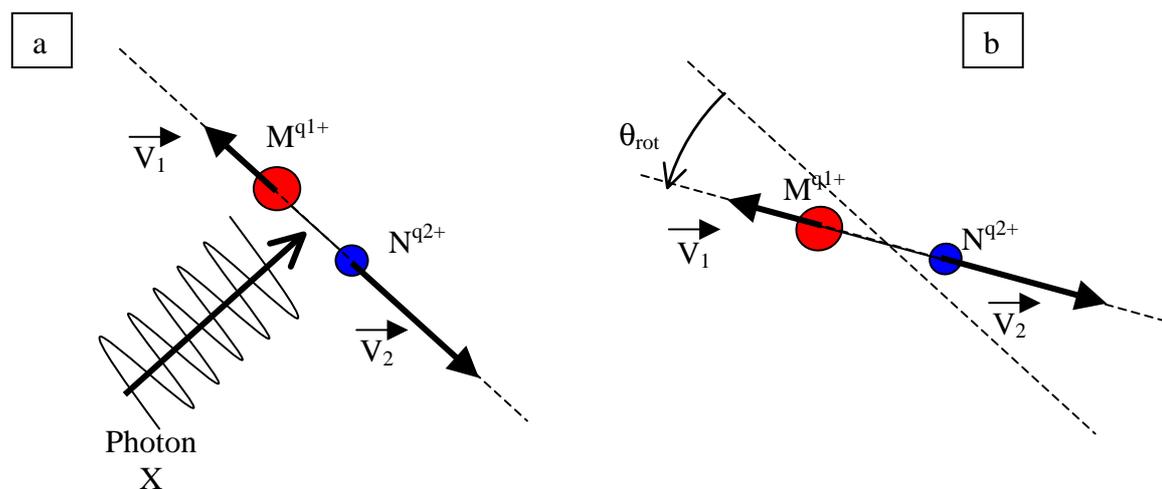


Figure I- 22 : Si une molécule diatomique se fragmente en un temps beaucoup plus court que le temps caractéristique de sa période rotationnelle les directions des vecteurs vitesses d'émission des fragments sont confondues et correspondent à la direction de l'axe de la molécule au moment de l'ionisation (Fig. I-20.a). C'est l'approximation "axial recoil". Si l'ion moléculaire transitoire formé au cours de l'interaction est dans un état métastable, la molécule a le temps de tourner dans l'espace avant de se fragmenter. On perd alors l'information sur l'orientation de la molécule au moment de l'interaction (Fig. I-20.b).

En résumé, l'étude de la fragmentation de molécules simples induites par des photons X est un thème qui bénéficie de l'expérience d'une vingtaine d'années maintenant. Elle a permis d'établir les bases expérimentales et théoriques de l'analyse de la structure électronique des molécules, mais aussi de la dynamique de leur fragmentation. Tout comme dans le cas de la physique des collisions, l'émergence de nouvelles techniques, issues de différents domaines, comme celle d'imagerie associée à la mesure de temps de vol en coïncidence, permettent de synthétiser au travers de mesures complètes, des résultats qui étaient beaucoup plus difficiles à confronter et exposer.

Tout comme dans le cas de collisions avec des ions rapides, l'ionisation avec un photon X est suffisamment brève pour considérer la molécule cible figée dans l'espace. Par ailleurs, elle permet de contrôler l'énergie déposée dans le système, et permet ainsi une sélection des sites ionisés. Cette ionisation reste toutefois la plupart du temps limitée à de faibles états de charges d'ion moléculaire produit.

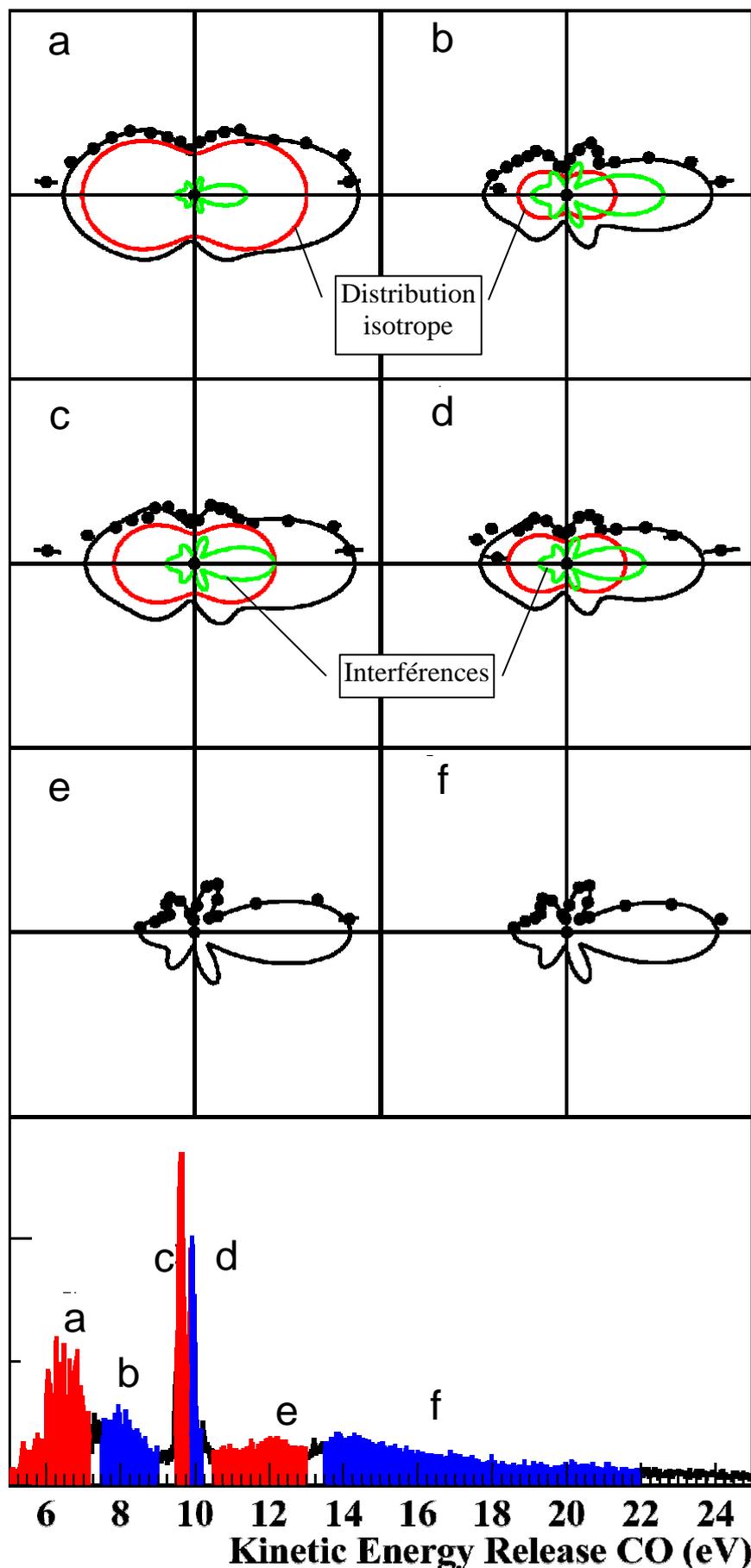


Figure I- 23: Expérience où les distributions angulaires électroniques du photoélectron issu de la couche K du carbone sert de sonde pour connaître l'orientation de la molécule de CO par rapport à la polarisation linéaire de la lumière ionisante incidente (horizontale). Si la molécule est alignée avec la polarisation de la lumière, des interférences doivent apparaître (distribution fittée verte). Si la molécule a un alignement quelconque la distribution doit être isotrope (fit rouge). Selon le KER libéré au cours de la fragmentation, l'alignement de la molécule n'est pas bien mesuré. Ainsi l'approximation axiale n'est pas valable pour des valeurs de KER inférieure à 11,4 eV, parce que la molécule a eu le temps de tourner avant de fragmenter. La visualisation de niveaux vibrationnels tendent à prouver un temps de vie long de l'ion moléculaire transitoire. [Weber 2001]

II.2 Fragmentation induite par laser

II.2.a *Les processus d'ionisation*

α) Ionisation multiphotonique

Nous avons vu précédemment qu'un photon peut être absorbé par une molécule si son énergie correspond à un niveau d'énergie de la cible qui est alors excitée, voire ionisée. *A contrario*, un photon possédant une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation de la molécule, ne pourra pas l'ioniser directement. Cependant lorsque plusieurs photons sont absorbés simultanément par une cible atomique ou moléculaire, le système va transiter *via* des états "virtuels" jusqu'à son excitation ou ionisation. La figure I-24 représente le principe pour passer d'un état initial $|1\rangle$ à un état final $|2\rangle$ grâce à l'absorption de plusieurs photons d'énergie inférieure au gap énergétique entre les deux états. Les états i et j (sur la figure I-24) ne sont pas de vrais états propres car ils ne correspondent à aucune caractéristique physique de la cible, et sont dits virtuels. Il n'y a aucune transition de population sur les états virtuels et leur temps de vie est beaucoup plus court que celui des états propres.

Si la molécule absorbe n photons de fréquence ν_a , elle absorbera une énergie $E_{ex} = n h \nu_a$. Si E_{ex} est sensiblement égal au potentiel d'ionisation IP, on aboutit alors à une ionisation dite multiphotonique (ou Multi-Photon Ionization, MPI). Si le nombre de photons absorbés est tel que $n h \nu_a > IP$ alors on sera en présence d'une ionisation au-dessus de la limite de ionisation (Above Threshold Ionisation -ATI) (Fig. I-25). Les électrons auront alors une énergie cinétique (KE) correspondant à l'excédent d'énergie photonique absorbée [Agostini 1979]. La molécule peut aussi absorber plus de photons que nécessaire pour se dissocier : c'est la dissociation au dessus de la limite (Above Threshold Dissociation -ATD). Dans ce cas un fort comportement non Franck Condon peut être observé, notamment sur la molécule H_2 [Normand 1986] ainsi que sur CO [Hatten 1997] où les voies de fragmentation asymétriques sont favorisées à cause d'un transfert de charge induit par le champ du laser (avec un éclairement de l'ordre de 10^{14} W/cm^2).

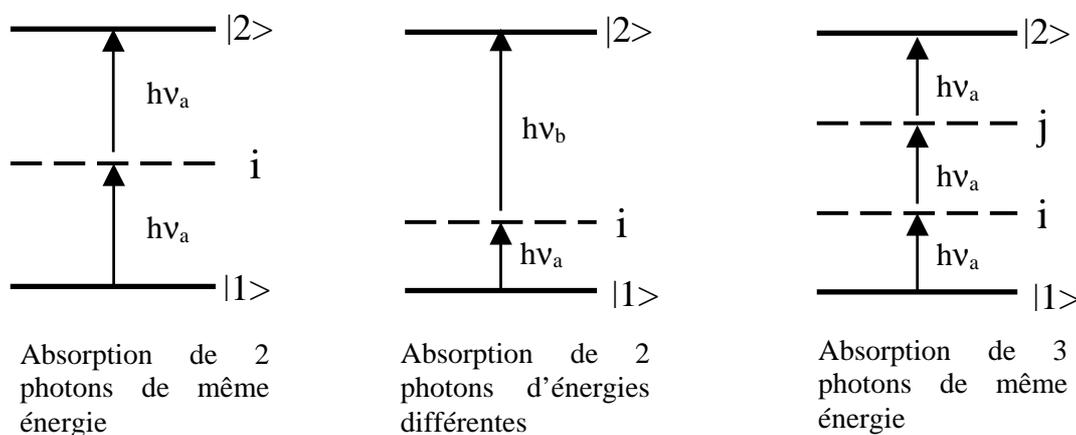


Figure I- 24: Schéma de principe de l'absorption multiphotonique. Pour passer de l'état $|1\rangle$ à $|2\rangle$ les photons sont absorbés via des états virtuels i et j .

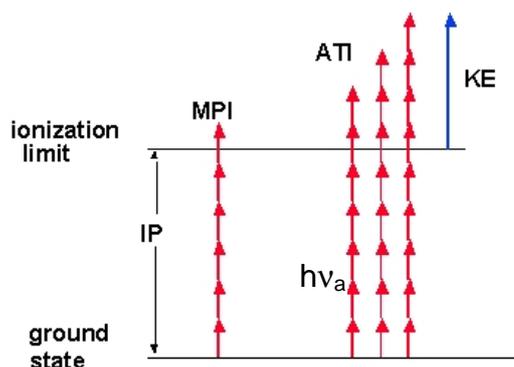


Figure I- 25: Schéma de principe d'une ionisation multiphotonique par n photons d'énergie $h\nu_a$. Les électrons issus de l'ionisation ont une énergie cinétique.

Pour le moment, la technologie laser permet d'atteindre des éclaircements intenses ($\approx 10^{18}$ W/cm²) et de durée d'impulsion de quelques dizaines de femtosecondes. A titre de comparaison, un éclaircissement laser de 3.10^{16} W/cm² crée un champ électrique équivalent à l'attraction coulombienne d'un électron sur l'orbite de Bohr (5.10^9 V/cm) d'un atome d'hydrogène.

β) Ionisation par champ

Les électrons d'un atome soumis à un champ laser intense d'amplitude E et de fréquence ω_0 doivent pour être libérés du champ attractif du noyau, franchir une barrière de potentiel, somme du potentiel coulombien V_C et du terme d'interaction avec le laser $W_E = -e.E.x.\sin(\omega_0 t)$, où e et x représentent respectivement la charge de l'électron et la distance au noyau. Au maximum du champ, $W_E = -e.E.x$ et la largeur de la barrière est d'autant plus faible que l'amplitude du champ laser est forte. La probabilité que l'électron traverse la barrière par effet tunnel croît donc avec l'amplitude du champ laser (Fig. I-26). Lorsque le temps d'ionisation est plus court que la période optique du laser, le champ électrique peut alors être considéré comme statique durant l'ionisation. Dans le cadre de cette approximation, l'ionisation par champ dépend principalement de l'intensité du champ E , et pourra être caractérisée par sa faible dépendance avec la longueur d'onde du laser.

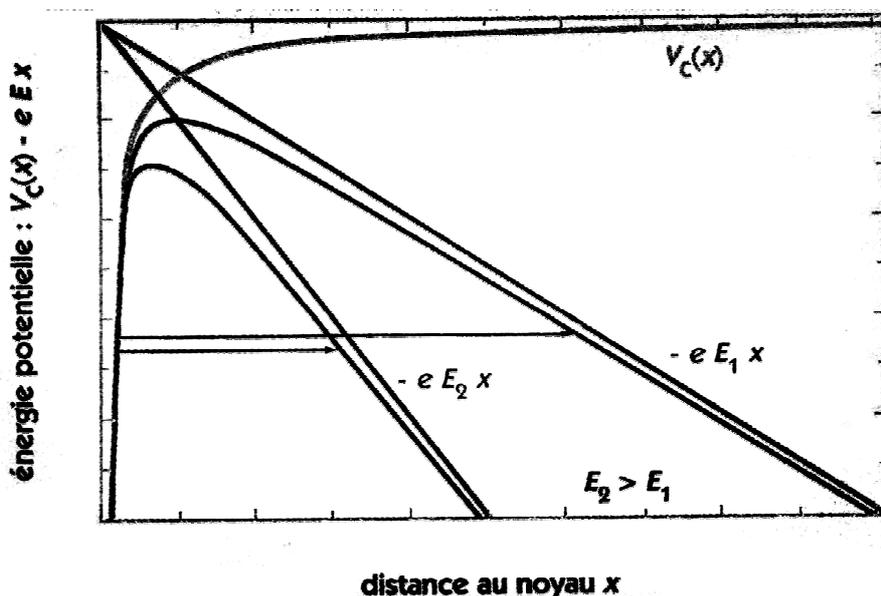


Figure I- 26 : Schéma de principe d'ionisation par champ. Plus l'amplitude E du laser est forte, et plus la largeur de la barrière coulombienne est petite, donc plus la probabilité d'ionisation est grande. [Clefs 1999]

II.2.b Identification des voies de fragmentation et mesure du KER

Pour identifier les voies de fragmentation, on peut détecter en coïncidence les fragments issus d'une même collision et mesurer ainsi leur temps de vol. Ce dernier, dépendant de la masse et de la charge de l'ion émis, permet d'identifier l'ion détecté. Cette technique de temps de vol en coïncidence n'est seulement possible que si les ions détectés proviennent d'une même fragmentation. Si plusieurs dissociations ont lieu au cours d'un même événement, il est plus difficile de savoir quels ions sont appariés. Lors d'une impulsion laser, plusieurs molécules sont ionisées et se fragmentent, il n'est alors plus possible de faire de la mesure de temps de vol en coïncidence. Puisqu'on ne peut analyser les corrélations ion par ion, un traitement statistique va être fait, et notamment une mise en évidence des corrélations entre les temps de vol des ions par la méthode de la "cartographie de covariance" ("covariance mapping") [Frasinski 1992] [Normand 1993].

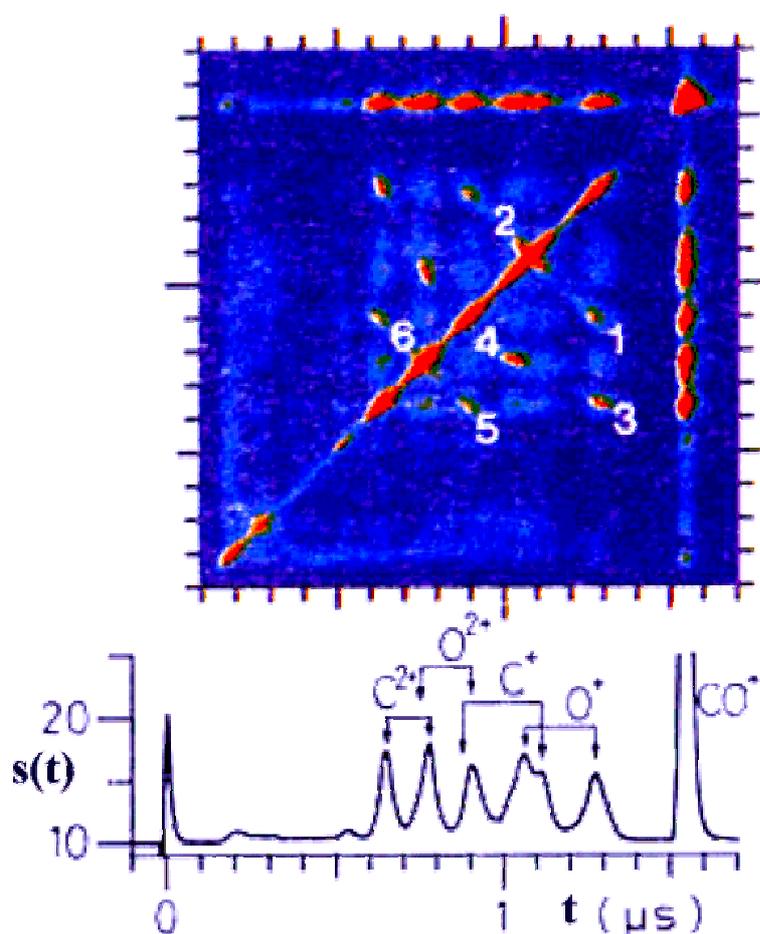


Figure I- 27 : Exemple de cartographie de covariance de temps de vol de la fragmentation de CO induite par un laser 0,6 ps de $3 \cdot 10^{15}$ W/cm². Comme pour le PIPICO les voies de fragmentation apparaissent en îlots. Ainsi les îlots 1 et 2 correspondent à la voie de fragmentation C^+/O^+ , 3 et 4 à C^{2+}/O^+ et 5 et 6 à C^{2+}/O^{2+} . [Hatherly 1990]

Grâce à ce traitement statistique des temps de vol, on peut visualiser, sur le même type de spectre que les temps de vol en coïncidence, les différentes voies de fragmentation moléculaire. Ainsi sur la figure I-27 on peut observer les îlots 1&2 correspondant à la voie C^+/O^+ , 3 et 4 correspondant à C^{2+}/O^+ et 5 et 6 à C^{2+}/O^{2+} . Par un traitement analogue aux

spectres PIPICO, on déduit l'énergie cinétique libérée lors de la fragmentation à partir de la géométrie des îlots.

II.2.c Scénario de la fragmentation d'une molécule par laser intense

Contrairement au cas de la photoionisation et des collisions avec des ions multichargés rapides, le temps caractéristique d'interaction entre le rayonnement incident et la molécule n'est plus très court comparé au temps caractéristique de la fragmentation. La dissociation de la molécule ne peut ainsi plus être considérée comme « libre » de toute influence extérieure. Les toutes premières études sur l'interaction laser-molécule ont en effet montré que ces dernières s'alignent rapidement le long du champ électrique d'un laser linéairement polarisé et se voient « dépouillées » d'un ou plusieurs électrons [Frasinski 1987] [Hatherly 1990] [Zon 2000], donnant naissance à des ions moléculaires multichargés, instables, qui explosent en fragments ioniques énergétiques, d'énergie inférieure à 100 eV (Fig. I-28). L'étude de cet alignement avec le champ électrique du laser a révélé que la vitesse d'alignement dépend de l'intensité du laser, aboutissant à un temps caractéristique de plusieurs dizaines de femto-secondes pour des molécules légères soumises à un champ de l'ordre de 10^{16} W/cm² [Quaglia 2002]).

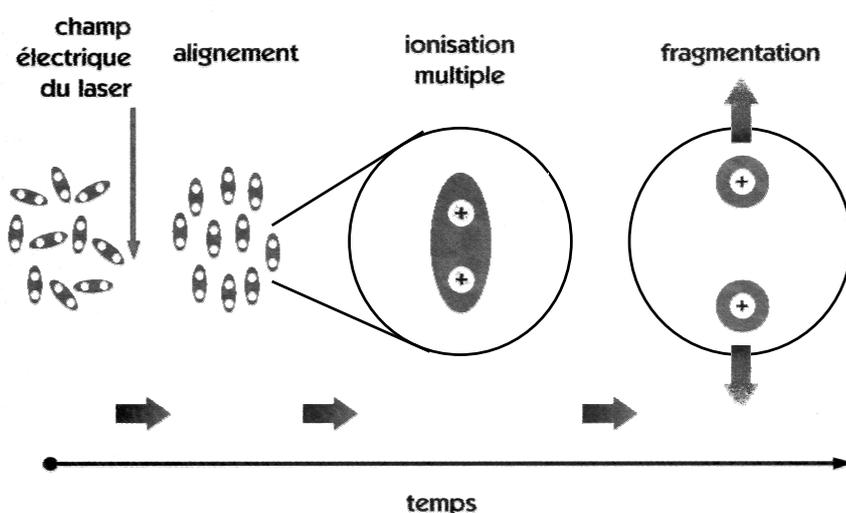


Figure I- 28: Scénario du comportement de molécules soumises à un champ laser intense et bref. D'abord les molécules s'alignent le long du champ électrique du laser puis subissent une ionisation multiple et finalement explosent par « répulsion coulombienne ». [Clefs 1999]

Lorsque les molécules sont soumises à l'éclairement multiphotonique du laser, leurs couches de valence sont ionisées et un à trois électrons sont éjectés. Ayant perdu des électrons de valence, l'ion moléculaire commence alors à fragmenter (sous l'effet de la répulsion coulombienne), augmentant alors sa distance internucléaire qui était initialement celle d'équilibre de la molécule neutre. Lorsque la distance séparant les deux noyaux atteint une distance critique R_c , environ deux fois supérieure à la distance internucléaire d'équilibre, quelques centaines de femto-secondes plus tard, la molécule explose.

La valeur de cette distance critique ne semble pas très sensible aux paramètres du laser, mais être plutôt une propriété intrinsèque de la molécule soumise au champ laser. Cela a été

montré par Schmidt *et al* dans le cas de la molécule de Cl_2 [Schmidt 1994] soumise à un champ laser (durée d'impulsion de 100 fs à 2 ps, éclairement entre 10^{15} et $2 \cdot 10^{16}$ W/cm², et longueur d'onde 395 et 790 nm). Il a été mesuré, à titre d'exemple, que 166 fs sont nécessaires à une molécule I_2 pour s'allonger jusqu'à la distance critique [Constant 1996]. Cette indépendance de la dynamique d'interaction avec la longueur d'onde du champ laser suggère que l'ionisation multiple s'effectue par un mécanisme d'ionisation par champ (c.f. ChapI §II.2.a.), où l'électron franchit la barrière formée par la superposition du potentiel coulombien des noyaux et du champ électrique du laser.

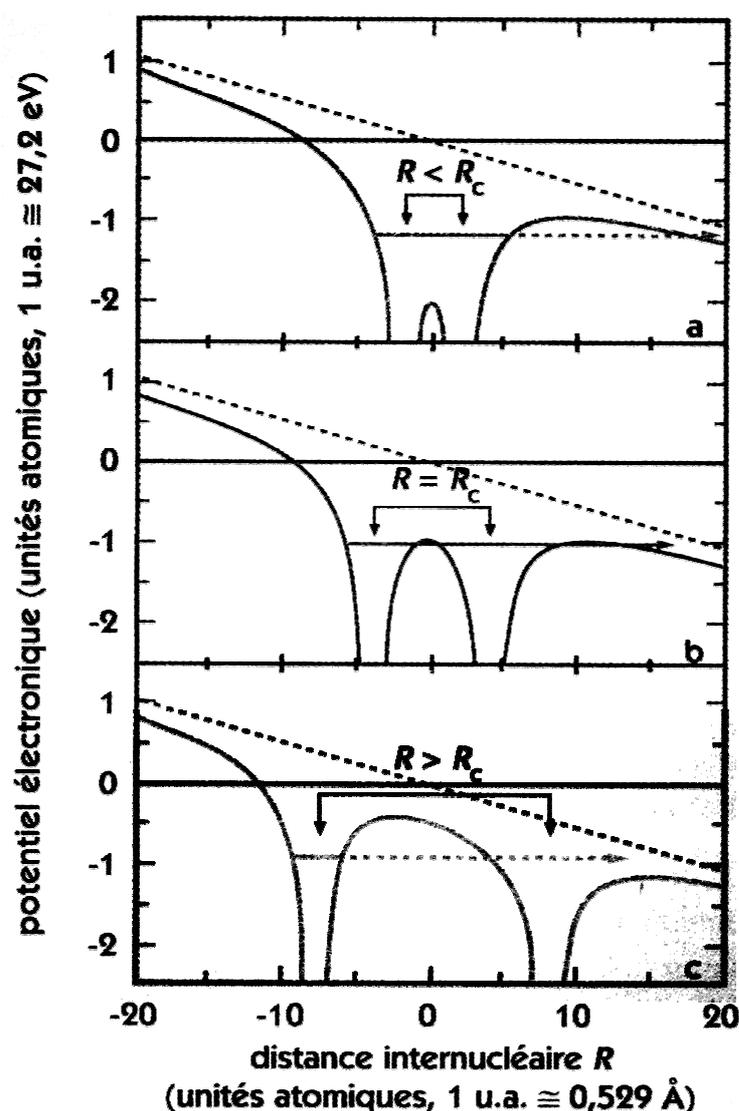


Figure I- 29 : Potentiel électronique d'une molécule diatomique en champ laser intense et bref pour une distance internucléaire (R) inférieure (a), égale (b) ou supérieure (c) à la distance critique (R_c).

Dans une molécule diatomique, les deux noyaux forment deux puits de potentiel côte à côte où sont piégés les électrons. La figure I-29 montre l'évolution de la barrière interne entre les deux puits lorsque cette dernière est soumise au champ électrique externe d'un laser, et ce pour trois distances internucléaires différentes. Au-dessous de la distance critique (Fig. I-

29.a), l'ionisation par champ ressemble beaucoup au cas atomique : l'électron externe ne ressent pas la barrière interne et le potentiel est essentiellement coulombien. En revanche, bien au-delà de la distance critique (Fig. I-29.c.), la barrière interne s'est fortement élevée et élargie, ce qui induit un effet de "localisation" de l'électron externe dans le puits coulombien associé à l'un ou l'autre des deux noyaux proches. Enfin, le cas intermédiaire (Fig. I-29.b) crée une situation tout à fait "critique". Schématiquement, l'électron externe se trouvant dans le puits de plus haute énergie a pour seul obstacle à l'ionisation la barrière interne qui est à la fois basse et étroite. Les calculs indiquent que le taux d'ionisation d'une molécule présente un maximum très marqué autour de la distance critique, grandeur plus élevée que celle observée à la distance d'équilibre ou encore dans le cas atomique [Seideman 1995] [Zuo 1995]. Ce résultat a été confirmé par l'expérience [Gibson 1997].

Lorsque l'ion moléculaire faiblement ionisé se fragmente à partir de la distance d'équilibre de la molécule $R_0 < R_c$, les deux noyaux vont être séparés de la distance critique après une centaine de femto-secondes. Il se produit alors une multi-ionisation par effet tunnel de l'ion moléculaire transitoire, conduisant à des états de charges plus élevés de ce dernier. Ces charges se repoussant, l'énergie cinétique finale mesurée correspond à l'état de charge final de l'ion moléculaire et reflète alors l'explosion coulombienne des charges séparées de la distance critique, et non de la distance d'équilibre moléculaire.

L'explosion coulombienne se produisant en quelques dizaines de femto-secondes, l'ion moléculaire transitoire n'a pas le temps de se désexciter par un autre moyen que la dissociation. Les temps de vie d'un état excité atomique étant de l'ordre de la nanoseconde, seuls les fragments sont concernés par la désexcitation radiative [Quaglia 2000] lors d'interaction avec des lasers femtosecondes. Il a ainsi été montré qu'il n'y a pas d'excitation post dissociative des fragments par le laser, mais que leurs états excités sont bien ceux laissés par l'ion moléculaire transitoire. De plus, il a été montré que plus la densité électronique est délocalisée sur les centres de l'ion moléculaire, plus les fragments auront de chance d'être excités lors de l'explosion coulombienne [Quaglia 2000].

L'ionisation de molécules par laser offre la possibilité d'atteindre de hauts états de charge des fragments [Nibarger 1999], ce que l'ionisation par photons X ne peut faire. Mais dans l'état actuel de la technique, les impulsions laser sont trop longues pour considérer la fragmentation de l'ion moléculaire transitoire comme libre. Le champ laser joue un rôle prépondérant dans la dynamique de la fragmentation. Par ailleurs, dans les conditions expérimentales présentées ici, le fort taux de production d'ions moléculaires à chaque tir laser, ne permet pas les mesures en coïncidence pour déterminer les caractéristiques des fragments émis.

II.2.d Apport des techniques d'imagerie pour l'étude des processus primaires

Récemment de premières expériences complètes ont été réalisées au moyen de techniques d'imagerie pour étudier la corrélation des mouvements électronique et nucléaire dans le cas de la dissociation de H₂ ou D₂ induite par des lasers dont les caractéristiques sont typiquement : une longueur d'onde de 800 nm, un éclairement de l'ordre de quelques 10¹⁴ W/cm² et une durée d'impulsion laser comprise entre 20 et 40 fs. L'accent est alors mis, au-delà de l'étude de la fragmentation de molécules soumises à une excitation électronique intense en elle-même, sur une meilleure connaissance du processus primaire.

Ces mesures en coïncidence des vecteurs quantité de mouvement de tous les fragments chargés ont permis à Rottke et *al* (2002) d'étudier la dépendance de la quantité de mouvement des protons en fonction de l'énergie des photoélectrons émis consécutivement à l'ionisation de H₂. Entre autres résultats, les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence une différence significative dans la distribution d'énergie des électrons entre les photoélectrons dans le cas de la simple ionisation suivant qu'elle soit ou non dissociative, menant à la conclusion qu'au-delà de l'interprétation de l'ionisation dissociative séquentielle généralement admise, un autre mécanisme doit être simultanément actif.

Dans le même ordre d'idées, Alnaser et *al* (2003) ont mis en évidence par la mesure en coïncidence des quantités de mouvement uniquement des fragments du processus dit de recollision (« *rescattering* ») dans le cas de la double ionisation de D₂. Ce processus déjà observé sur des cibles atomiques [Weber 2000] [Moshhammer 2000] comporte deux étapes. Dans un premier temps, un électron actif est promu dans le continuum de la molécule par ionisation tunnel puis, dans un second temps, cet électron revient en phase avec l'oscillation du champ du laser et ionise à son tour l'ion moléculaire parent. Ces mesures ont mis en évidence la différence de comportement selon que la lumière est polarisée linéairement ou circulairement. Le processus de recollision est en effet inhibé dans le cas d'une polarisation circulaire, le champ électrique ne semblant alors pas ramener l'électron dans la zone de collision. Liu et *al* (2003) se sont intéressés à une réaction conduisant à la production d'ions métastables doublement chargés N₂²⁺ et O₂²⁺. L'analyse des spectres en corrélation des quantités de mouvement des deux électrons émis [Moshhammer 2000] a permis de mettre en évidence le processus de recollision d'un électron sur l'ion moléculaire monochargé N₂⁺ ionisant alors ce dernier en N₂²⁺. Le résultat est cependant très différent dans le cas d'une molécule d'oxygène pour laquelle le processus de recollision n'est pas mis en évidence. Les auteurs suggèrent que la différence peut être attribuée au caractère liant ou antiliant de l'état initial. De même, le processus de recollision, ne peut pas être la seule explication de la double ionisation non-séquentielle observée dans le cas de N₂ [Cornaggia 1998], où l'éjection simultanée de deux électrons est aussi possible.

En conclusion, de nombreuses expériences sont actuellement en cours, spécialement dans le cas de la dissociation de H₂ ou D₂ pour lesquelles des expériences complètes sont

possibles. L'apport des techniques d'imagerie dans le domaine de la fragmentation par lasers intenses permettra dans un très proche avenir d'avoir au-delà des spécificités propres à chaque type de rayonnement (photoionisation, lasers intenses, ions de haute ou de basse vitesse) une vue complète de la fragmentation en fonction de la durée de l'interaction entre ce rayonnement et la cible moléculaire ; les durées d'interaction dans le cas des lasers pouvant actuellement être comparées à celles atteintes dans le cas de collisions avec des ions multichargés de basse vitesse (quelques dixièmes d'unité atomique).

II.3 Fragmentation induite par impact électronique

II.3.a *Caractéristiques de l'ionisation par électron*

L'électron, de par sa charge élémentaire, ainsi que sa faible masse n'a pas un pouvoir ionisant très fort. Ainsi lorsqu'il va interagir avec une molécule, il va ioniser la molécule préférentiellement depuis les couches électroniques de valence (externes) de cette dernière, en enlevant un à deux électrons.

La figure I-30 présente l'exemple d'un spectre de temps de vol des ions formés lors de collisions d'électron de 200 eV sur CO. On y remarque que la double ionisation a des sections efficaces 2 ordres de grandeur plus faibles que la simple (Fig. I-31), et que les états de charges plus élevés sont négligeables. De nombreuses mesures systématiques de section efficaces ont été réalisées dans le domaine de l'interaction électron-molécule [Belic 1997][Leclair 1994] [Rescigno 1999] [Bahati 2001].

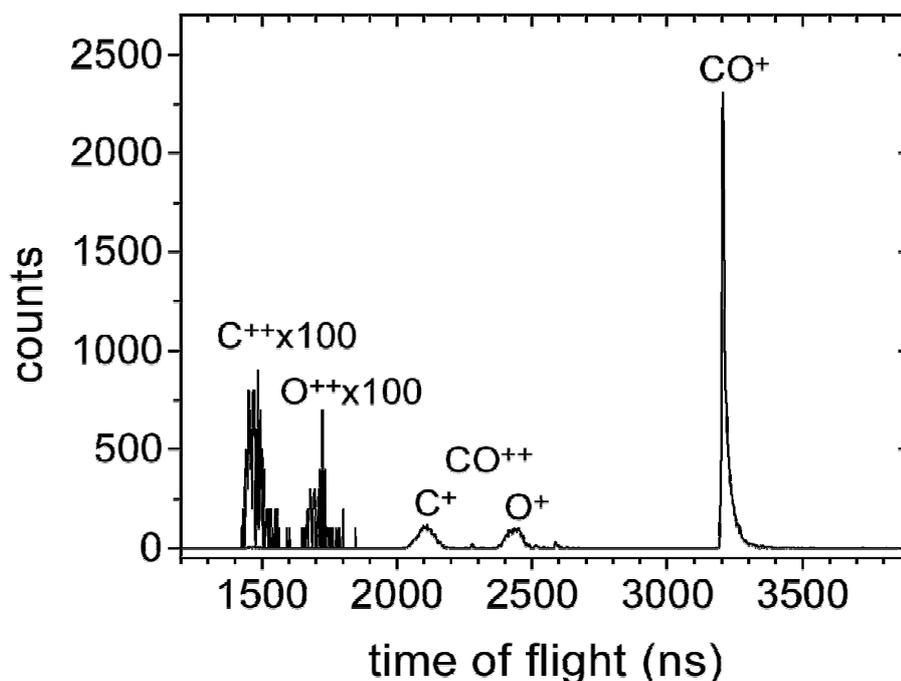


Figure I- 30 : Spectre de temps de vol des ions émis lors de la collision d'électrons de 200 eV sur une molécule de CO. [Tiany 1998A]

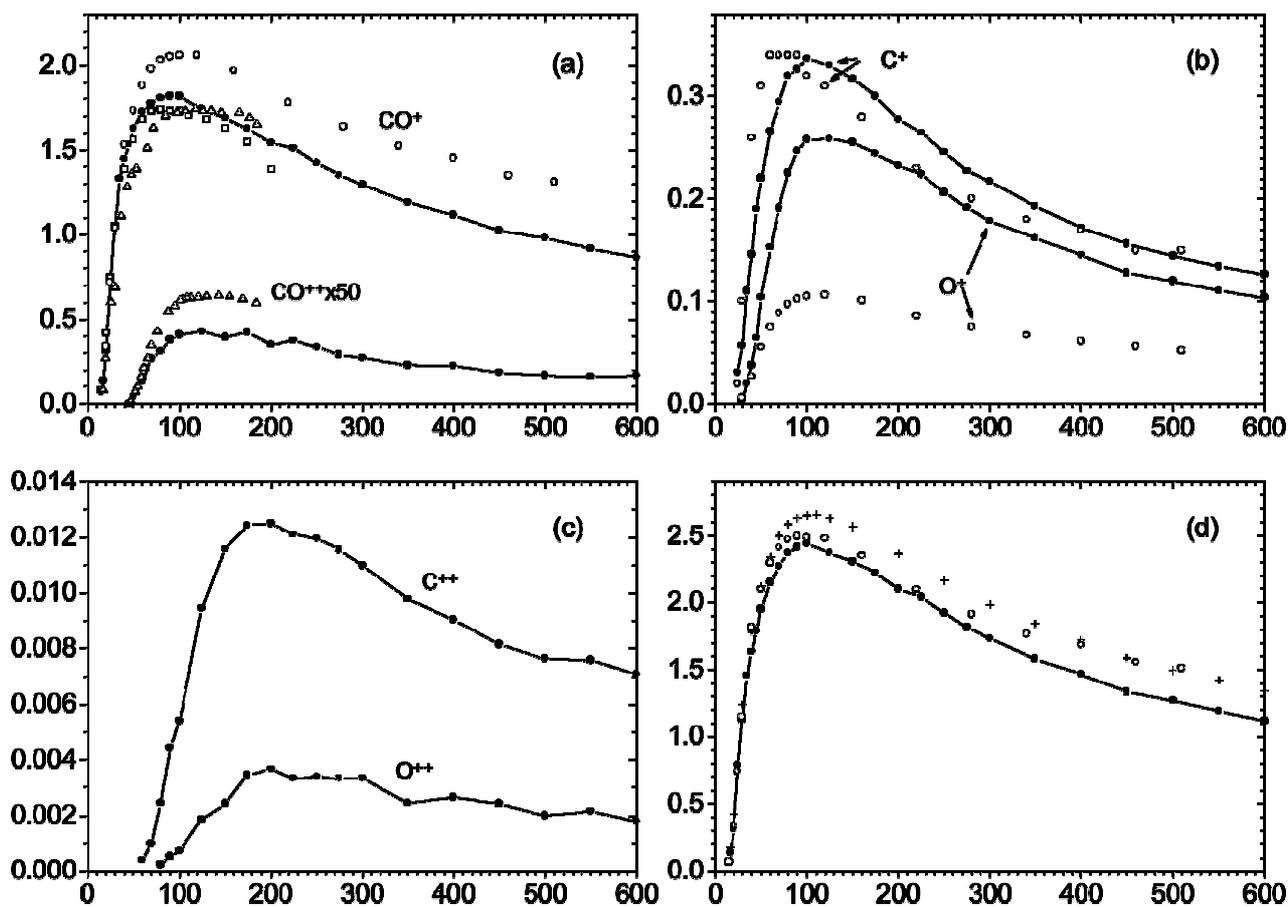


Figure I- 31 : Sections efficaces d'ionisation et d'ionisation dissociative de CO par impact d'électron en fonction de l'énergie du projectile. L'axe des X est gradué en eV, et celui des Y en $\cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. (a) CO^+ et CO^{2+} (multiplié par 50). (b) C^+ et O^+ . (c) C^{2+} et O^{2+} . (d) Sections efficaces totales. Les points expérimentaux sont extraits d'expériences différentes référencées dans [Tiany 1998A].

La durée de l'interaction entre un électron rapide et une molécule est généralement considérée être de l'ordre de 10^{-17} s . Le flux des projectiles incidents peut être aisément réglé de manière à ne produire qu'un seul électron par pulse, autorisant ainsi les mesures en coïncidence. La molécule peut donc être considérée comme gelée durant l'interaction. Sa fragmentation se fera donc librement. On remarque par ailleurs (Fig. I-31) que les sections efficaces passent par un maximum, puis décroissent lorsque la vitesse du projectile augmente.

II.3.b KER dans le centre de masse de la molécule

Si au cours de l'ionisation dissociative d'une molécule diatomique, les deux fragments sont détectés en coïncidence, il a été montré [Lundqvist 1995] qu'en se plaçant dans le centre de masse de la molécule, on peut s'affranchir des pertes de résolution occasionnées par la largeur de la zone de collision et par l'effet Doppler que la température de la cible induit. La figure I-32 représente cette mesure libre d'effet Doppler effectuée sur la molécule de CO.

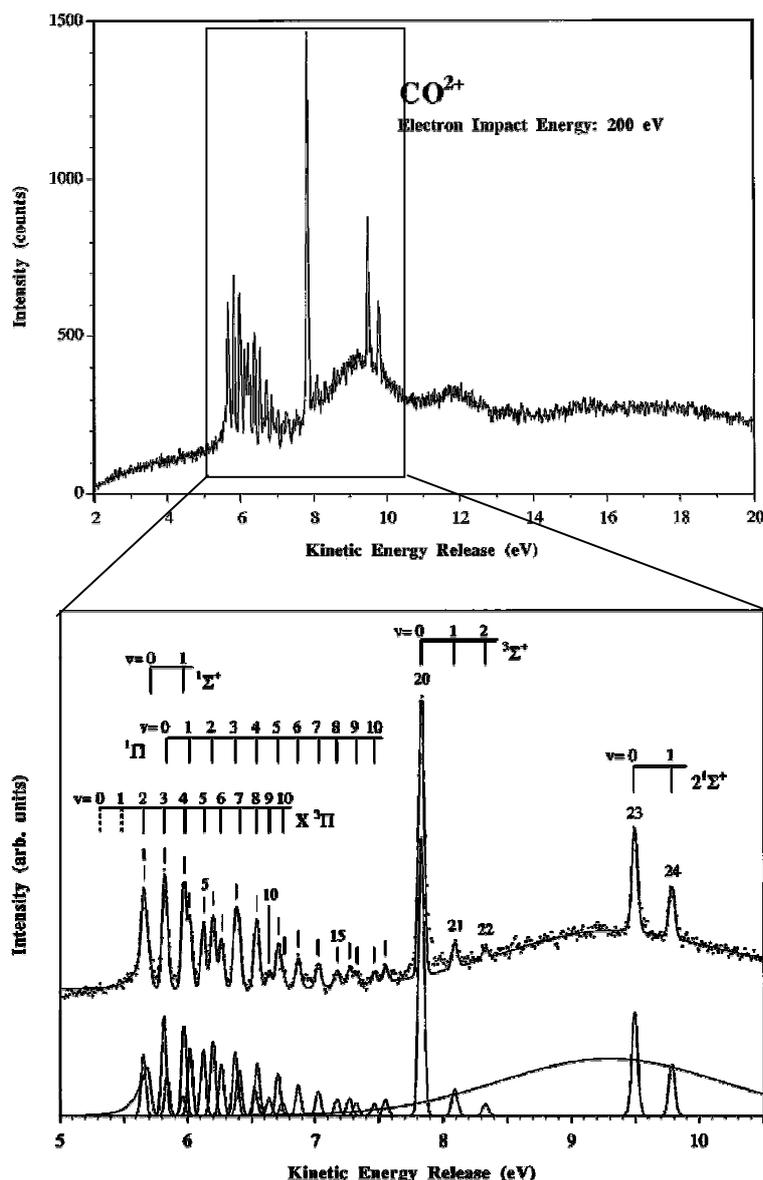


Figure I- 32 : Spectre de KER de CO^{2+} induit par impact d'électrons de 200 eV. Dans la partie « zoomée » on peut identifier les niveaux vibrationnels de CO^{2+} représentés par les barres verticales. Les points sont expérimentaux, et les lignes sont les ajustements gaussiens. (226 heures d'acquisition ont été nécessaires pour l'obtention de ces spectres). [Lundqvist 1995]

Cette mesure a permis l'identification des niveaux vibrationnels de l'ion moléculaire CO^{2+} . Les auteurs ont pu aussi déduire que les fragments sont émis dans leurs états fondamentaux (C^+ en ^2P et O^+ en ^4S) en empruntant l'état répulsif $^3\Sigma^-$. Par ailleurs l'absence sur le spectre des niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ de l'état électronique $X^3\Pi$ montre que ces états ont des temps de vie bien supérieurs aux 3 μs de temps de vol des ions dans le dispositif expérimental. On peut d'ailleurs aussi observer le temps de vie d'un niveau vibrationnel en regardant la largeur du pic y correspondant, ainsi que son asymétrie. Les auteurs ont alors déterminé que les niveaux $v = 2$ de $X^3\Pi$ et $v = 0$ de $^1\Sigma^+$ ont des temps de vie de 600 ± 100 ns, et que tous les autres ont des temps caractéristiques inférieurs à 50 ns.

Malgré leur faible pouvoir ionisant, les électrons offrent l'avantage d'avoir des temps d'interaction très brefs et de pouvoir être réglés de manière à ne produire qu'une seule interaction par pulse, ce qui autorise des mesures en coïncidence. Par ailleurs ils permettent de

retirer les électrons des couches de valences, responsables de la cohésion moléculaire. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être mis en œuvre facilement, autorisant ainsi de longs temps d'acquisition de spectre (226 heures ont été nécessaires à l'obtention du spectre de la figure I-32).

L'importation des techniques d'imagerie dans ce domaine, déjà réalisée dans le cas des cibles atomiques [Dörn 2001] permettra sans doute d'explorer la dynamique de la fragmentation moléculaire induite par impact électronique dans un proche avenir.

III Collisions avec des ions multichargés

III.1 Les processus primaires de l'interaction ion-atome

Lors des collisions ion-atome ou ion-molécule, une partie de l'énergie cinétique du mouvement est transférée aux cortèges électroniques et il se produit un réarrangement des états d'un ou plusieurs électrons correspondant à des processus d'excitation, d'ionisation ou de capture (Fig.I-33).

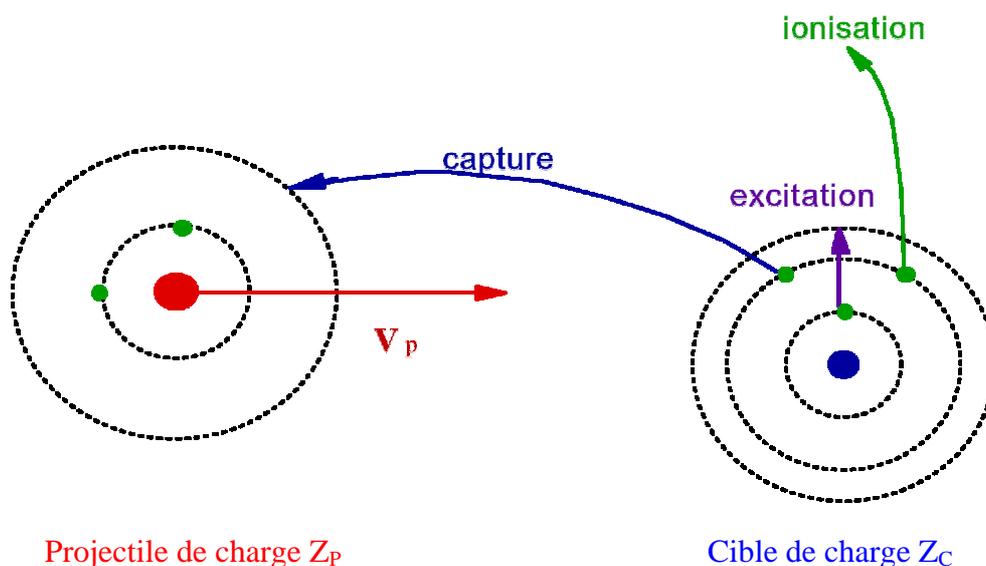


Figure I- 33 : Processus atomiques mono-électroniques élémentaires.

Le paramètre pertinent pour rendre compte de l'intensité, moyennée sur le temps, du potentiel perturbateur, doit tenir compte du rapport des numéros atomiques des deux partenaires (Z_p charge du projectile et Z_c charge ou numéro atomique de la cible) -c'est à dire de l'asymétrie de la collision-, ainsi que du rapport de la vitesse d'impact (v_p) à celle de l'électron actif (v_e).

La théorie des collisions distingue ainsi trois régimes différents selon la valeur du paramètre K défini comme :

$$K = \frac{Z_p}{Z_C} \times \frac{V_e}{V_p} \quad (1.4)$$

On distingue en effet :

ü la région perturbative pour $K \ll 1$; ce régime, aussi appelé régime coulombien, est atteint pour de grandes vitesses de collision ou pour des asymétries importantes ($Z_p/Z_C \ll 1$). Dans ce domaine, la transition électronique est attribuée à la perturbation (brève ou faible) créée par le projectile et la théorie des perturbations au premier ordre suppose que l'interaction coulombienne couple directement l'état initial de l'électron à son état final d'excitation ;

ü la région de forte interaction pour $K \gg 1$; ce régime, aussi appelé régime quasi-moléculaire, est atteint pour des vitesses de collision très inférieures à celle de l'électron actif, entre partenaires de charges nucléaires comparables ou non. La théorie est alors basée sur une description adiabatique des états électroniques s'ajustant progressivement au mouvement des noyaux. Il y aura donc formation d'une quasi-molécule transitoire et la probabilité pour que l'état final soit centré sur la cible ou le projectile sera approximativement du même ordre de grandeur ;

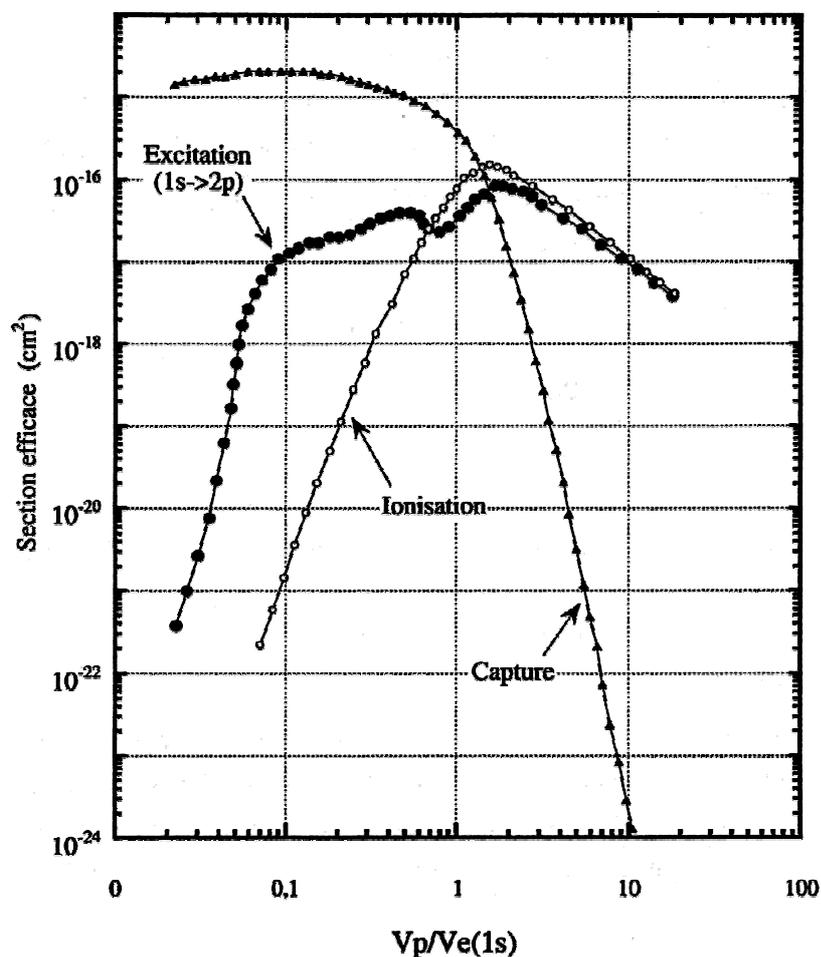


Figure I- 34 : Sections efficaces d'excitation, d'ionisation et de capture dans la collision entre un proton et un atome d'hydrogène en fonction du rapport V_p/V_e où V_p est la vitesse du projectile et $V_e(1s)$ est la vitesse de l'électron de l'atome cible sur la couche 1s de l'hydrogène [Vernhet 1997]

ü la région dite « intermédiaire » pour $K \approx 1$. Ce domaine est celui dans lequel s'opère le passage de processus à une diffusion à des processus à plusieurs diffusions de l'électron. Celui-ci pourra, pour atteindre son état final, passer par des états intermédiaires centrés sur la cible ou sur le projectile. Dans ce domaine de vitesses, les sections efficaces des trois processus élémentaires sont toutes du même ordre de grandeur (Fig.I-34). Ce domaine de vitesse est celui correspondant au maximum du pouvoir d'arrêt des ions dans la matière. La nécessité d'une bonne description des mécanismes élémentaires dans ce domaine est importante, notamment dans le but de valider des lois d'échelle dans un domaine où les traitements théoriques complets sont très lourds.

Puisqu'il est parfois difficile de déterminer l'électron actif au cours des collisions ion-molécule, les collisionnistes ont généralement tendance à employer plutôt le paramètre de Sommerfeld que nous noterons k dans la suite de ce travail qui ne dépend que du projectile pour caractériser l'interaction :

$$k = \frac{Z_P}{V_P}.$$

Une discussion des résultats en fonction de ce dernier paramètre sera d'autant plus pertinente que l'on effectuera une comparaison des résultats en changeant les paramètres charge et/ou vitesse du projectile pour une cible donnée.

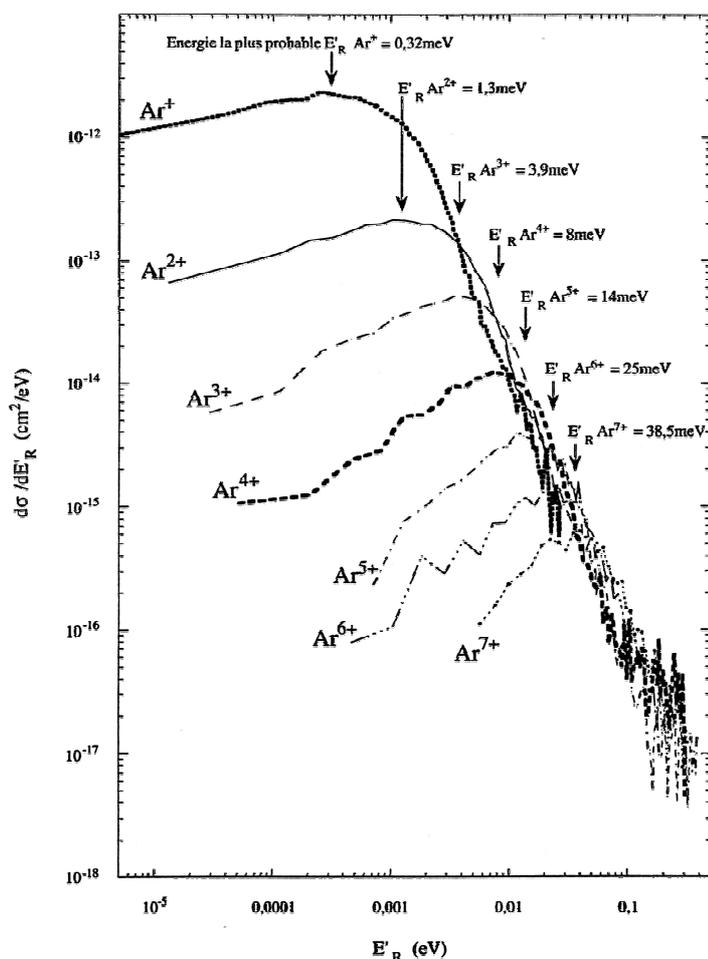
III.2 Le processus d'ionisation

III.2.a Rappels élémentaires dans le domaine de l'interaction ion-atome et ion-molécule

Le processus d'ionisation repose sur l'interaction coulombienne entre le projectile et la cible. Plus le paramètre de Sommerfeld k est petit et plus il est possible de traiter la collision comme une perturbation pour la cible.

Une caractéristique de l'ionisation à haute vitesse est que le projectile transfère au centre de masse de la cible une énergie cinétique qui est de l'ordre du meV [Jardin 1996]. La figure I-35 représente les sections efficaces différentielles en énergies de recul de production des ions Ar^{q+} lors de la collision d'un ion Xe^{44+} à 6,7 MeV/A sur une cible atomique d'argon (MeV/A : énergie de l'ion divisée par son nombre de masse, donnant ainsi sa vitesse au carré). Les énergies de recul les plus probables des ions Ar^{q+} produits ($1 < q < 7$) sont trouvées comprises entre 0,3 meV et 38 meV .

Figure I- 35 : Section efficace de production d'ions argon [1+, 7+] au cours de la collision Xe^{44+} (6,7 MeV/A) + Ar, différentielle en énergie de recul [Jardin 1995].



III.2.b Modèles théoriques pour la description de l'ionisation d'une molécule

Il n'est bien entendu pas question ici de détailler de façon exhaustive l'ensemble des théories décrivant le processus d'ionisation d'atomes. Je me contenterai de rappeler brièvement quelques uns des théories ou modèles ayant été récemment appliqués ou étendus à l'étude de l'ionisation de molécules. La plus courante des méthodes consiste à utiliser la première approximation de Born qui peut être indiquée pour modéliser une faible interaction entre le projectile et la cible (cas d'un régime de collision perturbatif, $k \ll 1$). Mais lorsque l'effet du projectile est plus intense, le développement perturbatif à l'ordre 1 peut n'être plus valable. Une partie de l'interaction est alors introduite dans la fonction d'onde électronique de la cible, rendant alors possible un traitement perturbatif de la collision. Grâce à ce procédé, des effets quantiques observés lors des collisions peuvent être reproduits. Parallèlement, une approche statistique a été développée, supposant les électrons de la cible comme un gaz électronique dans lequel le projectile dépose son énergie ionisante sur son parcours. Notons enfin que dans des cas relativement simples (H_2 par exemple) un calcul classique à n corps peut être entrepris.

α) Première approximation de Born

Dans le cas d'un régime perturbatif ($k \ll 1$) les sections efficaces d'excitation et d'ionisation peuvent être calculées dans le cadre de la première approximation de Born spécialement dans le cas de systèmes à un seul électron actif. Cette approximation est valable si le potentiel perturbateur V est petit devant l'hamiltonien de la cible, ou si le temps de collision est petit devant le temps de révolution de l'électron sur son orbite initiale ou finale. On peut alors limiter le nombre d'interactions prises en compte dans ce calcul perturbatif, où l'on développera la fonction d'onde en puissances du potentiel et en n'incluant à la limite qu'une seule interaction (premier ordre de l'approximation de Born). Bien entendu, l'extension au cas de systèmes à plusieurs électrons complique le calcul. Il est le plus souvent traité dans l'approximation des électrons indépendants, et en tentant d'inclure les rôles passifs et actifs des électrons tels que l'écrantage et l'antiécrantage par exemple.

Dans le formalisme de cette première approximation de Born, Krishnamurthi et *al* [Krishnamurthi 1996] ont tenté de déterminer la probabilité d'ionisation en fonction du paramètre d'impact b par :

$$P(b) = Z_P^2 P_H(b) \quad (1.5)$$

où $P_H(b)$ est la probabilité d'ionisation de l'électron actif par un proton de même énergie que le projectile. Par exemple, pour la molécule CO, $P_H(b)$ est déterminé en utilisant la fonction d'onde hydrogénoïde $2p$ qui représente le mieux la forme du nuage électronique autour des deux centres de la molécule. La charge de la cible Z_C est alors utilisée comme paramètre lors de l'ajustement sur les valeurs expérimentales ($Z_C = 6,4$ a été trouvé pour la simple ionisation de CO par un proton de 1 MeV). Bien entendu, cette approche est assez vite prise en défaut pour des projectiles lourds ou des vitesses plus petites. Il est en effet aujourd'hui bien connu que les probabilités d'ionisation en fonction du paramètre d'impact ne font pas simplement que croître en intensité avec la charge du projectile mais que la valeur du paramètre d'impact le plus probable se déplace simultanément vers de grandes valeurs de b [Martín 1997]. Les auteurs ont ensuite généralisé cette probabilité à un projectile de charge Z_P ayant une vitesse V_P entrant en collision avec une cible de charge Z_C en utilisant la loi d'échelle suivante:

$$P(Z_P, Z_C, v ; b) = \left(\frac{Z_P}{Z_C}\right)^2 P\left(1, 1, \frac{v}{Z_C} ; Z_C b\right) \quad (1.6)$$

Les résultats de ce modèle sur l'ionisation de CO pour différentes charges de projectile à 1 MeV/u sont comparés aux expériences sur la figure I-36. L'ionisation multiple est calculée dans l'approximation des électrons indépendants.

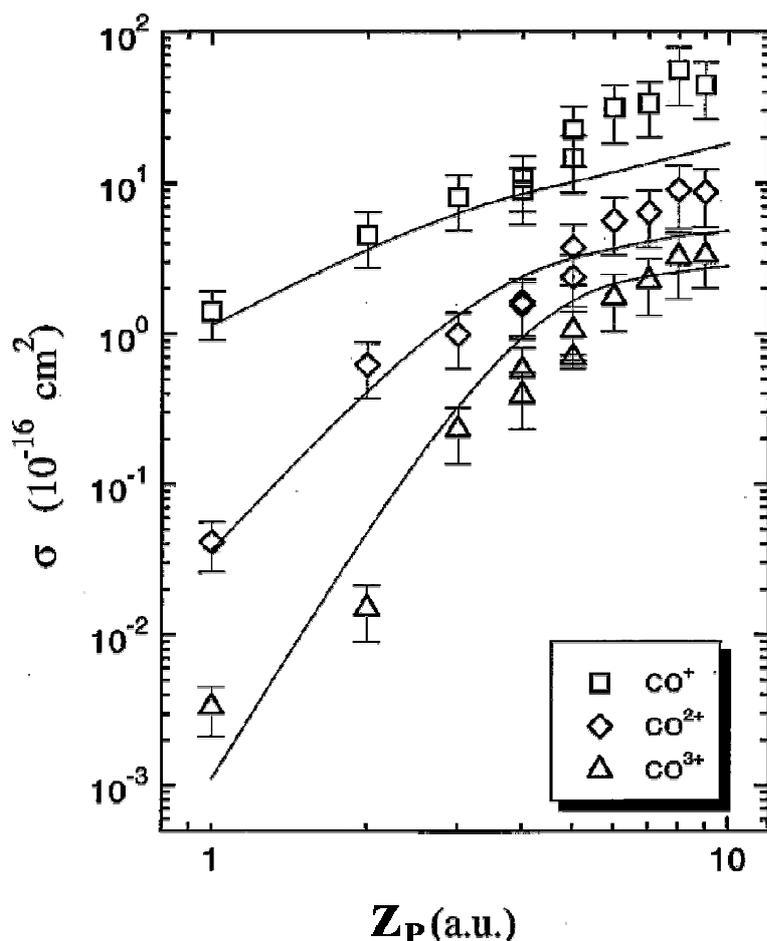


Figure I- 36 : Comparaison entre le calcul de l'approximation de Born au 1^{er} ordre et les mesures de sections efficaces des simple, double et triple ionisations de CO par des projectiles de charge Z_p et d'énergie 1 MeV/u.
[Krishnamurthi 1996]

β) Le modèle "CDW-EIS"

Lorsque l'on quitte le domaine relevant d'un traitement purement perturbatif, on peut utiliser un formalisme d'ondes distordues tel que le modèle de type CDW-EIS (pour Continuum Distorted Wave - Eikonal Initial State) [Fainstein 1991].

Le modèle CDW (Continuum Distorted Wave) est une méthode de calcul quantique de probabilité de transition entre deux états, similaire à la première approximation de Born, mais valide dans des régimes d'interaction plus forts où cette dernière n'est plus valable. Pour pouvoir faire un développement perturbatif et résoudre ainsi l'équation de Schrödinger, on introduit une partie de l'interaction directement dans la fonction d'onde de l'électron cible actif (d'où le nom d'onde distordue). Dans ce cas là, la partie restante de l'interaction peut être appréhendée comme une perturbation.

De plus, il a été montré en 1968 par Mc Carroll et Salin [McCarroll 1968] qu'on pouvait considérer le projectile comme un objet classique et la cible comme un objet quantique, et que cette approche semi-classique est équivalente à un traitement quantique complet si les conditions suivantes sont vérifiées au cours de la collision :

$$\ddot{u} |\vec{k}_i| \gg 1 \quad \text{i.e. } V_i \gg 1 \quad (\text{en u.a.})$$

$$\ddot{u} |\vec{k}_i| \approx |\vec{k}_f|$$

$$\ddot{u} \text{ angle de diffusion du projectile } \theta = \cos^{-1}(\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f) \ll 1$$

(\vec{k}_i et \vec{k}_f étant respectivement les moments du projectile initial et final).

On est alors dans le cadre de l'approximation Eikonale. On peut résumer ces conditions en supposant que le projectile a un régime de haute vitesse, et qu'ainsi il ne "ressent" presque pas l'interaction.

En un mot le calcul CDW-EIS prépare l'électron actif de la cible avec une onde distordue, à laquelle on applique la perturbation occasionnée par la charge d'un projectile décrit classiquement se déplaçant à vitesse constante élevée. Ce développement perturbatif permet alors de déterminer la probabilité de simple ionisation de la cible. L'approximation des électrons indépendants est employée dans le cas du calcul de multi-ionisation. Nous présenterons dans le chapitre IV des résultats concernant des $P(b)$ calculés dans cette approche et adaptés aux systèmes de collision étudiés dans cette thèse.

γ) Le modèle "Statistical Energy Deposition" (SED)

Le modèle SED est basé sur l'idée que la probabilité d'enlever n électrons à un système comptant N électrons corrélés, est reliée à l'énergie déposée au cours du passage du projectile dans le nuage électronique et aux potentiels d'ionisation des différents niveaux. On suppose que l'éjection des électrons se fait lentement par rapport au temps de la collision, et rapidement par rapport au mouvement des noyaux de la molécule ; conditions qui sont remplies dans le cas de l'ionisation par un projectile rapide. L'ionisation est ainsi traitée comme un processus en deux étapes. Premièrement, le projectile perd de l'énergie lors de la collision avec la molécule. La seconde étape correspond à l'autoionisation (évaporation) de plusieurs électrons issus de la cible excitée et à la formation d'ions [Kabachnik 1997].

Dans un régime de haute vitesse, l'énergie déposée, est transférée principalement aux électrons de la cible (le recul de la cible étant beaucoup plus petit, comme en témoignent les ordres de grandeur rappelés au paragraphe précédent). Cette énergie est alors égale en valeur absolue à la perte d'énergie du projectile. La perte moyenne d'énergie du projectile et la dissipation de son énergie cinétique sont calculées en utilisant la théorie du pouvoir d'arrêt et l'approximation "Local electron Density Approximation (LDA)" [Lindhard 1953] [Hohenberg 1964]. Dans cette approximation, chaque volume élémentaire de la cible est considéré comme un plasma d'électrons de densité uniforme égale à la densité d'électrons de la cible (atomique ou moléculaire). Le projectile est considéré comme une charge ponctuelle de charge Z_P ayant une trajectoire rectiligne, une vitesse constante V_P et un paramètre d'impact b pris par rapport au centre de masse de la cible. La perte d'énergie est un processus statistique et est caractérisée par la perte d'énergie moyenne et par la dispersion en énergie.

La LDA permet de calculer la perte moyenne d'énergie le long de la trajectoire rectiligne du projectile (choisi comme direction z) pour un paramètre d'impact donné:

$$\overline{E(b)} = \frac{4\pi Z_P^2}{V_P^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \rho(\vec{r}) L(\rho(\vec{r}), V_P) \quad (1.7)$$

où $\vec{r} = \{\vec{b}, z\}$, $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique normalisée telle que $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = Z_C$ la charge de la cible, et $L(\rho(\vec{r}), V_P)$ est le pouvoir d'arrêt usuel donné par Lindhard et Winther [Lindhard 1964]. Pour les cibles moléculaires, les densités électroniques sont calculées à partir de l'approximation Hartree-Fock. La section efficace d'arrêt est alors obtenue en intégrant $\overline{E}(b)$ sur tous les paramètres d'impact.

De même, la dispersion d'énergie déposée est donnée par :

$$W^2(b) = 4\pi Z_P^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \rho(\vec{r}) \frac{\Omega^2(\rho(\vec{r}), V_P)}{4\pi Z_P^2 Z_C} \quad (1.8)$$

où $\Omega^2(\rho(\vec{r}), V_P)$ est le "stragglings" dans un gaz d'électrons libres calculé par des approximations analytiques suggérées par Bonderup *et al.* (1971).

Dans le modèle SED, il y a un paramètre libre appelé g . Ce paramètre caractérise l'autoionisation de la cible et est communément choisi $g \approx 0,01$.

La figure I-37 présente une comparaison entre la mesure de sections efficaces de multi-ionisation de CO par un ion projectile F^{4+} à 1 MeV/u [Ben-Itzhak 1993] et le calcul effectué dans le cadre du modèle SED. L'accord expérience – modèle est ici trouvé excellent (avec $g=0,007$) dès lors que l'on s'intéresse à des variables « intégrées » telles que des sections efficaces totales, moins exigeantes que des tests sur des sections efficaces différentielles.

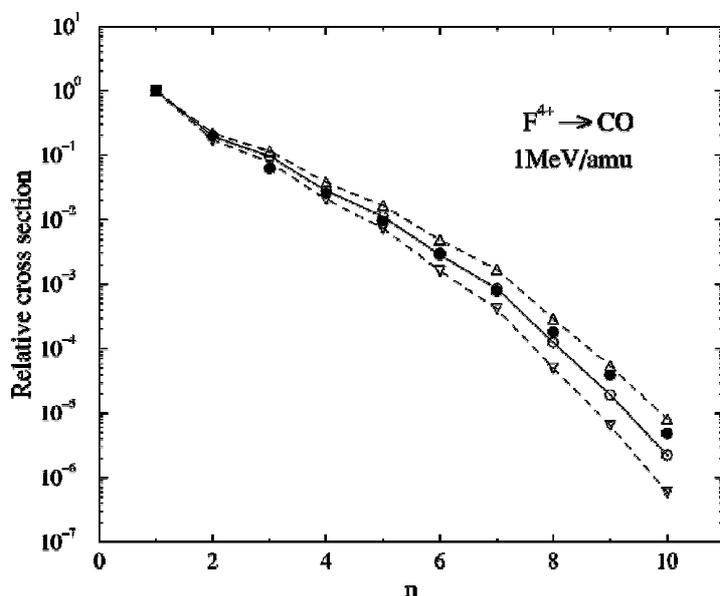


Figure I- 37 [Kabachnik 1998] : Section efficace d'ionisation de degré n de la molécule de CO induite par impact d'ions F^{4+} à 1 MeV/u. Les cercles vides correspondent au calcul SED avec $g=0,007$; pour les triangles pointés vers le haut $g=0,01$ et ceux pointés vers le bas $g=0,005$. Les cercles noirs correspondent aux données expérimentales [Ben-Itzhak 1993]

δ) Calculs "Classical Trajectory Monte Carlo" (CTMC)

Comme son nom l'indique, le calcul CTMC est un calcul classique basé sur une résolution d'équations différentielles. Deux grandes étapes sont nécessaires ; il faut préparer la cible, puis simuler la collision. Pour préparer une cible atomique, des nombres aléatoires sont tirés et injectés dans l'équation de Kepler pour initialiser le plan et l'excentricité de l'orbite de

chaque électron de la cible. Après quoi un autre nombre aléatoire définit le paramètre d'impact de la collision. Alors, une intégration de type Runge-Kutta du quatrième ordre est appliquée pour résoudre les équations couplées extraites des hamiltoniens du système projectile-cible. Tout le savoir-faire d'un tel calcul réside dans la représentation de l'état initial de la cible.

Dans le cas de cibles moléculaires, seules les collision sur H_2 ont pu être modélisées parce qu'elles représentent une interaction à cinq corps (2 protons, 2 électrons et 1 projectile) [Wood 1999]. Dans ce cas, la molécule de H_2 est modélisée par deux atomes d'hydrogène complètement indépendants dont les noyaux sont reliés entre eux par un potentiel de Morse. Un mouvement de vibration est alors inclut dans ce potentiel, ainsi qu'un mouvement de rotation de l'ensemble.

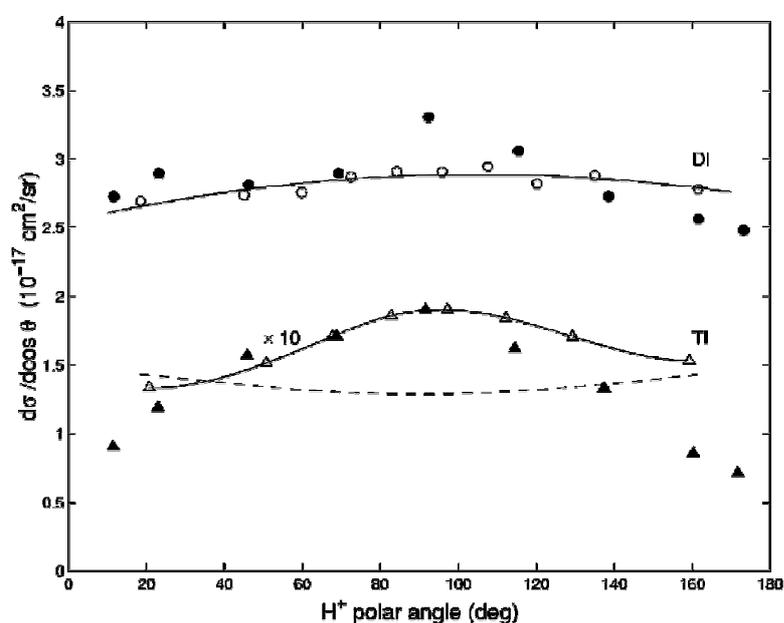


Figure I- 38 : Section efficace différentielle en angle polaire d'émission de H^+ de double ionisation (DI) de H_2 et de transfert-ionisation (TI) par un ion O^{8+} de 500 keV/u sur H_2 . Les signes ouverts sont les résultats du calcul CTMC [Wood 1999], les signes pleins sont des mesures expérimentales de [Cheng 1993]. Les pointillés correspondent à un calcul de transfert-ionisation n'incluant pas les interactions électron-électron ni celles électron-noyau du second hydrogène.

Ce modèle permet d'appréhender les régimes de collision allant de celui où le transfert de charge est dominant, jusqu'à celui de l'ionisation directe. La figure I-38 représente une comparaison entre ce calcul et des expériences mesurant les sections efficaces de double ionisation et de transfert-ionisation de H_2 par un ion O^{8+} à 500 keV/u [Cheng 1993] [Wood 1999]. Dans ce cas les sections efficaces sont différentielles en angle polaire d'émission d'un H^+ . La comparaison entre expérience et résultats de cette simulation permet par exemple ici de tester le rôle des interactions électron – électron dans le cas du processus de transfert-ionisation.

Ce calcul CTMC permet aussi de simuler l'impulsion transférée à la cible lors des collisions à basse énergie. Mais un tel calcul "complet" n'est possible qu'avec un nombre limité de corps.

III.2.c Mesure des sections efficaces d'ionisation

Une des grandes caractéristiques de l'ionisation par collision avec des ions multichargés est sa capacité à fortement ioniser la cible au cours d'une unique interaction projectile – cible et de pouvoir ainsi étudier des états de charge d'ions moléculaires transitoires difficilement accessibles par d'autres rayonnements ionisants. Le principal résultat mis en évidence est la forte augmentation des sections efficaces d'ionisation multiple relativement à l'ionisation simple lorsque le paramètre k augmente (donc lorsque la charge du projectile croît ou sa vitesse décroît). La figure I-39 présente une comparaison des sections efficaces relatives d'ionisation simple et multiple [Caraby 1997]. L'ionisation multiple (au moins deux électrons éjectés) représente près de 40 % des événements dans le cas de l'ionisation de CO par un ion très chargé (Xe^{44+}) à vitesse intermédiaire (6,7 MeV/u), soit 50 % de plus que dans le cas d'un projectile léger (F^{4+} à 1 MeV/u) - dans les deux cas, les états de charge de l'ion moléculaire jusque CO^{9+} ont été observés. Notons qu'une évolution analogue avait déjà été trouvée dans le cas de l'ionisation d'une cible atomique d'argon induite par les deux mêmes projectiles [Heber 1995] [Jardin 1995]. Ce résultat démontre le très fort pouvoir ionisant des ions multichargés dans le régime de forte interaction, caractéristique déjà démontrée par des expériences de spectroscopie d'ions de recul dans le cas plus général de cibles atomiques [Unverzagt 1996] [Jardin 1996].

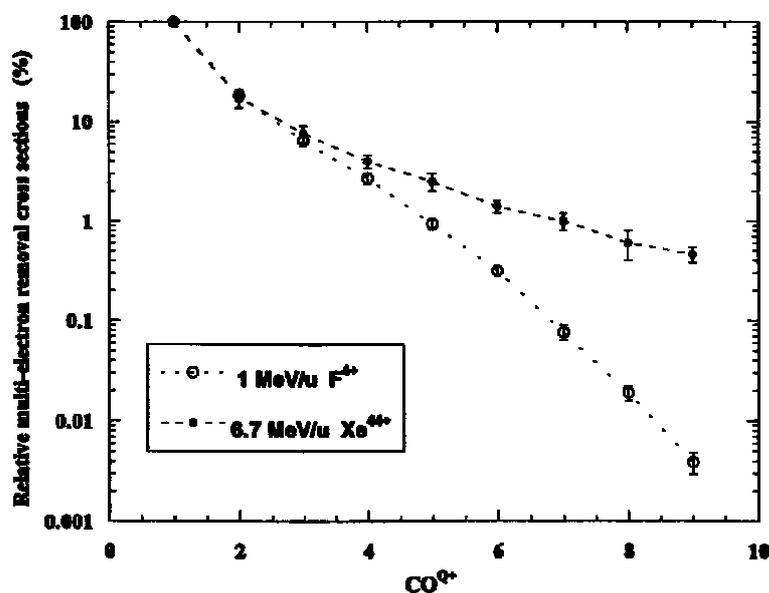


Figure I- 39 : Sections efficaces relatives de multi-ionisation (de degré Q) de CO par un projectile F^{4+} à 1 MeV et un Xe^{44+} à 6,7 MeV. Les résultats ont été normalisés par rapport à l'ionisation simple. [Adoui 1999]

Dans le cas des bas états de charge des ions moléculaires transitoires CO^{q+} produits par la collision avec des ions Xe à vitesse intermédiaire, l'éjection des électrons de la molécule est nettement dominé par de l'ionisation en couche de valence. Notons cependant que dans le cas des plus hauts états de charge détectés, bien que la collision ait lieu dans un régime de vitesse dans lequel le processus de simple ionisation domine, le processus de

capture électronique en couche interne peut devenir compétitif comparé à l'ionisation multiple. Dans le but d'étudier le rôle de la capture, il est possible d'estimer les sections efficaces de simple capture et de simple ionisation dans le cas de la collision d'ions Xe^{44+} de 6,7 MeV/u sur une cible atomique de néon. Pour la capture, l'utilisation de la loi d'échelle de Schlachter [Schlachter et al 1983] donne : $\sigma_{\text{capt}} = 2.10^{-17}$ cm². Pour un tel système, la capture s'effectue très préférentiellement en couche interne (couche K dans le cas de la cible atomique considérée), représentant ainsi 95 % de la section efficace de capture totale. La section efficace d'ionisation peut, de la même façon, être estimée à partir d'une loi d'échelle [Cassimi 1993] et l'on trouve alors : $\sigma_{\text{ion}} = 7.10^{-15}$ cm² avec une ionisation depuis la couche de valence (L pour le néon) deux ordres de grandeur supérieure à une ionisation en couche K. Si la section efficace de simple ionisation domine donc nettement celle de capture, nous pouvons donc conclure que le processus de capture en couche interne (conduisant à l'éjection par réarrangement du cortège électronique d'électrons supplémentaires) peut être compétitive comparée à la section efficace d'ionisation de 4 électrons ou plus et peut donc contribuer à la production d'états de charge très élevés. Dans le même ordre d'idée, Watson *et al* (1996) se sont intéressés à l'étude de l'ionisation multiple de CO en sélectionnant les événements en coïncidence avec la capture d'un électron par le projectile dans le cas de collisions avec des ions Ar^{14+} à 2,4 MeV/u. Les auteurs de cette étude ont montré que ce processus de capture-ionisation dissociatif conduisait à la production d'un état de charge le plus probable de l'ion moléculaire transitoire CO^{7+} , confirmant ainsi l'aptitude de ce processus à produire de tels états de charge.

III.2.d Identification des voies de fragmentation et mesure du KER

α). Voies de fragmentation et rapports de branchement

De manière à séparer et identifier les voies de dissociation de la molécule ainsi que de quantifier les rapports de branchement entre ces différentes voies, la technique la plus simple consiste à réaliser une carte de coïncidence des temps de vol des deux fragments provenant d'une molécule diatomique. Ceci revient à utiliser la technique détaillée paragraphe II-1.b de ce chapitre et connue sous la dénomination de PIPICO dans le cas des études de photoionisation et ne nécessitent que la mesure des temps de vol des deux fragments en coïncidence. Cette méthode permet une séparation et une identification immédiate des différentes voies de fragmentation. En supposant une émission isotrope de toutes les voies de fragmentation, une information quantitative concernant les rapports de branchement peut également être déduite de façon évidente dans le cas où tous les fragments sont collectés (angle solide de collection de 4π sr) ou de façon plus indirecte par la construction de la matrice de réponse du spectromètre et l'analyse des spectres de différence de temps de vol entre les deux fragments si l'efficacité de collection dépend de l'orientation initiale de la

molécule et/ou de l'énergie des fragments [Sampoll 1992] [Ben-Itzhak 1993] [Adoui 1999]. Nous reviendrons dans le chapitre 2 sur les détails pratiques de l'analyse de ces représentations bidimensionnelles.

	O ⁰	O ⁺	O ²⁺	O ³⁺	O ⁴⁺	O ⁵⁺	O ⁶⁺
C ⁰		13.9 ±1.4 (10.1%)	1.56 ±0.28 (17.9%)	0.176 ±0.042 (23.9%)	0.0147 ±0.0055 (37.4%)		
C ⁺	15.9 ±1.4 (8.8%)	17.5 ±1.9 (10.8%)	2.22 ±0.24 (10.8%)	0.214 ±0.025 (11.7%)	0.066 ±0.023 (33.3%)	0.0036 ±0.0010 (27.8%)	0.00080 ±0.00035 (43.8%)
C ²⁺	3.29 ±0.48 (14.6%)	5.41 ±0.57 (10.5%)	2.62 ±0.28 (10.7%)	0.389 ±0.042 (10.8%)	0.103 ±0.012 (11.6%)	0.0245 ±0.0037 (15.1%)	0.00482 ±0.00099 (20.5%)
C ³⁺	0.477 ±0.078 (16.4%)	0.594 ±0.064 (10.8%)	0.718 ±0.076 (10.6%)	0.215 ±0.023 (10.7%)	0.0352 ±0.0052 (14.8%)	0.0135 ±0.0021 (15.6%)	0.00296 ±0.00066 (22.3%)
C ⁴⁺	0.0490 ±0.018 (22.4%)	0.0392 ±0.0051 (13.0%)	0.0853 ±0.011 (11.7%)	0.0382 ±0.0048 (12.6%)	0.00583 ±0.00084 (14.4%)	0.00193 ±0.00048 (25.3%)	0.00051 ±0.00025 (49.0%)
C ⁵⁺				0.00035 ±0.00010 (29.7%)	0.000208 ±0.000081 (38.4%)	0.000120 ±0.000071 (58.4%)	

Tableau I- C: Abondance relative des voies de fragmentation de CO induite par F⁴⁺ à 1 MeV/u. Les nombres sont normalisés sur la production de CO⁺. Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes en % [Ben-Itzhak 1993]. Les cadres aident le lecteur à comparer les rapports de branchement d'un même degré d'ionisation.

Un résultat marquant des précédentes études menées dans le groupe concernant la dissociation de CO, induite par des ions Xe⁴⁴⁺ à 6,7 MeV/u, est l'équirépartition des charges sur les fragments. Partant d'un état de charge pair de l'ion moléculaire CO^{q+}, les rapports de branchement les plus importants sont ceux correspondant à une charge q/2 de chacun des fragments carbone et oxygène. Dans le cas où l'état de charge initial de l'ion est impair, la voie de fragmentation conduisant à la production d'un fragment carbone plus chargé que le fragment oxygène est systématiquement observé, ce qui est généralement attribué au potentiel d'ionisation plus petit du carbone par rapport à celui de l'oxygène. Notons qu'un tel comportement a déjà été reporté dans le cas de l'étude des voies de dissociation de CO⁺ dans une expérience de photoionisation [Becker 1992]. Les valeurs numériques des rapports de branchement sont de plus trouvées en bon accord avec de précédentes études menées dans le cadre de collisions avec des ions Ar¹⁴⁺ à 2,4 MeV/u [Wohrer 1992] ou F⁴⁺ à 1 MeV/u [Ben-Itzhak 1993] et aucune forte dépendance avec k n'est mise en évidence sur cette observable.

Le tableau I-C synthétise les abondances relatives des voies de fragmentation de CO par rapport à la production de CO⁺, qui est l'un des deux seuls ions moléculaires observés

stables avec CO^{2+} (signifiant ainsi que leur temps de vie est forcément supérieur aux 651 ns passés dans la zone d'extraction).

β) Distributions d'énergie cinétique

Les premières tentatives de détermination des distributions d'énergie cinétique libérée lors de la fragmentation (KER) pour chaque voie de dissociation ont été effectuées à partir de l'analyse des différences de temps de vol entre les fragments, se basant sur une simulation des trajectoires des ions produits à l'intérieur du spectromètre de temps de vol utilisé [Sampoll 1992] [Caraby 1997]. La mesure de ces distributions est importante dans la mesure où l'on peut espérer en déduire des informations sur les états excités de l'ion moléculaire transitoire produit au cours de la collision et recueillir ainsi des informations relatives à la dynamique de la fragmentation. Les surfaces de potentiel des bas états de charge de CO (jusque CO^{2+} par exemple) sont maintenant relativement bien connues (au moins dans la zone Franck-Condon et pour les états excités les plus bas) et une déconvolution des distributions de KER peut être tentée dès lors que la résolution de la mesure sera suffisante. Dans cet ordre d'idée, de premières études sur la dissociation du dication de CO ont été réalisées par photoionisation en couche interne par Hitchcock et al (1988). Très peu d'études ont été menées sur des états de charge plus élevés. Bien que Handke et al (1996) aient publié des surfaces de potentiel de trication correspondant, la déconvolution sera d'autant plus difficile que la densité d'états devient très importante rendant ainsi une déconvolution « exacte » du KER un peu illusoire. De plus, même dans le cas du dication, aucune analyse précise des états peuplés par collision avec des ions multichargés n'a encore été réalisée.

Le principal résultat mis en évidence dans nos études antérieures [Caraby 1997] [Adoui 1999] est de pointer la limitation d'une description purement coulombienne de la dissociation. Mesurant 18 distributions correspondant à autant de voies de fragmentation dans le cas de la collision Xe^{44+} à 6,7 MeV/u sur CO, une comparaison au modèle simple de l'explosion coulombienne met en évidence que si ce modèle reproduit avec un très bon accord global la valeur moyenne de l'énergie cinétique (Fig. I-40.a), il sous-estime d'un facteur considérable la largeur de ces distributions (Fig. I-40.b). Ce résultat est en bon accord avec les études de Mathur (1993), Ben-Itzhak (1995) et Werner (1997). Différentes interprétations ont été données à ce désaccord parmi lesquelles le rôle de l'influence de l'écrantage qui peut varier selon l'excitation transférée au cours de la collision (la promotion d'un électron dans un état très excité pourrait ainsi modifier l'état de charge à prendre en compte dans l'estimation coulombienne de l'énergie libérée) ou la nécessité de prendre correctement en compte la dissociation *via* des états non-coulombiens.

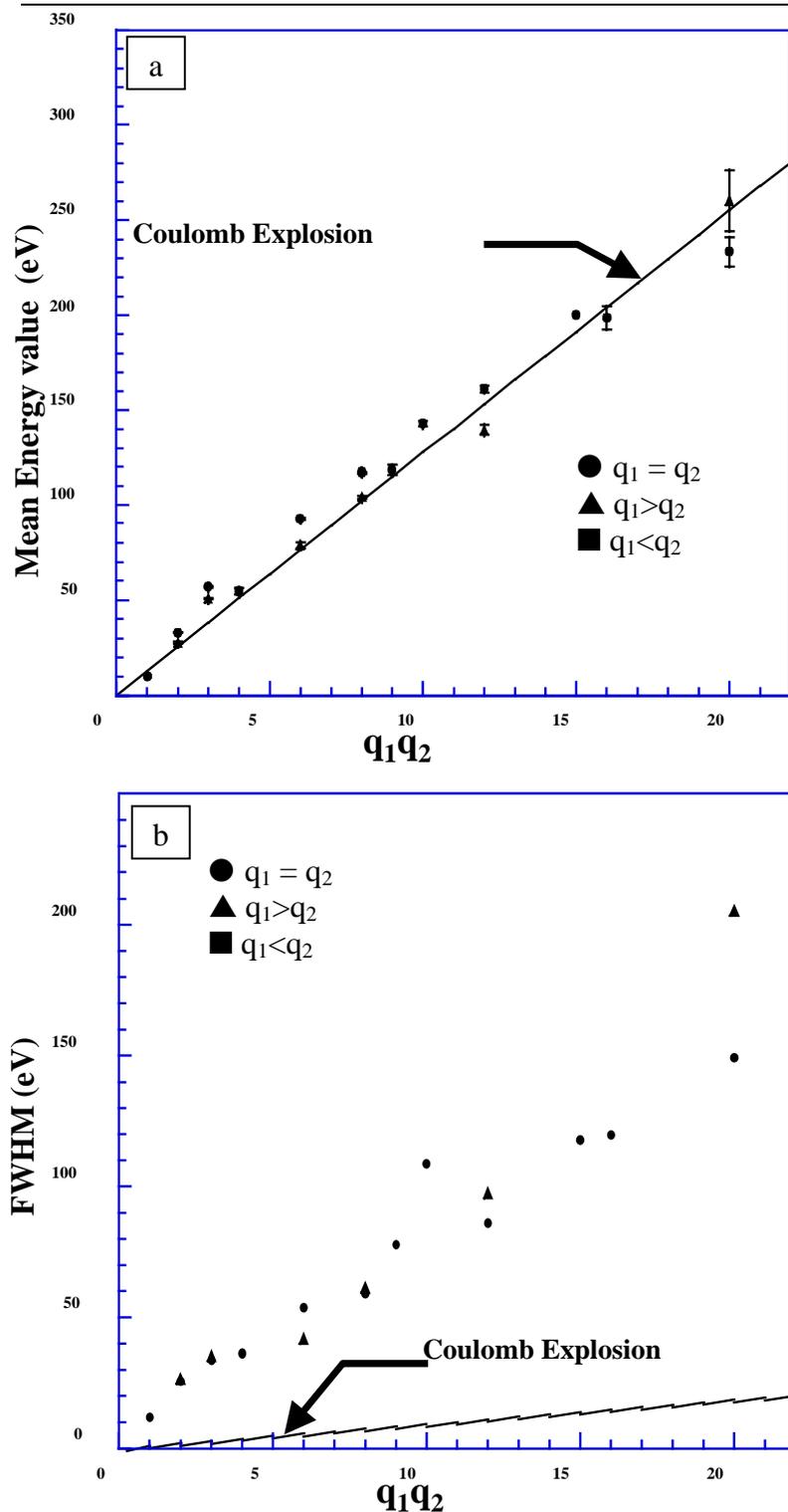


Figure I- 40 :

a) Mesure des KER moyens des différentes voies de fragmentation C^{q_1+}/O^{q_2+} de CO induites par un ion projectile Xe^{44+} à 6,7 MeV/u. La droite continue représente le comportement attendu par le modèle de l'explosion coulombienne.

b) Mesure des largeurs à mi-hauteur des distributions de KER des différentes voies de fragmentation C^{q_1+}/O^{q_2+} de CO induites par un ion projectile Xe^{44+} à 6,7 MeV/u. La droite continue représente le comportement attendu par le modèle de l'explosion coulombienne.

Une étude des distributions de KER a également été réalisée en se déplaçant depuis le régime perturbatif jusqu'au régime de forte interaction [Caraby 1997] [Adoui 1999]. Si l'augmentation du paramètre k (de 0,6 pour des ions F^{4+} à 1 MeV/u jusqu'à 1,3 pour des ions Ar^{14+} à 2,4 MeV/u) se traduit par l'extension de la distribution de KER vers de hautes énergies (*i.e.* permet de transférer plus d'énergie en peuplant des états dissociatifs plus excités), le passage dans un régime de forte interaction ($k = 2,7$ pour des ions Xe^{44+} à 6,7

MeV/u) ne confirme pas cette tendance. En fait, l'analyse de ces résultats ne peut plus être réalisée en termes du paramètre k qui fournit une première approche trop simpliste de ce problème compliqué. Il est désormais connu (voir par exemple Martín et Salin 1995) dans le domaine des collisions atomiques qu'il faut tenir compte dans l'analyse des résultats de la compétition de tous les processus pouvant survenir dans le cas des ions multichargés et que la dépendance des probabilités d'ionisation avec le paramètre d'impact par exemple est cruciale. Sur la base de cette idée, Krishnamurthi *et al* (1996) ont proposé d'analyser leur résultat en fonction d'un autre paramètre : k/b où b est le paramètre d'impact le plus probable auquel a lieu le processus d'ionisation. L'évolution des résultats expérimentaux est trouvée cohérente avec l'évolution de ce nouveau paramètre attendu qu'une augmentation de k ne se traduit pas forcément avec une augmentation de k/b , le déplacement de b vers de grands paramètres d'impact pouvant compenser celle de la charge, spécialement dans le passage du régime intermédiaire à celui de forte interaction.

γ) Modèle statistique de moyenne de paquets d'états

Ce modèle est particulièrement valable pour reproduire les distributions de KER d'ions moléculaires parents ayant une charge $q > 2$ [Siegmann 2000]. Dans ce cas, la densité d'états électroniques de l'ion moléculaire est très élevée, et tous ces états peuvent être considérés comme dissociatifs. Les états électroniques conduisant à une même configuration d'états finals de fragments sont en fait très similaires et peuvent alors être regroupés. C'est alors la largeur que forme ce paquet qui, en appliquant une transition de type Franck Condon, va déterminer la largeur de la distribution de KER (Fig. I-41). Tout l'art de ce modèle est le calcul de cette largeur de paquet d'états. Deux paramètres sont ajustables dans ce modèle : l'un est associé à la répulsion coulombienne entre les deux noyaux écrantés par les électrons moléculaires présents ; l'autre aux forces de Van der Waals existant entre les deux fragments moléculaires. Grâce à ce modèle semi-empirique, les énergies cinétiques moyennes sont bien reproduites, ainsi que les largeurs de distribution de KER pour les différentes voies de fragmentation dont $q > 2$ (Fig. I-42).

Depuis quelques années, un intérêt particulier a été porté à l'étude de l'influence des degrés de liberté supplémentaires dont disposent les molécules par rapport aux atomes. De nombreuses tentatives d'étude de l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule par rapport à la direction du faisceau incident sur les sections efficaces d'ionisation multiple ont été effectuées dans le cas de molécules diatomiques.

Les techniques d'imagerie désormais couramment utilisées (que nous détaillerons dans le chapitre expérimental suivant) permettent de recalculer *a posteriori* l'orientation initiale de la molécule à partir de la mesure de la quantité de mouvement des deux fragments, dès lors que l'approximation du recul axial est satisfaite (cf. Chap.I § II-1.d.).

Figure I- 41 : Principe du modèle des paquets d'états électroniques. Pour des ions moléculaires de charge $q > 2$, les états électroniques sont supposés répulsifs et très proches les uns des autres pour des états finals de fragments donnés. On peut alors les regrouper en paquets dont la largeur détermine la largeur de la distribution de KER associée grâce à la transition Franck Condon représentée ici en ligne discontinues verticales. L'ion moléculaire considéré est $N_2^{(q1+q2)+}$

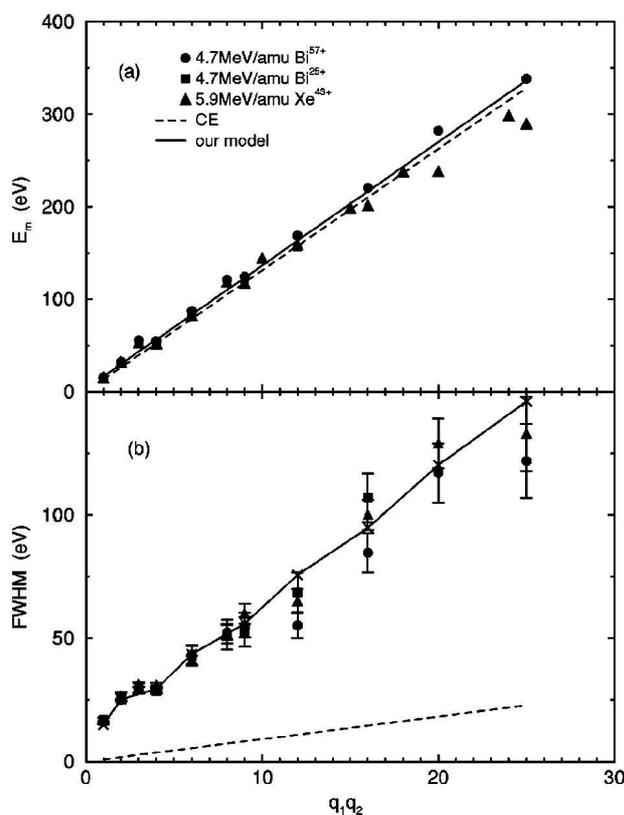
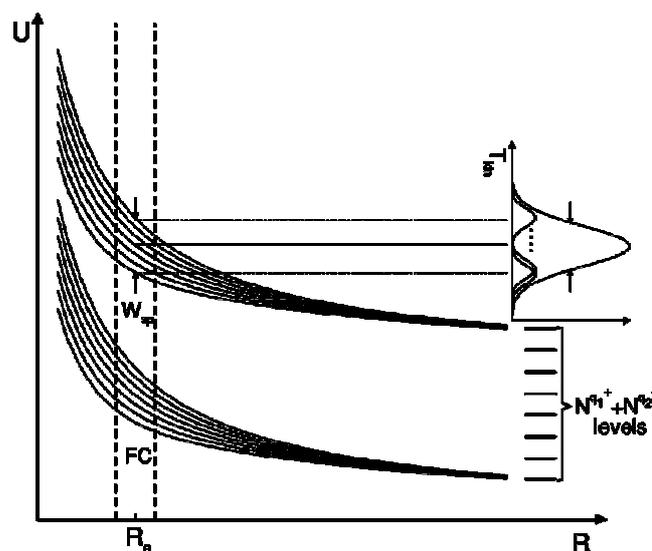


Figure I- 42 :

a) Mesure des KER les plus probables des différentes voies de fragmentation N^{q1+}/N^{q2+} de N_2 induites par différents ions projectiles. La droite discontinue représente les valeurs attendues par le modèle de l'explosion coulombienne. La ligne continue est le comportement attendu par le modèle de paquet d'états.

b) Mesure des largeurs à mi-hauteur des distributions de KER des voies de fragmentation décrites précédemment. Les lignes discontinues et continues représentent respectivement le modèle de l'explosion coulombienne et le modèle des paquets d'états. [Siegmann 2000]

III.3 Effets d'orientation

III.3.a Observation expérimentale

De premières expériences réalisées avec des ions légers de haute vitesse He^+ à 200 keV (domaine perturbatif) sur des molécules d'azote (N_2) ont montré que l'ionisation multiple semblait préférentielle dans le cas de molécules initialement alignées avec l'axe faisceau [Werner 1997] (Fig. I-43). En revanche, aucun effet significatif n'a été mis en évidence dans le cas d'ions multichargés (Xe^{44+} à 6,7 MeV/u) même dans le cas des états de charge élevés de l'ion moléculaire CO^{q+} détecté [Caraby 1997].

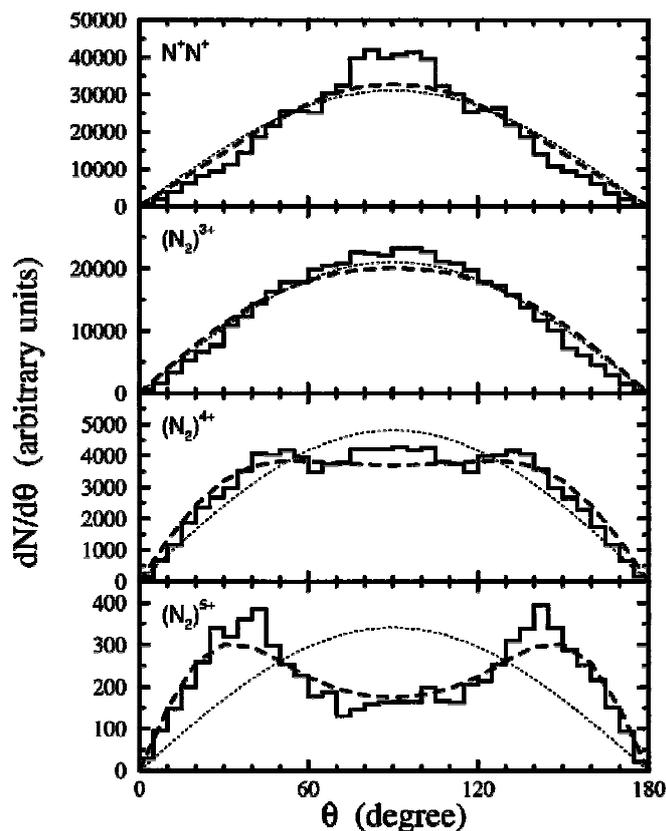


Figure I- 43 : Dépendance des sections efficaces de multi-ionisation de la molécule N_2 avec son alignement par rapport au faisceau d'ion He^+ à 200 keV. Les histogrammes correspondent aux résultats expérimentaux. La courbe en pointillés représente le cas d'une émission isotrope (en sinus –cf. schéma ci-dessous). La ligne discontinue est le résultat d'un calcul SED. θ est l'angle entre l'axe moléculaire et la direction du faisceau. [Werner 1997]

Ces résultats expérimentaux sont assez bien reproduits par une approche de type SED (Cf. I.3.b.). La figure I-44 représente la cartographie du dépôt d'énergie d'un ion He^{2+} de 2 MeV dans une molécule de N_2 lorsque celle-ci est alignée selon la direction du faisceau, et lorsqu'elle est perpendiculaire à cette direction. De façon intuitive, on comprend bien que « l'épaisseur » du nuage électronique traversé par l'ion est plus grande lorsque la molécule est alignée avec le faisceau, favorisant ainsi la multi-ionisation. Ce modèle SED reproduit bien les résultats expérimentaux de la figure I-43.

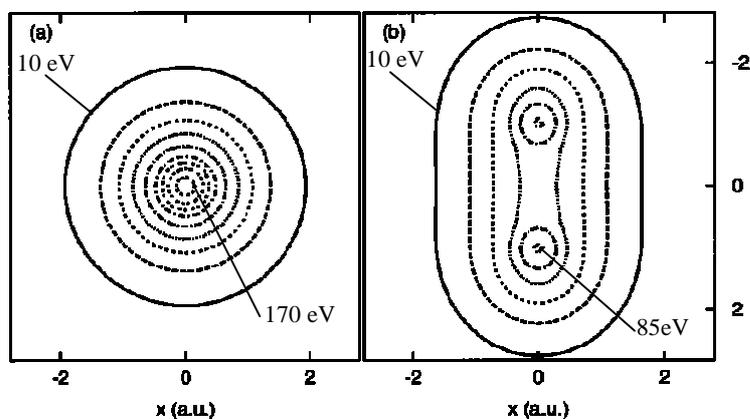


Figure I- 44 : Cartographie de l'énergie déposée par un ion He^{2+} de 2 MeV dans une molécule de N_2 . Le projectile suit l'axe z . L'axe de la molécule N_2 est orienté le long de la direction du faisceau (a) ou perpendiculairement (b). [Kabachnik 1998]

III.3.b Le modèle géométrique

Afin d'étudier l'influence de l'orientation de la molécule sur les sections efficaces de multi-ionisation, K. Wohrer et R.L. Watson [Wohrer 1993] ont proposé un modèle classique et purement géométrique basé sur deux hypothèses simplificatrices :

ü la molécule est considérée comme l'association de deux atomes indépendants et la distribution des électrons de la molécule est traitée comme la somme des distributions électroniques des deux atomes indépendants, ces atomes étant séparés par la distance internucléaire d'équilibre R_0 de la molécule ;

ü les sections efficaces de multi-ionisation sont calculées selon l'approximation des électrons indépendants.

On se ramène donc au cas de deux atomes avec des paramètres d'impact locaux : b_1 et b_2 . Selon l'approximation des électrons indépendants, la probabilité d'enlever n électrons ($n_{\text{é/couche}}$) à une couche atomique en contenant N (N_{couche}) est donnée par :

$$P_{n_{\text{é/couche}}}(b) = C_{n_{\text{é/couche}}}^{N_{\text{couche}}} P^{n_{\text{é/couche}}}(b) [1-P(b)]^{(N_{\text{couche}} - n_{\text{é/couche}})} \quad (1.9)$$

où b est le paramètre d'impact,

et $P(b)$ la probabilité d'enlever un électron à la couche considérée de l'atome considéré, au paramètre d'impact b .

Soit $n_{\text{é/atom}}$ le nombre d'électrons éjectés d'un atome comportant k différentes couches. Pour appréhender toutes les couches de l'atome nous allons répartir ce nombre d'électrons à enlever sur les k différentes couches :

$$n_{\text{é/atom}} = \sum_k n_{\text{é/k}} \quad (1.10)$$

Puisque nous allons considérer les atomes de carbone et d'oxygène, nous nous limiterons à 3 sous-couches pour chaque atome : 1s, 2s et 2p.

$$n_{\text{é/atom}} = n_{\text{é/1s}} + n_{\text{é/2s}} + n_{\text{é/2p}}$$

On peut écrire dans l'hypothèse des électrons indépendants que la probabilité d'enlever $n_{\text{é/atom}}$ électrons à l'atome considéré est :

$$P_{n_{\text{é/atom}}}(b) = \sum_{n_{\text{é/atom}} = n_{\text{é/1s}} + n_{\text{é/2s}} + n_{\text{é/2p}}} P_{1s}^{n_{\text{é/1s}}} \times P_{2s}^{n_{\text{é/2s}}} \times P_{2p}^{n_{\text{é/2p}}}$$

Dans le même ordre d'idées, si l'on veut ioniser $n_{\text{é/molec}}$ électrons de la molécule diatomique, on peut répartir ce nombre d'électrons sur les deux atomes. On peut ainsi écrire :

$$n_{\text{é/molec}} = n_{\text{é/atom1}} + n_{\text{é/atom2}}$$

Au final, la probabilité d'ioniser $n_{\text{é/molec}}$ à la molécule est donnée par :

$$P_{n_{\text{é/molec}}}(b_1, b_2) = \sum_{n_{\text{é/molec}} = n_{\text{é/atom1}} + n_{\text{é/atom2}}} P_{n_{\text{é/atom1}}}(b_1) \times P_{n_{\text{é/atom2}}}(b_2) \quad (1.11)$$

où b_1 est le paramètre d'impact du projectile par rapport à l'atome 1 et b_2 le paramètre d'impact du projectile par rapport à l'autre atome (Fig.I-45).

Les paramètres d'impact b_1 et b_2 (Fig. I-45) sont deux paramètres non indépendants contenus dans le plan de la collision.

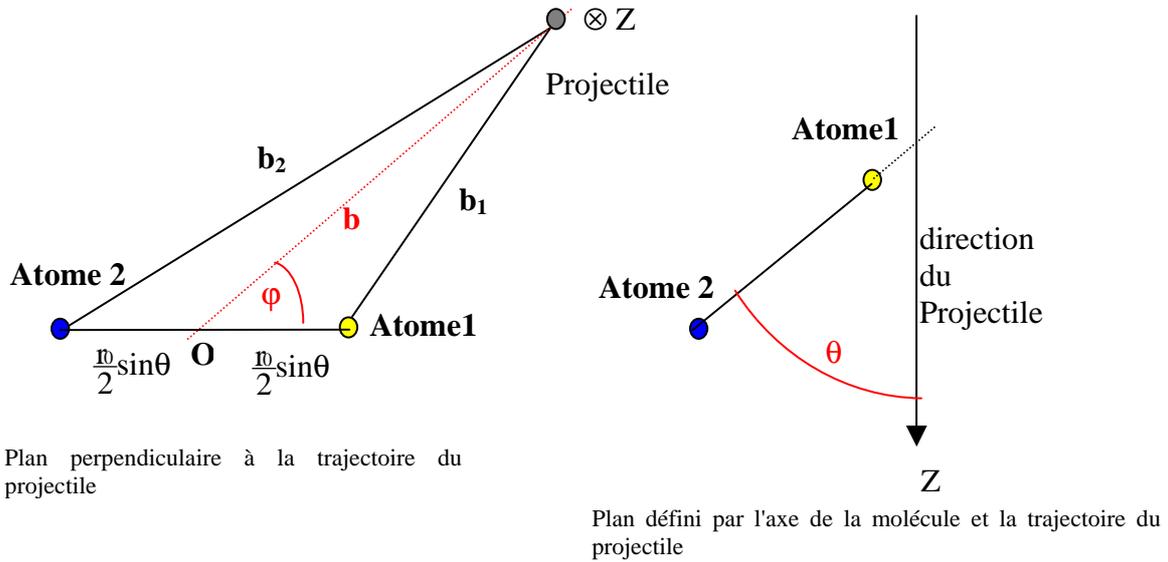


Figure I- 45 : Schéma de principe et de définition du modèle géométrique.

La section efficace totale est alors donnée par la relation suivante [Caraby 1997] :

$$\sigma = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_0^{+\infty} \sum_{n\acute{e}/molec = n\acute{e}/atom1 + n\acute{e}/atom2} P_{n\acute{e}/atom1}(b,\theta,\varphi) \times P_{n\acute{e}/atom2}(b,\theta,\varphi) b db \sin\theta d\theta d\varphi \quad (1. 12)$$

dans laquelle b_1 et b_2 sont remplacés par leurs expressions:

$$b_1 = \sqrt{\left(b^2 + \left(\frac{r_0}{2} \sin \theta \right)^2 - b r_0 \sin \theta \cos \varphi \right)} \quad (1. 13)$$

$$b_2 = \sqrt{\left(b^2 + \left(\frac{r_0}{2} \sin \theta \right)^2 + b r_0 \sin \theta \cos \varphi \right)} \quad (1. 14)$$

La section efficace différentielle en fonction de l'orientation de la molécule est alors :

$$\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_0^{+\infty} \sum_{n\acute{e}/molec = n\acute{e}/atom1 + n\acute{e}/atom2} P_{n\acute{e}/atom1}(b,\theta,\varphi) \times P_{n\acute{e}/atom2}(b,\theta,\varphi) b db d\varphi \quad (1. 15)$$

Le résultat de ce calcul est bien entendu très sensible au choix de la forme des probabilités d'ionisation en fonction du paramètre d'impact. Quelques tendances générales peuvent être

tirées des principaux résultats aussi bien expérimentaux que théoriques obtenus dans ce domaine [Caraby 1997 A et B] [Adoui 1999] :

- ü l'influence de l'orientation semble d'autant plus importante que les paramètres d'impact mis en jeu sont petits et comparables à la distance internucléaire entre les deux atomes composant la molécule. Ceci explique que dans le cas des ions très multichargés, pour lesquels l'ionisation peut avoir lieu à relativement grands paramètres d'impact, la sensibilité à l'orientation est moindre que dans le cas des ions légers. Le fait d'observer ou non de tels effets nous renseigne donc, au-delà de l'intérêt fondamental propre, sur la gamme de paramètres d'impact de la collision ;

- ü l'influence de l'orientation est prévue d'autant plus importante que le degré d'ionisation est élevé. Ceci est la conséquence du rôle du paramètre d'impact efficace, la multi-ionisation ayant lieu de façon préférentielle à de petites valeurs du paramètre d'impact comparé à la simple ionisation ;

- ü la multi-ionisation est trouvée préférentielle dans le cas de molécules alignées avec le faisceau. Une interprétation très qualitative conduit à la conclusion que c'est dans cette configuration que le projectile a la plus grande probabilité de passer à de petits paramètres d'impact des deux atomes composant la molécule.

De plus amples informations seront données lors de la mise en œuvre de ce modèle dans le chapitre IV. En particulier, le calcul des probabilités d'ionisation entrant dans le calcul de ces sections efficaces différentielles sera détaillé dans le cas des systèmes de collision étudiés dans ce travail.

III.4 Spectroscopie d'ions moléculaires

Les précédentes études menées dans le groupe concernant l'étude de la fragmentation de petites molécules induite par des ions multichargés étaient toutes basées sur des techniques de mesure de temps de vol en coïncidence des fragments. La technique alliant mesure de temps de vol et localisation du point d'impact de l'ion de recul n'était en effet possible que dans le cas où il n'y avait eu détection que d'un seul fragment. Cette limitation technique provenait historiquement de l'utilisation d'un détecteur (anode WSA) de type mono-impact tout à fait adapté à la détection des ions de recul dans le cas des collisions ion – atome. Cependant, même avec les limitations de ce dispositif expérimental, une première tentative d'imagerie avait été effectuée dans le cas particulier de la simple ionisation dissociative de CO induite par des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/u ($\text{CO}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}$). Dans ce cas, nous avons en effet pu exploiter pleinement toutes les capacités du dispositif, dans la mesure où un seul fragment chargé parvient sur le détecteur. La localisation de ce fragment chargé étant alors possible, nous avons ainsi eu accès, non plus à une composante du vecteur vitesse de cet ion, mais aux trois composantes de celui-ci. La vitesse et donc l'énergie de celui-ci ont ainsi pu être

clairement définies, nous permettant ainsi une mesure de la distribution d'énergie beaucoup plus précise que dans le cas des autres voies de dissociation. Une tentative de déconvolution des états excités de l'ion moléculaire transitoire CO^{+*} dont était issu ce fragment a pu ainsi être effectuée en se basant sur la position en énergie des différents états excités trouvés dans la littérature [Mathur 1992]. Cette mesure a aussi permis de mettre en évidence la population de certains états très excités et non-identifiés de cet ion monochargé au cours de la collision [Caraby 1998] (Fig. I-46).

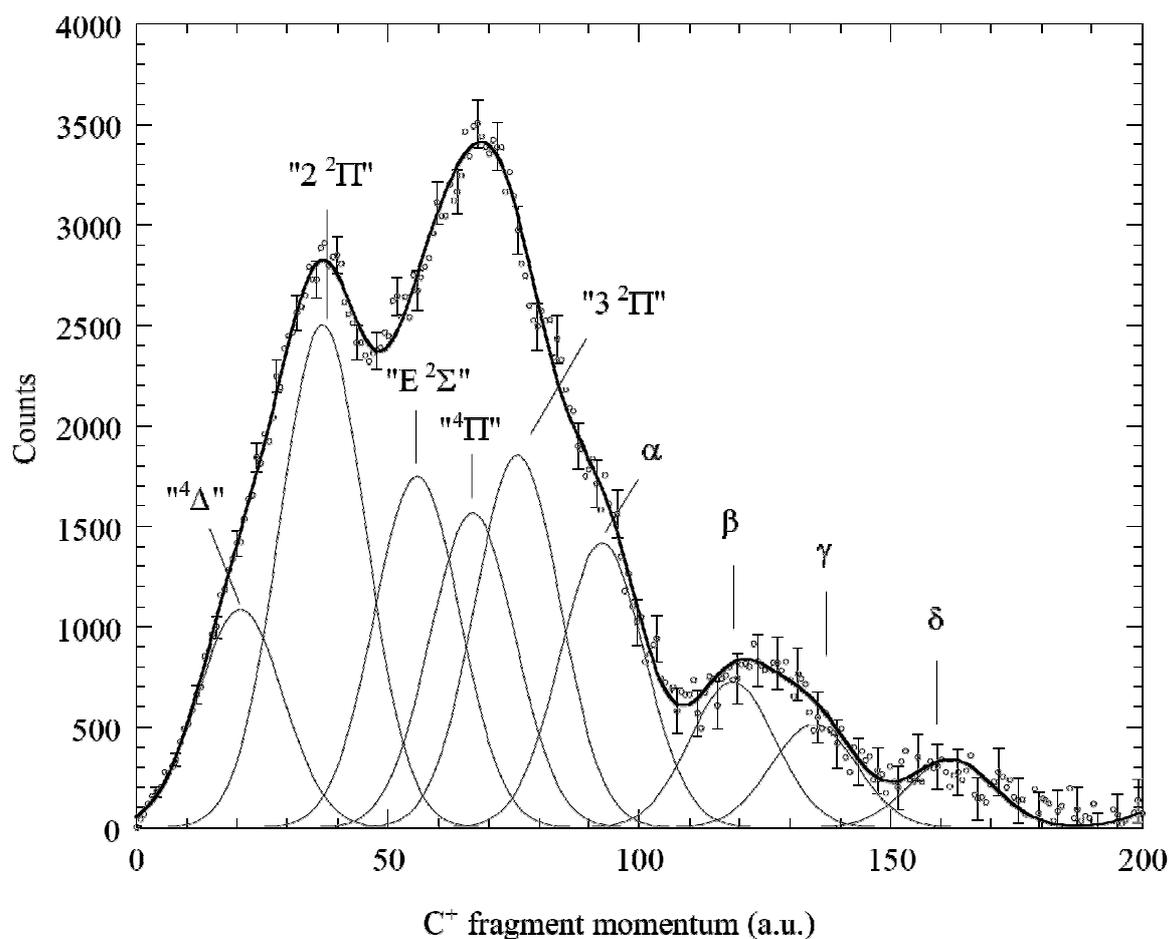


Figure I- 46 : Déconvolution faisant apparaître les différents états excités de l'ion moléculaire CO^+ peuplés lors de la collision Xe^{44+} à 6,7 MeV/u sur CO.

Ce résultat pointe l'intérêt que nous pourrions tirer de la mise en œuvre de détecteur multi-impacts permettant non seulement de mesurer plus précisément les distributions d'énergie cinétique (et donc d'espérer effectuer une spectroscopie des ions moléculaires produits) mais surtout d'effectuer ces mesures simultanément avec des informations relatives à la dynamique de la fragmentation rendues accessibles par la mesure en coïncidence de la quantité de mouvement de tous les fragments provenant de la dissociation moléculaire. Des mesures en fonction des degrés de liberté internes de la molécule (orientation, dynamique de

réaction en termes de ruptures simultanées ou non dans le cas de molécules polyatomiques) seront également possibles comme semblent le démontrer les premières mesures du groupe de Bielefeld dans le cas de l'étude de l'orientation [Werner 1997A] et en ce qui concerne la dynamique de réaction dans le cas de molécules d'eau dont la fragmentation est induite par des ions légers rapides H^+ et He^+ [Werner 1995].

IV Choix des systèmes de collision étudiés

Les objectifs de cette thèse sont donc de deux ordres :

ü *d'un point de vue technique*, franchir le pas séparant l'étude des collisions atomiques de l'étude de la fragmentation moléculaire en adaptant réellement le dispositif expérimental aux spécificités de cette étude. Pour résumer, deux différences majeures doivent être prises en compte. Premièrement, il y a désormais plusieurs fragments à détecter et non plus un seul ion de recul conduisant à utiliser une anode à ligne à retard réduisant ainsi considérablement le temps mort de détection (Annexe A). Deuxièmement, les énergies mises en jeu dans la fragmentation (plusieurs dizaines d'eV) sont désormais grandes devant les énergies de recul dans le cas des atomes (plusieurs dizaines de meV) conduisant à un compromis optimum à trouver entre champ électrique fort pour continuer à bénéficier d'un angle solide de détection de 4π stéradians tout en ne détériorant pas trop la résolution.

ü *d'un point de vue scientifique*, plusieurs domaines relevant de l'étude de la dynamique de la fragmentation de molécules induite par des ions rapides pourront être explorés. Parmi les objectifs que nous nous fixons dans cette étude, notons :

ü **la mesure à haute résolution des distributions d'énergie cinétique des fragments** (ou KER). La résolution atteinte sur les premiers tests effectués à l'aide de cette technique d'imagerie nous conduit à penser qu'une mesure résolue de celles-ci nous **permettrait d'aller dans l'analyse des données relatives à la fragmentation au-delà de la simple discussion en termes d'explosion coulombienne** par l'identification des états intermédiaires par lesquels le système transite avant de fragmenter. **Une spectroscopie d'ions moléculaires pourra être réalisée**. Si celle-ci ne constitue pas un objectif en soi (d'autres techniques sont certainement plus adaptées à l'étude de la spectroscopie de molécules), l'originalité et l'intérêt de ces données résident dans le fait que nous aurons accès à ces informations **simultanément avec des données relatives à la dynamique de la fragmentation**. Afin de pouvoir comparer ces données avec celles obtenues précédemment dans le groupe lors de la thèse de Christophe Caraby [Caraby 1997B] au moyen d'expériences

basées sur de simples temps de vol en coïncidence, nous souhaitons réaliser cette étude sur la fragmentation de la molécule de monoxyde de carbone. Notons que cette molécule a également été étudiée par de nombreux autres groupes dans le cas de collisions avec des ions de haute et de basses vitesses. Nous souhaitons également **étudier l'influence des paramètres charge et vitesse du projectile sur ces mesures de KER**. La variation de la charge du projectile à vitesse fixée permettra une variation du paramètre k et ainsi de comparer les résultats en scannant depuis le régime perturbatif ($k \ll 1$) jusqu'au régime de forte interaction ($k \gg 1$) entre le projectile et la cible. La variation de la vitesse du projectile à charge fixée permettra d'**étudier l'influence du processus primaire sur ces résultats**. En se plaçant dans le régime de basse vitesse de collision (énergie de quelques keV/u), nous pourrons comparer les distributions obtenues lorsque la perte d'électrons du point de vue de la molécule a lieu par capture électronique plutôt que dans un régime d'ionisation (énergie de quelques MeV/u) comme la quasi-totalité des résultats qui seront présentés dans ce manuscrit ;

ü **l'étude de l'influence de l'orientation** de l'axe internucléaire d'une molécule diatomique (en l'occurrence CO) par rapport à la direction du faisceau projectile incident **sur les sections efficaces d'ionisation multiple**. Les premiers résultats expérimentaux obtenus par l'équipe de Bielefeld dans ce domaine, ainsi que les récents calculs issus de différentes approches, semblant démontrer que cet effet est d'autant plus prononcé que l'ionisation a lieu à de petits paramètres d'impact (de l'ordre de grandeur de la distance internucléaire, c'est à dire des distances caractéristiques intrinsèques à la molécule), nous aurons intérêt à choisir un ion parmi les plus légers et les plus rapides possibles que l'accélérateur GANIL sera susceptible de nous fournir : notre choix s'est donc porté sur un faisceau d'oxygène de 11 MeV/u ;

ü **la dynamique de réaction dans le cas de molécules polyatomiques**. Au-delà du fait que cette expérience nous permettra de valider le caractère réellement multi-impact du système de détection utilisé, l'étude de la fragmentation de molécules triatomiques (dans un premier temps) nous fournira des renseignements sur le caractère corrélé (ou non) de la rupture de deux liaisons chimiques et ce bien entendu de façon différentielle en voie de fragmentation. **Il nous sera ainsi possible par le biais de ces techniques de corrélation vectorielle d'étudier le rôle des degrés de liberté internes de la molécule sur la dynamique de la fragmentation**. Notre choix s'est porté sur l'étude de la dissociation de la molécule triatomique linéaire de dioxyde de carbone (CO_2) qui est aussi une molécule dont la fragmentation est actuellement étudiée par différents types de rayonnement électromagnétique ;

ü la fragmentation de molécules plus complexes telles que CH₄ a également été abordée. Les résultats (intéressants car fournissant un excellent test de temps mort de détection) ne seront cependant pas présentés dans ce manuscrit.

Le tableau I-D résume l'ensemble des expériences effectuées au cours de ce travail, dont les résultats seront présentés chapitre IV dans le cas de la fragmentation de CO et chapitre 5 pour CO₂.

Ion Projectile	Energie	Cible
O ⁷⁺	11 MeV/u	CO
Ni ²⁴⁺	8 MeV/u	CO, CO ₂
Ag ³⁸⁺	8 MeV/u	CO
Zn ²⁷⁺	10 MeV/u	CO ₂ , CH ₄ , N ₂

Tableau I- D : Ions projectiles et cibles utilisés lors des expériences à haute énergie.

Le tableau I-E résume les deux systèmes de collision utilisés à basse énergie :

Ion Projectile	Energie	Cible
O ⁷⁺	4keV/u	CO
He ²⁺	11keV/u	CO

Tableau I- E : Ions projectiles et cible utilisés lors des expériences à basse énergie.

CHAPITRE II : LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Lors de l'ionisation d'une molécule simple (2 ou 3 atomes) par collision avec un ion multichargé, selon l'état d'ionisation ou d'excitation de l'ion moléculaire produit, une fragmentation de ce dernier peut se produire. Nous avons vu dans le chapitre précédent que pour caractériser la fragmentation, mais aussi le processus mis en jeu lors de l'interaction, on peut étudier les ions créés. Ainsi leur identification permet de remonter aux rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation. La mesure de l'énergie cinétique emportée par les fragments permet de mettre en évidence la population des états excités de l'ion transitoire avant la fragmentation. Enfin, l'angle que forme l'axe internucléaire de la molécule par rapport au faisceau projectile au moment de l'interaction est accessible autorisant l'étude d'une éventuelle dépendance angulaire du processus primaire.

Ces dernières observables (énergie cinétique, angle) peuvent être obtenues à partir d'une même grandeur physique associée à chaque ion créé : le vecteur vitesse initiale. L'objectif du dispositif expérimental sera donc de mesurer directement ces vecteurs pour chaque fragment produit (et identifié) au cours de chaque collision. On en déduira alors les distributions en énergie et en angle, cela pour chacune des voies de fragmentation.

Une telle analyse des vecteurs vitesse initiale est appelée spectroscopie d'impulsion d'ions de recul (ou Recoil Ion Momentum Spectroscopy -RIMS). Nous allons donc, dans ce chapitre, étudier son principe puis décrire la cible et le projectile employés. Enfin, après avoir présenté le système d'acquisition et les configurations des deux types d'expériences que nous avons menées, nous détaillerons quelques-uns des moyens permettant un contrôle de la qualité des réglages de l'outil de mesure.

I La spectroscopie d'impulsion d'ions de recul

I.1 Présentation

La spectroscopie d'ions de recul a pour objectif de simultanément :

- ü **identifier** les fragments ioniques créés ;
- ü mesurer leur **vecteur vitesse** après la fragmentation.

Son principe est simple : les fragments chargés créés lors de la collision entre un ion multichargé (Chap.II §III) et une molécule cible délivrée par le jet supersonique (Chap.II §II), sont collectés par un champ électrique et projetés sur un détecteur à localisation (Fig. II-1).

Dans ce type de dispositif, le temps mis par un fragment ionique pour atteindre le détecteur est directement relié à son rapport masse sur charge. Il s'agit donc d'une technique

de spectroscopie de masse par temps de vol qui permettra d'identifier le fragment. Nous verrons qu'une des composantes du vecteur vitesse initiale peut également être obtenue à partir du temps de vol. Les deux autres composantes seront obtenues en combinant une technique d'imagerie à la mesure du temps de vol. C'est alors le point d'impact sur le détecteur à localisation qui sera exploité.

Pour la suite, nous utiliserons le repère défini sur la figure II-1.

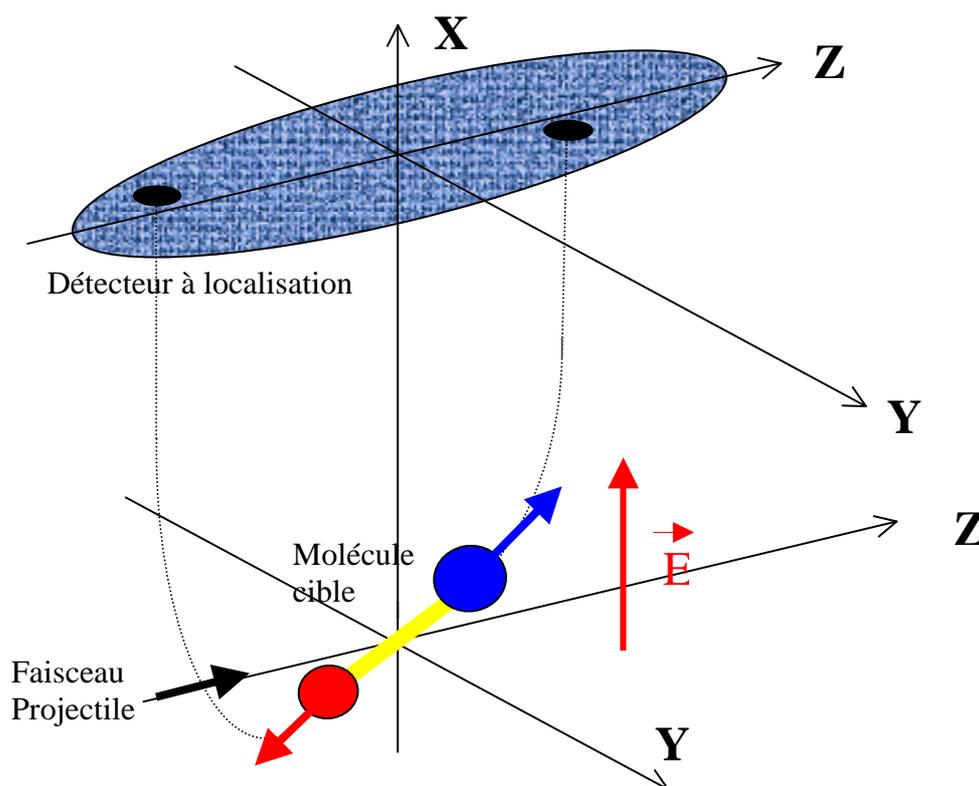


Figure II- 1 : Schéma de principe de la spectroscopie d'impulsion d' ions de recul.

Nous définissons ainsi :

- ü l'axe (OX) comme la direction selon laquelle les ions sont extraits par le champ électrique collecteur ;

- ü l'axe (OY) comme la direction de propagation de la cible (le jet supersonique) (Chap.II §II) ;

- ü l'axe (OZ) comme la direction de propagation du faisceau d'ions projectiles (Chap.II §III).

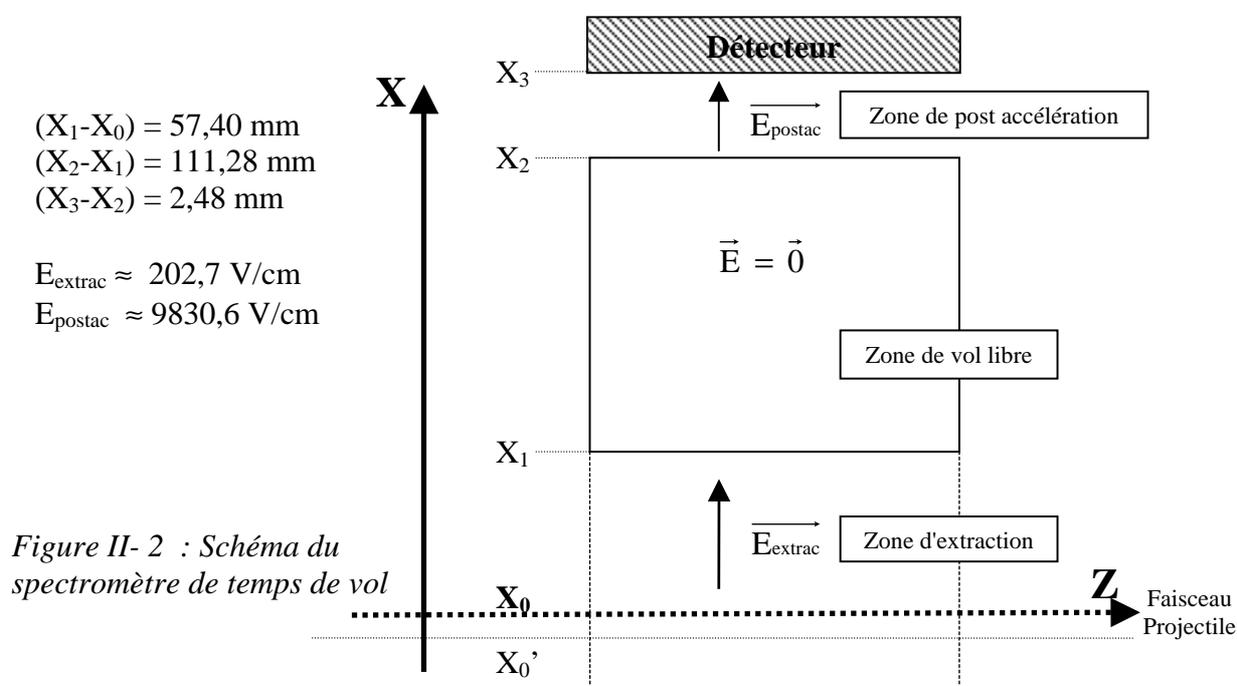
Il nous faut mesurer à chaque ionisation de molécule cible, le temps de vol et le point d'impact des ions moléculaires ou atomiques sur le détecteur, ce qui suppose une électronique rapide et une acquisition événement par événement.

Par ailleurs il s'agit d'appliquer un champ électrique collecteur suffisamment fort pour que tous les fragments chargés soient collectés de manière à avoir un angle solide de détection de 4π stéradians (cf. ChapII. §VII-2.c)

I.2 Le spectromètre de temps de vol

I.2.a Description du spectromètre de temps de vol

Le spectromètre de temps de vol que nous utilisons possède une géométrie transverse déjà utilisée au laboratoire depuis de nombreuses années [Jardin 1995][Caraby 1997B]. Il se compose d'une *zone d'extraction* dans laquelle règne un champ électrique uniforme ; c'est dans cette zone que se produit la collision et que sont extraits les fragments. Ces derniers traversent ensuite une zone exempte de champ électrique, appelée *zone de vol libre*. Puis finalement, ils entrent dans une troisième zone où règne un fort champ électrique leur conférant l'énergie nécessaire à une détection efficace par des galettes de microcanaux ; c'est la *zone de post accélération* (Fig. II-2).



Nous définissons ici les abscisses suivantes sur l'axe d'extraction (axe OX) :

X_1 et X_2 sont les abscisses délimitant la zone de vol libre ;

X_2 et X_3 sont les abscisses délimitant la zone de post accélération ;

X_0 est l'abscisse de l'axe faisceau projectile et l'origine de l'axe X correspondant à l'abscisse théorique du point de collision ;

X_0' est l'abscisse du point de collision entre l'ion projectile et la molécule cible.

Comme nous le verrons dans le paragraphe §III, le faisceau d'ions n'est pas infiniment fin. Sa largeur de $\pm 0,75$ mm autour de l'abscisse X_0 fait que l'abscisse de collision X_0' n'est pas forcément confondue avec l'origine de notre repère ($X_0' \neq X_0$).

1.2.b Expression du temps de vol

Lorsqu'un ion est créé dans le spectromètre, les forces qui lui sont appliquées ont pour origine :

ü la gravité qui engendre une force de l'ordre de: $mg = \frac{10^{-3}}{N} \times g \approx 10^{-26}$ N

(avec N le nombre d'Avogadro et g l'accélération gravitationnelle) ;

ü le champ magnétique terrestre (0,6 gauss) qui dans le cas d'un proton de 1 keV créé une force de l'ordre de $e \times \sqrt{\frac{2E_c}{m_p}} \approx 0,6 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-18}$ N ;

ü le champ électrique d'extraction qui créé une force de l'ordre de $e \cdot E_{\text{extrac}} \approx 10^{-15}$ N (avec e la charge élémentaire et E_{extrac} l'intensité du champ électrique d'extraction).

La force de pesanteur sera négligée au cours de nos calculs de trajectoire de même que celle exercée par le champ magnétique terrestre. Cependant il faudra être vigilant si l'on manipule les objets mille fois plus légers que les ions que sont les électrons par exemple...

Par ailleurs nous étudions des objet non relativistes (un proton d'un MeV a une vitesse de 14000 km/s $\ll c$). La mécanique newtonienne sera donc appliquée.

α - Dans la zone d'extraction

Soit T_1 le temps nécessaire à la particule de masse m et de charge q , pour traverser la zone d'extraction, c'est à dire pour parcourir la distance ($X_1 - X_0'$) (elle a été créée en X_0').

$$m \vec{a} = q \overrightarrow{E_{\text{extrac}}}$$

Si on projette sur l'axe X :

$$a_x = q/m E_{\text{extrac}}$$

On a donc (avec V_{0X} la vitesse initiale de l'ion à $t = 0$) :

$$V(t) - V_{0X} = \int_0^t \frac{q}{m} E_{\text{extrac}} dt = \frac{q}{m} E_{\text{extrac}} t$$

$$X_1 - X_0' = \frac{q}{2m} E_{\text{extrac}} T_1^2 + V_{0X} T_1$$

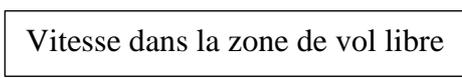
$$T_1 = \frac{m}{qE_{\text{extrac}}} \left(-V_{0X} + \sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')} \right) \quad (2.1)$$



β- Dans la zone de vol libre

Il n'y a pas de champ électrique, la vitesse reste donc constante.

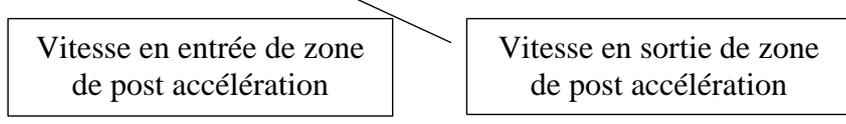
$$T_2 = \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')}} \quad (2.2)$$



γ- Dans la zone de post-accélération

Il y règne le champ électrique de post accélération E_{postac} .

$$T_3 = \frac{m}{qE_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')} + \sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')} + \frac{2qE_{\text{postac}}}{m} (X_3 - X_2) \right) \quad (2.3)$$



Le temps de vol total mis par l'ion pour aller du point de collision au détecteur est la somme des ces trois temps : $T = T_1 + T_2 + T_3$

$$T = \frac{m}{qE_{\text{extrac}}} \left(-V_{0X} + \sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')} \right) + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')}} + \frac{m}{qE_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')} + \sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m} (X_1 - X_0')} + \frac{2qE_{\text{postac}}}{m} (X_3 - X_2) \right) \quad (2.4)$$

T dépend donc principalement de deux paramètres : le rapport $\frac{m}{q}$ et la vitesse initiale selon l'axe d'extraction V_{0X} .

1.2.c Focalisation en temps

α - Influence du point de collision sur le temps de vol

Pour que des ions ayant les mêmes caractéristiques (même masse, même charge et même vecteur vitesse initiale), aient le même temps de vol, il faut qu'ils soient produits exactement au même endroit. Mais la zone de production des ions étant la zone de recouvrement du faisceau et du jet, elle a une largeur finie. Le point de collision fluctue d'un événement à l'autre. En conséquence X_0' n'est pas fixe d'une collision à l'autre. Il est distribué selon une gaussienne d'environ 1,5 mm de large (Chap.II §II et §III). La figure II-3 nous montre l'exemple d'un spectromètre aux dimensions quelconques où des ions C^+ , de même vitesse initiale (au repos), ont des temps de vol différant d'une douzaine de nanosecondes parce qu'ils ont été créés à 1,5 mm de distance l'un de l'autre.

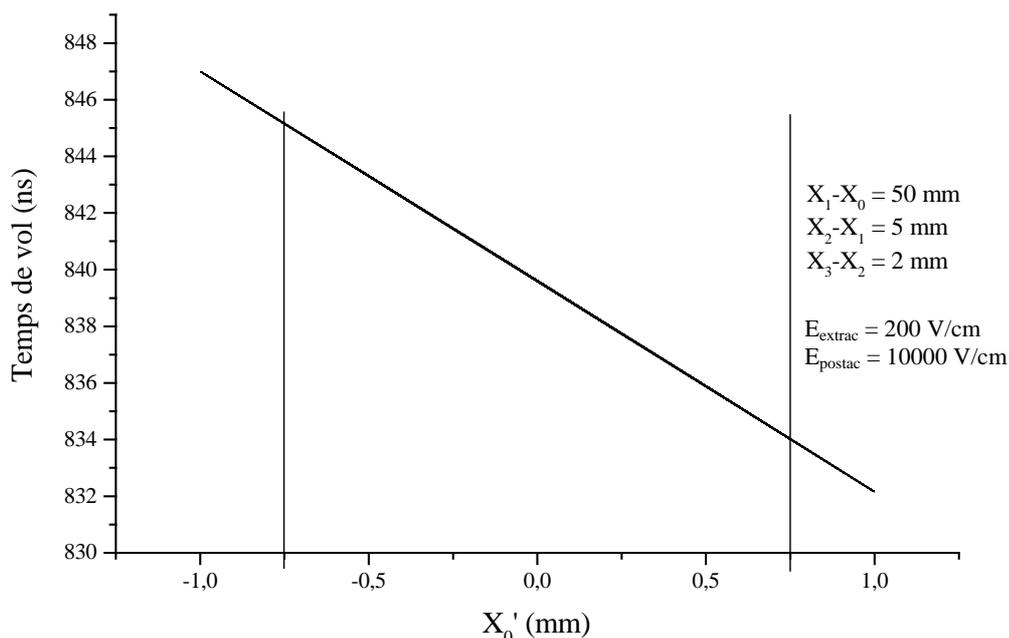


Figure II- 3 : Exemple d'influence du point de collision dans le cas d'un spectromètre aux dimensions quelconques. L'ion considéré est du C^+ créé au repos ($V_{0X} = 0m/s$). Nous verrons §III que X_0' est distribué selon une gaussienne de 1,5 mm de large (FWHM) –zone délimitée par les deux lignes verticales.

Une façon de limiter au maximum la dépendance du temps de vol en fonction de X_0' est d'adapter la zone de vol libre à la longueur de la zone d'extraction pour que les ions créés à de plus grandes distances du détecteur soient accélérés plus longtemps que les ions créés à de

plus courtes distances. Ainsi les ions créés loin de la sortie de la zone d'extraction, parcourent la zone de vol libre avec une vitesse plus grande que ceux émis à proximité de cette dernière. Etant "en retard", mais plus rapides, ces ions créés loin du plan de détection vont finalement arriver en même temps que ceux émis plus près du détecteur (Fig. II-4). L'objectif est d'ajuster les distances pour qu'au final deux ions de même nature arrivent au même moment sur le détecteur. C'est la focalisation en temps [Wiley 1955] dont l'objectif est de rendre la dépendance du temps de vol en X'_0 minimale.

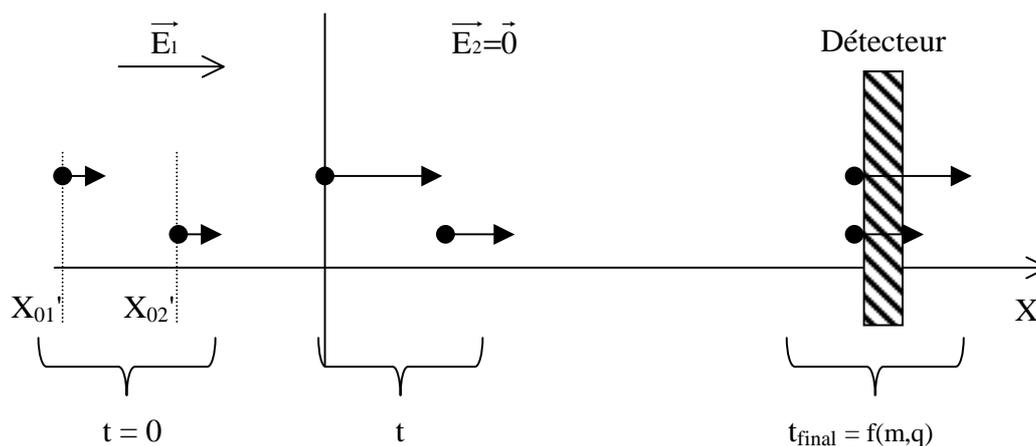


Figure II- 4 : Schéma de principe de la focalisation en temps. L'ion créé en X_{01}' va être accéléré plus longtemps que celui émis en X_{02}' . Sa vitesse plus grande dans la zone de vol libre lui permet d'arriver sur le détecteur au même instant que l'ion plus lent

β- Conditions de focalisation en temps

Mathématiquement cette minimisation du temps de vol T par rapport à l'abscisse de la collision X_0' se traduit par la condition suivante (X_0 est l'origine de l'axe OX) :

$$\frac{dT}{d(X_0 - X_0')} = \frac{dT}{d(X_1 - X_0')} \frac{d(X_1 - X_0')}{d(X_0 - X_0')} = \frac{dT}{d(X_1 - X_0')} = 0$$

$$\frac{dT}{d(X_1 - X_0')} = \frac{1}{\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m}(X_1 - X_0')}} - \frac{qE_{\text{extrac}}}{m} \frac{X_2 - X_1}{\left(\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m}(X_1 - X_0')}\right)^3} +$$

$$\frac{E_{\text{extrac}}}{E_{\text{postac}}} \left(-\frac{1}{\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m}(X_1 - X_0')}} + \frac{1}{\sqrt{V_{0X}^2 + \frac{2qE_{\text{extrac}}}{m}(X_1 - X_0') + \frac{2qE_{\text{postac}}}{m}(X_3 - X_2)}} \right) = 0$$

La présence de la vitesse initiale dans cette expression complique la réalisation de la condition de focalisation. Ainsi les temps de vol sont plus ou moins focalisés, pour une configuration du spectromètre donnée, selon l'énergie cinétique de l'ion détecté. Néanmoins,

si l'énergie cinétique initiale est faible devant l'énergie potentielle de l'ion de recul dans la zone d'extraction, alors une approximation simplificatrice devient possible.

Vérifions tout d'abord que l'énergie cinétique de l'ion émis dans la zone d'extraction est négligeable devant son énergie potentielle. La vitesse initiale d'un ion sera principalement due à la fragmentation qui lui a donné naissance. Dans le cas d'une molécule diatomique, on peut obtenir un ordre de grandeur de l'énergie cinétique du fragment par le modèle de l'explosion coulombienne (Chap.I §I-2.d). L'énergie cinétique d'un ion de charge q est de l'ordre de $q^2 \times 14,4$ eV (sous l'hypothèse d'une distance de 1Å entre deux charges q supposées égales) [Adoui 1999]. Par ailleurs, le champ d'extraction de 200V/cm présent sur les 5 cm de la zone d'extraction apporte une énergie à l'ion de l'ordre de $q \times 1$ keV.

Nous pouvons alors faire l'approximation suivante (q variant généralement de 1 à 8) :

$$q^2 \times 14,4 \ll q \times 1000$$

$$\frac{1}{2} mV_{0X}^2 \ll qE_{\text{extrac}}(X_1-X'_0)$$

D'où l'expression simplifiée de la condition de focalisation en temps :

$$\frac{dT}{d(X_1-X'_0)} = \sqrt{\frac{m}{q}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1-X'_0)}} - \frac{1}{\sqrt{E_{\text{extrac}}}} \frac{X_2-X_1}{(\sqrt{2(X_1-X'_0)})^3} + \frac{E_{\text{extrac}}}{E_{\text{postac}}} \left(\frac{-1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1-X'_0)}} + \frac{1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1-X'_0)+2E_{\text{postac}}(X_3-X_2)}} \right) \right\} \quad (2.5)$$

La relation (2.5) révèle qu'une judicieuse combinaison des caractéristiques de la zone d'extraction, de la zone de vol libre et de la zone d'extraction permet une focalisation en temps d'ions de différentes natures (m/q) et de différentes énergies cinétiques. Il faut donc déterminer les relations entre les géométries et les champs des différentes zones du spectromètre pour respecter l'équation : $\frac{dT}{d(X_1-X'_0)} = 0$

Pour des raisons pratiques, c'est la zone de vol libre que nous allons ajuster pour obtenir la focalisation en temps. Les caractéristiques de la zone de post accélération restent fixes. Deux possibilités s'offrent à nous pour résoudre la condition de focalisation en faisant varier X_2-X_1 (longueur de la zone de vol libre) ; une résolution graphique ou une résolution par développement limité de l'expression (2.5) en posant $\epsilon = \frac{X_0-X'_0}{X_1-X_0}$

Le développement limité de $\frac{dT}{d(X_1-X'_0)} = 0$ au premier ordre en ϵ s'écrit alors :

$$\left(1 - \frac{1}{2}\epsilon\right) - \frac{X_2-X_1}{2(X_1-X_0)} \left(1 - \frac{3}{2}\epsilon\right) - \frac{E_{\text{extrac}}}{E_{\text{postac}}} \left(\left(1 - \frac{1}{2}\epsilon\right) - \sqrt{\frac{E_{\text{extrac}}(X_1-X_0)}{E_{\text{extrac}}(X_1-X_0)+E_{\text{postac}}(X_3-X_2)}} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\text{extrac}}(X_1-X_0)}{E_{\text{extrac}}(X_1-X_0)+E_{\text{postac}}(X_3-X_2)} \right)^{3/2} \epsilon \right) = 0$$

Les champs appliqués sont : $E_{\text{extrac}} \approx 202,7 \text{ V/cm}$ et $E_{\text{postac}} \approx 9830,6 \text{ V/cm}$.

D'où $\frac{E_{\text{extrac}}}{E_{\text{postac}}} \ll 1$, ce qui permet de réduire l'expression précédente à :

$$1 - \frac{1}{2} \varepsilon - \frac{X_2 - X_1}{2(X_1 - X_0)} \left(1 - \frac{3}{2} \varepsilon\right) \approx 0$$

$$X_2 - X_1 \approx 2(X_1 - X_0) \quad (2.6)$$

La focalisation en temps d'ions de natures différentes et d'énergies différentes sera satisfaisante si la zone de vol libre est deux fois plus longue que la zone d'extraction. La zone de post accélération fait que la condition (2.6) ne donne pas une focalisation parfaite, toutefois une condition plus précise est calculable mais nous allons voir dans la partie suivante qu'elle n'est pas nécessaire.

γ Réalisation de la focalisation en temps

Des contraintes mécaniques nous ont empêchés d'ajuster finement la longueur de la zone de vol libre. Il s'agit par conséquent de vérifier que la focalisation en temps est toujours valide. Pour cela, calculons le temps de vol d'un ion C^+ pour différentes abscisses de création. Les résultats de ces calculs sont représentés par les figures II-5 (a) et (b).

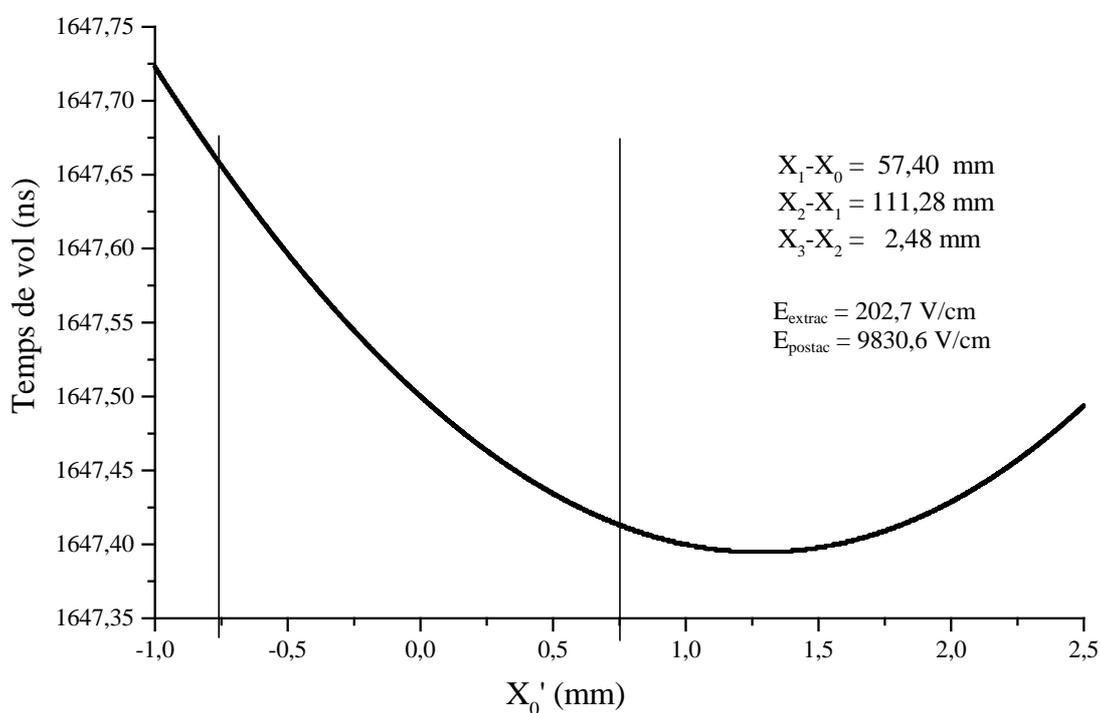


Figure II- 5 (a) : Temps de vol d'un ion C^+ de 1 eV émis dans la direction de l'axe d'extraction en fonction de l'abscisse du point de collision. La zone de recouvrement du faisceau et du jet est délimitée par les barres verticales.

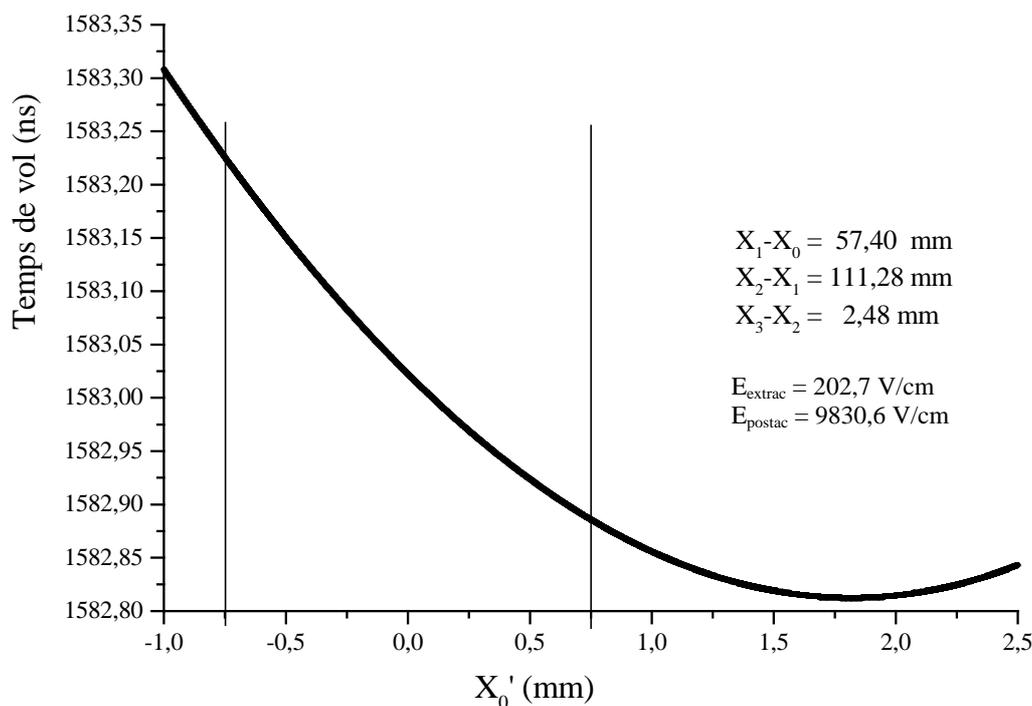


Figure II- 5 (b) : Temps de vol d'un ion C^+ de 20 eV émis dans la direction de l'axe d'extraction en fonction de l'abscisse du point de collision. La zone de recouvrement du faisceau et du jet est délimitée par les barres verticales.

Ces calculs révèlent une faible dépendance du temps de vol en fonction de l'abscisse du point de collision. Le fait que deux ions C^+ de 1 eV soient créés de part et d'autre de la zone de collision (visualisée par les traits verticaux) induit une différence de temps de vol de 0,25 ns (et 0,34 ns dans le cas de C^+ de 20 eV). Nous verrons plus tard (Chap.II §V-3.3) que notre pas de codage du temps de 0,5 ns ne nous permet pas de discerner une telle variation. Nous pouvons donc considérer que le spectromètre utilisé possède bien les conditions de focalisation en temps et assimiler X_0' à X_0 , même si la zone de vol libre est environ 3 mm trop courte pour être aux paramètres optimaux (ou la zone d'extraction est environ 1,5 mm trop longue).

Nous avons vu que, grâce à la mesure du temps de vol, nous sommes capables d'identifier un ion par son rapport masse sur charge. Nous avons aussi montré que ce temps de vol dépend également de la vitesse initiale selon l'axe d'extraction de l'ion mesuré.

I.3 Vecteur vitesse initiale dans le repère du laboratoire

Le vecteur vitesse initiale de chaque fragment est la grandeur physique qui contient les informations sur la fragmentation. Nous allons voir comment à partir des observables auxquelles nous avons accès (temps de vol et position des fragments sur le détecteur), nous

calculons événement par événement, pour chaque fragment i détecté, les trois composantes du vecteur vitesse initiale. Les dimensions et les champs électriques employés dans les expressions suivantes sont ceux du spectromètre utilisé au cours de nos expériences.

I.3.a Détermination de V_{0X}

Le temps de vol de l'ion de recul créé dans la zone de collision dépend de la composante de sa vitesse initiale selon l'axe d'extraction (2.4). Il s'agit à présent, à partir de la mesure du temps de vol, d'en déduire l'expression de cette composante.

Il n'est pas trivial, à partir de la mesure de temps de vol T et de son expression analytique (2.4), de pouvoir évaluer V_{0X} directement. Dans le mode de fonctionnement que nous avons choisi, des approximations simplificatrices sont possibles.

Dans ce but, regardons la variation du temps de vol de quelques ions en fonction de leur vitesse initiale selon l'axe d'extraction (Fig. II-6).

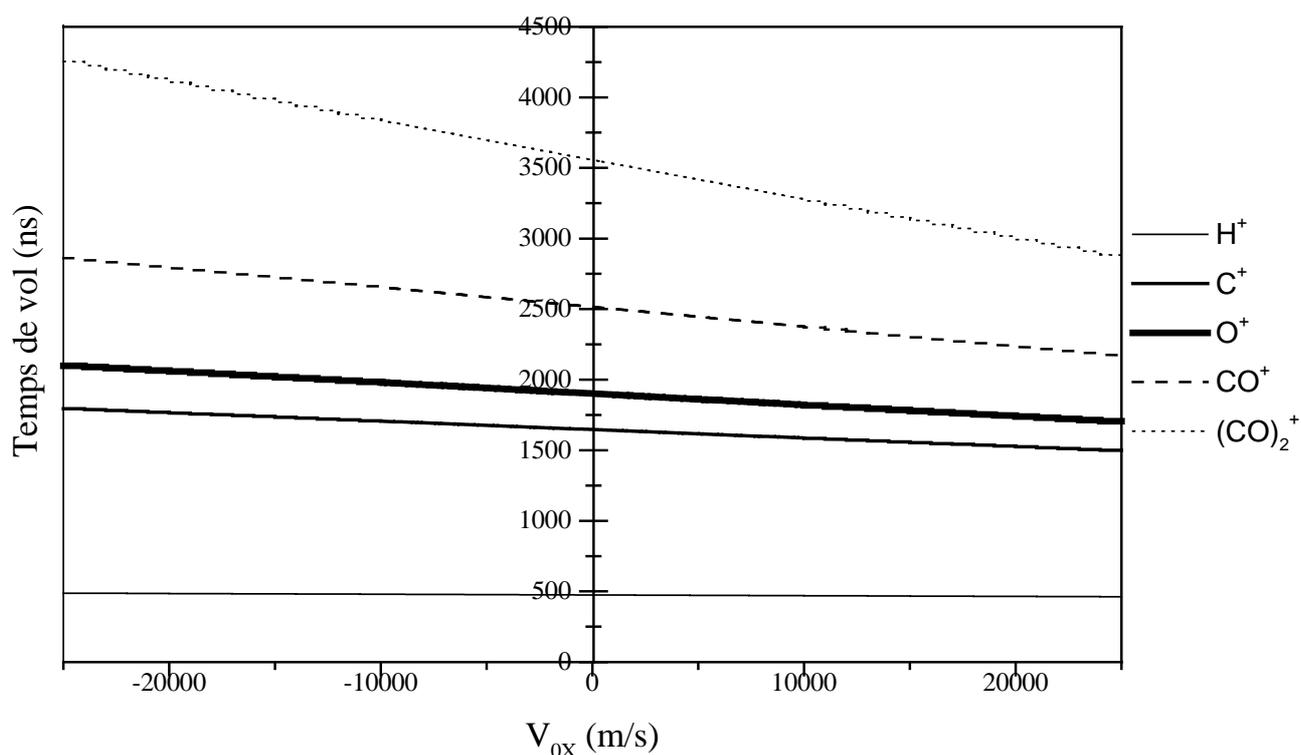


Figure II- 6: Temps de vol de différents ions en fonction de la composante de la vitesse initiale suivant l'axe d'extraction. Les cotes du spectromètre utilisées sont reportées sur les figures II-5.

La figure II-6 fait apparaître un comportement linéaire du temps de vol lorsqu'on fait varier V_{0X} .

α- Approximation linéaire de T

Nous avons fait précédemment l'approximation que l'énergie cinétique des fragments était négligeable face à leur énergie potentielle dans le champ extracteur (Chap.II §I-2.c) :

$$\frac{1}{2} mV_{0X}^2 \ll qE_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')$$

Nous pouvons alors négliger V_{0X} face à $\sqrt{\frac{2qE_{\text{extrac}}}{m}(X_1 - X_0')}$. On obtient les fonctions affines suivantes exprimant le temps de vol pour un ion de masse m et de charge q :

$$T_{\text{linéaire}} = -\frac{m}{qE_{\text{extrac}}}V_{0X} + \sqrt{\frac{m}{q}} \left\{ \frac{1}{E_{\text{extrac}}} \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')}} + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)} \right) \right\} \quad (2.7)$$

Grâce à cette expression linéaire du temps de vol, nous allons pouvoir facilement déduire V_{0X} de la mesure de T .

β- Expression de V_{0X} .

On peut réécrire $T_{\text{linéaire}}$ sous la forme :

$$T_{\text{linéaire}} = -\frac{m}{qE_{\text{extrac}}}V_{0X} + T_0 \quad (2.8)$$

$$\text{avec } T_0 = \sqrt{\frac{m}{q}} \left\{ \frac{1}{E_{\text{extrac}}} \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')}} + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)} \right) \right\} \quad (2.9)$$

T_0 est indépendant de V_{0X} et ne dépend que de la nature de l'ion détecté. Il correspond au temps de vol d'un ion de masse m et de charge q créé sans vitesse initiale.

Si on observe le spectre typique de temps de vol de la figure II-7, on peut discerner deux types de pics : des pics fins et des pics larges. Les pics fins correspondent à des ions qui ont été créés sans vitesse initiale. C'est typiquement le cas de l'ion moléculaire CO^+ qui ne s'est pas dissocié. Les pics larges sont ceux d'ions issus d'une fragmentation qui leur a communiquée une vitesse initiale non négligeable. C'est dans la largeur des pics qu'est contenue l'information sur la composante de vitesse initiale selon l'axe d'extraction.

Ainsi les pics fins correspondent directement aux temps T_0 des ions moléculaires qui ne se sont pas dissociés et qui ont alors une énergie cinétique initiale quasi nulle. Quant aux pics larges, ils sont centrés sur les temps T_0 caractéristiques des ions détectés.

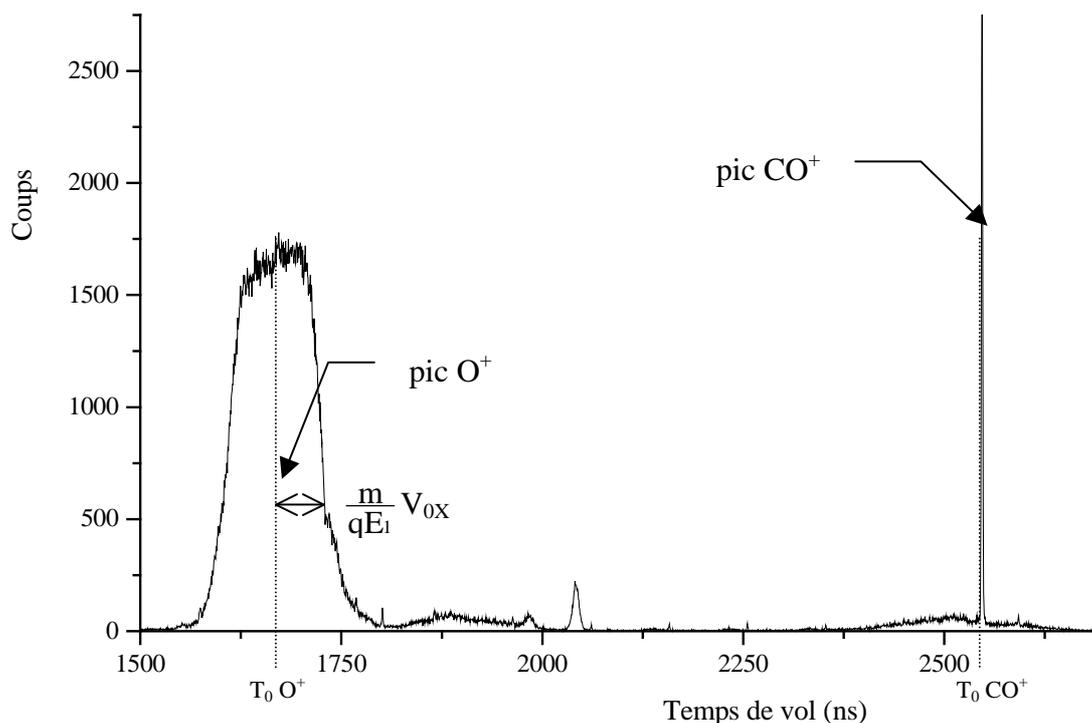


Figure II- 7 : Portion du spectre de temps de vol des ions produits par collision de Ni^{24+} à 8 MeV/u sur une molécule de CO

Pour chaque ion détecté, la mesure de son temps de vol T permet son identification. Puis une fois ses paramètres m et q définis, le temps T_0 associé à l'ion est calculé. Alors grâce à l'approximation linéaire de T , une approximation de V_{0X} que nous appellerons $V_{0X\text{-linéaire}}$ est obtenue :

$$V_{0X\text{-linéaire}} = \frac{qE_{\text{extrac}}}{m} (T_0 - T) \quad (2. 10)$$

Quelle est alors l'erreur commise en assimilant $V_{0X\text{-linéaire}}$ à V_{0X} ?

Pour connaître la validité de l'approximation linéaire, nous allons calculer le temps de vol d'un ion avec une vitesse initiale V_{0X} en employant l'expression analytique complète de T . Puis nous calculerons T_0 et en déduirons la vitesse initiale $V_{0X\text{-linéaire}}$, approximation linéaire de V_{0X} . La figure II-8 présente les résultats de ces calculs pour différents ions.

Remarque : Exprimer les vitesses en m/s est certes correct, mais n'est pas très "parlant" avec les objets que nous manipulons. Nous n'allons donc plus étudier le temps de vol en fonction de la vitesse longitudinale initiale de l'ion, mais en fonction de l'énergie qu'elle représente. Les signes + ou - seront affectés respectivement selon que l'ion sera émis vers ou à l'opposé du détecteur :

$$E(\text{eV}) = \text{signe}(V_{0X}) \times \frac{1}{2} m_{(\text{kg})} V_{0X(\text{m/s})}^2 / 1,602 \cdot 10^{-19}$$

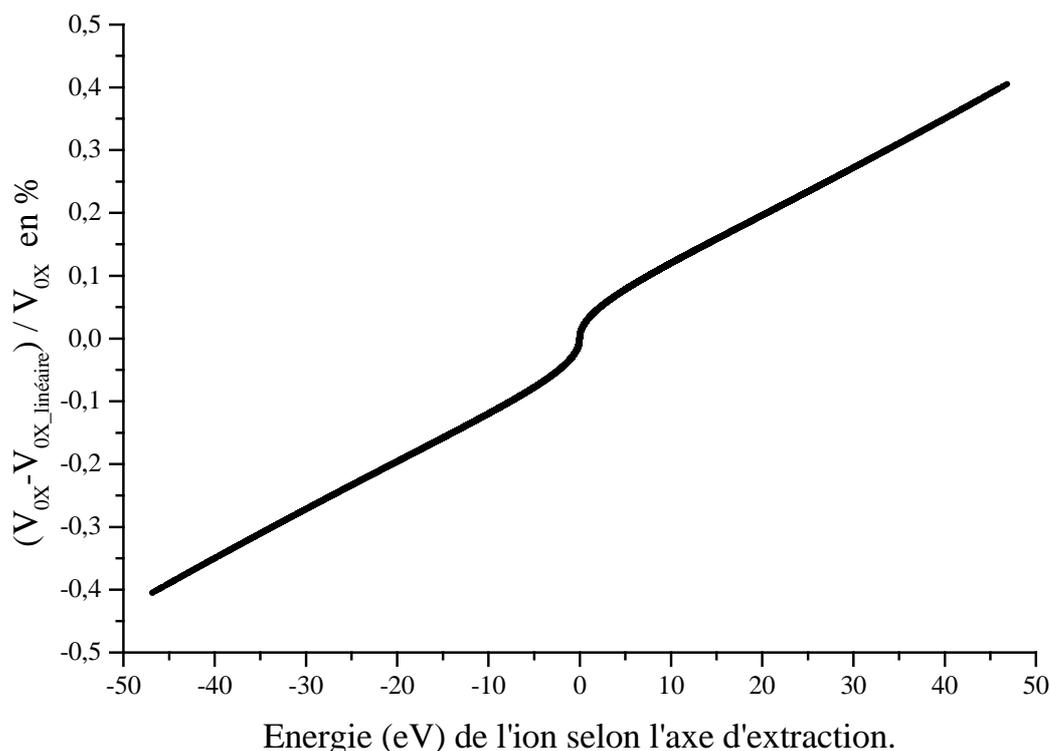


Figure II- 8 : Erreur commise lors de l'assimilation de $V_{0X_linéaire}$ à V_{0X} pour les ions détectés (Erreur indépendante du rapport m/q).

Un ion d'une énergie de 40 eV émis suivant l'axe d'extraction conduira à une énergie de $40 \times (1 + 0,35\%) \approx 40,14$ eV. De telles énergies sont rarement rencontrées pour un ion émis précisément selon la direction de X. Ainsi la faible erreur commise sur la mesure de la composante de la vitesse selon l'axe d'extraction (un maximum de 0,5%) permet d'approximer V_{0X} par $V_{0X_linéaire}$. A partir de maintenant nous assimilerons ces deux quantités.

Grâce au temps de vol nous pouvons donc :

- ü identifier l'(es) ion(s) produit(s) lors de la collision ;
- ü mesurer la composante de vitesse initiale de(s) l'ion(s) selon l'axe d'extraction.

I.3.b Détermination de V_{0Y} et V_{0Z}

En mettant un détecteur à localisation perpendiculaire à l'axe d'extraction, nous mesurons le point d'impact de l'ion de recul détecté, et déterminons ainsi les composantes de son vecteur vitesse dans le plan (YOZ). Les champs électriques du spectromètre (extraction et post-accélération) sont tous les deux dirigés suivant l'axe d'extraction X. Les composantes suivant OY et OZ du vecteur vitesse sont donc calculés à partir des coordonnées (y,z) du point d'impact de l'ion sur le détecteur et de son temps de vol T :

$$V_{0Y} = \frac{y-y_0}{T}$$

$$V_{0Z} = \frac{z-z_0}{T}$$

y_0 et z_0 sont les coordonnées du point de collision dans le plan (Y,O,Z).

Remarque : Ces expressions de V_{0Y} et V_{0Z} sont valables lorsque la cible est au repos. Or nous verrons dans le paragraphe suivant (§II) que les molécules cibles ont une vitesse d'entraînement suivant l'axe Y notée \vec{V}_{jet} . Cette vitesse va s'ajouter à la composante de vitesse selon l'axe du jet (OY) transférée à l'ion lors de la fragmentation (V_{0Y}). V_{0Y} est alors donnée par l'expression suivante :

$$V_{0Y} = \frac{Y-y_0}{T} - V_{jet}$$

On peut remarquer que la détermination de V_{0Y} et V_{0Z} est directement liée aux valeurs de y_0 et z_0 , la localisation du point de collision. Or ces paramètres sont distribués d'une collision à l'autre pour les mêmes raisons qui nous ont poussées à effectuer la focalisation en temps (Chap.II § I-2.c). Les largeurs spatiales du faisceau et de la cible vont donc limiter la résolution de nos mesures de V_{0Y} et V_{0Z} .

En résumé l'expression des composantes du vecteur vitesse dans le repère du laboratoire est donnée par :

$$V_{0Xi} = \frac{q_i E_{extrac}}{m_i} (T_{0i} - T_i) \quad (2. 10)$$

$$V_{0Yi} = \frac{Y_i - y_0}{T_i} - V_{jet} \quad (2. 11)$$

$$V_{0Zi} = \frac{Z_i - z_0}{T_i} \quad (2. 12)$$

où :

• T_{0i} est le temps de vol de l'ion de masse m_i et de charge q_i étant créé sans vitesse initiale dans le spectromètre ;

• E_{extrac} est le champ d'extraction du spectromètre ;

• y_0 est la coordonnée selon l'axe y du centre de la zone de recouvrement entre le faisceau et le jet supersonique (centre de la zone de collision) ;

• z_0 est la coordonnée selon l'axe z du centre de la zone de recouvrement entre le faisceau et le jet supersonique (centre de la zone de collision) ;

• V_{jet} est la vitesse d'entraînement du jet supersonique.

Ces valeurs doivent être déterminées au cours d'un étalonnage préliminaire (Chap.III. §III).

Pour pouvoir étudier la cinétique des fragments occasionnée par la dissociation d'une molécule, nous devons nous affranchir du mouvement du centre de masse que possède la cible avant la fragmentation. Or jusqu'à présent l'origine du repère utilisé pour définir les vecteurs vitesse est le centre de la zone de collision. Ce repère fixe est très dépendant des paramètres

initiaux de la cible qui ne peuvent pas être exactement définis. Il est donc préférable de se placer dans un repère dont l'origine est le centre de masse de la cible.

I.4 Vitesse initiale dans le repère du centre de masse de la cible

Au cours d'une expérience de collision d'électron sur une molécule de CO, Lundqvist *et al* [Lundqvist 1995] ont réussi à identifier les énergies des niveaux vibrationnels de la cible sur un spectre de KER obtenu par spectroscopie de temps de vol. Une telle résolution en KER a pu être atteinte en soustrayant l'énergie cinétique du centre de masse de la cible à la somme des énergies cinétiques des fragments. Ce qui revient à mesurer l'énergie cinétique des fragments dans le centre de masse de la cible. Ils ont pu ainsi s'affranchir de l'effet Doppler induit par l'agitation thermique de la cible gazeuse.

En nous plaçant aussi dans le repère du centre de masse de la cible nous améliorons par exemple d'un facteur 3 la résolution sur les mesures d'énergie cinétique des fragments C^+ et O^+ issus de la fragmentation de CO (Fig. II-9).

Cependant à la différence de l'expérience de Lundqvist *et al.*, ce n'est pas l'effet Doppler qui limite notre mesure dans le repère du laboratoire parce que le jet supersonique fournit une cible froide. C'est en fait la taille finie de la zone de collision qui élargit les distributions de mesure de vitesse. En se plaçant dans le repère du centre de masse, nous n'avons plus besoin de connaître de point de collision puisque l'origine du repère (le centre de masse de la cible) est déterminée événement par événement. La résolution de la mesure sera alors tributaire en première approximation de la résolution en localisation du détecteur imposée par le pas de codage (1 canal \approx 0,3 mm –ChapIII §II.1). La largeur du jet étant approximativement de 1 mm, on s'attend en effet à une amélioration de la résolution des énergies cinétiques d'un facteur trois.

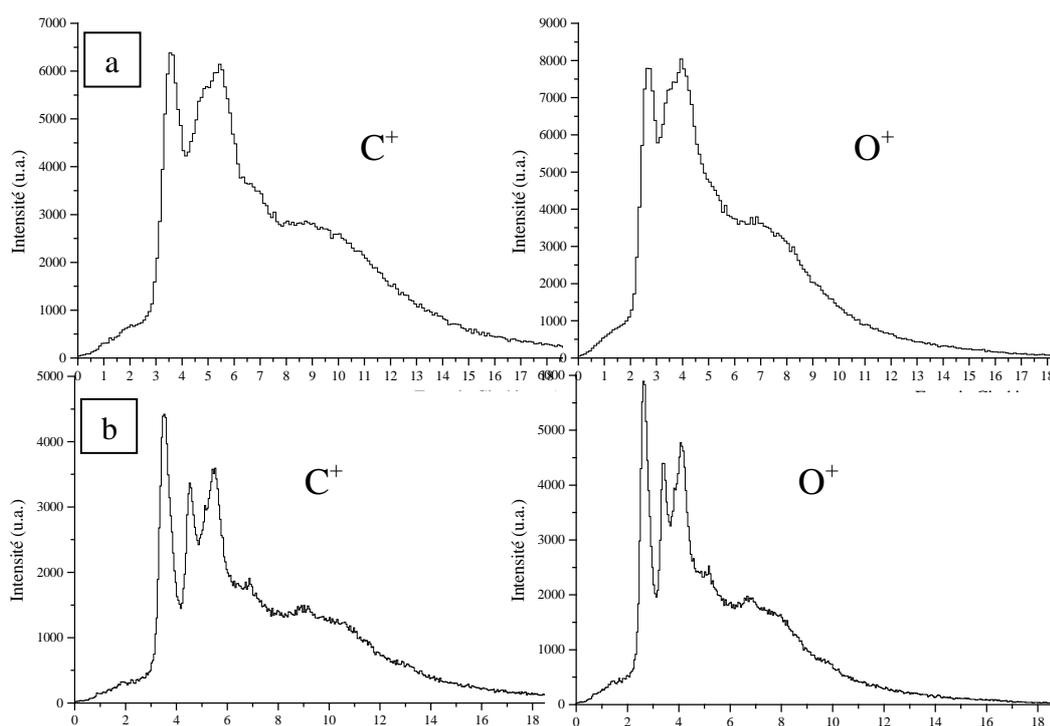


Figure II- 9: Comparaison entre la mesure des énergies cinétiques de C^+ et O^+ dans le repère du laboratoire (a) et dans le repère du centre de masse (b). L'ion moléculaire CO^{2+} a été créé par collision de Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO.

I.4.a Dans le plan du détecteur

Les axes OY et OZ étant équivalents, nous allons exposer le calcul de changement de repère selon l'axe OZ uniquement. Le calcul sur l'axe OY s'en déduira.

La figure II-10 représente le cas de la fragmentation d'une molécule diatomique, mais nous pouvons étendre l'exemple à i fragments détectés. Nous définissons les points P_i de coordonnées $(Y_i ; Z_i)$ comme point d'impact du $i^{\text{ème}}$ fragment sur le détecteur. O est l'origine des axes OY et OZ dans le laboratoire et O' de coordonnées $(Y_{O'} ; Z_{O'})$ est la projection du point de collision sur le plan du détecteur.

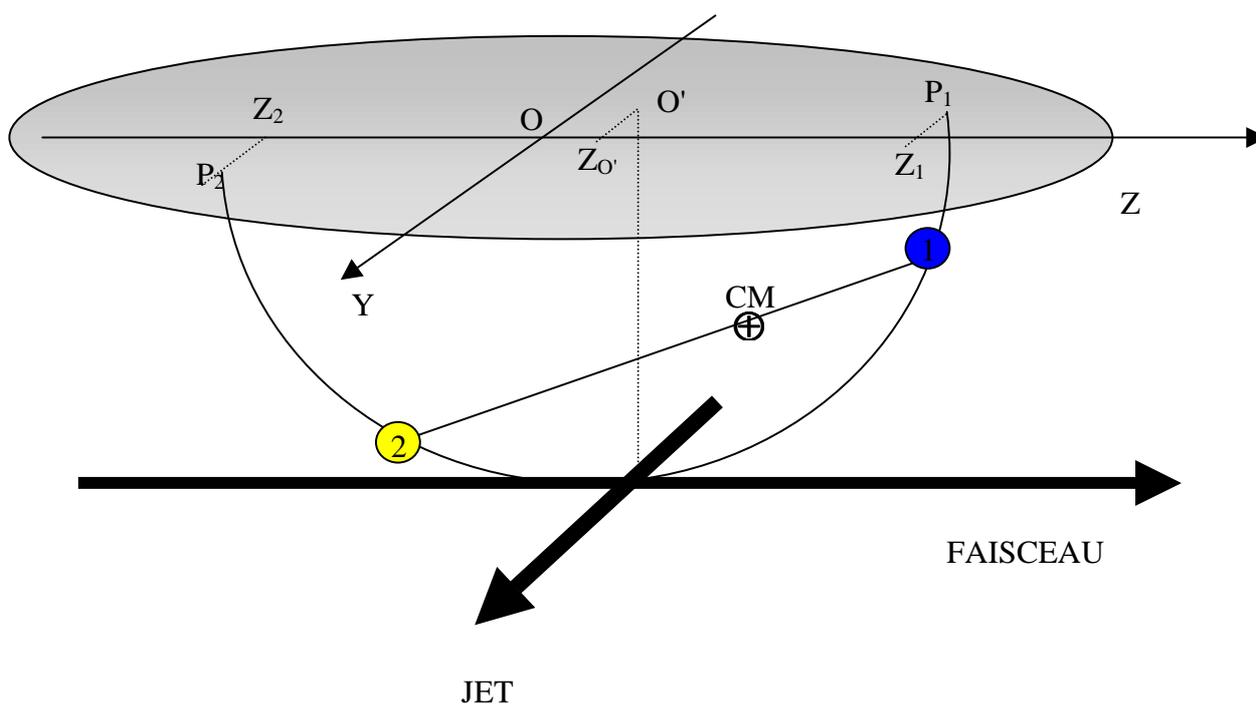


Figure II- 10 : Exemple d'une molécule diatomique. Définition des variables permettant le passage du repère du laboratoire à celui du centre de masse de la molécule. Seules les coordonnées selon l'axe Z sont représentées.

Soient :

ü V_{0Zi} la composante du vecteur vitesse initial de l'ion i dans le repère du laboratoire selon l'axe OZ ;

ü V_{0ZCMi} la composante du vecteur vitesse initial de l'ion i dans le repère du centre de masse de la molécule selon l'axe Z;

ü V_{ZCM} la composante du vecteur vitesse du centre de masse de la cible dans le repère du laboratoire.

Les vitesses dans le repère du laboratoire sont déduites des positions des points de détection (abscisse Z_i) et des temps de vol (T_i) (Fig. II-10) par :

$$\frac{OZ_i}{T_i} = V_{OZ_i}$$

On peut aussi écrire

$$\frac{Z_O Z_i}{T_i} = V_{ZCM} + V_{OZCM_i}$$

D'où :

$$\frac{OZ_i}{T_i} - \frac{OZ_{O'}}{T_i} = V_{ZCM} + V_{OZCM_i}$$

$$m_i \frac{OZ_i}{T_i} = m_i(V_{ZCM} + \frac{OZ_{O'}}{T_i}) + m_i V_{OZCM_i}$$

Ayant i mesures $\frac{OZ_i}{T_i}$ on a alors l'équation :

$$\sum_i \left(m_i \frac{OZ_i}{T_i} \right) = V_{ZCM} \sum_i m_i + OZ_{O'} \sum_i \frac{m_i}{T_i} + \sum_i m_i V_{OZCM_i}$$

Le grand avantage d'être dans le repère du centre de masse est que la somme des quantités de mouvement des fragments est nulle dans ce repère, nous permettant ainsi de nous affranchir de $OZ_{O'}$ (si tous les fragments i sont détectés) :

$$\sum_i m_i V_{OZCM_i} = 0$$

$$\begin{aligned} V_{ZCM} + OZ_{O'} \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i \frac{m_i}{T_i} &= \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i \left(m_i \frac{OZ_i}{T_i} \right) \\ OZ_{O'} &= \frac{\sum_i \left(m_i \frac{OZ_i}{T_i} \right)}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} - \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} V_{ZCM} \end{aligned} \quad (2.13)$$

D'où dans le repère du centre de masse :

$$\begin{aligned} V_{OZCM_i} &= \frac{OZ_i}{T_i} - \frac{OZ_{O'}}{T_i} - V_{ZCM} \\ V_{OZCM_i} &= \frac{OZ_i}{T_i} - \frac{1}{T_i} \frac{\sum_j \left(m_j \frac{OZ_j}{T_j} \right)}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} + \left(\frac{1}{T_i} \frac{\sum_j m_j}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} - 1 \right) V_{ZCM} \\ V_{OZCM_i} &= \frac{OZ_i}{T_i} - \frac{1}{T_i} \frac{\sum_j \left(m_j \frac{OZ_j}{T_j} \right)}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} + \frac{\frac{1}{T_i} \sum_j m_j - \sum_j \frac{m_j}{T_j}}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} V_{ZCM} \end{aligned} \quad (2.14)$$

De même, la composante de vitesse selon l'axe OY s'obtient par:

$$V_{OYCM_i} = \frac{OY_i}{T_i} - \frac{1}{T_i} \frac{\sum_j \left(m_j \frac{OY_j}{T_j} \right)}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} + \frac{\frac{1}{T_i} \sum_j m_j - \sum_j \frac{m_j}{T_j}}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} V_{YCM} \quad (2.15)$$

Lors du passage d'un repère à l'autre par les relations (2.14) et (2.15), tous les paramètres sont mesurés événement par événement sauf un ; la vitesse du centre de masse selon l'axe considéré (V_{ZCM} et V_{YCM}). Cette dernière qui est la moyenne d'une distribution gaussienne est une valeur unique utilisée pour tous les événements et estimée au cours d'un étalonnage. L'incertitude occasionnée par la largeur de la distribution de V_{ZCM} ou V_{YCM} est donnée par la relation suivante :

$$\Delta V_{0ZCMi} = \frac{\frac{1}{T_i} \sum_j m_j - \sum_j \frac{m_j}{T_j}}{\sum_j \frac{m_j}{T_j}} \Delta V_{ZCM} = \lambda_i \Delta V_{ZCM} \quad (2.16)$$

La résolution de la mesure de la vitesse dans le centre de masse (ΔV_{0ZCMi}) est directement proportionnelle à la dispersion de la vitesse du centre de masse de la cible (ΔV_{ZCM}) pondérée par un coefficient λ_i qui dépend de l'ion i considéré. La bonne nouvelle est que ce facteur λ_i est plus petit que l'unité (cf. Chap.III §II-6.c), et est minimum lorsque les ions i sont identiques (même masse m_i , même charge q_i). Ainsi plus les ions de la voie de fragmentation sont similaires, moins la dispersion de vitesse du centre de masse (ΔV_{ZCM}) a une incidence sur les mesures dans le repère du centre de masse (ΔV_{0ZCMi}).

Dans le cas pratique, nous supposons que la collision transfère une impulsion négligeable à la molécule et que le jet supersonique est idéal, c'est à dire que les molécules cibles n'ont pas de composante de vitesse selon OZ et qu'elles ont une vitesse longitudinale V_{OY} unique. Les composantes de vitesse du centre de masse sont alors :

$$V_{0ZCM} = 0 \text{ m/s}$$

$$V_{0YCM} = V_{\text{jet}}$$

Pour le cas exposé dans la figure II-10 les équations (2.14) et (2.15) deviennent :

$$V_{0ZCM1} = \frac{OZ_1}{T_1} - \frac{T_2}{m_1 T_2 + m_2 T_1} \left(m_1 \frac{OZ_1}{T_1} + m_2 \frac{OZ_2}{T_2} \right) + \frac{m_2 (T_2 - T_1)}{m_1 T_2 + m_2 T_1} V_{ZCM}$$

$$V_{0ZCM2} = \frac{OZ_2}{T_2} - \frac{T_1}{m_1 T_2 + m_2 T_1} \left(m_1 \frac{OZ_1}{T_1} + m_2 \frac{OZ_2}{T_2} \right) + \frac{m_1 (T_1 - T_2)}{m_1 T_2 + m_2 T_1} V_{ZCM}$$

$$\Delta V_{0ZCM1} = \frac{m_2 (T_2 - T_1)}{m_1 T_2 + m_2 T_1} \Delta V_{ZCM}$$

1.4.b Selon l'axe d'extraction

Selon l'axe OX la mesure de la composante du vecteur vitesse se fait *via* les temps de vol (relation 2.10). La focalisation en temps permet aux temps de vol des ions d'être indépendants de l'abscisse de collision. Contrairement au cas du changement de repère dans le plan du détecteur, nous n'avons pas à prendre en compte ici la largeur selon OX de la zone de collision que l'on pourra supposer ponctuelle. Seule la vitesse du centre de masse V_{XCM} va être

importante ici. On pourra d'ailleurs mesurer la distribution de V_{XCM} et vérifier ainsi que la composante transverse de vitesse du jet est négligeable (ChapIII. §II-6.a).

En gardant la même nomenclature que précédemment, on peut écrire :

$$V_{0Xi} = V_{XCM} + V_{0XCMi}$$

où pour chaque ion i détecté :

$$V_{0Xi} = \frac{q_i E_{\text{extrac}}}{m_i} (T_{0i} - T_i)$$

Comme précédemment dans le repère du centre de masse : $\sum_i m_i V_{0XCMi} = 0$

$$q_i E_{\text{extrac}} (T_{0i} - T_i) = m_i V_{XCM} + m_i V_{0XCMi}$$

$$V_{XCM} = \frac{1}{\sum_i m_i} E_{\text{extrac}} \left(\sum_i q_i (T_{0i} - T_i) \right) \quad (2. 17)$$

D'où la transformation de la composante de vitesses selon X pour passer du repère du laboratoire à celui du centre de masse :

$$V_{0XCMi} = \frac{q_i E_{\text{extrac}}}{m_i} (T_{0i} - T_i) - \frac{1}{\sum_j m_j} E_{\text{extrac}} \left(\sum_j q_j (T_{0j} - T_j) \right) \quad (2. 18)$$

I.5 Observables déduites

La mesure du vecteur vitesse initiale permet d'en déduire les énergies libérées au cours de la fragmentation et de déterminer l'angle d'émission des ions.

Si tous les fragments ont été détectés, il est préférable de se placer dans le référentiel du centre de masse, sinon le référentiel du laboratoire reste satisfaisant (mais dépendant de la qualité des étalonnages du spectromètres). Quoiqu'il en soit, nous ne ferons pas la distinction entre vitesse dans le référentiel centre de masse ou du laboratoire dans ce paragraphe.

I.5.a Energie cinétique libérée

Au cours d'une fragmentation, l'énergie cinétique libérée, ou KER (pour Kinetic Energy Release), est la somme des énergies cinétiques de chaque fragment. D'où l'expression suivante pour chaque événement :

$$KER = \sum_i \frac{1}{2} m_i (V_{0Xi}^2 + V_{0Yi}^2 + V_{0Zi}^2) \quad (2. 19)$$

I.5.b Angles d'émission

Dans le chapitre I §II-1.c nous avons vu que la fragmentation s'effectuant très rapidement ($< 10^{-14}$ seconde), on peut considérer que la molécule ionisée n'a pas eu le temps

de tourner, ainsi les directions d'émission des fragments reflètent l'orientation de la molécule au cours du processus primaire (l'approximation dite du recul axial –Chap.I §II-1.d). On peut alors définir respectivement les angles θ et ϕ comme angle selon l'axe du faisceau et angle azimutal (Fig.II-11).

Leur expression analytique est :

$$\theta_i = \text{acos} \left(\frac{V_{0zi}}{\sqrt{V_{0xi}^2 + V_{0yi}^2 + V_{0zi}^2}} \right) \quad (2. 20)$$

La fonction arc cosinus est bien définie sur $[-1;1]$ et couvre les angles θ sur l'intervalle $[0 ; \pi]$. En raison du domaine de définition de la fonction arc tangente, nous avons découpé le cercle trigonométrique en 3 cas pour définir ϕ_i sur $[0 ; 2\pi]$. :

$$\begin{aligned} \emptyset \text{ Si } V_{0yi} > 0. \quad \phi_i &= \frac{\pi}{2} - \text{Artan} \frac{V_{0xi}}{V_{0yi}} \\ \emptyset \text{ Si } V_{0yi} < 0. \quad \phi_i &= \frac{3\pi}{2} - \text{Artan} \frac{V_{0xi}}{V_{0yi}} \\ \emptyset \text{ Si } V_{0yi} = 0. \text{ Si } V_{0xi} \geq 0 \quad \phi_i &= 0. \\ &\text{ Si } V_{0xi} < 0 \quad \phi_i = \pi. \end{aligned} \quad (2. 21)$$

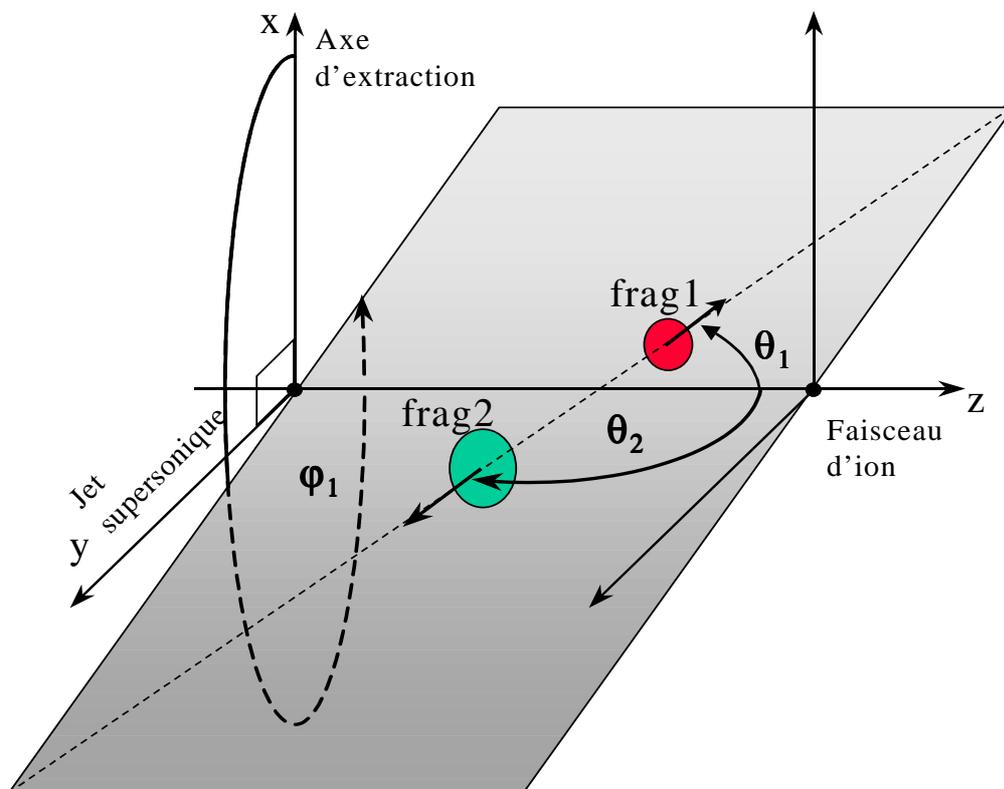


Figure II- 11 :
Définition des angles d'émission des fragments dans le repère du laboratoire. θ est défini par rapport à l'axe du faisceau. ϕ est défini par rapport à l'axe d'extraction.

Mesurer les vecteurs vitesses ne se fait pas directement, il faut transformer les observables que sont le temps et la distance *via* des expressions qui nécessitent de connaître

les caractéristiques du spectromètre, comme par exemple les coordonnées du centre de la zone de collision, la vitesse du jet supersonique, la valeur du champ d'extraction, etc... Ces étalonnages seront exposés au paragraphe II du chapitre III.

II La cible : un jet supersonique

II.1 Caractéristiques requises

Le but de ce travail étant l'étude cinématique de la fragmentation de molécules isolées, la cible, forcément gazeuse, doit présenter une distribution de vitesse des molécules la plus étroite possible (cible froide). En effet, cette dispersion va directement intervenir sur la précision de notre mesure (cf. chapII. §I.4). D'autre part, une densité élevée de cette cible permet d'obtenir une statistique satisfaisante dans des temps d'expérience relativement courts (il est très difficile d'obtenir 226 heures de faisceau d'ions du GANIL pour obtenir **un** spectre similaire à celui de Lundqvist *et al.* [Lundqvist 1995]). Enfin, dans la mesure où une technique d'imagerie est mise en œuvre, l'extension spatiale de la cible est un paramètre important dont l'influence sur la résolution expérimentale est déterminante.

Par conséquent, la cible **gazeuse** doit donc être **froide**, **localisée** et **dense**; tout en permettant dans la chambre de collision un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar afin qu'entre autre, le détecteur fonctionne correctement (Chap.II §IV-2.b).

La solution adoptée au CIRIL est l'utilisation d'un jet supersonique de type "Campargue" [Campargue 1970] [Campargue 1984].

II.2 Principe de fonctionnement.

Le jet supersonique est obtenu par détente adiabatique dans le vide d'un gaz initialement sous forte pression P_0 . La détente se fait à travers une tuyère dont le diamètre D est tel que :

$$\frac{\lambda_0}{D} \ll 1$$

où λ_0 est le libre parcours moyen d'un atome du gaz sous la pression P_0 .

L'écoulement le long de la tuyère, sous l'effet de multiples collisions, transforme le mouvement désordonné de l'agitation thermique en mouvement de translation dirigé le long de l'axe de la tuyère. La vitesse hydrodynamique, représentant ce mouvement d'ensemble, augmente au détriment des composantes perpendiculaires des vitesses. Simultanément, l'agitation thermique dans le jet devient de plus en plus faible, les molécules de plus en plus monocinétiques et leur température de translation de plus en plus basse (jusqu'à $< 10^{-2}$ K obtenu pour l'hélium Fig. II-12). Dans le cas de molécules polyatomiques, il faut tenir compte des énergies internes de rotation et de vibration. Au cours de la détente du gaz, la plus grande

partie de l'énergie rotationnelle a le temps de se transformer par collision en énergie de translation et par suite de contribuer au mouvement d'ensemble suivant l'axe d'écoulement. Il en résulte des températures rotationnelles presque aussi basses que les températures translationnelles (< 1 K). Par contre le mouvement vibratoire des molécules étant plus difficile à détruire au cours des multiples collisions dans le jet que leur mouvement de rotation, la relaxation vibrationnelle est plus lente que la relaxation rotationnelle, ce qui fait que la température de vibration des molécules du jet sera bien supérieure à la température de rotation.

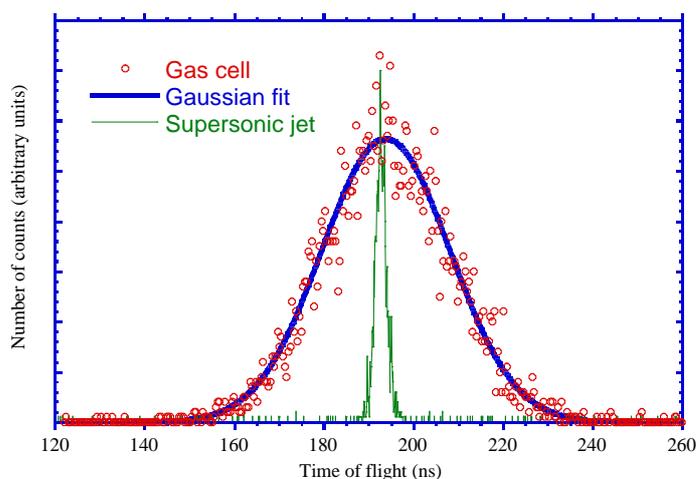


Figure II- 12: Comparaison des composantes de vitesse selon l'axe d'extraction entre une cellule gazeuse et un jet supersonique d'Argon. Les temps de vol des Ar^+ sont directement proportionnels à la composante V_{0x} des ions de recul.

Jusqu'ici nous avons décrit la détente d'un gaz dans un vide parfait. Deux approches expérimentales sont couramment réalisées pour se rapprocher de cette condition idéale. Soit on diminue la pression dans l'enceinte où se détend le gaz grâce à un système de pompage très puissant (avec un débit de l'ordre de dizaine de milliers de litres par seconde pour atteindre un vide de l'ordre de 10^{-4} mbar), soit on augmente la pression P_0 (de 1 à 10 bars) du gaz dans la tuyère. Sous l'effet de cette pression, il va se former dans la chambre de détente une structure d'onde de choc entre les molécules du jet et celle du gaz résiduel à l'intérieur de laquelle les molécules du gaz résiduel ne pourront pénétrer (Fig. II-13). C'est la zone de silence. La partie centrale du jet est alors protégée, isolée du gaz de l'enceinte 1 qui peut être sous une pression de 10^{-2} mbar (vide primaire). Dans une telle cellule fermée, la détente du jet supersonique est réalisée comme dans un vide parfait. On utilise alors un écorceur qui perce l'onde de choc et prélève un faisceau de molécules monocinétiques. Ce faisceau passe ensuite par un collimateur qui l'affine et limite la zone d'échange entre les chambres 2 et 3, autorisant un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar dans la chambre de collision (chambre 3) (Fig. II-14), alors qu'il n'est que de 10^{-5} mbar dans la chambre 2 (principe du pompage différentiel).

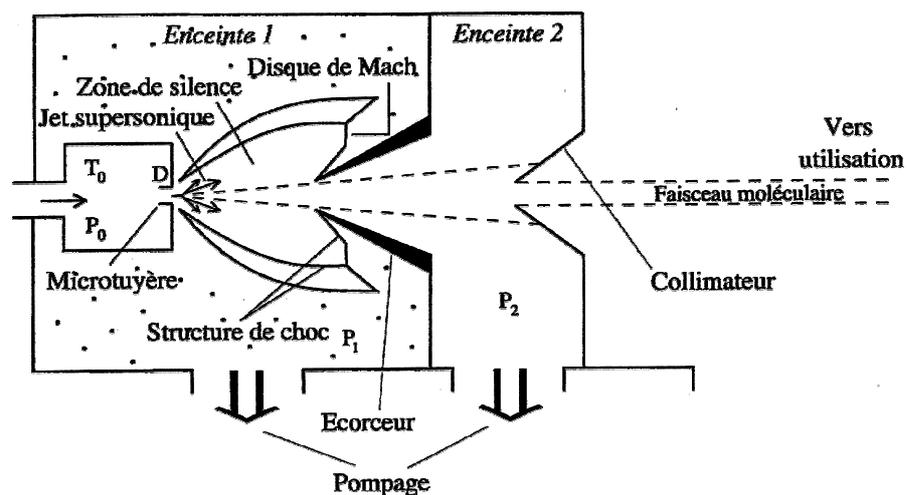


Figure II- 13:
Schéma de
principe du jet
supersonique.

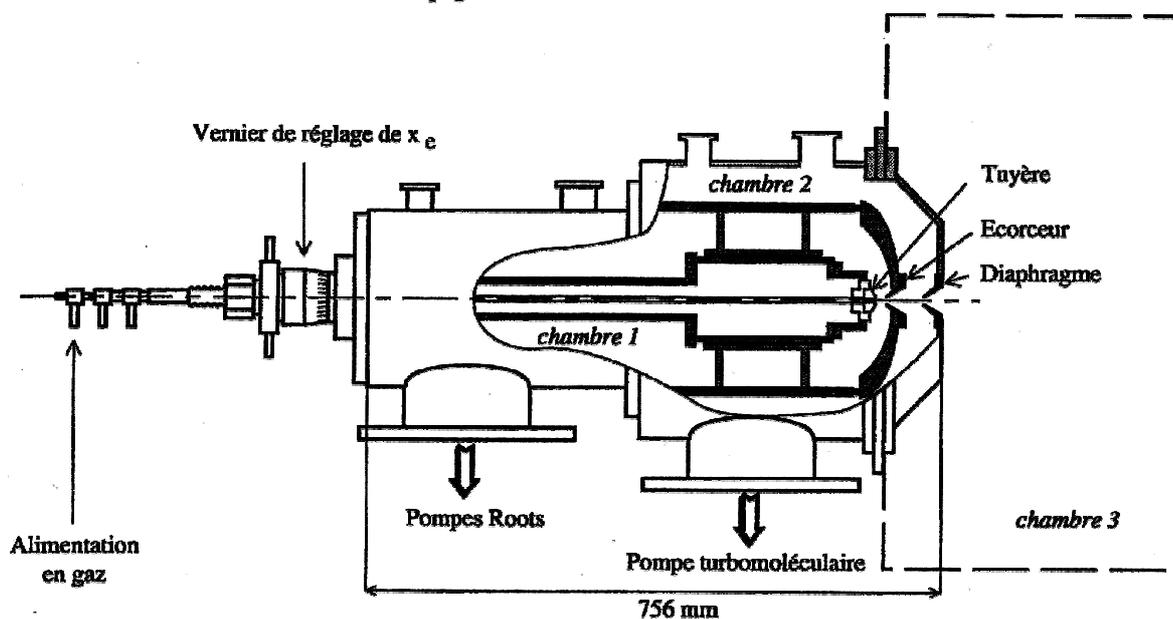


Figure II- 14 : Schéma du jet supersonique

II.3 Quelques grandeurs caractéristiques du jet

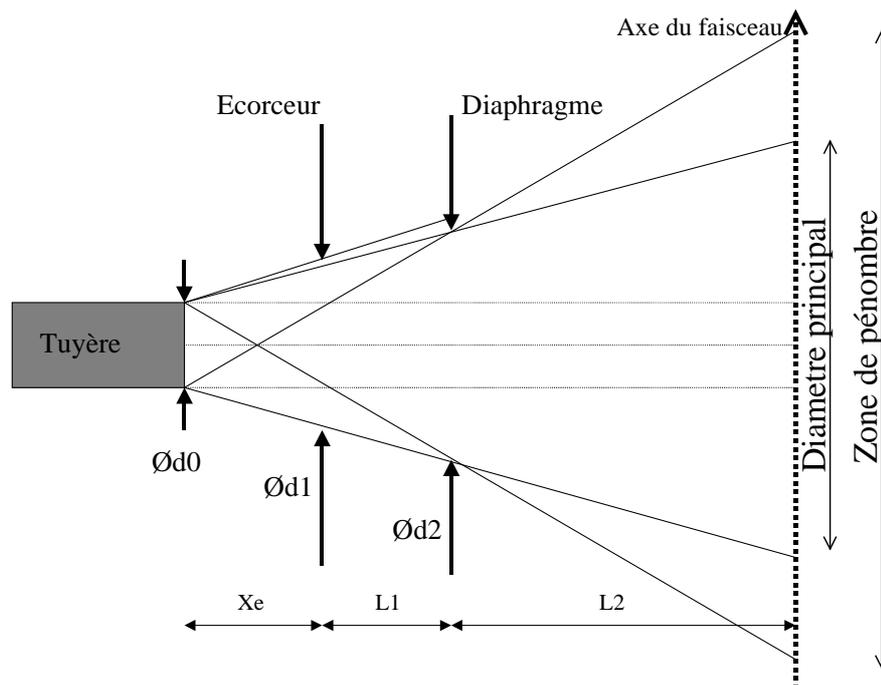
Grâce au dispositif expérimental, nous avons pu mesurer quelques grandeurs caractéristiques du jet. Nous exposerons ultérieurement la méthode employée (Chap.III §II-2.).

II.3.a Le profil du jet au point de collision

De par sa construction, la largeur du jet au point de collision dépend de caractéristiques géométriques. Le diamètre "optique" du jet ainsi que sa divergence sont définis par l'ensemble tuyère-écorceur-diaphragme (Fig. II-15).

Figure II- 15 :
Caractéristiques
géométriques imposant
la dimension du jet à
l'endroit de la collision.

$$\begin{aligned} L_1 &= 34 \text{ mm} \\ L_2 &= 85 \text{ mm} \\ d_0 &= 30 \mu\text{m} \\ d_1 &= 463 \mu\text{m} \\ d_2 &= 500 \mu\text{m} \end{aligned}$$



Les paramètres utilisés lors des expériences conduisent aux diamètres présentés dans le tableau II-A pour le jet à l'endroit de la collision :

Gaz utilisé	CO	CO ₂
diamètre de la tuyère	30µm	30µm
Xe	4mm	4mm
Diamètre principal du jet à l'endroit de la collision	1,5 mm	1,5 mm
Diamètre de la zone de pénombre	1,7 mm	1,7 mm
Mesure du diamètre du jet	1,1 mm	1,0 mm

Tableau II- A : Largeurs géométriques et mesurées du jet supersonique employé lors des expériences.

II.3.b La vitesse longitudinale du jet

On peut estimer l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne longitudinale du jet par la formule empirique $V_{\text{théo}} = \sqrt{5,347 \frac{RT}{M}}$ [Jardin 1995] ,

avec $R = 8,314510 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

M la masse molaire (kg) du gaz

T la température du gaz (en K).

Gaz	Température	$V_{\text{théo}}$ (m/s)	$V_{\text{mesuré}}$ (m/s)
CO (m=28)	300K	690	822 ± 180
CO ₂ (m=44)	373K	614	677 ± 180

Tableau II- B : Vitesses longitudinales théoriques et expérimentales du jet supersonique utilisé lors des expériences. m est la masse de la molécule considérée en unité atomique.

III Le projectile : un faisceau d'ions multichargés

Nous avons vu au chapitre I, que la vitesse de l'ion projectile détermine le processus primaire dominant la collision. La fragmentation d'une molécule induite par un ion multichargé rapide dans un régime de collision où l'excitation et l'ionisation était le principal objectif de ce travail. Cependant une expérience a également été réalisée avec des ions de basse énergie et ce afin d'induire la fragmentation par capture électronique et ainsi étudier l'influence du processus primaire sur la dynamique de la fragmentation. Les ions de hautes énergies (de l'ordre de 10 MeV/u) ont été obtenus sur une ligne de faisceau de l'accélérateur GANIL. Les ions de basse énergie (de l'ordre du keV/u) ont été utilisés directement en sortie d'une source ECR.

III.1 L'accélérateur d'ions lourds GANIL

III.1.a Présentation

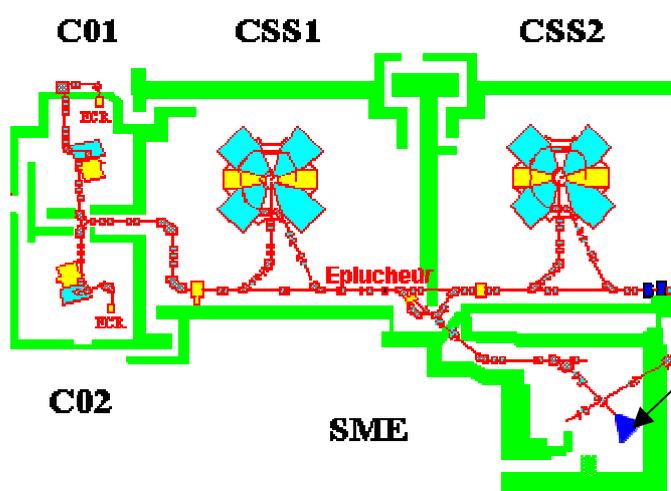


Figure II- 16 : Schéma de la partie accélératrice du grand instrument GANIL et sa sortie moyenne énergie (SME)

Implantation de l'expérience

Les ions accélérés par le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) sont produits par une source ECR (cf. ChapII §III-2) et sont injectés dans un premier cyclotron à

secteurs plats, C_0 , de manière à les pré-accélérer afin de pouvoir être injectés sur la première orbite d'un Cyclotron à Secteurs Séparés CSS1 (Fig. II-16). A la sortie de ce premier CSS, les ions ont acquis une énergie allant de 4 à 13 MeV/u. Cette gamme d'énergie est appelée gamme de moyenne énergie. Les ions sont ensuite épluchés par une cible mince de carbone pour augmenter leur charge (facteur 2,5) et injectés dans un second cyclotron CSS2 identique au premier. Ceci permet d'obtenir en sortie de CSS2 des ions dont l'énergie peut atteindre 24 MeV/u pour le $^{238}\text{U}^{58+}$ à 96,4 MeV/u pour le $^{12}\text{C}^{6+}$.

Remarque : La Sortie Moyenne Energie (SME), après le premier cyclotron, délivre des ions d'une énergie comprise entre 4 et 13 MeV/u. Cette sortie située en aval de l'éplucheur, récupère les ions non sélectionnés pour l'injection dans le deuxième CSS. La SME fonctionne donc en parallèle au faisceau GANIL principal demandé par l'expérience "pilote".

III.1.b Caractéristiques du faisceau

α -Caractéristique temporelle

De par son fonctionnement, un cyclotron isochrone à secteurs séparés fournit un faisceau pulsé [Germain 1989]. Lors de nos expériences, le faisceau est pulsé à une fréquence de l'ordre de 10 MHz en paquets d'ions qui ont une extension de phase d'environ 4° . Cela signifie que l'on a un paquet d'ions toutes les **100 ns** et qu'il n'est est phase avec la radio-fréquence (HF) des cyclotrons à $\frac{4}{360} \times 100 \text{ ns} = \mathbf{1,1 \text{ ns}}$ près.

Il faut éviter que deux collisions consécutives ne se produisent dans une fenêtre de 6 μs , et le problème est que nous avons un paquet d'ions toutes les 100 ns. Il existe au GANIL un dispositif appelé "suppresseur de paquets" qui permet de ne laisser passer qu'une proportion donnée de paquets. Malheureusement ce dispositif ne peut être attribué qu'à l'expérience "pilote". L'unique façon d'espacer les collisions consécutives est de réduire l'intensité du faisceau pour limiter leur occurrence. Compte tenu de la gamme de temps de vol que nous voulons mesurer, il faudrait arriver à un taux maximum de collisions par paquet de : $\frac{100\text{ns}}{6\mu\text{s}} = 0,016$.

Lorsque l'intensité du faisceau est suffisamment réduite pour atteindre ce taux de collision de 0,016 collision par paquet, il faut alors être capable de reconnaître lorsqu'une collision a lieu ou non. Une signature rapide est l'émission électronique. Si nous arrivons à détecter ces électrons, nous pourrions déterminer s'il y a eu ionisation ou non. La mise en application de ce mode de fonctionnement sans supprimeur de paquets est l'un des objectifs techniques de l'expérience réalisée en sortie SME.

β- Caractéristique spatiale

Nous avons utilisé le faisceau de manière à obtenir une intensité aussi faible que possible dans la chambre de collision (pour les raisons exposées précédemment). Pour cela nous avons fermé les fentes situées sur la ligne. Le faisceau ainsi obtenu était de faible intensité.

Nous avons mesuré quelques profils de faisceau à partir des ions détectés (Figure II-17). La méthode pour obtenir le profil du faisceau est expliquée au chapitre III §II-4.b

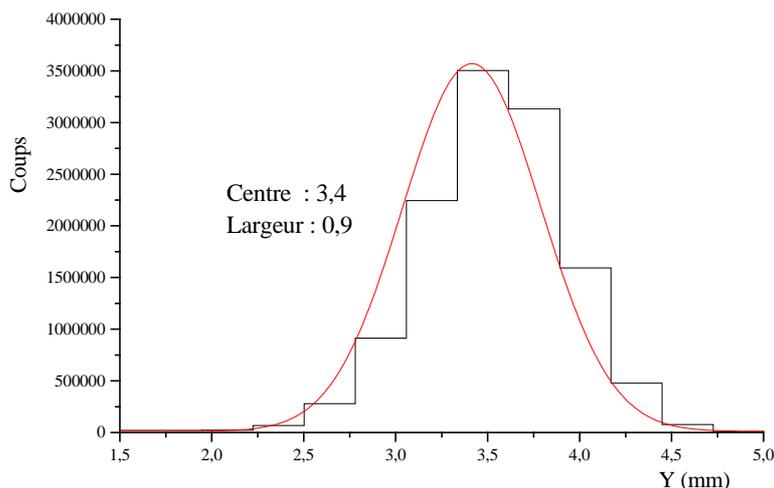


Figure II- 17 : Profil du faisceau de Ni^{24+} à 8 MeV/u obtenu à partir du gaz issu du jet supersonique (détection des ions CO^+).

III.2 Source ECR

La source ECR (Electron Cyclotron Resonance) utilisée [Geller 1981] [Sortais 1985] est de type ECR4-M et située dans l'enceinte du GANIL à Caen.

III.2.a Principe

Des atomes sont introduits dans la source sous forme de gaz. Au cours de collisions successives avec des électrons très chauds, ils sont fortement ionisés. L'obtention d'états de charge élevés nécessite deux conditions :

- ü un grand nombre de collisions avec les électrons ;
- ü une énergie cinétique des électrons la plus élevée possible.

La première condition est réalisée en confinant les ions dans une bouteille magnétique constituée de deux champs magnétiques statiques : l'un transverse créé par un hexapôle et l'autre longitudinal créé par deux solénoïdes (Fig. II-18). Les électrons sont également plongés dans le champ magnétique statique, il leur correspond une fréquence propre cyclotronique électronique. C'est un champ électromagnétique de même fréquence (14 GHz

dans notre cas) qui leur communique leur énergie cinétique de façon efficace grâce à la condition de résonance. Cette onde de radiofréquence ne chauffe que les électrons. Il en résulte un plasma très chaud d'électrons (agent ionisant très efficace) et un plasma d'ions multichargés très froid (très peu de dispersion en énergie des ions extraits).

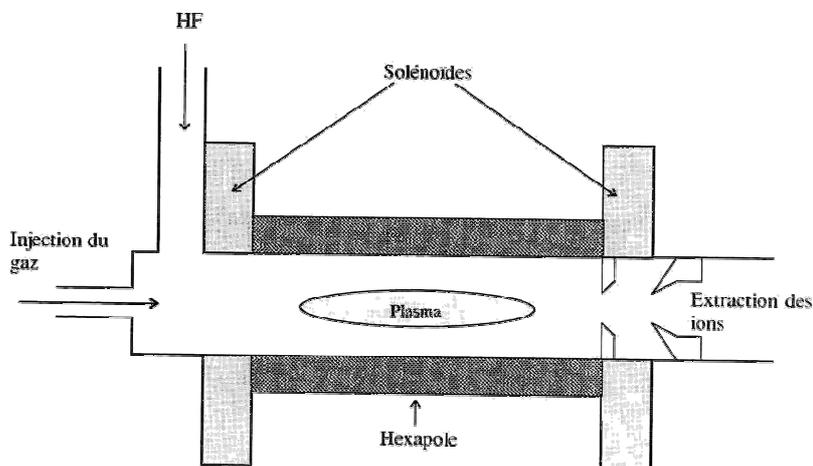
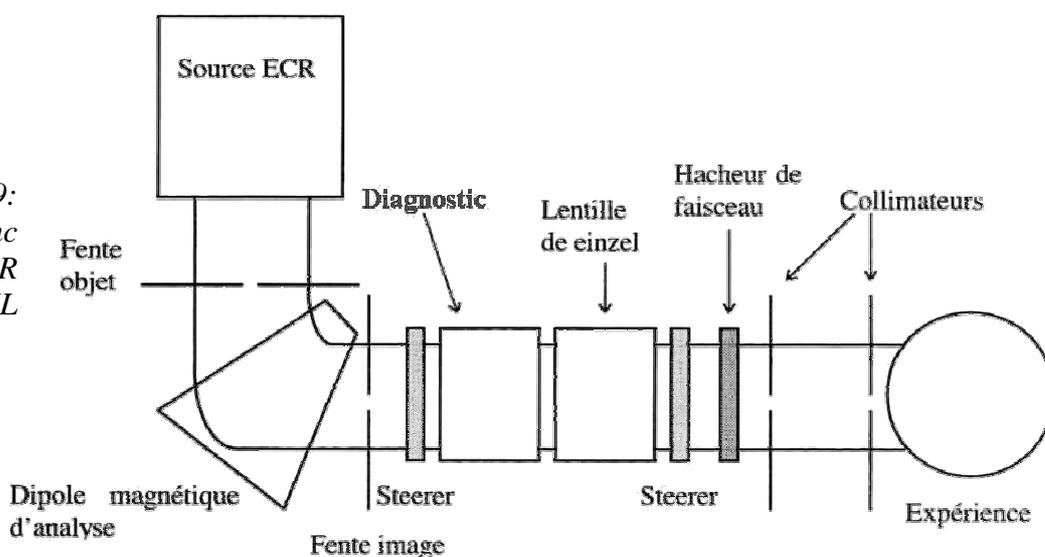


Figure II- 18 :
Schéma de principe
d'une source ECR

La source est portée à un potentiel $+U_S$ (quelques kV) tandis que les électrodes d'extraction sont reliées à la masse. Les ions extraits ont donc une énergie $(U_S \times q)$ eV où q est l'état de charge de l'ion. Les ions sont alors sélectionnés en q/m à l'aide d'un dipôle magnétique d'analyse (m est la masse de l'ion). Ils sont ensuite conduits vers la chambre de collision en passant par des déflecteurs magnétiques ("steerers") pour centrer l'axe du faisceau avec l'axe de la ligne, et une lentille électrostatique qui permet d'avoir un faisceau parallèle au point de collision (Fig. II-19). Un hacheur électrostatique composé de plaques parallèles associées à des collimateurs permet d'obtenir un faisceau pulsé.

Figure II- 19:
Schéma du banc
de source ECR
du
GANIL
(1998)



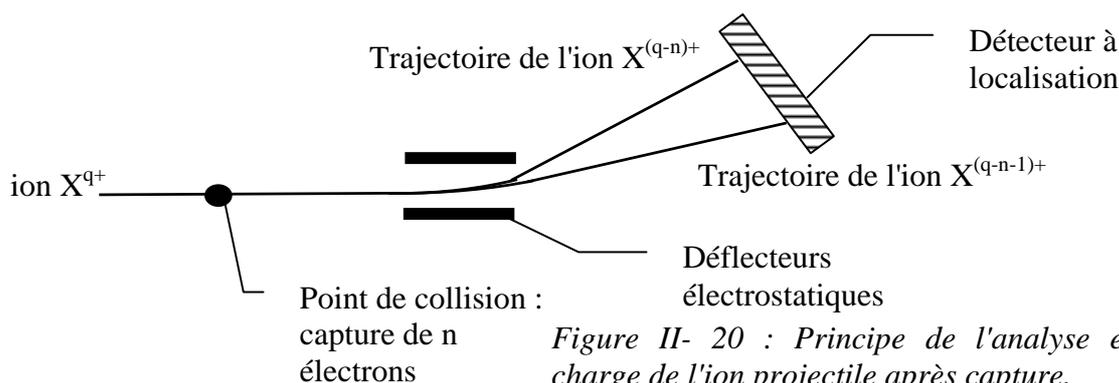
III.2.b Caractéristiques requises

α - Un faisceau pulsé

Les mesures de temps de vol, nécessitent de connaître l'instant de la collision. Un faisceau pulsé permet d'avoir une référence temporelle (en phase avec l'instant de la collision). De plus, en réduisant suffisamment la fréquence du faisceau pulsé on s'assure que les fragments produits au cours d'une collision ont le temps de voler jusqu'au détecteur, avant qu'une seconde collision ne se produise.

β - Un seul ion par pulse

C'est une contrainte supplémentaire aux caractéristiques requises dans le cas d'expériences sur les faisceaux du GANIL parce que l'on veut analyser la charge du projectile après collision, nous permettant ainsi de déterminer s'il y a eu capture lors de la collision. L'analyse en charge est obtenue en utilisant un champ électrique transverse à la trajectoire de l'ion projectile, ce qui permet de défléchir ce dernier, qui selon sa charge, ne sera pas détecté au même endroit sur un détecteur à localisation (Fig. II-20).



Cette analyse en charge n'est possible que si le faisceau projectile ne contient qu'un seul ion par pulse (fonctionnement ion par ion). On pourrait envisager un fonctionnement par paquet d'ions et adapter l'intensité pour qu'une seule collision se produise par paquet. L'analyse en charge, et le détecteur projectile permettraient de signer la capture et d'analyser le projectile actif. Malheureusement la capture en ligne (l'ion projectile peut capturer sur le gaz résiduel de la ligne de transport) est de l'ordre de 1% [Flechard 1999], du même ordre de grandeur que la fraction des ions du faisceau interagissant avec le jet supersonique. On détectera alors autant d'ions ayant capturés sur la cible que sur le gaz résiduel. Il ne sera alors plus possible de mettre en coïncidences les fragments et l'ion qui les a créé lors de la collision.

En résumé il faut que le faisceau soit pulsé (de l'ordre d'un pulse toutes les 6 μ s), et qu'il n'y ait qu'un seul ion par pulse. Pour cela nous employons le hacheur placé sur la ligne de faisceau (Fig. II-21) [Flechard 1999].

III.2.c Caractéristiques du faisceau

α - Caractéristique temporelle : le hacheur de faisceau

Ce hacheur est constitué d'un collimateur et de deux plaques horizontales de 100 mm de long, espacées de 10 mm auxquelles sont appliquées alternativement des tensions opposées U et $-U$ de $\pm 100V$ pendant une période Δt . Le faisceau est dévié par le champ électrostatique créé entre les plaques, et ne peut passer par le collimateur ($\phi 6mm$) placé à 2m en aval que pendant une fraction δt du temps δt_u de basculement des tensions (Fig. II-21)

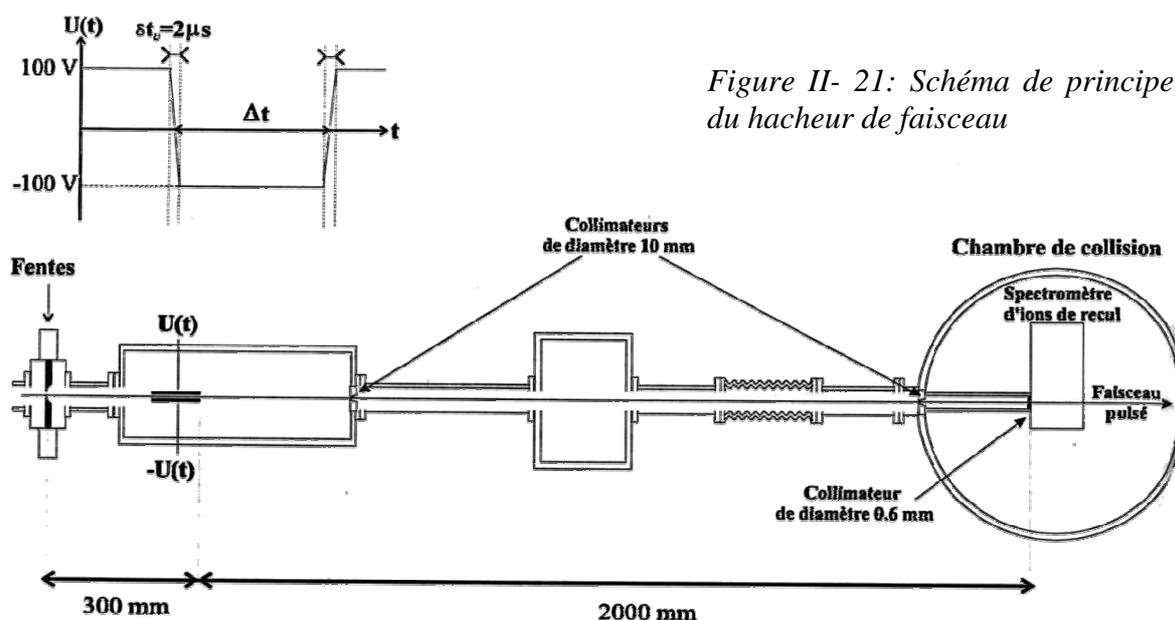


Figure II- 21: Schéma de principe du hacheur de faisceau

La durée δt_u étant fixe ($2\mu s$), ce hacheur délivre des pulses d'une durée δt qui dépend entre autres du rapport entre l'énergie cinétique de l'ion et sa charge. La période de ces pulses peut être choisie entre 5 et 50 μs . Une estimation de δt a donné la relation suivante [Flechar 1999]:

$$\delta t \approx \frac{U_s}{600} \text{ ns}$$

Comme nous utilisons un ion extrait à $U_s = 9kV$, chaque pulse dure $\delta t \approx 15 \text{ ns}$ (une mesure au chapitre III (§III-5.c) montrera qu'en fait δt est de 4 ns FWHM).

Utiliser le hacheur à $\Delta t = 11 \mu s$, laisse largement le temps aux ions créés lors d'une collision de voler jusqu'au détecteur (il faut environ 6 μs à un ion CO^+ pour être détecté).

Le hacheur étant réglé, en jouant sur les fentes objet et image de la ligne de faisceau, l'intensité du faisceau a été réduite pour ne pas avoir plus d'un seul ion par pulse faisceau (pulse avec un ion ou pulse vide). Pour cela, grâce aux taux de comptage, nous avons optimisé les coïncidences entre l'ionisation de la cible et un seul ion projectile à la charge modifiée

déecté. Nous avons ainsi obtenu un taux de collision de 150 événements par seconde, ce qui correspond à $1,65 \cdot 10^{-3}$ collision par pulse.

β - Caractéristique spatiale

Grâce aux fentes et aux collimateurs (notamment à celui de 0,6 mm –Fig.II-21), nous arrivons à obtenir un faisceau localisé de 0,8 mm de large (Fig. II-22). La méthode pour obtenir le profil du faisceau est expliquée au chapitre III §II-4.b.

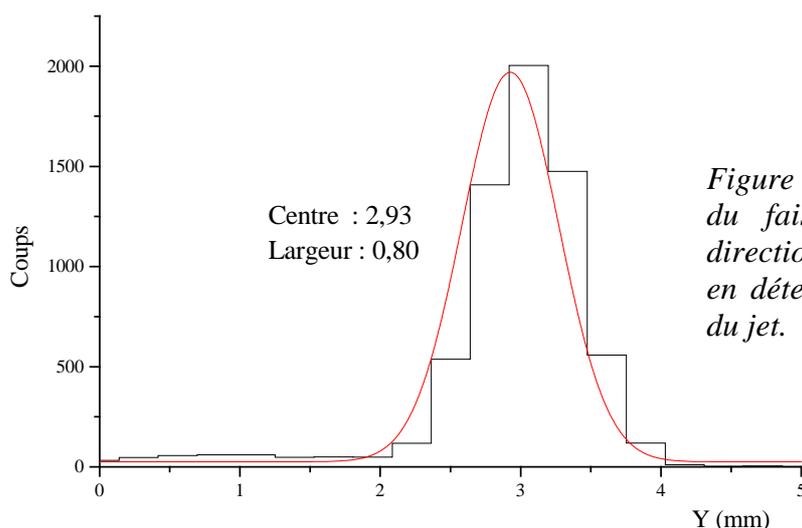


Figure II- 22 : Profil transverse du faisceau d'ions (selon la direction du jet). Profil obtenu en détectant les ions CO^+ issus du jet.

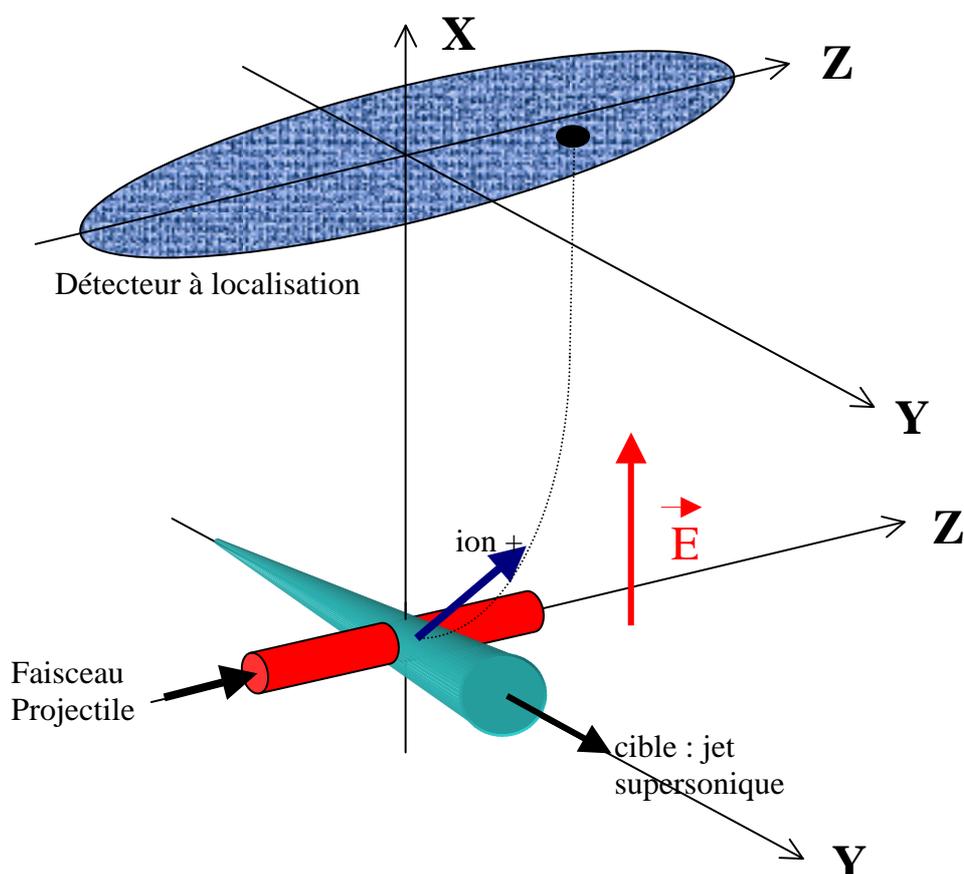


Figure II- 23 : Schéma récapitulatif du dispositif expérimental employé au cours des expériences.

IV Le détecteur à localisation

Le détecteur à localisation est composé d'un assemblage de 3 galettes à micro canaux (ou Micro Channel Plates : MCP) de 80mm de diamètre, placé devant deux anodes à ligne à retard croisées perpendiculairement (Figure II-24). L'anode à ligne à retard bidimensionnelle est un outil utilisé en physique nucléaire [Lee 1974] [Odland 1996] qui offre l'avantage d'avoir un détecteur au temps mort de l'ordre de quelques dizaines nanosecondes à moindre coût. Les récents progrès en électronique ont permis d'assimiler ce dispositif à un détecteur multi-impacts. Le détecteur utilisé a été acheté auprès de la société Roentdek et modifié par nos soins

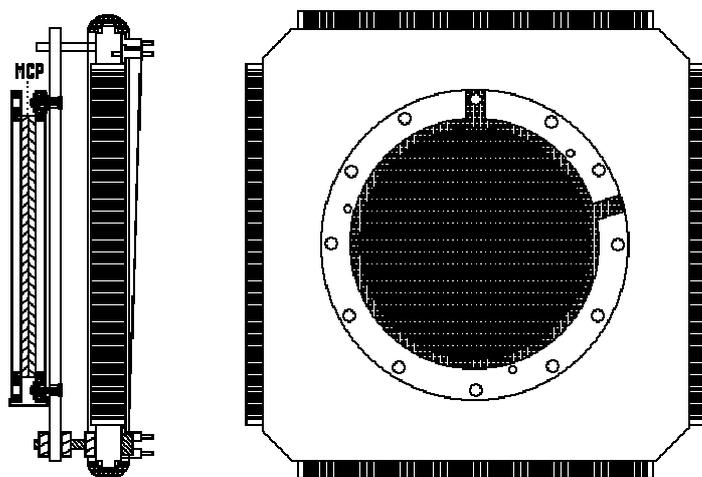


Figure II- 24 : Schéma du détecteur à localisation employé. Il est composé d'un assemblage de 3 MCP et de deux anodes à ligne à retard perpendiculaires définissant le plan de détection.

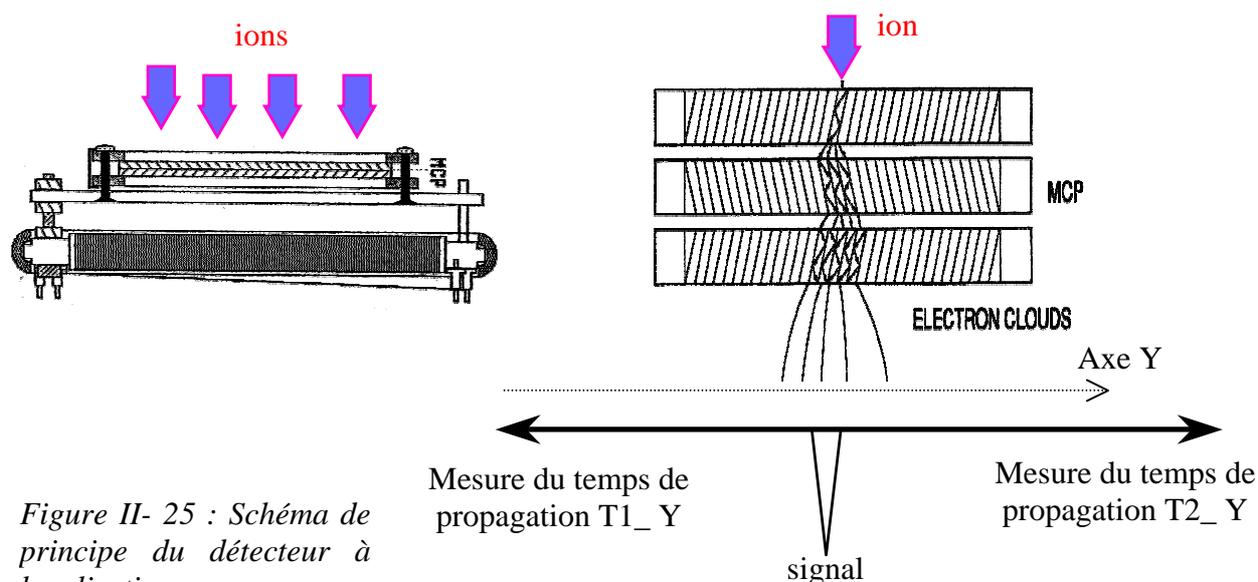


Figure II- 25 : Schéma de principe du détecteur à localisation

Lorsqu'un ion ou un atome ayant une énergie de l'ordre du keV entre dans un des canaux d'une galette microcanaux, il se produit au sein de ce dernier une avalanche d'électrons

secondaires. A la fin de ce processus d'avalanche, en sortie du canal, le nuage électronique formé est collecté par une anode à ligne à retard. On mesure alors les temps de propagation de ce signal vers les extrémités de l'anode (Figure II-25). De la mesure de ces temps ($T1_Y$ et $T2_Y$), on déduit la position initiale du signal sur l'anode, soit l'abscisse où a été détecté l'ion sur l'assemblage de galettes microcanaux.

L'abscisse y où a été détectée l'ion est alors donnée par :

$$y = \frac{V_{axial}}{2} \times (T1_Y - T2_Y) \quad (2. 22)$$

où V_{axial} est la vitesse de propagation du signal suivant l'axe considéré (il y a une différence entre V_{axial} et la vitesse réelle de propagation du signal dans le fil de l'anode -cf. Annexe A)

La longueur de l'anode selon l'axe OY, que nous noterons L_Y , étant constante, on peut supposer que la somme des temps de propagation dans l'anode l'est aussi :

$$L_Y = V_{axial} (T1_Y + T2_Y) = Cste \quad (2. 23)$$

Cette somme des temps de propagation va être très importante pour détecter des anomalies dans le fonctionnement du détecteur, car si tout fonctionne bien, $T1_Y + T2_Y$ est une constante. Nous verrons au §VII comment cette somme permet de vérifier que les réglages du détecteur sont corrects.

Ce détecteur bidimensionnel possède deux anodes perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Pour avoir les coordonnées Y et Z du point de détection, on mesure donc 4 temps de propagation. Pour mesurer le temps de vol, il faut un temps qui ne dépende pas de la position où est détecté l'ion. Le signal directement issu de la galette microcanaux est donc choisi pour les mesurer. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'annexe A pour de plus amples informations sur le détecteur.

V L'électronique d'acquisition

Le CIRIL étant situé sur le site du GANIL, nous avons bénéficié de la technologie de la physique nucléaire. Ainsi notre électronique d'acquisition est composée de modules aux formats NIM (Nuclear Instrument Module), CAMAC (Computer Automated Measurement And Control) et VME (Versa Module Europa). On peut regrouper l'électronique que nous avons employée en 4 groupes selon leurs fonctionnalités :

- ü les modules de traitement du signal analogique ;
- ü les modules de prise de décision (que nous appellerons fonction Trigger) ;
- ü les modules de codage de l'information (transformation analogique-numérique) ;
- ü les modules de gestion des données issues des codeurs.

V.1 Traitement du signal analogique

V.1.a *Présentation*

Le détecteur à localisation délivre des signaux rapides (≈ 200 MHz) et de quelques dizaines de millivolts (Cf. Annexe A). Nos expériences nécessitent la mesure des temps d'arrivée de ces signaux. Il faut donc mettre en forme ces signaux pour réaliser une mesure de temps d'arrivée. Pour cela, dans un premier temps, nous allons amplifier ces signaux grâce à des préamplificateurs rapides. Après quoi des discriminateurs à fraction constante seront employés pour déterminer les temps les séparant.

V.1.b *Préamplificateurs*

Le signal galette est positif, de quelques dizaine de millivolts avec un temps de montée de l'ordre de 2,5 ns. L'amplificateur ORTEC TFA 863 a été un compromis pour traiter les signaux issus des galettes ; sa bande passante est un peu faible (≈ 100 MHz), mais son gain ($\times 5$) est suffisant pour ne pas saturer et obtenir des signaux exploitables. Bien que sa bande passante eut été plus adaptée aux signaux issus des galettes, l'ORTEC VT120B saturait à cause de son trop fort gain ($\times 200$).

Quant aux signaux anodes, ils ont été traités soit par les amplificateurs différentiels livrés par la société Roentdek (amplificateurs différentiels DLA800), soit directement utilisés en sortie des transformateurs TP-104 (cf. Annexe A) lorsque leur amplitude est suffisante, ce qui est le cas avec un assemblage de trois galettes microcanaux.

Ainsi en sortie du système détecteur-préamplificateur, 5 signaux négatifs rapides (200 MHz), avec des amplitudes allant de 0 à quelques centaines de millivolts doivent être traités par les discriminateurs à fraction constante.

V.1.c *Discriminateur à fraction constante*

Deux tâches sont assignées au discriminateur à fraction constante :

- ü 1) discriminer un signal du bruit ;
- ü 2) déterminer l'instant d'arrivée du signal.

1Ø L'amplitude du signal est le critère permettant de discriminer ce dernier du bruit. Ainsi, si un signal électrique n'a pas l'amplitude suffisante déterminée par un seuil, il ne sera pas pris en compte et sera considéré comme du bruit. Le seuil du discriminateur est fixé par l'utilisateur et sa détermination est un point essentiel du réglage car il influence directement l'efficacité de détection du détecteur.

Lorsqu'un signal physique est discriminé par rapport au bruit, le discriminateur émet lors du passage du seuil un signal logique au format NIM (-0,8 V) sur une durée déterminée par l'utilisateur. La figure II-26 montre un exemple de discriminateur analogique possible : un comparateur. La figure II-27 présente la réponse temporelle d'un discriminateur NIM standard.

Figure II- 26 : Schéma d'un comparateur.

Si $V_{\text{entrée}} > V_{\text{seuil}}$ alors $V_{\text{sortie}} = +V$

Si $V_{\text{entrée}} < V_{\text{seuil}}$ alors $V_{\text{sortie}} = -V$

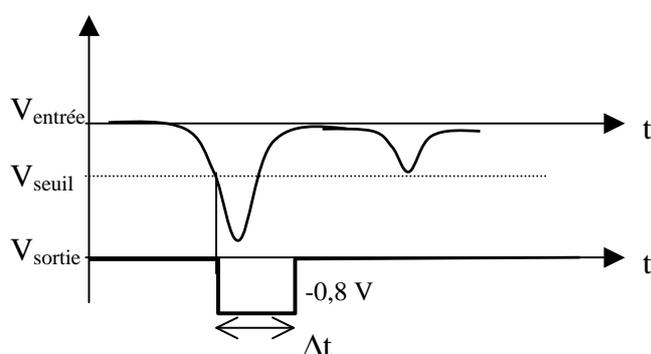
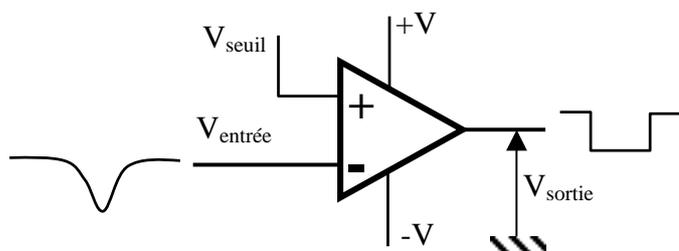


Figure II- 27 : Réponse temporelle d'un discriminateur NIM standard. Si $|V_{\text{entrée}}| > |V_{\text{seuil}}|$ alors $V_{\text{sortie}} = -0,8V$ durant un temps Δt choisi par l'utilisateur.

2Ø Déterminer précisément l'instant d'arrivée du signal est plus compliqué. En effet, si on veut une résolution de la prise de temps du signal inférieure à la largeur du signal lui-même, un simple discriminateur à seuil n'est pas suffisant. Le fait d'avoir un seuil fixe sur le discriminateur va créer une corrélation entre les prises de temps et la distribution d'amplitudes des signaux à discriminer (Fig. II-28). Cette dispersion du temps d'arrivée des signaux due à leurs différentes amplitudes est appelée "walk" (le "walk" est le "jitter" en temps dû à la discrimination).

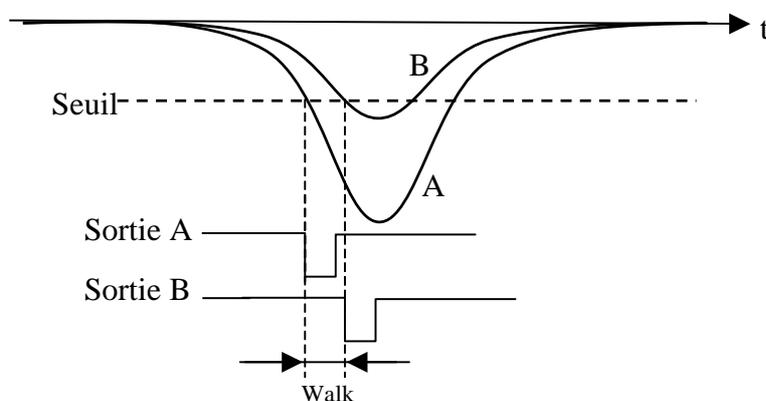


Figure II- 28 : Visualisation du "walk" sur la prise de temps engendré par un seuil fixe. Deux signaux coïncidents mais d'amplitudes différentes vont franchir le seuil à des instants différents.

Fixer une valeur de seuil n'est donc pas suffisant. Il faut se donner un critère relatif lié à l'amplitude du signal, comme par exemple se dire que le signal est arrivé à l'instant où il atteint son amplitude maximale ou une fraction de son amplitude maximale. Un Discriminateur à Fraction Constante (DFC) peut s'acquitter de cette tâche. Son principe est le suivant : le signal est dédoublé, une partie est inversée et atténuée, l'autre est retardée d'un temps τ . Si les deux parties sont sommées, le signal devient dipolaire, et le passage à 0V ("Zero-crossing") du signal est indépendant de son amplitude (Fig. II-29).

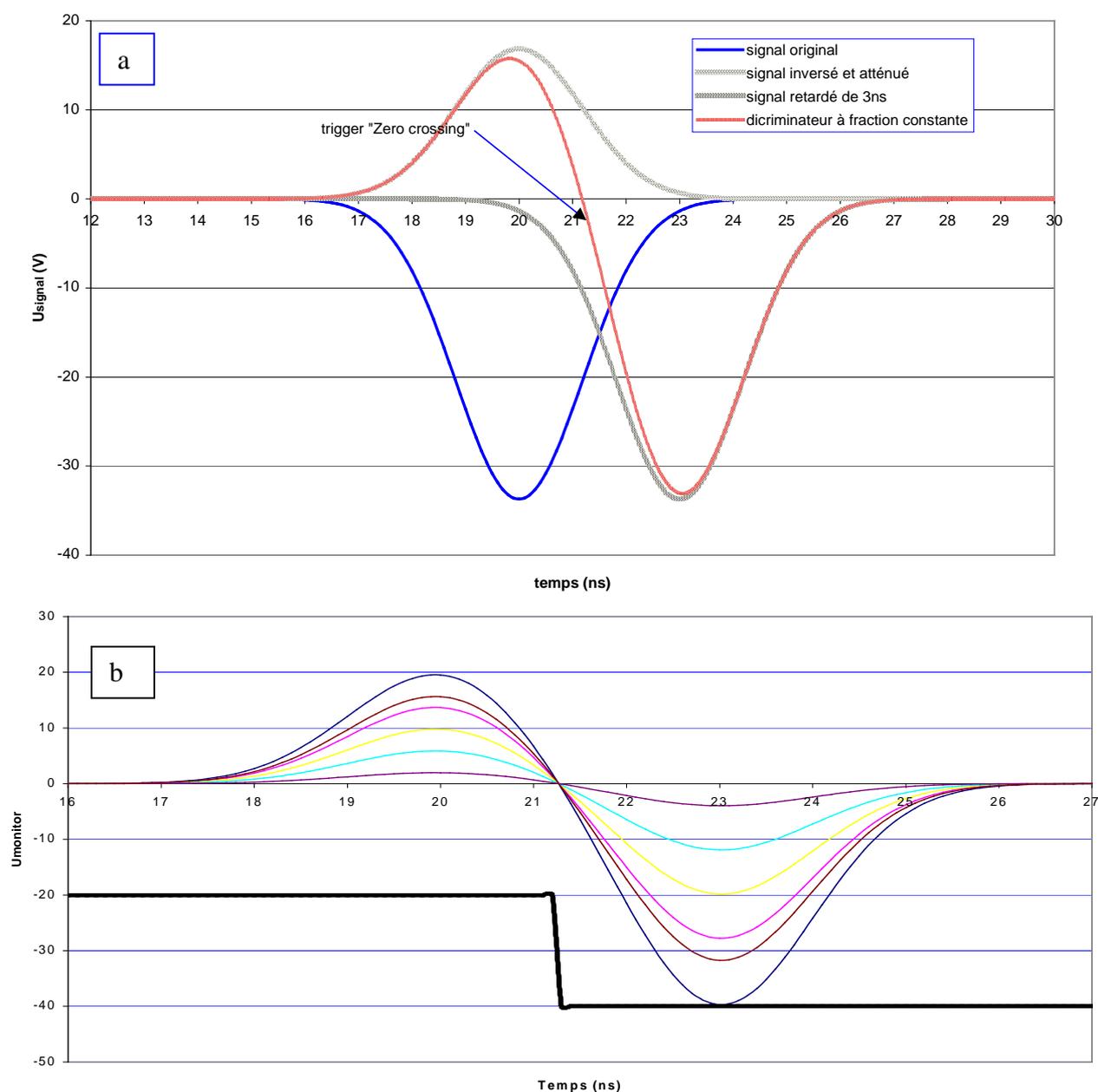


Figure II- 29 : Principe du DFC. La figure a) présente comment est transformé le signal pour être traité par le module. La figure b) montre que quelque soit l'amplitude du signal, le point d'inflexion du signal transformé passe par 0V toujours au même instant. Ce passage à 0V déclenche le signal logique (signal créneau figure b).

Cette méthode n'est applicable que si les signaux ont exactement la même forme, et notamment les mêmes temps de montée. Si ce n'est pas le cas, un walk se produit (Fig. II-30).

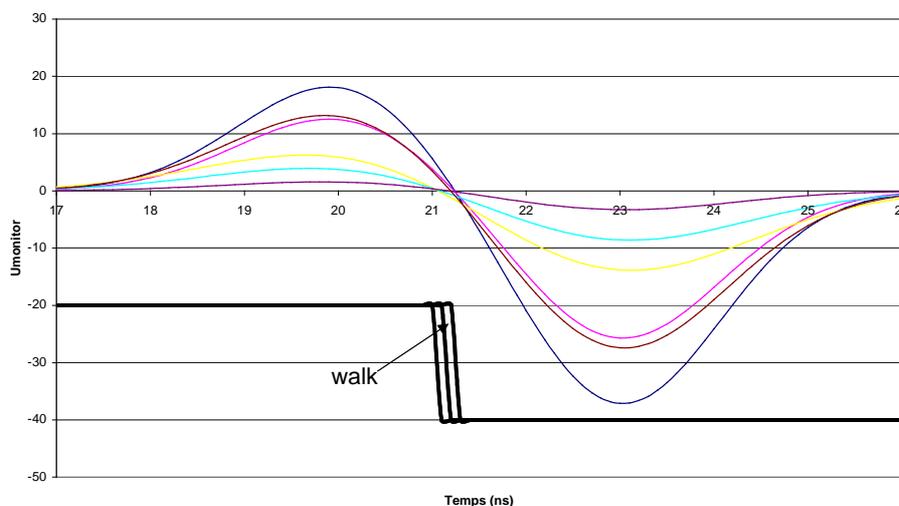


Figure II- 30 : Lorsque les temps de montée des signaux sont différents, le "zero- crossing" n'est plus un point unique. Un "walk" se produit.

Le signal des anodes à ligne à retard est formé par l'arrivée du nuage électronique sur 2 ou 3 spires. Par ailleurs, l'effet de peau (cf. Annexe A) dans le fil composant l'anode peut déformer ce signal. La forme du signal dépend donc de l'endroit où l'ion a été détecté. Toutes ces raisons font que le signal en entrée des discriminateurs à fraction constante n'a pas exactement la même forme d'une fois sur l'autre. Son temps de montée peut varier de $\approx 0,7$ ns (1 spire ϕ 0,8 mm ϕ 1,4 ns). Il sera donc impossible d'atteindre les ± 50 ps de résolution ultime du DFC 935 de ORTEC que nous employons. Il a été montré que la résolution de mesure de temps des signaux anodes dépend de l'endroit de détection. Une résolution de prise de temps de 220 ps a été obtenue pour une fenêtre de détection de 5 mm \times 5 mm, alors qu'intégrés sur toute la surface du détecteur, cette résolution est de 1 ns. [Jagutzki 2002].

Tout l'art du réglage sera de trouver le bon compromis entre le retard τ et le niveau du "zero-crossing". Bien sûr, ce réglage sera d'autant meilleur que le bruit sur le signal sera faible.

V.2 Le Trigger

Les phénomènes que nous voulons étudier ne sont pas majoritairement produits lors du passage d'un ion dans le dispositif expérimental. Ainsi lorsqu'un ion projectile traverse le spectromètre il a des chances de produire une réaction inintéressante (avec le gaz résiduel par exemple) plutôt qu'un bon événement. Par ailleurs nous avons à traiter plusieurs signaux en coïncidence provenant de différents détecteurs. Chaque détecteur a son bruit propre, ainsi tous les signaux reçus ne sont pas créés par le passage d'un ion projectile. Il faut donc déterminer quand un bon événement s'est produit, et si c'est le cas mettre en oeuvre une procédure appropriée de traitement de l'information.

V.2.a *Fonction du trigger*

Le trigger est l'ensemble de l'électronique dédié à la prise de décision. Ainsi lors d'expériences de coïncidences, c'est la présence simultanée de certains signaux qui pourra certifier que l'événement en cours est intéressant et exploitable.

Les triggers ont tous plus ou moins le même schéma de principe. Des signaux rapides indiquent quels détecteurs sont touchés au cours d'un événement. Chaque configuration d'arrivée des signaux rapides préalablement répertoriée, débouchera sur une prise de décision. Si l'événement est intéressant, toute l'acquisition est bloquée, et l'événement est lu et enregistré. Sinon, on passe à l'événement suivant sans sauvegarder ces données. Les modules standards utilisés dans le trigger sont des modules de logique (ET, OU), des générateurs de portes logiques ainsi que des retards à durée variable.

V.2.b *Exemple de trigger : MCR*

Le Module de Coïncidence Rapide (MCR) est un module au format CAMAC développé au GANIL permettant de faire des coïncidences entre 5 voies d'entrée. Lorsqu'un signal entre sur l'une des 5 voies, une fenêtre de coïncidence de durée choisie par l'utilisateur (de 100 ns à 4 μ s) est ouverte. Puis selon la présence de signaux sur les 4 autres voies pendant que la fenêtre de coïncidence est ouverte, le module envoie un signal d'acceptation ou de refus. Les fonctions ET/OU ainsi que les fenêtres retardées sont intégrées en un seul module, ce qui rend aisée la gestion du trigger. Ce module a cependant une fenêtre de coïncidence limitée à 4 μ s. Si l'on veut une fenêtre de coïncidence plus grande, un montage à partir de modules NIM (ET/OU, générateur de fenêtres...) sera nécessaire pour reproduire ces fonctionnalités.

V.3 Les Codeurs

V.3.a *Présentation*

Le codeur a pour but de transformer un signal analogique en grandeur numérique. Cette grandeur peut être l'amplitude du signal, sa surface, son instant d'arrivée, etc.. Un codeur a donc en entrée des signaux analogiques, et en sortie une valeur numérique. Cette valeur numérique va être codée en nombre binaire et doit transiter par un BUS de données jusqu'à l'ordinateur où l'on va traiter ces informations. Dans notre cas deux types de grandeurs sont codées :

- ü les temps d'arrivée des signaux temps de vol et anodes (d'où la position est déduite). Pour cela un TDC (Time to Digital Converter) est employé ;

- ü la charge libérée par les galettes (contenue dans le signal galette). Cette information nous sera utile pour régler les discriminateurs et s'assurer que les détecteurs fonctionnent bien. Pour cela un codeur de charge est employé : un QDC (Charge-to-Digital Converter).

V.3.b *Le QDC*

Le QDC permet d'intégrer et de coder la charge d'un signal pendant un temps donné. Nous avons utilisé le QDC1612F CAMAC de la société GAN ELEC. Pour mesurer la charge accumulée, un condensateur est chargé durant la fenêtre d'admission puis la tension aux bornes de ce condensateur est mesurée. Cette tension est convertie en un nombre binaire par un codeur d'amplitude et est proportionnelle à la charge accumulée. Lorsqu'une charge est enregistrée, le codeur doit être lu ou réinitialisé. Si le trigger révèle que l'événement n'est pas valide, une réinitialisation rapide est possible par l'application d'un signal logique en façade.

V.3.c *Le TDC*

α. Présentation

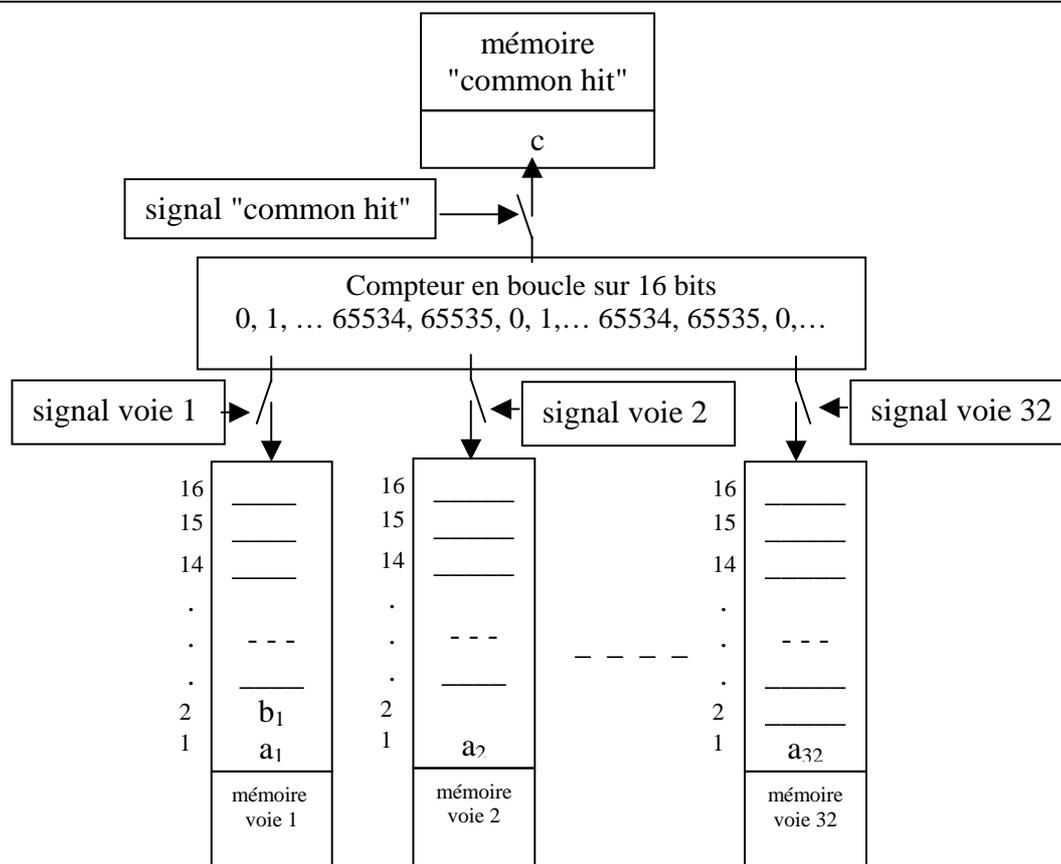
Le convertisseur temps-numérique (CTN) ou en anglais Time-to-Digital Converter (TDC) permet de mesurer les intervalles de temps séparant les impulsions START des impulsions STOP. Ces mesures sont alors disponibles sous un format binaire accessible *via* le bus CAMAC. Puisqu'au cours de nos expériences, des temps de vols sont mesurés et que les localisations sont déduites de mesures de temps de propagation, le TDC est la pièce maîtresse du dispositif expérimental.

Nous utilisons le TDC3377 de la société LECROY. Ce TDC fonctionne autour d'une horloge interne d'une fréquence de 250 MHz (extrapolée à 500 MHz) et d'un compteur 16 bits. Les 2 ns de période de l'horloge permettent d'avoir un pas de codage de 0,5 ns. Le codage des informations étant sur 16 bits, le temps maximal mesurable est de $2^{16} = 65536$ pas, soit environ 32,7 μ s. Par ailleurs les 32 voies du TDC disposent chacune d'une mémoire de 16 mots. Grâce aux 16 mots mémoire, on peut enregistrer jusqu'à 16 instants du compteur, soit 16 impacts d'ions au cours d'un même événement appelés "hits".

En résumé, le TDC3377 est un convertisseur temps-digital de 32 voies qui a la possibilité d'enregistrer 16 hits par voie au cours d'un événement sur un temps maximal de 32,7 μ s avec un pas de codage de 0,5 ns.

Le TDC3377 peut être utilisé de deux façons différentes : soit en "common start", soit en "common stop". En mode "common start", l'arrivée d'un signal "start" sur la voie "common hit" du TDC est prise comme référence temporelle ($t = 0$) et **déclenche** l'enregistrement des signaux (postérieurs) sur les 32 voies "stop". En mode "common stop", l'arrivée d'un "stop" sur la voie "common hit" du TDC est prise comme référence temporelle et **arrête** la mesure des signaux (antérieurs) sur les 32 voies "start".

D'une manière plus technique, lorsqu'un signal arrive sur une voie d'entrée, le numéro du compteur à cet instant est enregistré dans un mot de la mémoire de la voie correspondante (Fig. II-31). Les voies d'entrée ont chacune une mémoire de 16 mots, à l'exception de la voie "common hit" qui n'en a qu'un seul. Si l'on est en mode "common start",



En "common start" : $a_1 = a_1 - c$ $b_1 = b_1 - c$ $a_2 = a_2 - c$... $a_{32} = a_{32} - c$

En "common stop" : $a_1 = c - a_1$ $b_1 = c - b_1$ $a_2 = c - a_2$... $a_{32} = c - a_{32}$

Figure II- 31 : Principe de fonctionnement du TDC 3377. Chaque signal fait transférer en mémoire de la voie touchée le nombre présent sur le compteur. Après quoi, lors de la lecture, les durées séparant chaque voie du "common hit" sont calculées.

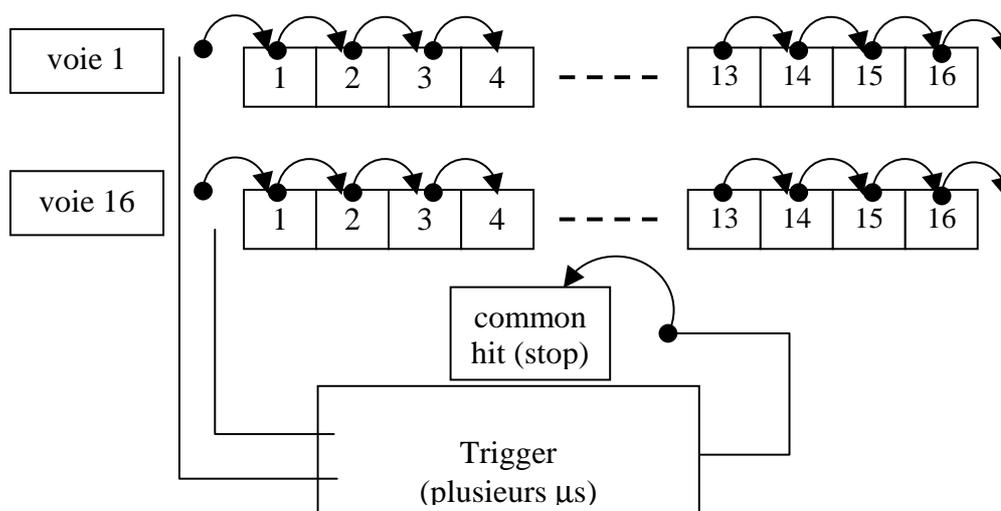


Figure II- 32 : Fonctionnement du TDC en "common stop". Un flux continu de données passe à travers les mémoires, créant ainsi un retard de l'information. Parallèlement, la décision de valider l'événement ou non est prise par le trigger. Si l'événement est bon, le common hit fige les mémoire et enclenche le processus de lecture du module.

le nombre contenu dans le mot "common hit" est soustrait aux valeurs enregistrées dans les mots des 32 mémoires. Si l'on est en mode "common stop", ce sont les valeurs des voies d'entrées qui sont soustraite au mot commun.

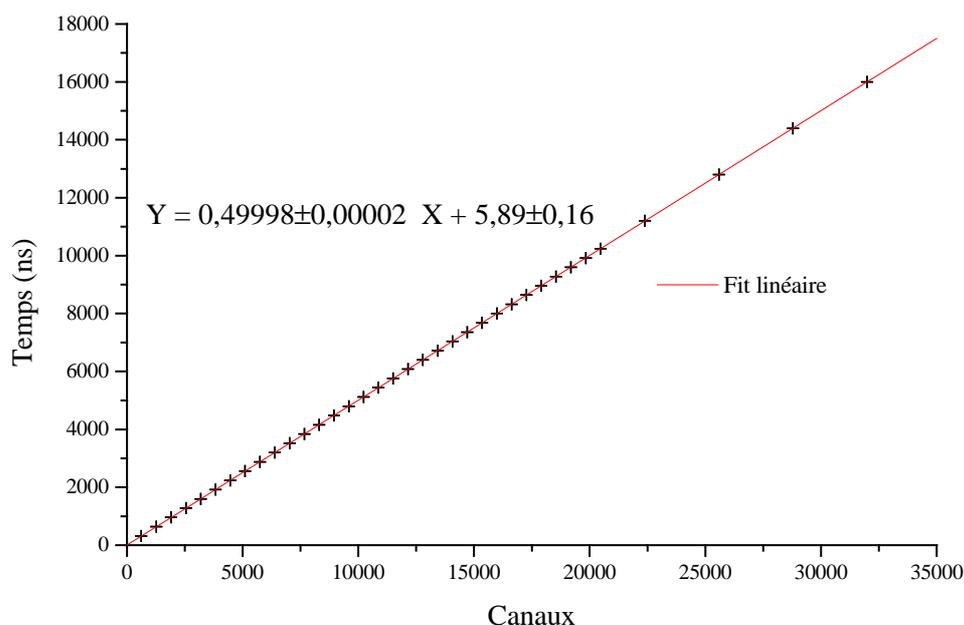
Nous utilisons le TDC en mode "common stop". Ce mode présente l'avantage que tous les événements sont enregistrés en continu dans la mémoire de chaque voie. Lorsque ces mémoires sont pleines (16 hits enregistrés) les hits les plus anciens sont éliminés. Il y a ainsi un flux continu de données qui transite *via* les mémoires de chacune des voies (Fig. II-32). Puis lorsque le trigger a détecté un bon événement, le TDC s'inhibe puis le module est lu. Ce mode permet ainsi en parallèle d'enregistrer provisoirement les données et de décider plus tard si ces données sont valides ou non. Ce traitement évite de retarder tous les signaux pendant la prise de décision de les enregistrer ou non (une dizaine de μ s dans nos expériences).

β. Caractéristiques du TDC3377

Une caractérisation de l'électronique a été menée, et en particulier du TDC 3377 de la société LECROY.

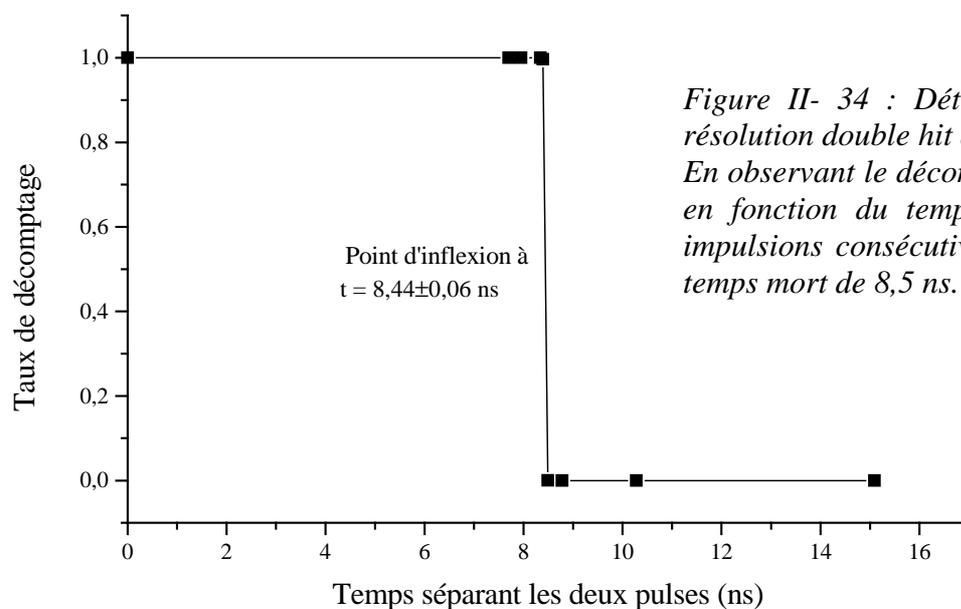
∅ Linéarité intégrale du codeur

A l'aide du Time calibrator 462 de la société ORTEC, nous avons pu vérifier la linéarité du compteur, ainsi que le facteur de conversion temps-canal (Fig. II-33). Comme au cours des expériences seules les différence d'instants d'arrivée nous intéressent, l'offset de 5 ns n'est pas un problème. Nous retiendrons que 1 canal du codeur représente 0,5 ns à 0,004% près.



Ø Capacité de double hit.

Nous avons vu précédemment que les pulses sont enregistrés en continu dans la mémoire de 16 mots de chaque voie. Une question se pose alors : quel temps minimum doit séparer deux impulsions consécutives pour être discriminées? Pour y répondre, nous avons injecté deux pulses consécutifs de 5 ns de largeur à mi-hauteur, séparés d'un temps variable et compté le nombre de pulses enregistré par le codeur. Le résultat de cette mesure est donné par la figure II-34.



V.4 Traitement de l'information.

Dans ce paragraphe nous décrivons les différentes étapes suivies par une donnée enregistrée par un codeur (QDC ou TDC) lorsque l'événement a été déclaré bon par le trigger. Au cours de ces expériences nous avons utilisé le système d'acquisition GANIL.

V.4.a Gestion temps réel des données

La gestion des données se fait en trois temps :

- ü on lit la donnée sur le codeur ;
- ü on la regroupe avec d'autres et on l'envoie sur le réseau ;
- ü l'ordinateur central réceptionne les données et les sauve en priorité sur un support magnétique.

α) L'automate événement par événement

Cet automate est exécuté par un processeur situé dans le châssis VME, envoyant des ordres au châssis CAMAC. L'automate va donc accomplir des tâches sur les modules CAMAC à chaque fois qu'un événement valide a été détecté. Lorsque le trigger détecte un bon événement, les tâches suivantes sont exécutées séquentiellement :

- ü envoi du signal inhibiteur des DFC ;
- ü lecture du module QDC ;
- ü lecture du module TDC ;
- ü réinitialisation du module QDC ;
- ü réinitialisation du module TDC ;
- ü suppression du signal inhibiteur des DFC.

Nous abordons ce sujet pour bien souligner l'importance du signal inhibiteur des DFC. Ces actions sont exécutées séquentiellement et ne sont pas instantanées. Ainsi par exemple entre la réinitialisation du QDC et du TDC, il peut s'écouler une dizaine de micro secondes. C'est un intervalle de temps durant lequel un événement peut se produire. Ainsi le QDC va enregistrer cet événement et va attendre d'être lu. Or le TDC, qui n'était pas réinitialisé à l'instant de l'événement, ne l'a pas enregistré. Lorsque le TDC aura enregistré un autre événement, les deux codeurs vont être lus comme s'ils avaient enregistré des données coïncidentes. La structure en coïncidence des données enregistrées n'est donc plus préservée. En inhibant les DFC (en attaquant l'entrée "inhibit" du module avec le niveau à $-0,8$ V issu d'un Convertisseur Numérique Analogique inclus dans le module TC –Fig.II-37) durant les opérations de l'automate, on évite un tel problème de décorrélation des données.

β) Transfert et sauvegarde des données

Les données lues via le bus CAMAC sont transférées au châssis VME où un processeur les regroupe en buffers. Ces buffers sont alors envoyés via le réseau Ethernet à la station de travail. La station les réceptionne et sauve en priorité ces buffers de données sur bande magnétique (DLT). Ces bandes seront relues ultérieurement pour analyse.

V.4.b Pré-traitement en ligne

Lorsque la station de travail reçoit les buffers de données, sa tâche prioritaire est de les sauver sur bande DLT. Parallèlement, la station effectue en tâche subalterne une pré-analyse des données sauvegardées. Cette visualisation en ligne permet de rester interactif avec le dispositif expérimental, et de pouvoir contrôler le fonctionnement de ce dernier au cours de l'expérience (cf. chap II §VII). Ce pré-traitement en ligne est assuré par l'acquisition GANIL.

VI Description des deux types d'expériences

Au cours de ce travail de thèse, nous avons principalement mené une campagne d'expériences sur les faisceaux de la sortie moyenne énergie (Chap.II §III-2.) du GANIL, mais aussi plus marginalement, quelques tests sur les faisceaux de basse énergie d'une source ECR (Chap.II §III-1).

VI.1 Expériences à haute énergie

Les ions utilisés en sortie SME ont les caractéristiques décrites dans le tableau II-C.

Ion Projectile	Energie
$^{18}\text{O}^{7+}$	11,4 MeV/u
$^{107}\text{Ag}^{38+}$	8 MeV/u
$^{70}\text{Zn}^{27+}$	10 MeV/u
$^{58}\text{Ni}^{24+}$	8 MeV/u

Tableau II- C : Ions projectiles utilisés lors des expériences à haute énergie.

VI.1.a *Configuration de l'expérience*

Le dispositif se compose du spectromètre de temps de vol associé au détecteur à localisation pour analyser les fragments créés au cours de la collision. Pour détecter l'instant de passage du projectile, une feuille d'aluminium est placée sur sa trajectoire après le spectromètre (Fig. II-35). En la traversant, l'ion arrache des électrons à la feuille. Ces électrons sont alors détectés par un channeltron signant ainsi le passage de l'ion. Un autre channeltron est aussi employé. Il sert à détecter les électrons émis lors de la collision de l'ion avec le jet supersonique.

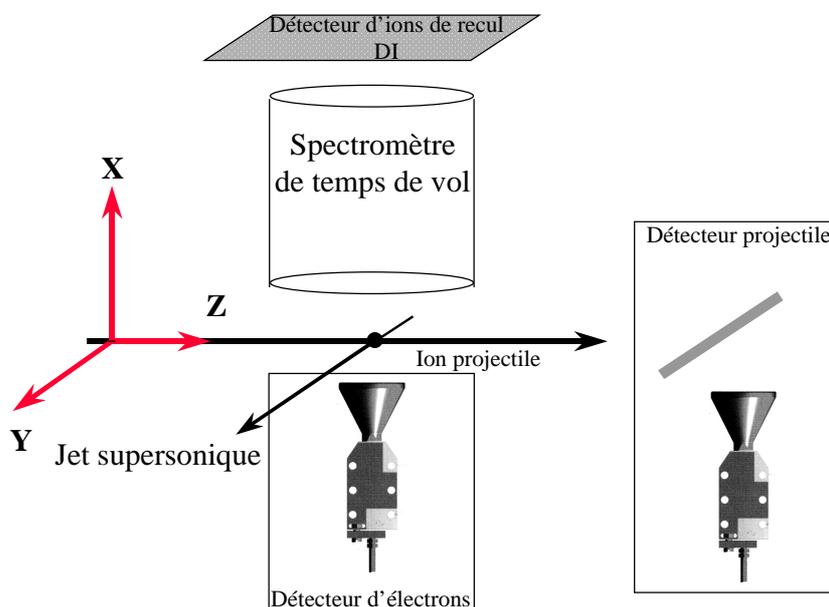


Figure II- 35:
Schéma du dispositif
expérimental pour les
expériences faites en
SME

VI.1.b Détecteur d'électrons

L'un des objectifs de cette expérience était de démontrer que le dispositif peut fonctionner avec un faisceau quasi-continu.

Le faisceau du GANIL est composé de paquets d'ions présents toutes les 100 ns, il faut donc réduire son intensité pour avoir une répartition des collisions espacées de 6 μ s en moyenne (cf. Chap.II §III.2), limitant ainsi le nombre de réactions par paquets consécutifs, et ainsi les fausses coïncidences. Une difficulté est de savoir quand une molécule a perdu un ou plusieurs électrons sous l'effet d'une collision. A ces énergies de collision, l'ionisation est le processus primaire majoritaire (par rapport à la capture). Pour détecter le ou les électrons émis, on ajoute un channeltron dans le spectromètre. Ce signal sera alors la clé du trigger.

La figure II-36 représente la configuration du spectromètre utilisé lors des expériences en SME.

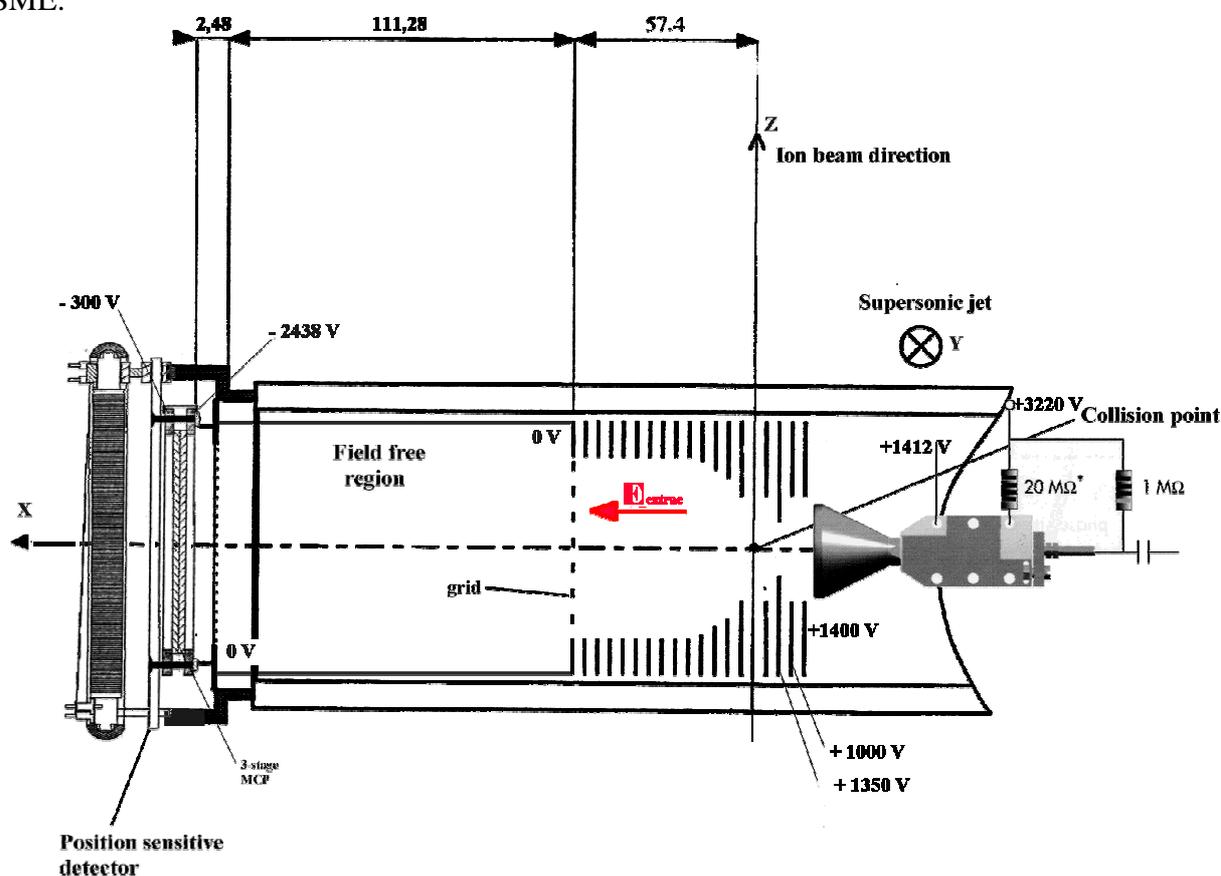


Figure II- 36 : Schéma de la configuration du spectromètre lors des expériences sur la sortie SME.

VI.1.c L'électronique d'acquisition

Les faisceaux du GANIL sont pulsés (Chap.II §III-1) et dans les salles d'expérience on a accès au signal de synchronisation des cyclotrons (appelé signal "HF"). Ce signal sinusoïdal d'environ 100 MHz (variant selon les ions à accélérer) est en phase avec les paquets d'ions

issus du cyclotron. Mis en coïncidence avec le détecteur projectile, ce signal nous permettra d'éliminer le bruit de fond du détecteur qui lui n'est pas synchrone avec les cyclotrons.

Le trigger employé au cours de ces expériences devait être alors une triple coïncidence entre le signal Haute Fréquence (HF), le détecteur ion projectile et le détecteur d'électrons éjectés lors de la collision (Fig. II-36). En effet ces trois signaux sont suffisamment rapprochés dans le temps pour pouvoir prendre une décision rapide. Les fragments ne seront détectés qu'après leur temps de vol qui peut durer des dizaines de μs , aussi n'entrent-ils pas dans le trigger (la connections à la voie 2 du MCR sert uniquement lors des réglages).

Cependant au cours du temps le détecteur projectile s'est avéré défectueux, aussi au final seule la double coïncidence signal haute fréquence (HF) et électrons de la collision à la décision rapide. Le résultat fut tout à fait satisfaisant. De par la limitation du temps de vol des fragments à $4 \mu\text{s}$ à cause de la fenêtre de coïncidence du MCR (FC sur la Figure II-37), nous n'avons pas utilisé ce dernier lorsque nous nous sommes intéressés à des fragments plus lourds (allant jusqu'à $30 \mu\text{s}$ de temps de vol). Aussi avons nous remplacé le MCR par un assemblage de modules de coïncidence et de retard à durée variable (Fig. II-38).

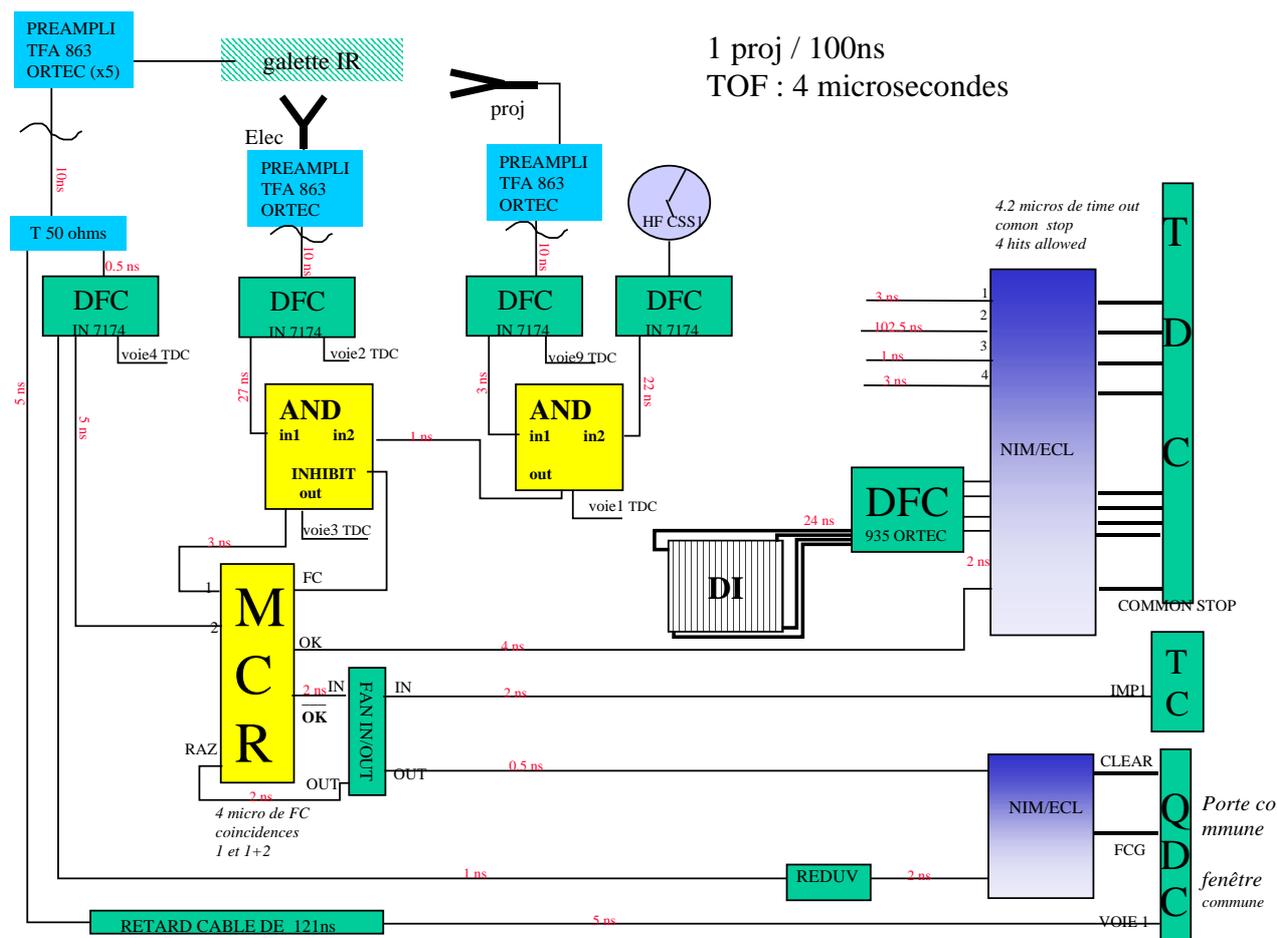


Figure II- 37 : Configuration de l'acquisition pour les expériences en SME lorsque les fragments ont des temps de vol inférieurs à $4 \mu\text{s}$. Cette restriction est imposée par le module MCR.

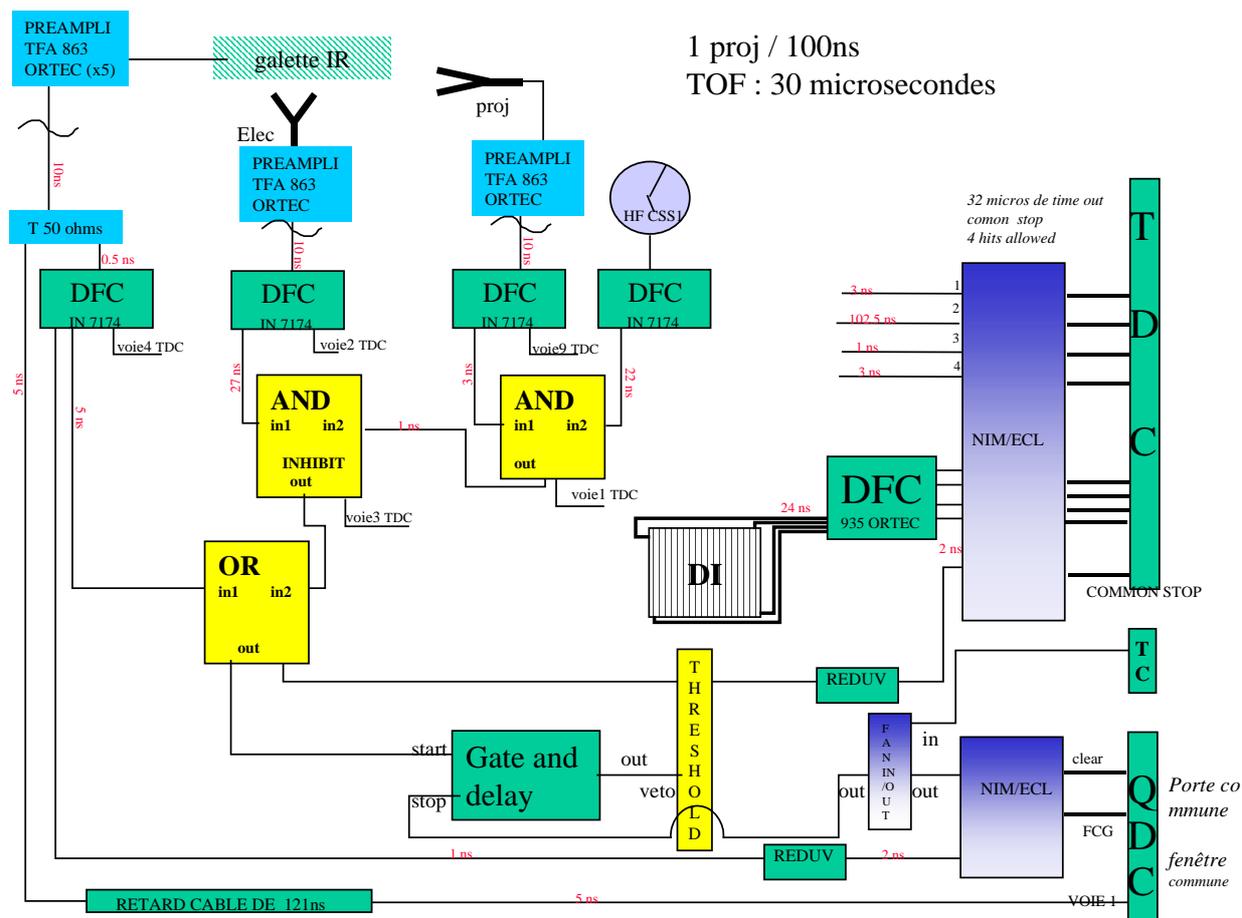


Figure II- 38: Configuration de l'acquisition pour les expériences en SME lorsque les fragments ont des temps de vol allant jusqu'à 30µs. Le module MCR a été remplacé par un ensemble de portes logiques et de fonctions ET.

VI.2 Expérience à basse énergie

Les ions utilisés ont les caractéristiques décrites dans le tableau II-D.

Ion Projectile	Energie
$^{16}\text{O}^{7+}$	4keV/u
$^3\text{He}^{2+}$	11keV/u

Tableau II- D : Ions projectile utilisés lors des expériences de basse énergie.

VI.2.a Configuration de l'expérience

Comme nous l'avons décrit précédemment (chap.II §III-1.b), notre dispositif expérimental se compose du spectromètre d'analyse des fragments et de la cible qu'est le jet supersonique. Placé en amont le spectromètre, deux plaques parallèles sous tension permettent une

déflexion des ions projectiles en fonction de leur état de charge. Ces ions projectiles sont alors analysés en charge sur un détecteur à localisation DP (Détecteur Projectile) (Fig.II-39).

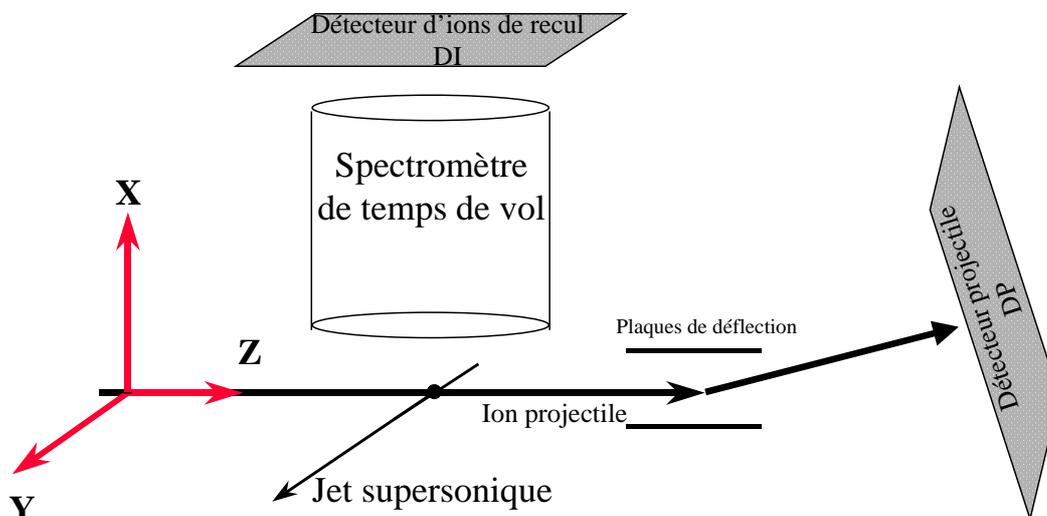


Figure II- 39 : Schéma du dispositif expérimental lors de l'expérience à basse énergie.

VI.2.b Analyse en charge du projectile

La spécificité des ions basse énergie est qu'ils sont suffisamment lents pour pouvoir être analysés en charge en sortie du spectromètre [Flechard 1999] (Chap.II §III-1.c). En détectant les ions projectiles moins chargés que ceux en sortie de source, on ne s'intéresse qu'aux événements associés à une capture électronique (processus majoritaire dans ce domaine de vitesses). Au cours de l'expérience (Fig. II-40), nous avons placé le détecteur projectile de telle sorte que seuls soient détectés les ions projectiles de charge $(q-1)$ et $(q-2)$ (les ions O^{6+} et O^{5+} , pour le faisceau de O^{7+} et les ions He^+ et He neutre pour le faisceau de He^{2+}).

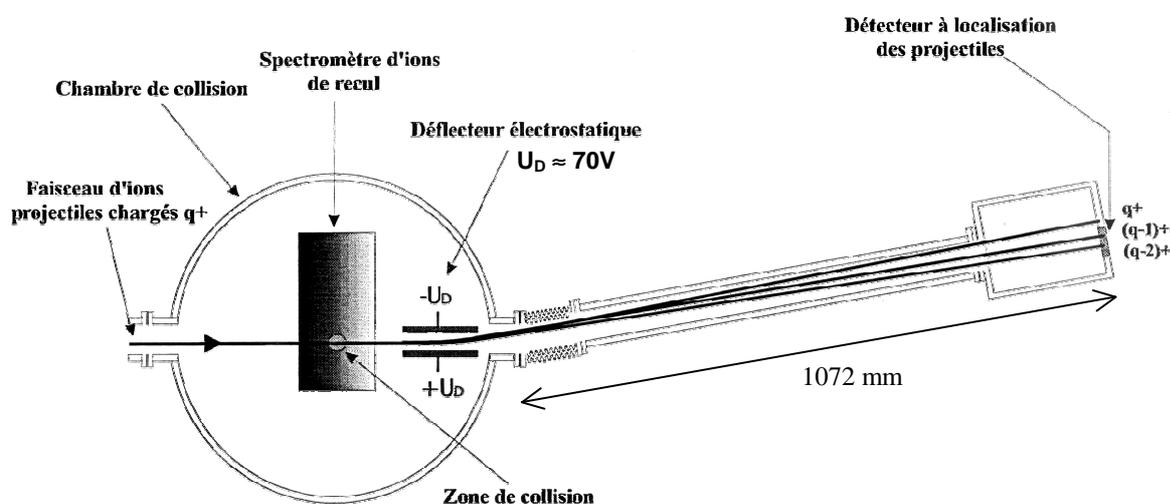


Figure II- 40 : Schéma du dispositif d'analyse en charge du projectile après collision.

VI.2.c Déflexion du faisceau dans le spectromètre

Pour obtenir un angle solide de 4π stéradians, les ions formés lors de la collision dans le spectromètre sont soumis à un champ électrique de 200 V/cm. Or ce champ électrostatique est suffisamment fort pour dévier des ions projectiles animés de 4 keV/u de leurs trajectoires initiales. Ainsi la trajectoire des ions dans le spectromètre n'est pas rectiligne. Qui plus est, la déviation est telle que les ions projectiles peuvent ne pas sortir du spectromètre pour être analysés, ou même ne pas croiser le jet. La solution choisie est de mettre en entrée et en sortie du spectromètre de petits déflecteurs ("steerers") qui vont permettre de compenser l'effet du champ d'extraction et ainsi permettre au faisceau de croiser le jet et de sortir du spectromètre (Fig. II-41).

La figure II-42 présente la configuration du spectromètre dans son ensemble lors des expériences de basses énergie projectile.

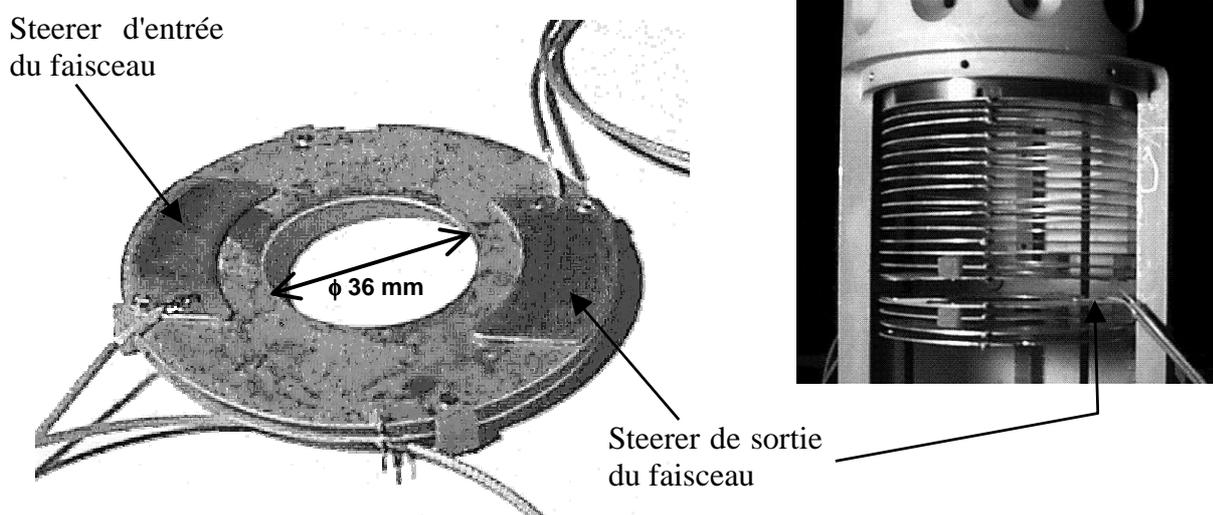


Figure II- 41 : Photographies des électrodes sur lesquelles sont collés par un isolant les déflecteurs de correction de trajectoire du faisceau.

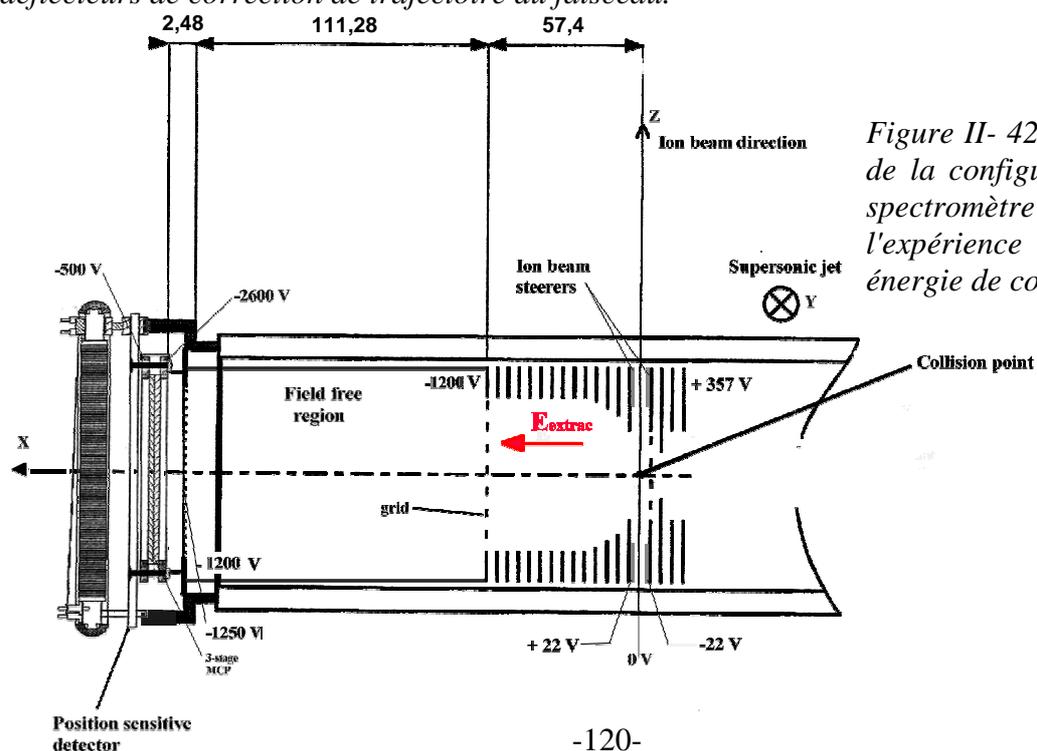


Figure II- 42 : Schéma de la configuration du spectromètre lors de l'expérience à basse énergie de collision.

VI.2.d L'électronique d'acquisition

Au cours de cette expérience nous avons choisi le trigger suivant : un événement est valide si au moins un ion est détecté sur le détecteur projectile (DP) en coïncidence avec le signal hacheur (Chap.II §II-2.c). Le détecteur projectile étant placé pour ne détecter que des ions projectiles ayant changé de charge, on est sûr que l'événement correspond à la capture d'un ou plusieurs électrons par le projectile. La triple coïncidence entre le hacheur, le projectile et les fragments n'a pas été choisie car la fenêtre de coïncidence du MCR n'était pas assez longue pour permettre aux fragments de voler jusqu'au détecteur DI. Le schéma suivant résume l'électronique employée (Fig. II-43).

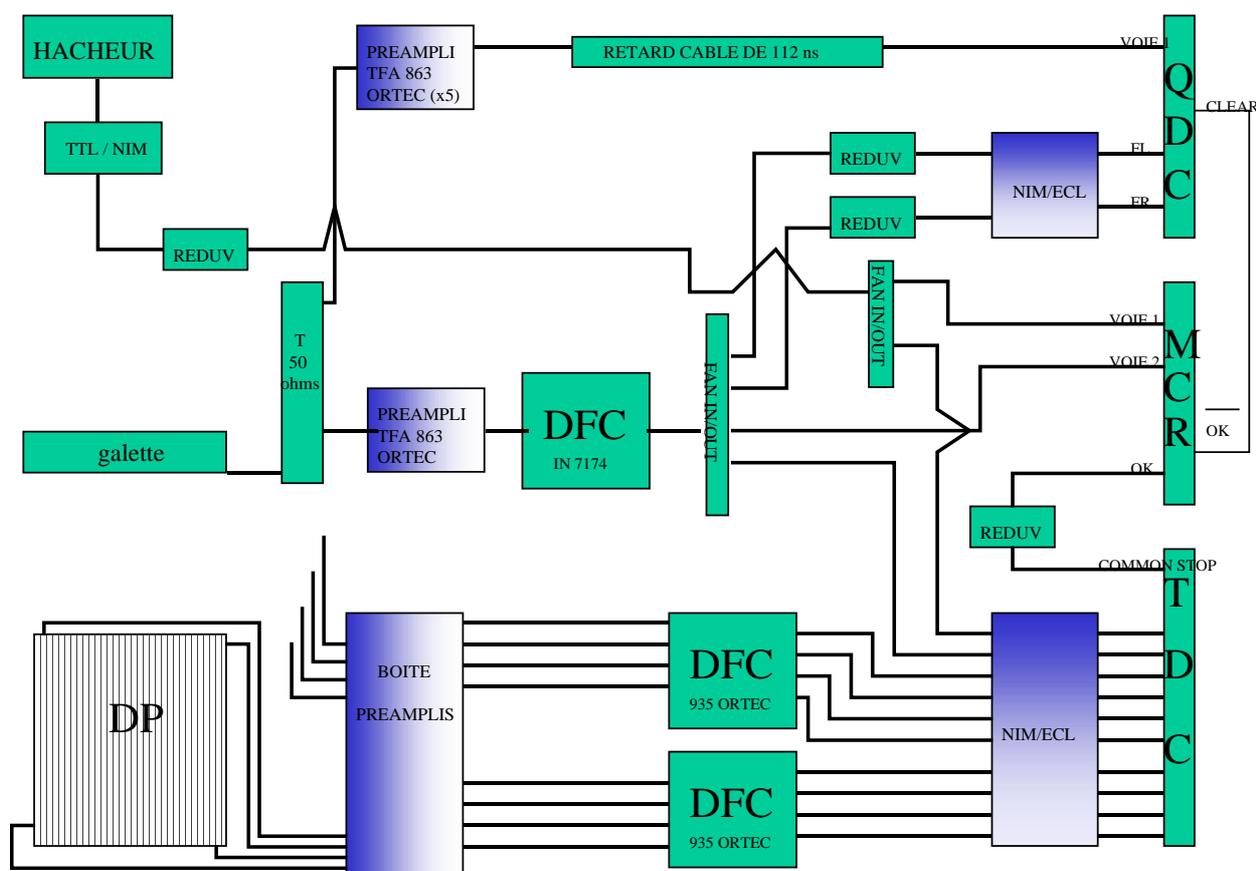


Figure II- 43: Schéma de l'électronique employée au cours des expériences à basse énergie.

VI.2.e Le trigger de l'expérience à basse énergie

Nous verrons chap.III §I-2.c que notre référence en temps pour les expériences à basse énergie est l'arrivée du projectile sur le détecteur DP. En supposant que les ions projectiles ont tous la même vitesse, on a alors une référence commune en temps.

Une énergie de 4 keV/u pour des ions O^{7+} correspond à une vitesse de : $V_{proj} \approx 8,785 \cdot 10^5$ m/s. Cela signifie qu'un millimètre est parcouru en 1,14 ns. Ainsi si un ion projectile ionise deux

molécules cibles distantes de 1 mm (dimension de la zone de collision), deux fragments identiques arriveront sur le détecteur séparés de 1,14 ns (Fig. II-44).

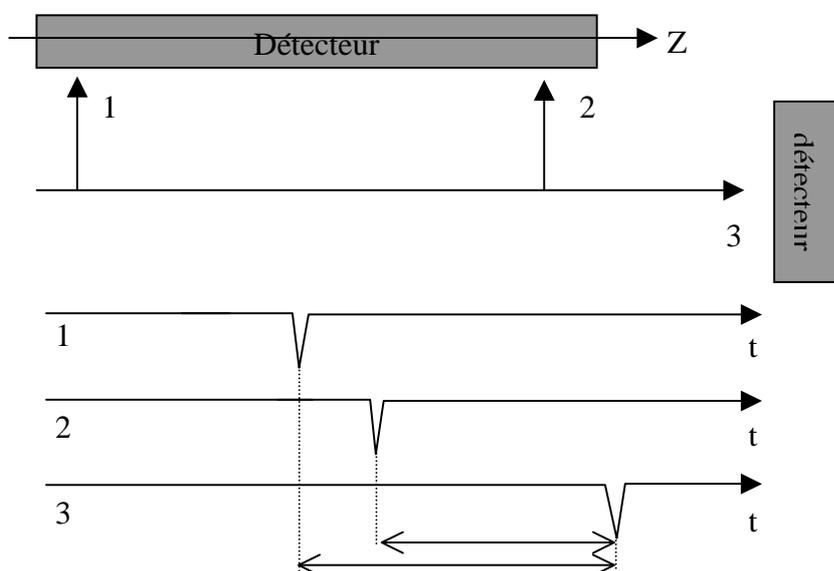


Figure II- 44 : Principe de la dépendance du temps de vol avec l'abscisse Z de détection. Pour mieux comprendre supposons qu'un même ion projectile crée 2 fragments consécutifs sur son parcours. Le premier fragment est créé à l'instant 1 et le deuxième à l'instant 2 par l'ion projectile qui est détecté à l'instant 3. L'instant 3 est la référence temporelle. Des temps de vols d'ions identiques apparaîtront différents selon la position de création des fragments.

La figure II-45 représente le temps de vol des ions CO^+ (ainsi que l'isotope 29) en fonction de la position de la collision sur l'axe du faisceau. On peut observer le contraste entre les molécules cible ionisées provenant du gaz résiduel, et celle provenant du jet (plus nombreuses). On remarque aussi une dépendance entre le temps de vol de l'ion CO^+ et sa position de départ. Cette dépendance est composée de deux parties, une linéaire et une incurvée aux extrémités de l'axe Z. La partie linéaire correspond à la vitesse du projectile qui lie linéairement distance parcourue et temps de vol. Ainsi le projectile a parcouru environ 60 ± 1 canaux de longueur (16,6 mm) en environ 40 canaux de temps (20 ns), ce qui est en parfait accord avec la vitesse de 878510 m/s du projectile.

Lors de l'expérience avec l'ion O^{7+} à 4 keV/u, la résolution de la mesure de temps de vol ne peut être inférieure à 1,4 ns puisque le jet fait 1 mm de largeur, détériorant ainsi la mesure du vecteur vitesse et donc du KER. Ainsi on aura tout intérêt lors d'expérience à basse énergie :

- ü rendre la cible aussi fine que possible ;

- ü avoir des temps de vol le plus long possible pour être moins sensible au temps de parcours du projectile dans la cible.

Les parties incurvées de la figure II-45 semblent être dues à l'inhomogénéité du champ électrique au voisinage des électrodes. Le diamètre de l'électrode se trouvant juste après la zone de collision est de 30 mm, et ceci correspond bien à toute la longueur de l'image du faisceau sur l'axe Z (108 canaux). Grâce à la linéarité entre le temps de vol et la position en Z,

on peut supposer que le champ électrique est homogène dans un rayon de 8,4 mm (60/2 canaux \times 0,279 mm/canal) autour du centre du spectromètre.

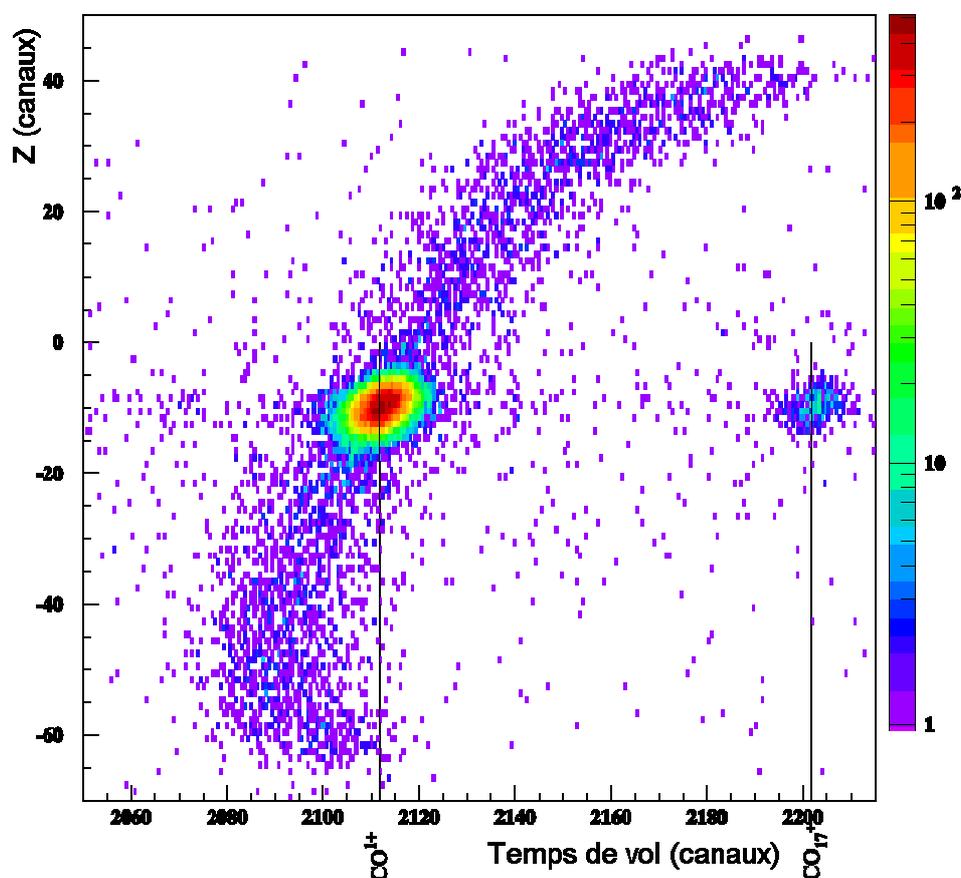


Figure II- 45 : Mise en évidence de la dépendance du temps de vol avec l'abscisse Z de la collision. Le projectile parcourant 1 mm en 1,14 ns, les ions créés à l'entrée du spectromètre auront un temps de vol plus court que ceux créés à la sortie du spectromètre.

Remarque : La présence des déflecteurs sur les électrodes d'extraction autour de la zone de collision détériore l'homogénéité du champ dans cette région. Cependant celui-ci reste suffisamment homogène dans un rayon de 8,4 mm autour de la zone de collision, pour ne pas détériorer les trajectoires de vol des fragments (où les électrodes ont un diamètre interne de 36 mm -Fig.II-41). Le diamètre interne des électrodes étant de 62 mm de diamètre en sortie de zone d'extraction, on peut exclure tout effet majeur de l'inhomogénéité de champ sur nos mesures.

Le dispositif expérimental ayant été présenté, nous allons aborder à présent les indicateurs permettant de s'assurer de la qualité du réglage du dispositif.

VII Moyens de contrôle de l'expérience

Dans ce paragraphe, nous présenterons quelques spectres très utiles au cours des expériences pour s'assurer que les différents réglages à effectuer le sont correctement.

VII.1 Réglage des seuils des discriminateurs

Nous verrons au paragraphe §I-3.a du chapitre III qu'un événement sera validé si on a enregistré le même nombre de "hits" sur chaque signal provenant du détecteur (1 signal galette et 4 signaux anode). Ainsi s'il en manque un, l'événement ne sera pas pris en compte, et les spectres ne seront pas incrémentés. Donc si un seuil de discriminateur est trop haut sur l'un des cinq signaux détecteur, il va limiter les événements pris en compte, et ainsi limiter en particulier l'incrémentation du spectre visualisant "l'amplitude" du signal galette codé par le QDC. Ce spectre va donc nous permettre de déterminer si le seuil des discriminateurs est trop haut ou si l'on déclenche dans le bruit. Les figure II-46.a et b. présentent les distributions d'amplitude de signaux d'assemblage galettes ; deux galettes microcanaux (en montage chevron) pour a. et trois galettes (montées en Z) pour b.

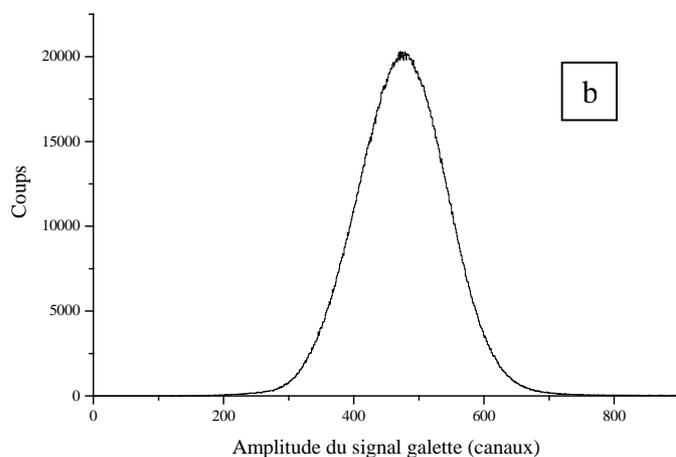
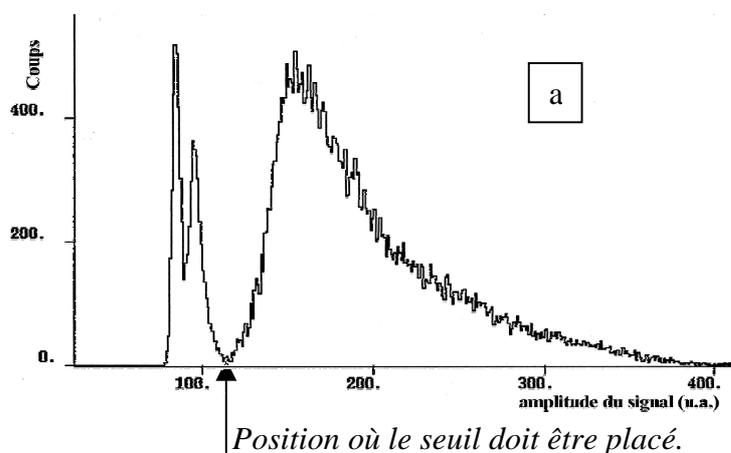
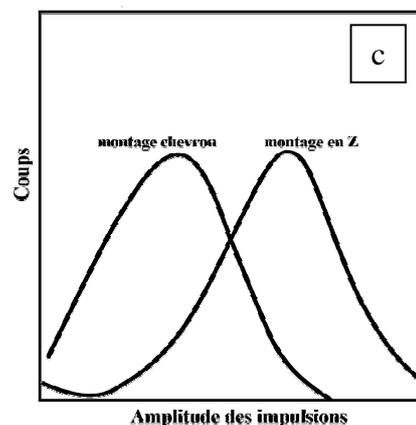


Figure II- 46 : Distributions d'amplitudes des signaux galettes.

Figure a : le seuil des discriminateur est trop bas, du bruit est enregistré en plus du signal du montage chevron.

Figure b : le bruit n'est pas enregistré et le seuil n'est pas trop haut, il ne coupe pas la distribution d'amplitude du signal du montage en Z des trois galettes.

Figure c : Distribution idéale des amplitudes issues de montages galettes.



Dans le cas de la figure II-46.a le seuil des discriminateurs est trop bas, le spectre de l'amplitude des signaux est incrémenté sur du bruit aux petites amplitudes. La flèche visualise le niveau auquel devrait être le seuil. La figure II-46.b représente un cas où les seuils sont bien réglés ; il n'y a pas de petites amplitudes de bruit incrémentées, et le seuil ne vient pas couper la distribution du signal physique. A titre indicatif, la figure II-46.c. représente les cas idéaux de distributions d'amplitudes de signaux galettes.

VII.2 Toutes les particules sont-elles bien détectées?

VII.2.a *Influence de la localisation du point d'impact sur le détecteur*

Le spectre de la figure II-47 visualise l'amplitude des signaux issus de l'assemblage de galettes microcanaux en fonction de la distance au centre à laquelle a été détectée une particule. On y remarque très nettement que les signaux galette sont d'autant plus forts qu'on se rapproche du centre du détecteur. Il ne faut pas oublier que la partie active du détecteur est constituée d'un assemblage en Z de trois galettes microcanaux maintenues entre elles en sandwich grâce à deux anneaux de céramique qui les entourent. Les galettes sont donc maintenues et pressées les unes contre les autres par leurs bords. Ce qui fait qu'il n'est pas impossible qu'il y ait un espace de l'ordre de la dizaine de microns entre les galettes en leur centre, alors que les bords sont bien maintenus.

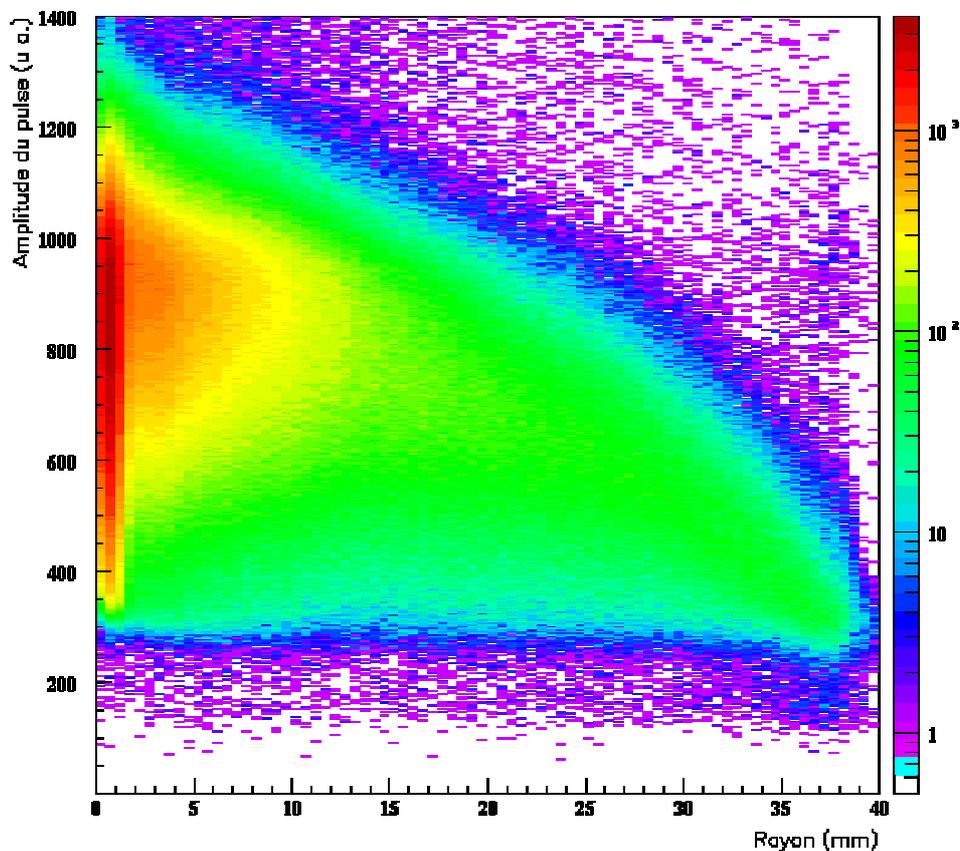


Figure II- 47 : Distribution des amplitudes des signaux issus de l'assemblage galette en fonction du rayon où ils ont été détectés. Les signaux sont d'autant plus grands qu'ils ont été détectés au centre de la galette (rayon = 0 mm).

Il faudra donc bien s'assurer qu'aucun des 5 discriminateurs associés au détecteur n'a pas un seuil trop élevé qui aveuglerait une région de ce dernier.

VII.2.b Influence de la nature de la particule détectée

Lorsque les discriminateurs sont bien réglés, il est important de vérifier que les ions sont tous détectés par les galettes, indépendamment de leur rapport m/q. Pour cela on peut construire le spectre de la figure II-48. Ce dernier représente l'amplitude (i.e. la charge) des signaux galette détectés en fonction des ions détectés (i.e. leur temps de vol).

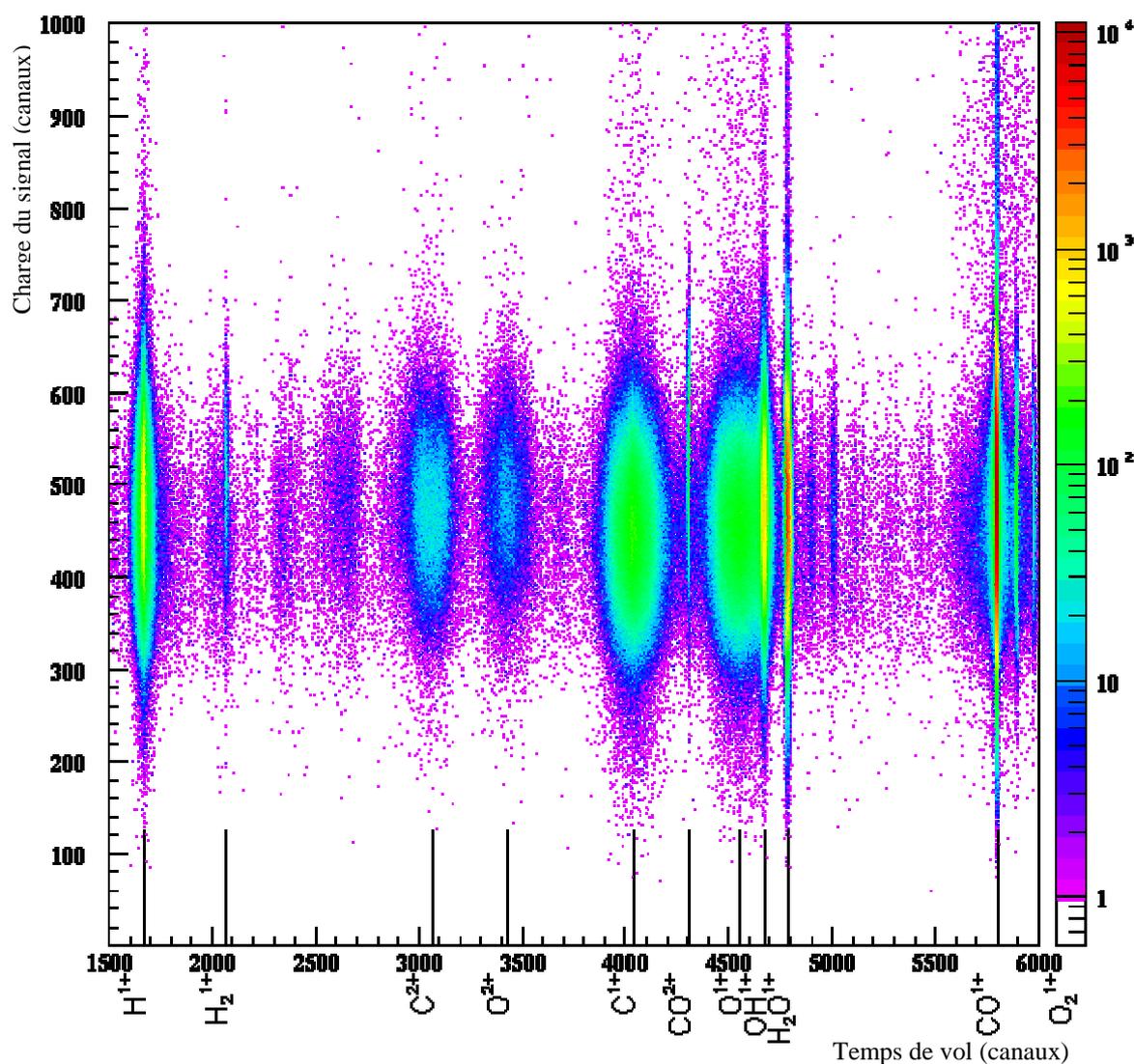


Figure II- 48 : Charge du signal galette en fonction du temps de vol de l'ion qui l'a créée. Les espèces que nous mesurons sont toutes nettement détectées avec des signaux bien au-dessus du seuil des discriminateurs.

Nous pouvons vérifier par ce spectre que le seuil du discriminateur est correctement réglé. Toutes les distributions d'amplitudes des différents ions sont bien enregistrées, sans être tronquées par un seuil de discriminateur.

VII.2.c Rôle du champ d'extraction

Un autre point crucial de nos expériences est de vérifier que le champ d'extraction est optimisé pour que toutes les particules émises à partir de la zone de collision soient bien collectées et que leurs points d'impact couvrent bien toute la surface du détecteur. Pour cela, nous visualisons sur un spectre bidimensionnel, le point d'impact des ions détectés en fonction de leur temps de vol. Ceci permettra de déterminer les zones (axes OY et OZ) du détecteur couvertes par chaque type d'ions. La figure II-49 représente un tel spectre. Les lignes horizontales visualisent les limites du détecteur selon l'axe considéré (ici OZ). On voit nettement que toutes les espèces issues de la fragmentation de la molécule étudiée (CO) sont bien détectées sur toute la surface du détecteur, sans atteindre les bords. Le champ électrique d'extraction est bien réglé pour avoir 4π stéradians d'angle solide de collection.

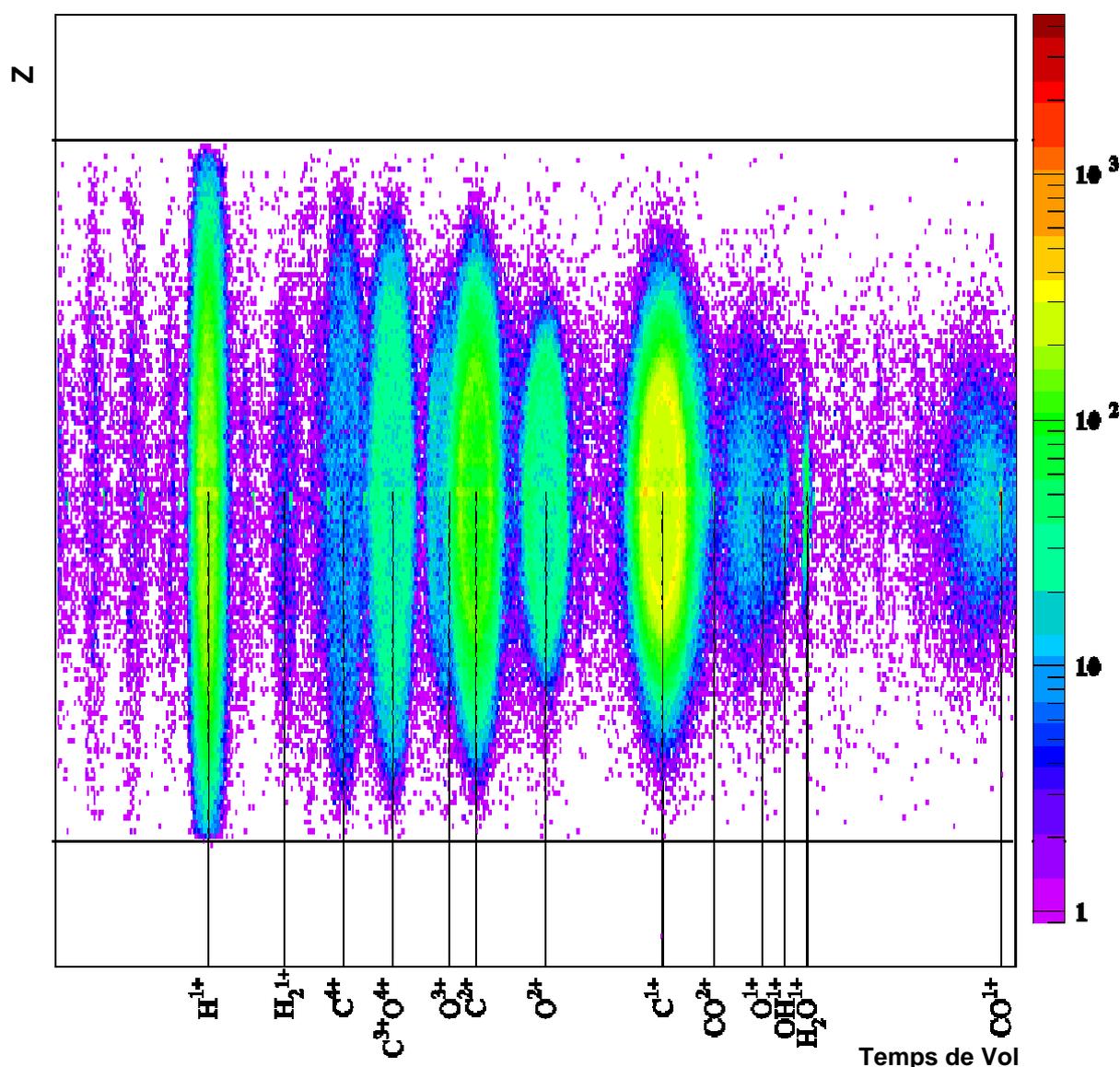


Figure II- 49 : Spectre bidimensionnel de l'abscisse de détection des ions en fonction de leurs temps de vol. Les barres horizontales indiquent les limites du détecteur selon l'axe (OZ). Toutes les espèces d'ions sont détectées bien à l'intérieur des limites du détecteur.

VII.3 Somme des temps de propagation dans la ligne à retard

Comme nous l'avons mentionné au §IV de ce chapitre et surtout dans l'Annexe A, la somme des temps de propagation du signal ($T1_Z + T2_Z$ par exemple) est une indication précieuse du bon fonctionnement du détecteur, ou plus exactement de la bonne prise de temps des signaux.

VII.3.a *Visualisation de la somme des temps de propagation dans la ligne*

On peut visualiser cette constante de deux manières. Soit directement (Fig. II-50) sur un spectre mono dimensionnel, soit sur un spectre bidimensionnel (Fig. II-51).

Sur l'exemple de la figure II-50 qui représente la somme des temps de propagation suivant l'axe Z au cours de l'expérience de Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO, la largeur de la distribution est de 1,5 ns. Les signaux anodes n'étant pas parfaitement homothétiques (cf. Annexe A), le discriminateur à fraction constante provoque un walk de l'ordre de 0,2 ns de largeur. Ce qui, traduit en pas de 0,5 ns, représente 1 canal de largeur de jitter sur chaque mesure. On trouve alors environ 2 canaux de largeur sur la somme de deux mesures. Ce qui laisse penser qu'avec 3 canaux de large sur la somme des temps de propagation, on atteint les limites du réglage du détecteur.

On peut aussi visualiser la constante de la somme des temps comme sur la figure II-51. Ce spectre bidimensionnel du temps de propagation jusqu'à une extrémité en fonction du temps de propagation jusqu'à l'autre présente une droite de pente négative qui est due à la complémentarité des deux temps de propagation. S'il y a un problème sur la mesure d'un temps plutôt que l'autre, la droite aura tendance à s'élargir pour des temps longs de la mesure défectueuse, c'est à dire aux extrémités du segment de droite sur la figure. Dans notre cas, le détecteur est bien réglé. Si tel n'était pas le cas, il faudrait améliorer le réglage des discriminateurs à fraction constante.

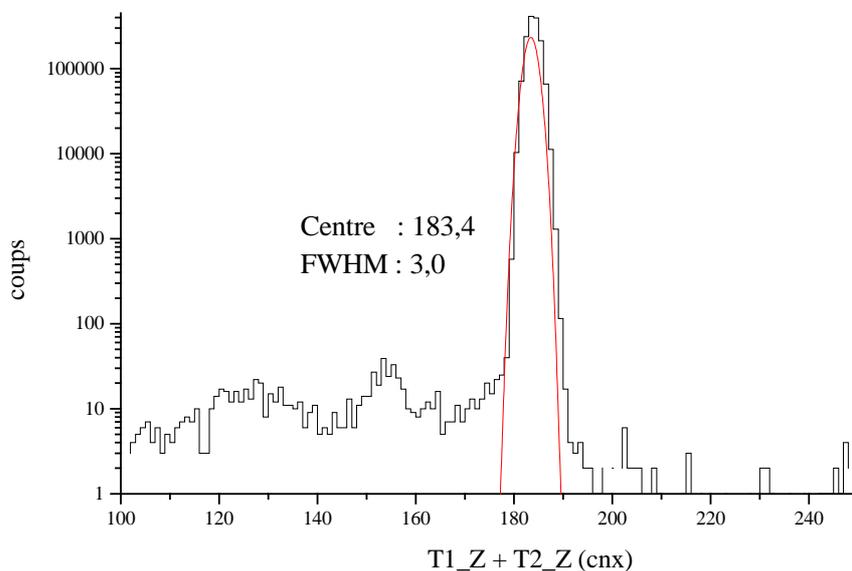


Figure II- 50 :
Spectre de la
somme des temps de
propagation dans la
ligne à retard
suivant l'axe Z.
Avec 1,5 ns de
largeur à mi-
hauteur, on peut
dire que la prise de
temps sur le
détecteur est bien
réglée.

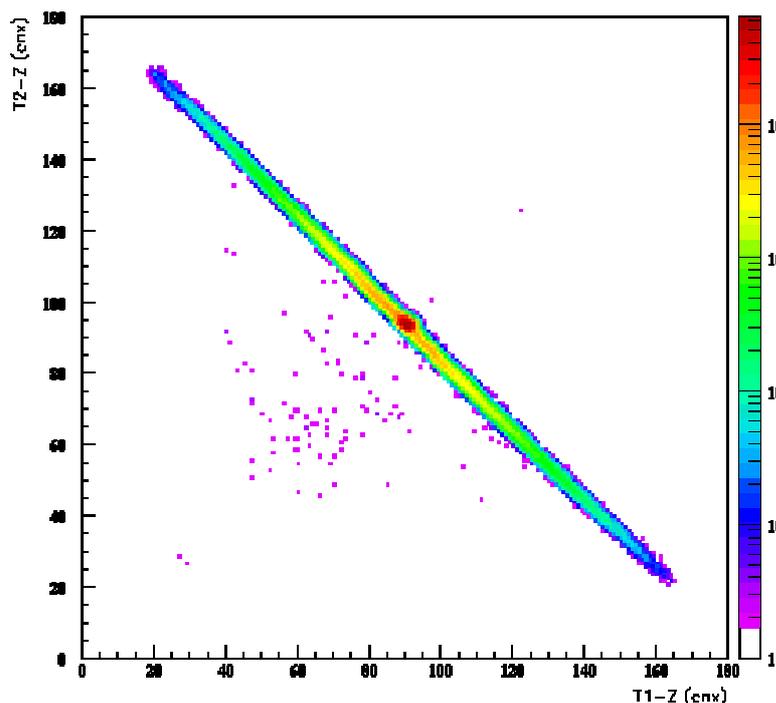


Figure II- 51 : Spectre du temps de propagation suivant l'axe Z, mesuré à une extrémité de la ligne à retard en fonction de celui mesuré à l'autre extrémité. La figure ne présente pas d'anomalies ; elle est bien droite et ses extrémités sont fines : le détecteur est bien réglé.

VII.3.b Réglage des "walks" des discriminateurs à fraction constante

Le rôle des discriminateurs à fraction constante est de rendre la mesure de temps indépendante de l'amplitude des signaux mesurés. Une mauvaise prise de temps sera révélée par un élargissement de la distribution de la somme des temps de propagation de la ligne à retard.

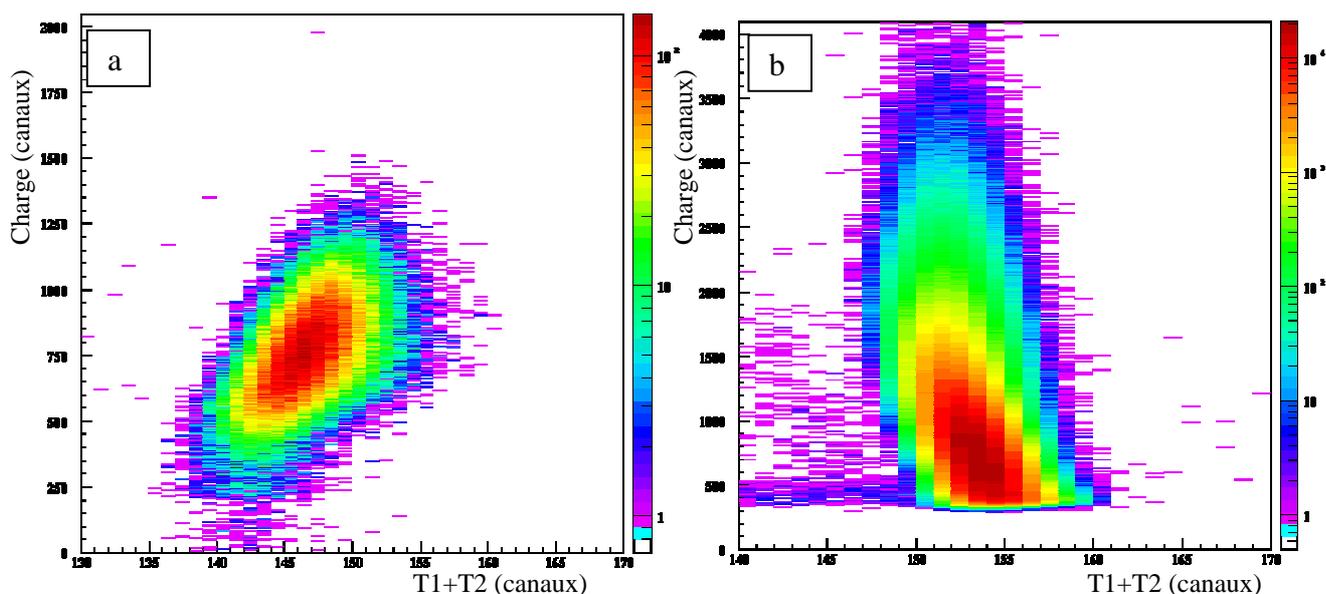


Figure II- 52 : Figure de contrôle du réglage des walks. La mesure des temps de propagation dans l'anode à ligne à retard dont la somme est une constante ne doit pas dépendre de l'amplitude des signaux (b). Si la distribution n'est pas verticale, il y a une dépendance avec l'amplitude des signaux et la distribution de T_1+T_2 s'élargit ; les walks sont mal réglés (a).

Par ailleurs les signaux anode étant générés par la gerbe électronique issue de la galette, les amplitudes des signaux galette et anode sont corrélées. Nous pouvons donc contrôler que la prise de temps des signaux est indépendante de leurs amplitudes, en visualisant le spectre bidimensionnel : amplitude du signal galette versus somme des temps de propagation de l'anode à ligne à retard ($T_1+T_2_Y_DI$ par exemple). Si le réglage des discriminateurs est bien fait, la somme des temps doit être indépendante de l'amplitude du signal ; le spectre doit donc s'approcher d'une ligne verticale (Fig. II-52). Si ce n'est pas le cas, la corrélation entre la prise de temps et l'amplitude du signal sera révélée (ici un segment incliné –Fig.II-52.a).

Après avoir présenté le dispositif expérimental, abordons à présent la méthode d'analyse des données expérimentales enregistrées à l'aide de celui-ci.

CHAPITRE III : ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES

Le but de ce chapitre est de donner au lecteur suffisamment d'informations concernant la procédure d'analyse des données afin d'être critique quant aux résultats énoncés ultérieurement.

Nous présenterons d'abord les grandes étapes de l'analyse de données qui, à partir de mesures de temps et de position en coïncidence nous permettent d'étudier la dynamique de la fragmentation. Ce sera également l'occasion de présenter l'expression analytique des observables physiques déduites de ces mesures. Nous verrons ensuite comment nous avons étalonné les différents paramètres du spectromètre. Enfin nous étudierons quels sont les facteurs limitant la résolution associée à ces mesures.

I Les étapes de l'analyse

Dans ce paragraphe, nous exposerons la manière dont nous accédons aux grandeurs caractéristiques de la dynamique de fragmentation à partir de mesures de temps uniquement.

I.1 Présentation

Au cours d'une expérience, nous enregistrons lors d'un événement au moins 6 paramètres en coïncidence. Pour pouvoir analyser ce type d'expérience multi-paramétrique, nous avons employé un logiciel spécialement conçu par le CERN pour l'analyse multi-paramétrique: PAW (Physical Analysis on Workstation). Décrire PAW serait long et sans grand intérêt pour ce travail. Nous n'évoquerons ici que les éléments que nous avons employés et invitons le lecteur à se référer au site Internet de PAW : <http://wwwinfo.cern.ch/asd/paw/> pour plus d'informations. Ce choix s'avéra être judicieux car PAW permet une grande flexibilité et réactivité avec l'analyste, beaucoup plus qu'avec un pur code de programmation. L'analyse des expériences se déroule en quatre grandes étapes.

- ü 1- transformer les données brutes enregistrées sur bande en un objet manipulable par PAW : le Ntuple que nous appellerons primaire;
- ü 2- étalonner le système étudié grâce au Ntuple primaire;
- ü 3- construire le Ntuple secondaire contenant les vecteurs vitesse initiaux;
- ü 4- calculer les observables caractéristiques d'un phénomène physique et les représenter graphiquement.

I.2 Données enregistrées

Nous avons vu dans le chapitre précédent que deux codeurs sont utilisés : le TDC et le QDC. Des temps et des charges sont enregistrés événement par événement sur bande magnétique (DLT). La coïncidence des mesures de l'événement étant respectée sur les enregistrements, on peut alors "rejouer" l'expérience à souhait sur ordinateur pour l'analyser.

1.2.a La charge Q du signal galette

Les signaux issus de l'assemblage de galettes microcanaux est codé par le QDC (Charge to Digital Converter). Les signaux étant homothétiques, la charge codée du signal est proportionnelle à son amplitude. En mesurant la charge enregistrée on pourra contrôler le niveau des seuils des discriminateurs à fraction constante.

1.2.b Les temps d'arrivée des signaux

Deux types de temps sont mesurés par un même TDC (Time to Digital Converter): le temps de vol des ions et les temps de propagation de signaux dans l'anode à ligne à retard.

Ø Temps de vol

Comme nous l'avons vu précédemment (Chap.II §I), mesurer les temps de vol va nous permettre de :

- ü mesurer le rapport masse sur charge des fragments détectés et ainsi les identifier ;
- ü mesurer leur composante du vecteur vitesse suivant l'axe d'extraction.

Ø Localisation

Les temps de propagation de signaux dans l'anode à ligne à retard permettent de remonter au point d'impact du fragment sur le détecteur. Ainsi chaque coordonnées Y_i et Z_i du fragment i sont calculés à partir de quatre temps.

$$Y_i = T1_Y_DI_i - T2_Y_DI_i \quad (3. 1)$$

$$Z_i = T1_Z_DI_i - T2_Z_DI_i \quad (3. 2)$$

où $T1_Y_DI_i$ et $T2_Y_DI_i$ sont les temps de propagation mesurés aux deux extrémités de l'anode à ligne à retard selon l'axe Y. $T1_Z_DI_i$ et $T2_Z_DI_i$ sont les temps de propagation de l'anode selon l'axe Z.

1.2.c Les temps de vol vrais

Au cours de l'expérience, la référence en temps est donnée par le trigger qui est un signal présent uniquement si l'événement est considéré comme valide par une configuration choisie de coïncidences. Cette décision ne pouvant être prise qu'après l'obtention de tous les

signaux provenant des différents détecteurs, le TDC fonctionne en Common Stop et mesure les temps qualifiés de "bruts". Le temps de vol brut de l'ion i sera noté TG_DI_i .

Le temps séparant l'instant de la collision et l'émission du signal trigger n'est cependant pas constant d'un événement à l'autre, il ne peut donc pas être pris comme référence temporelle. Pour cela nous enregistrons l'instant d'émission d'un signal que l'on sait synchronisé avec l'instant de production des ions. Il suffit alors de recalculer tous les temps par rapport à ce signal de référence pour éliminer tout jitter dû au trigger. On appellera ces temps re-synchronisés avec la collision "temps vrais".

Le signal de référence, crucial pour la synchronisation, est différent selon que l'expérience est à haute ou basse vitesse du projectile.

La mesure absolue des temps (depuis l'origine de l'échelle des temps) est alors obtenue en retranchant le décalage systématique entre l'instant de la collision et le signal de référence que nous appellerons "Toffset". Nous obtiendrons alors les "temps vrais" de l'événement. Le temps de vol vrai de l'ion i sera notés TGV_DI_i .

α) Expérience à haute vitesse

Un channeltron est employé pour détecter les électrons émis lors de l'ionisation de la cible. Cependant le temps de vol des électrons étant distribué sur une dizaine de nanosecondes, ce signal ne peut être employé directement comme référence temporelle. Par contre on peut associer ce signal à une caractéristique de fonctionnement d'un cyclotron. Dans un cyclotron les paquets d'ions sont accélérés par une tension Haute Fréquence (HF). La présence des paquets d'ions est donc synchrone avec cette HF (nous verrons ChapIII §III-5.c que le jitter sur cette présence est d'environ 1,5ns). Nous utilisons donc la fréquence HF du cyclotron pour être synchrone avec la présence du paquet d'ions. Si nous mettons en coïncidence la détection de l'ionisation (signal du channeltron) avec la HF (synchronisation avec la présence d'un paquet d'ion) nous obtenons un signal synchronisé avec l'instant de la collision (Fig.III-1.).

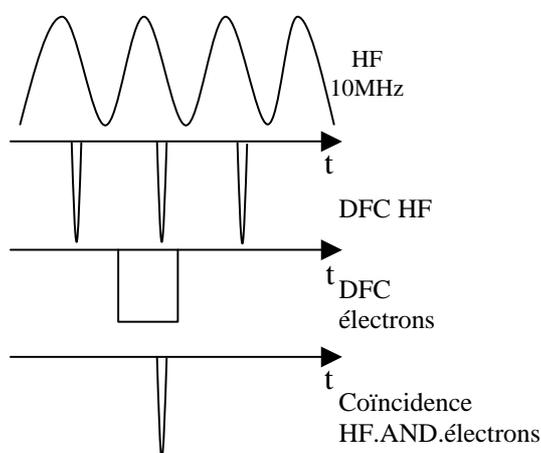


Figure III- 1 : Détermination d'un instant en phase avec la collision. Les électrons ont une distribution de temps d'arrivée sur le détecteur et ne peuvent donc pas être employés comme référence des temps. Ils servent donc à signer la collision, mais l'instant de cette dernière est synchronisé avec la HF du cyclotron. Le schéma représente les signaux en sortie des Discriminateur à Fraction Constante (DFC).

On soustrait alors à tous les temps de vol des fragments TG_DI_i , l'instant de la coïncidence HF et électrons T_COINCI qui a été enregistré éliminant ainsi tout jitter en temps dû à l'électronique d'acquisition.

$$TGV_DI_i = T_COINCI - TG_DI_i - Toffset. \quad (3.3)$$

β) Expérience à basse vitesse

En supposant la dispersion en énergie du faisceau issu de la source ECR comme négligeable, l'instant de la collision est synchrone avec l'instant d'arrivée de chaque ion projectile sur le détecteur projectile (TG_DP) (Fig.III-2). Cette approximation est vraie à $\pm 3\text{ns}$ pour un ion O^{7+} à 4 keV/u passant dans notre dispositif expérimental (cf. chapIII-§III-5.c.). En enregistrant l'instant de détection du projectile, on peut le soustraire à tous les temps de vol des fragments (TG_DI_i), éliminant ainsi le jitter dû à l'électronique. On obtient alors les temps de vol vrais en soustrayant le temps constant $Toffset$:

$$TGV_DI_i = TG_DP - TG_DI_i - Toffset. \quad (3.4)$$

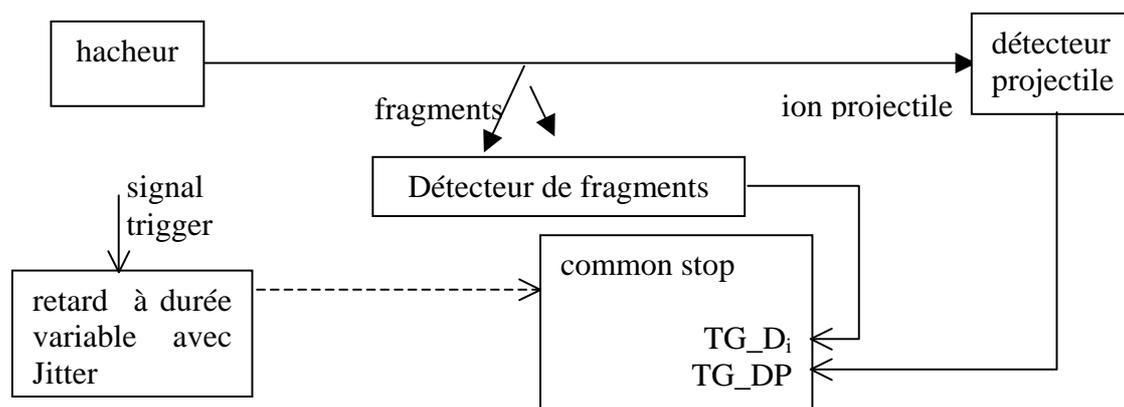


Figure III- 2 : Mise en phase des temps lors de l'expérience sur la source ECR. Le jitter introduit par le module de retard est commun à toutes les voies de mesure. Faire des différences de temps entre ces voies élimine le jitter.

Nous verrons plus loin (ChapIII §III-5.c) qu'en fait ce moyen de mise en phase avec la collision produit un jitter plus grand que les $\pm 1,7\text{ns}$ dû au faisceau non monocinétique d'ion O^{7+} à 4 keV/u.

Les vecteurs vitesse initiale dans le repère du laboratoire ou du centre de masse sont calculés à partir des temps et des positions mesurées ion par ion en employant les formules énoncées au chap.II §I-3 et §I-4. Pour faire ces calculs nous avons besoin d'étalonner le spectromètre.

Remarque : Les temps issus de l'anode à ligne à retard donnant les positions de détection n'ont pas besoin de valeurs absolues temporelles car on utilise la différence entre les deux temps de propagation pour calculer une position.

I.3 Création du Ntuple primaire

Un Ntuple est un objet de PAW. Il peut être vu comme une matrice dont les colonnes sont les paramètres et les lignes les événements. Ainsi un Ntuple garde la structure événement par événement (ligne par ligne), et permet donc de voir l'évolution d'un paramètre (colonne) en fonction de l'autre lorsque tous les événements sont lus.

1.3.a Sélection des événements

Le premier travail d'analyse est de construire le Ntuple primaire à partir des données brutes. Pour cela un programme Fortran valide ou rejette chaque événement lu sur la bande selon que le détecteur a été bien "touché" ou non. Le détecteur est considéré comme bien "touché" si le nombre de signaux détectés (différent de zéro) est le même sur les 5 voies du détecteur (Galette et 4 anodes). S'il en manque un, l'événement est rejeté.

1.3.b Problème de discrétisation des codeurs

Le principe de fonctionnement des codeurs fait qu'ils discrétisent artificiellement des variables continues. Or ces nombres entiers issus des codeurs vont être manipulés mathématiquement pour calculer d'autres observables qui sont attendus continues et non discrètes. Ce passage de l'espace des entiers à celui des réels fait apparaître des structures sur les observables calculées qui ne sont dues qu'à la discrétisation des grandeurs mesurées. La solution qui a été adoptée face à ce problème est de convertir en réels les nombres issus des codeurs. Pour cela on ajoute à chaque nombre entier lu d'un codeur, un nombre aléatoire compris entre [0;1[.

1.3.c Eléments du Ntuple primaire

Pour chaque événement, une ligne du Ntuple est constituée :

ü des temps de vol du premier, deuxième et troisième fragments : T_frag1, T_frag2, T_frag3 ;

ü des coordonnées selon l'axe Y du premier, deuxième et troisième fragment détectés : Y_frag1, Y_frag2, Y_frag3 ;

ü des coordonnées selon l'axe Z du premier, deuxième et troisième fragment détectés : Z_frag1, Z_frag2, Z_frag3.

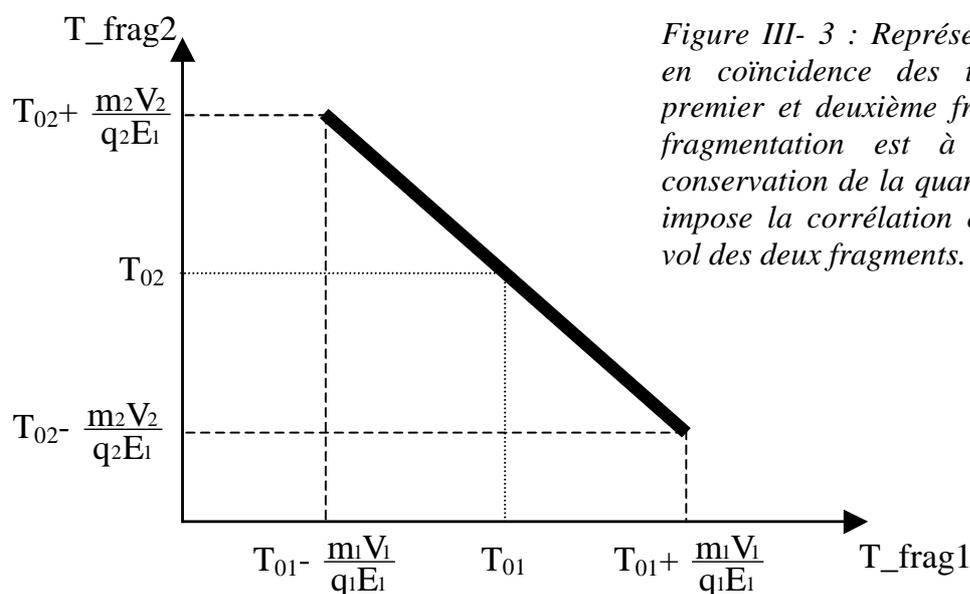
Le Ntuple primaire contient aussi la charge du signal gâchette enregistrée par le QDC au cours de l'événement ainsi que la somme des deux temps issus de l'anode à ligne à retard pour chaque dimension (Y et Z).

I.4 Sélection d'une voie de fragmentation

I.4.a Procédure générale

A ce stade, nous avons converti les données brutes en Ntuple de grandeurs mesurées. Pour déterminer les voies de fragmentation, c'est à dire quels ions ont été créés au cours d'une même fragmentation, nous utilisons une spectrométrie de masse en coïncidence par le biais d'un spectre bidimensionnel : le spectre de temps de vol du deuxième fragment détecté en fonction du temps de vol du premier fragment détecté (Fig. III-3).

Ce spectre que nous appellerons "carte de coïncidences" est largement utilisé dans l'analyse d'expériences utilisant la technique PIPICO (Photon Ion – Photo Ion COïncidence.) [Dujardin 1984]. Les différents segments apparaissant sur la figure III-4 correspondent aux voies de fragmentation ouvertes par la collision entre un ion projectile Ni^{24+} à 8 MeV/u et une molécule de CO. Ces formes particulières sont dues au fait que la composante de vitesse selon l'axe X est contenue dans la largeur du pic de temps de vol (Chap.II §I-3.a). Ainsi lorsqu'une fragmentation à deux corps se produit, la conservation de la quantité de mouvement impose une corrélation entre les composantes de la vitesse selon X du premier et second fragment (Fig. III-3). La longueur du segment reflète la distribution du KER de la fragmentation, alors que la pente du segment est directement liée au rapport des charges des fragments détectés [Caraby 1997B].



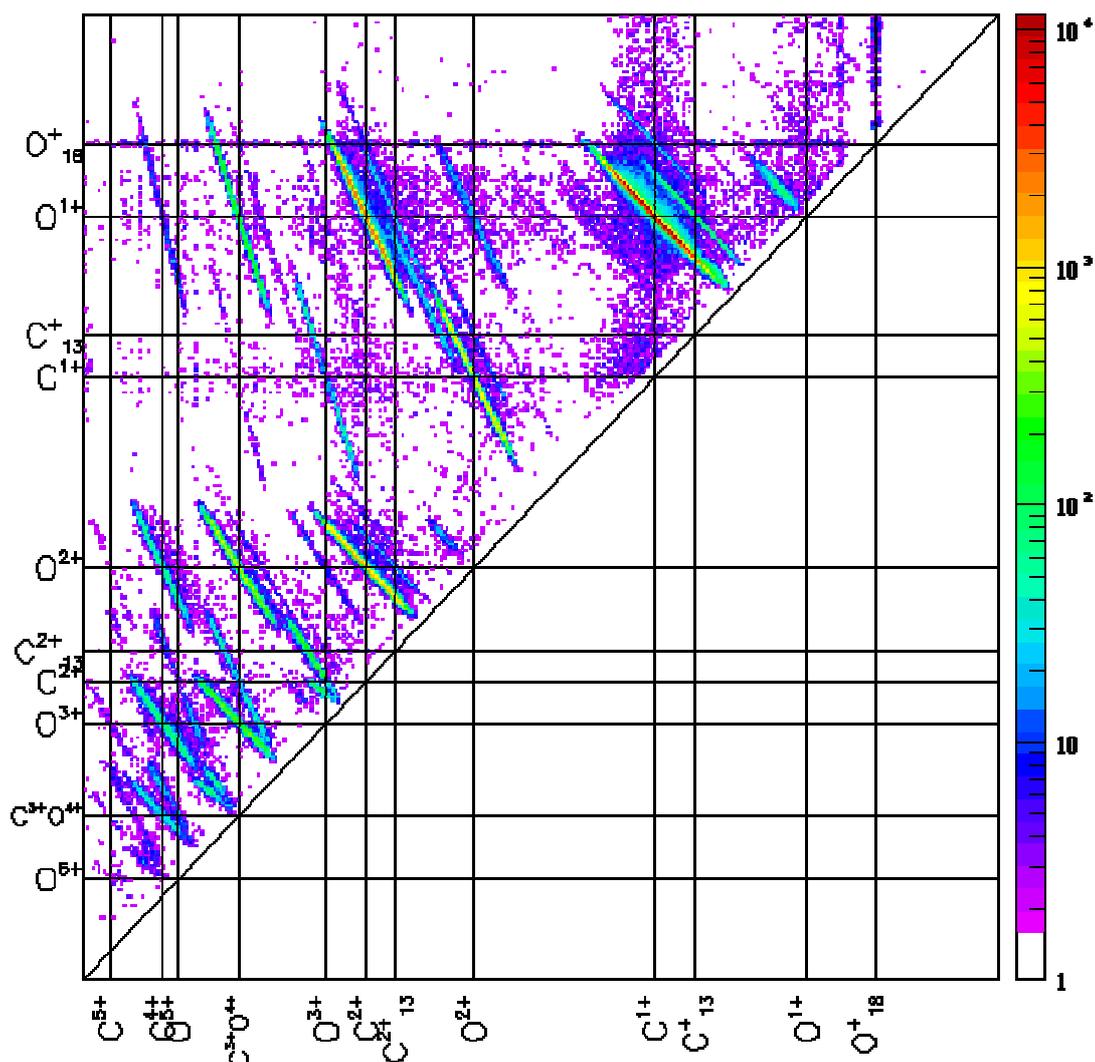


Figure III- 4 : Carte de coïncidences de la fragmentation de CO induite par des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u. Les temps de vol du deuxième et du premier fragment détectés sont mesurés et représentés en coïncidence. Cette figure permet de séparer les différentes voies de fragmentation. Le ^{13}C et ^{18}O sont des isotopes respectivement du carbone et de l'oxygène.

Ce type de spectre va nous permettre d'isoler une voie de fragmentation en particulier pour l'analyser. Pour cela, nous faisons un contour sur la carte de coïncidences, ne sélectionnant ainsi que certains événements. Les lignes du Ntuple sélectionnées correspondent aux ions impliqués dans la voie de fragmentation choisie et vont pouvoir être utilisées pour calculer des observables.

1.4.b Deux cas particuliers

Certaines voies de fragmentation doivent être analysées avec plus de soin lors de la détermination des distributions de KER et d'angles d'émission des fragments. Leur temps de vol particulier, interdit l'analyse standard définie dans ce chapitre reposant sur l'identification

par temps de vol des fragments détectés. Notamment deux cas de figure ne permettent pas d'identifier le premier et le deuxième fragments à partir de la carte de coïncidences.

Lorsque les fragments issus d'une même dissociation ont un même rapport masse sur charge, mais que ces charges sont différentes, il est possible de les différencier grâce à l'analyse des pentes des deux segments du "V" formé par leur spectre de coïncidence de temps de vol. La figure III-5 présente le cas de la voie C^{3+}/O^{4+} . La pente de $-3/4$ correspond au cas où les ions C^{3+} arrivent avant les ions O^{4+} , alors que celle de $-4/3$ correspond au cas où les ions O^{4+} arrivent avant les C^{3+} [Caraby 1997B].

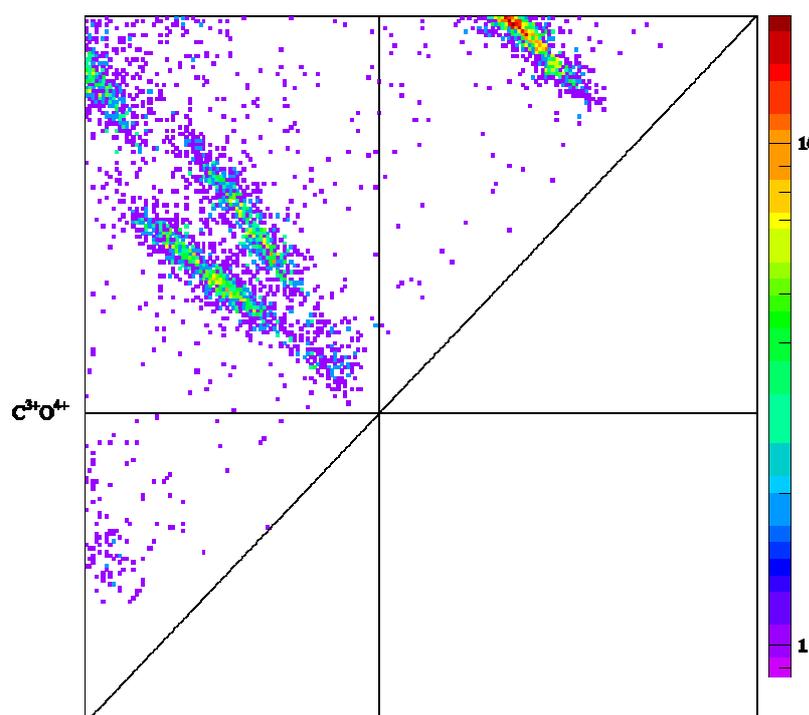
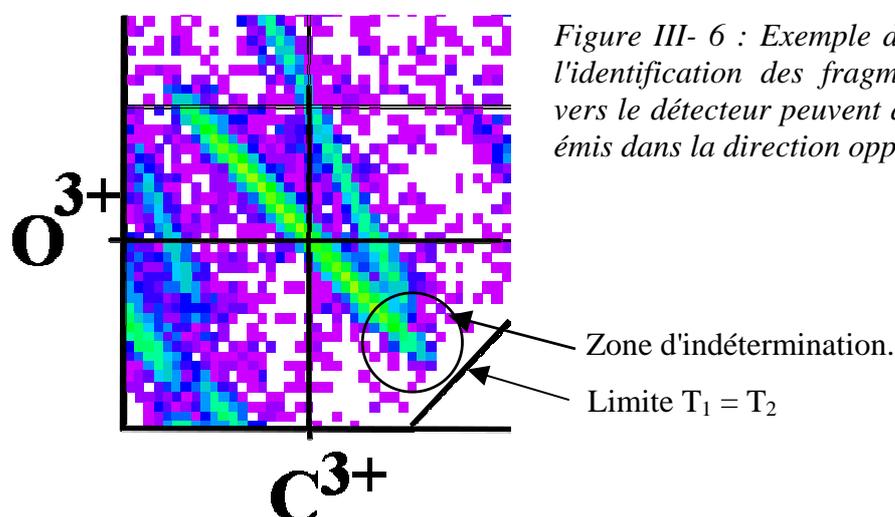


Figure III- 5 : Carte de coïncidences de la fragmentation de CO induite par Ni^{24+} à 8 MeV/u. Le spectre est focalisé sur la voie C^{3+}/O^{4+} . Cette voie dessine un V dont l'extrémité disparaît à cause du temps mort du détecteur.

Cette méthode d'identification est toutefois mise en défaut lorsque les fragments créés ont des charges égales et des temps de vol si proches que l'énergie cinétique libérée au cours de la dissociation permet une inversion de leur ordre d'arrivée. La Figure III-6 présente l'exemple de la voie C^{3+}/O^{3+} où il existe une zone de la carte de coïncidences où l'on ne peut discerner les deux fragments. Il ne sera alors possible d'identifier les fragments issus de la même collision qu'en utilisant le fait que la somme de leur vecteur quantité de mouvement doit être nulle. Ceci servira de test aux différentes combinaisons possibles pour finalement identifier le premier et deuxième fragment. Nous n'avons pas eu le temps de mettre en place cet algorithme, aussi n'avons nous pris en compte, dans l'analyse standard, que les événements de la carte de coïncidence correspondant à $V_{C^{3+}} > 0$, tout en supposant isotrope l'émission des fragments.

L'identification des fragments par le test de la conservation de la quantité de mouvement est donc possible grâce au supplément d'information fourni par le détecteur à localisation. Cette méthode est applicable aux deux cas énumérés dans ce paragraphe et peut être effectuée de manière systématique événement par événement.



Remarque : Le temps mort du détecteur qui peut être observé sur les figures III-5 et III-6 ne permet pas la mesure des distributions angulaires d'émission des fragments des voies de dissociations considérées ici. Cependant, nous avons vérifié que leurs distributions de KER sont suffisamment élevées pour pouvoir être mesurées, en supposant l'émission des fragments isotrope.

I.5 Le Ntuple secondaire

Ayant sélectionné seulement les ions correspondant à une voie de fragmentation, nous pouvons alors calculer les vecteurs vitesse initiale de chaque fragment détecté par les formules données au chapitre II §I-3.a. Les composantes de vitesse de chaque ion sont alors injectées dans le Ntuple secondaire :

- ü la composante selon l'axe X de la vitesse du premier fragment : $V1_X$;
- ü la composante selon l'axe Y de la vitesse du premier fragment : $V1_Y$;
- ü la composante selon l'axe Z de la vitesse du premier fragment : $V1_Z$.

Les composantes $V2_X$, $V2_Y$ et $V2_Z$ du vecteur vitesse du deuxième fragment et $V3_X$, $V3_Y$ et $V3_Z$ celles du vecteur vitesse du troisième fragment sont elles aussi incluses dans ce Ntuple.

Le Ntuple secondaire enregistré sur disque contient toute l'information sur la fragmentation. C'est à partir de celui-ci que l'on pourra calculer et représenter les grandeurs

caractéristiques de la fragmentation : les énergies cinétiques des fragments, les KERs, les angles de diffusion.

On pourra même représenter les vecteurs vitesse de chaque fragment dans un autre repère que celui du laboratoire, et construire pour cela un Ntuple tertiaire. Ce dernier sera fort utile dans l'étude d'une fragmentation à trois corps puisqu'il contiendra les vecteurs vitesses dans le repère de la molécule triatomique.

II Etalonnage du spectromètre

Au cours de ce paragraphe, nous allons évaluer quelques grandeurs caractéristiques propres à chaque expérience qui a été effectuée. Dans un premier temps, nous présenterons comment à partir d'observables directes nous estimons les variables à étalonner, puis nous verrons qu'être dans le repère du centre de masse nous permet d'affiner nos estimations.

II.1 Etalonnage du détecteur à localisation

Pour étalonner l'anode à ligne à retard deux moyens existent ; soit on détermine directement la vitesse de propagation axiale de l'anode en mesurant le temps nécessaire à un pulse pour parcourir sa longueur (Cf. Annexe A), soit on mesure sur le détecteur en canaux une distance dont on connaît la valeur en mm. L'image de l'anode ne présentant pas de déformation (cf. Annexe A), la conversion canal-millimètre se fera directement. Si nous regardons la projection sur l'axe Z de l'image obtenue sur le détecteur (Fig. III-7), le diamètre du détecteur représente 291 canaux. Or l'anneau entourant l'assemblage galette fait 81,25 mm. D'où le coefficient de conversion canal longueur conv_c_1 est de :

$$\text{conv_c_1} = \frac{81,25 \pm 0,2}{291 \pm 2} = 0,279 \pm 0,003 \text{ mm/canal}$$

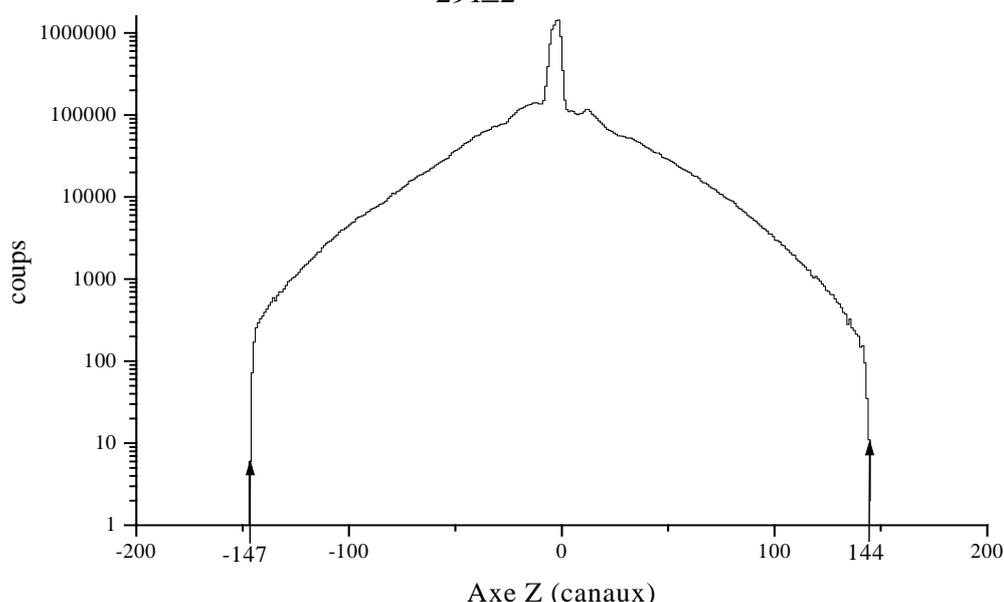


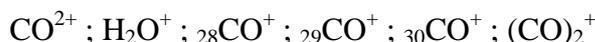
Figure III- 7 : Projection sur l'axe Z de l'image du détecteur à localisation utilisé au cours des expériences. Le diamètre du détecteur est de 81,25 mm, ce qui représente sur le détecteur : $144 + 147 = 291$ canaux. -140-

II.2 Détermination de l'origine des temps de vol

Nous avons vu précédemment (Chap.III §I.2.b) que pour obtenir des temps de vol vrais, il faut soustraire aux mesures de temps un décalage systématique que nous appelons Toffset. Par ailleurs, nous avons vu (Chap.II §I-3.) que le temps de vol d'un ion dans le spectromètre comporte deux termes : l'un dépendant de la vitesse initiale, l'autre, T_{0i} , du rapport masse sur charge de l'ion. Nous allons mesurer différents T_{0i} et les utiliser pour l'étalonnage.

$$T_{0i} = \sqrt{\frac{m_i}{q_i}} \left\{ \frac{1}{E_{\text{extract}}} \sqrt{2E_{\text{extract}}(X_1 - X_0')} + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2E_{\text{extract}}(X_1 - X_0')}} + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{2E_{\text{extract}}(X_1 - X_0')} + \sqrt{2E_{\text{extract}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)} \right) \right\} \quad (3.5)$$

T_{0i} est directement proportionnel à $\sqrt{\frac{m_i}{q_i}}$, ainsi si l'on mesure quelques couples $(\sqrt{\frac{m_i}{q_i}}; T_{0i})$, la régression linéaire de ces points, extrapolée à $m=0$, nous donnera le temps Toffset. Nous choisissons sur les spectres de temps de vol des ions qui ne sont pas issus d'une fragmentation. De ce fait leur temps de vol n'est affecté par aucune vitesse d'émission et correspond directement au T_{0i} de l'ion. Les ions choisis pour cet étalonnage de Toffset sont donc (dont un dimère de CO):



Par ailleurs, en supposant que la projection de la distribution de vitesse sur l'axe X est symétrique, on peut déduire des distributions larges de temps de vol des fragments, les valeurs T_{0i} pour les ions suivants :



Un exemple de distribution de temps de vol de ces ions est représenté sur la figure III-8. La régression linéaire de la figure III-9 permet alors de déterminer Toffset ainsi que le facteur de proportionnalité α entre T_0 et $\sqrt{\frac{m}{q}}$.

Pour effectuer cette régression linéaire, il ne faut pas prendre les masses arrondies à l'entier le plus proche, car la précision de notre mesure de temps est de l'ordre de 0,05%. En effet le temps de vol d'un ion CO^+ correspond à 5801 canaux. La largeur du pic est de 3 canaux, ce qui donne un pouvoir résolvant de $3/5801 \approx 0,05\%$.

L'expression (3.10) nous permet d'écrire $\frac{dT_0}{dm} = \frac{1}{2m} T_0$ d'où $\frac{dT_0}{T_0} = \frac{dm}{2m}$

Il faudra donc considérer les masses avec le double de résolution qu'ont les temps de vol, soit à 0,1% près. Ainsi par exemple la masse de l'oxygène ne sera pas prise égale à 16, mais égale à 15,995.

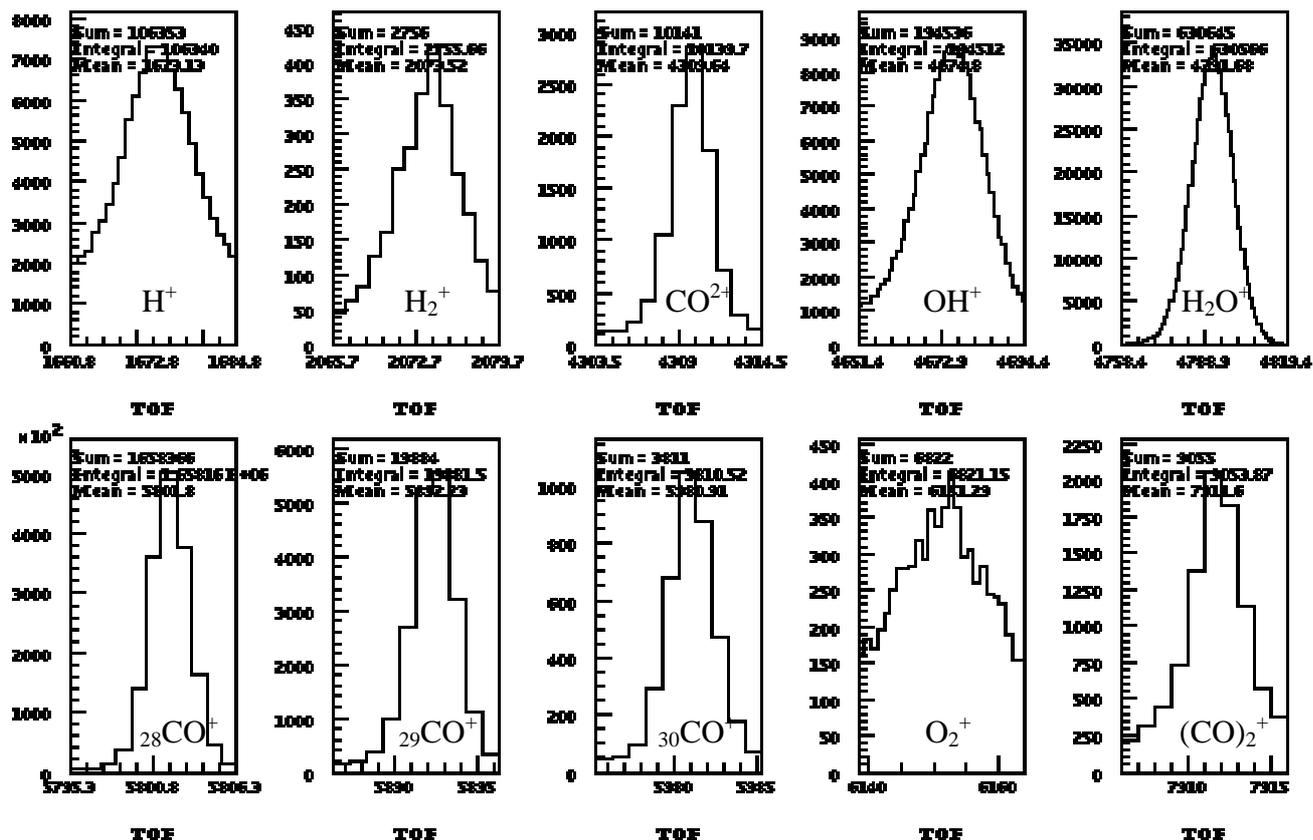


Figure III- 8 : Distribution de temps de vol des ions choisis pour l'étalonnage du spectromètre lors de l'expérience avec les ions projectiles O⁷⁺ à 11,4 MeV/u

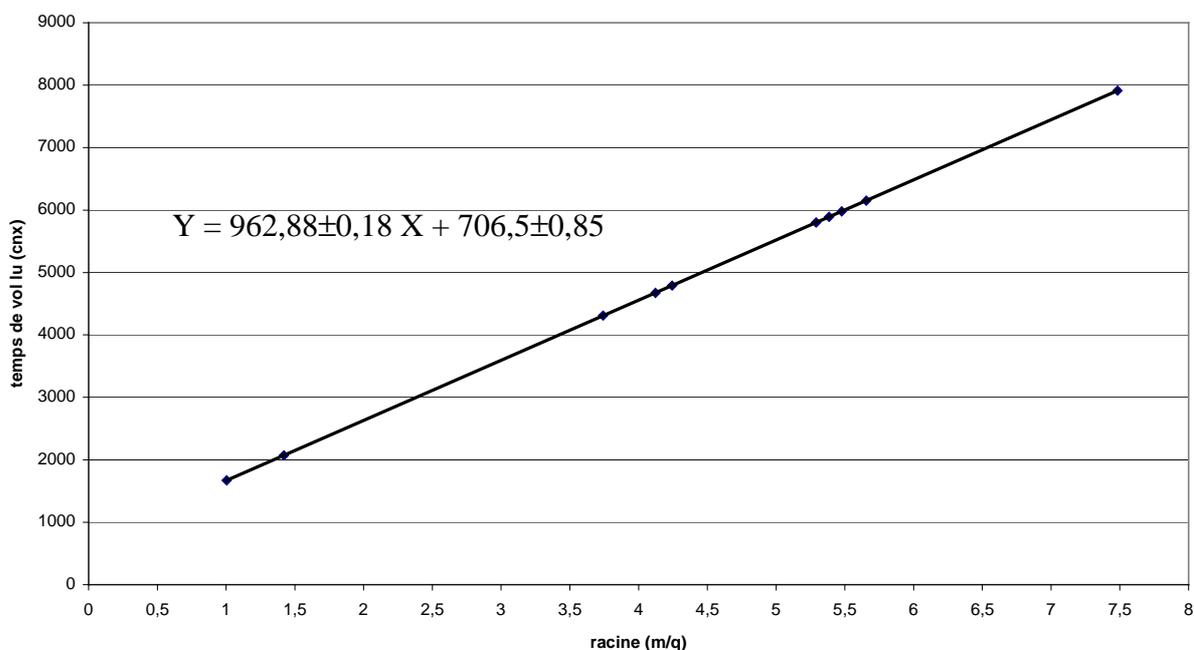


Figure III- 9 : Exemple de courbe d'étalonnage pour déterminer Toffset en mesurant les T_{0i} des ions. Ici ce sont 706,5 ± 0,85 canaux (353 ns) qu'il faut retrancher aux valeurs de temps de vol mesurées.

Les Toffset des différentes expériences sont regroupés dans le tableau (III-A) .

Ion Projectile	Energie	Cible	Toffset (cnx)
$^{16}\text{O}^{7+}$	4keV/u	CO	-2963 \pm 6
$^3\text{He}^{2+}$	11keV/u	CO	-1861,2 \pm 1,2
$^{18}\text{O}^{7+}$	11,4 MeV/u	CO	706,5 \pm 0,9
$^{107}\text{Ag}^{38+}$	8 MeV/u	CO	774,5 \pm 1,2
$^{58}\text{Ni}^{24+}$	8 MeV/u	CO , CO ₂	831,3 \pm 0,9

Tableau III- A : Décalage systématique des temps de vol (Toffset) pour les différents systèmes de collision étudiés. On rappelle que 1 canal temps correspond à 0,5 ns.

II.3 Les champs électriques

Pour déterminer la composante des vecteurs vitesse selon l'axe X, nous avons besoin de connaître les valeurs des champs électriques appliqués (cf relation 2.10). Bien que l'on ait une idée approximative de leurs valeurs par la mesure des potentiels que l'on a appliqués au cours de l'expérience, la figure III-10 montre que celle-ci reste trop imprécise pour les résolutions recherchées, surtout pour des ions ayant leur composante de vitesse initiale selon l'axe X faible. Par exemple 1V d'erreur (sur 1308V) sur la mesure du potentiel d'extraction U_{extrac} entraîne une erreur de 4% sur la détermination du V_{0X} d'un C^+ de 1 eV.

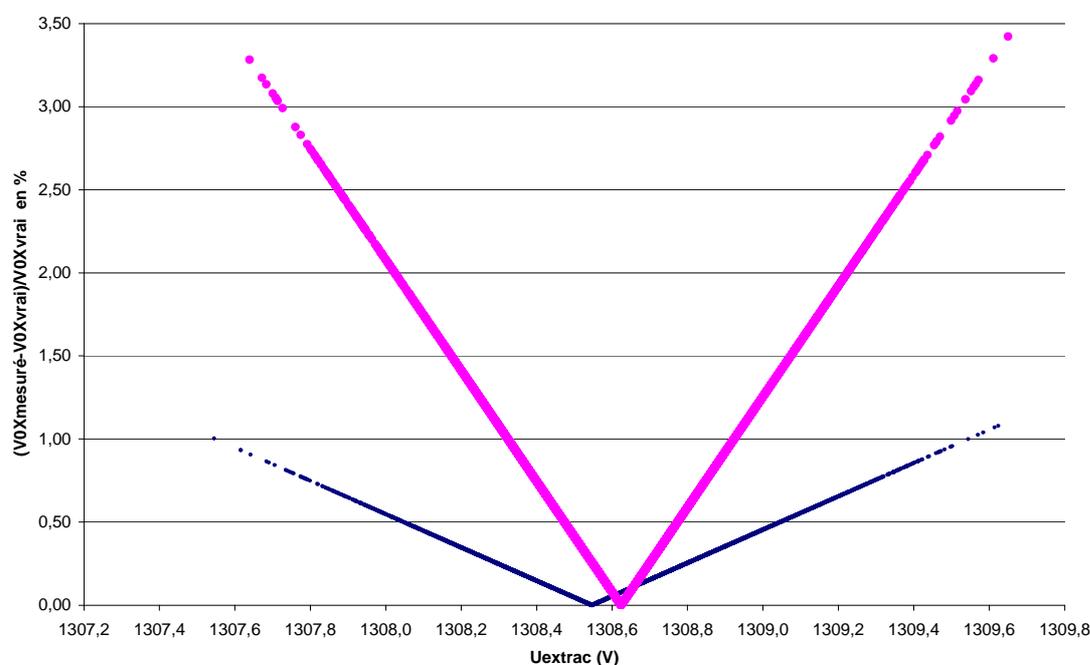


Figure III- 10 : Estimation de l'erreur engendrée (en %) sur la détermination de la composante de vitesse selon l'axe X pour un ion C^+ émis avec une vitesse équivalente à 10 eV (trait fin) et à 1 eV (trait gras), pour différentes valeurs de champ d'extraction utilisées dans le calcul. Le champ d'extraction n'est pas représenté directement, mais le potentiel appliqué aux extrémités de la zone d'extraction (57,4 mm).

Remarque : La différence entre les courbes 1 eV et 10 eV lorsque l'erreur est nulle ($y=0$) est due à l'approximation linéaire dans le calcul V_{0X} .

II.3.a Influence de la post accélération

La valeur du champ électrique d'extraction va intervenir à deux niveaux dans le calcul de la composante du vecteur vitesse suivant l'axe X ; directement dans l'expression de V_{0X} , et indirectement par la détermination de la valeur de T_0 :

$$V_{0Xi} = \frac{q_i E_{\text{extrac}}}{m_i} (T_{0i} - T_i)$$

$$\text{avec } T_{0i} = \sqrt{\frac{m_i}{q_i}} \left\{ \frac{1}{E_{\text{extrac}}} \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')}} + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)} \right) \right\}$$

Déterminons les influences respectives de E_{extrac} et E_{postac} sur le temps de vol T_0 .

$$\frac{dT_{0i}}{dE_{\text{postac}}} = \sqrt{\frac{m_i}{q_i}} \left(-\frac{1}{E_{\text{postac}}^2} \left(-\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)} \right) + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(\frac{(X_3 - X_2)}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)}} \right) \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{dT_{0i}}{dE_{\text{extrac}}} = \sqrt{\frac{m_i}{q_i}} \left\{ -\frac{1}{E_{\text{extrac}}^2} \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \frac{1}{E_{\text{extrac}}} \frac{(X_1 - X_0')}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')}} - \frac{(X_2 - X_1)(X_1 - X_0')}{(2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0'))^{3/2}} + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(\frac{(X_1 - X_0')}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')}} - \frac{(X_1 - X_0')}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)}} \right) \right\} \quad (3.7)$$

Application numérique :

Les distances et les champs électriques employés au cours de nos expériences sont :

Expérience	$X_1 - X_0$ (mm)	$X_2 - X_1$ (mm)	$X_2 - X_3$ (mm)	E_{extrac} (V/m)	E_{postac} (V/m)
basse énergie	57,405	111,28	2,48	≈20260	≈544355
haute énergie	57,405	111,28	2,48	≈20260	≈983065

$$\frac{\frac{dT_{0i}}{dE_{\text{postac}}}}{\frac{dT_{0i}}{dE_{\text{extrac}}}} \approx 1 \cdot 10^{-4}$$

Puisque T_0 dépend moins de E_{postac} que de E_{extrac} , une erreur sur l'estimation de E_{postac} aura dix mille fois moins d'incidence sur T_0 que si elle était sur E_{extrac} . Ainsi nous affecterons à E_{postac} la tension lue sur le générateur de tension au cours des expériences divisée par la distance séparant les électrodes de la zone de post accélération :

$U_{\text{postac}} = 1350\text{V}$ sur 2,48 mm $\rightarrow E_{\text{postac}} \approx 544355\text{V/m}$ pour les expériences à basse énergie.

$U_{\text{postac}} = 2438\text{V}$ sur 2,48 mm $\rightarrow E_{\text{postac}} \approx 983065\text{V/m}$ pour les expériences à haute énergie.

II.3.b Détermination de E_{extrac}

Lors de la mesure de Toffset par régression linéaire, nous avons déterminé le facteur de proportionnalité α entre T_{0i} et $\sqrt{\frac{m_i}{q_i}}$:

$$\alpha = \frac{1}{E_{\text{extrac}}} \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')}} + \frac{1}{E_{\text{postac}}} \left(-\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0')} + \sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_0') + 2E_{\text{postac}}(X_3 - X_2)} \right) \quad (3.8)$$

Il est très difficile d'extraire E_{extrac} de l'expression de α , aussi utiliserons nous une autre méthode pour le déterminer. Par contre nous utiliserons α pour majorer l'incertitude sur la détermination de E_{extrac} .

a) Estimation de E_{extrac}

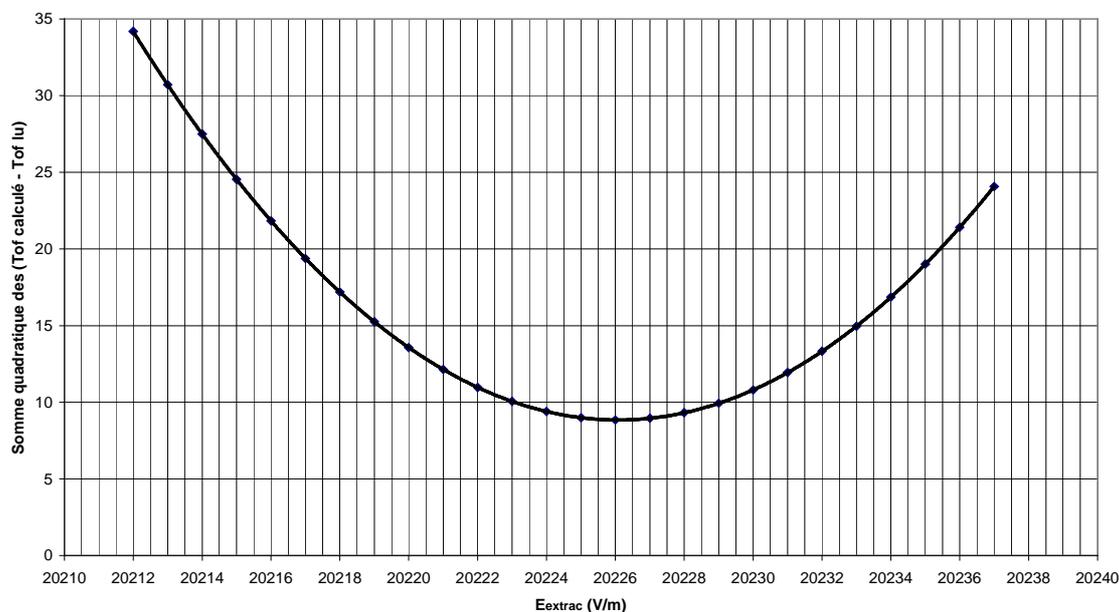


Figure III- 11 : Exemple d'ajustement de la valeur du champ d'extraction E_{extrac} par comparaison des temps de vol T_{0i} calculés et mesurés. La régression polynomiale d'ordre 2 sert à guider le regard du lecteur. Cet exemple est celui du système O^{7+} à 11,4 MeV/u sur CO.

Pour déterminer le champ d'extraction, nous comparons les valeurs de T_{0i} calculées pour différents E_{extrac} aux T_{0i} mesurés correspondants, et choisissons le champ qui minimise les différences entre les valeurs calculées et mesurées pour chaque ion. Cette méthode est très similaire à un ajustement par moindres carrés. Nous utilisons les mêmes mesures de temps de vol que celles qui sont utilisées pour la détermination de T_{offset} et de α . La variable à minimiser est la somme quadratique des différences entre valeurs mesurées et valeurs calculées des temps de vol de chaque ion, pour différentes valeurs de champ.

On obtient alors un graphique similaire à la figure III-11 qui permet de déterminer E_{extrac} .

b) Majoration de l'incertitude sur E_{extrac}

Pour estimer une borne supérieure à l'indétermination sur la valeur de E_{extrac} , nous allons utiliser α déterminé précédemment (cf. 3.8).

En utilisant l'inégalité $\sqrt{a+b} < \sqrt{a} + \sqrt{b}$

$$\alpha < \frac{1}{\sqrt{E_{\text{extrac}}}} \sqrt{2(X_1 - X_{0'})} + \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2E_{\text{extrac}}(X_1 - X_{0'})}} + \frac{\sqrt{2(X_3 - X_2)}}{\sqrt{E_{\text{postac}}}}$$

$$\frac{\Delta E_{\text{extrac}}}{E_{\text{extrac}}} < 2 \frac{\Delta \alpha}{\alpha - \sqrt{\frac{2(X_3 - X_2)}{E_{\text{postac}}}}} \quad (3.9)$$

Le tableau III-B synthétise les différentes valeurs rencontrées au cours de cet étalonnage de $\Delta E_{\text{extract}}$ pour les différents systèmes étudiés.

Ion Projectile	Energie	Cible	α (cnx/ racine (u/e))	Champ d'extraction E_{extrac} (V/m)	Champ de post accélération E_{postac} (V/m)
$^{16}\text{O}^{7+}$	4keV/u	CO	958,4 +/- 1,6	20453 +/- 70	544355
$^3\text{He}^{2+}$	11keV/u	CO	959,7 +/- 0,3	20399 +/- 12	544355
$^{18}\text{O}^{7+}$	11,4 MeV/u	CO	962,9 +/- 0,2	20226 +/- 8	983065
$^{107}\text{Ag}^{38+}$	8 MeV/u	CO	963,1 +/- 0,3	20215 +/- 10	983065
$^{58}\text{Ni}^{24+}$	8 MeV/u	CO, CO ₂	962,7 +/- 0,2	20235 +/- 8	983065

Tableau III- B : Synthèse de l'étalonnage des champs électriques pour les différents systèmes étudiés. α est exprimé en unité qui permettent d'obtenir directement T_{0i} en canaux à partir de la masse m_i de l'ion exprimé en unité atomique et de sa charge q_i (exprimée en unité de charge de l'électron e) par : $T_{0i} = \alpha \sqrt{\frac{m_i}{q_i}}$.

II.4 Zone de collision

La détermination de la projection du point de collision sur les axes OZ et OY est un autre paramètre clé pour ce qui concerne le calcul des composantes des vitesses dans le plan du détecteur. En effet, pour mesurer la distance parcourue par les ions pendant leur temps de vol, il faut savoir d'où ils sont partis. Nous verrons aussi que ce paramètre qui n'est plus aussi crucial dans le référentiel du centre de masse, peut être déterminé grâce à ce changement de repère. Le point de collision est contenu dans la zone de recouvrement du jet supersonique (définissant l'axe OY) et du faisceau d'ions projectiles (définissant l'axe OZ).

II.4.a *Position et profil du jet selon l'axe OZ*

Lorsque le faisceau croise le jet supersonique, il ionise les molécules sur son chemin. Les ions moléculaires non dissociés sont projetés par les champs électriques sur le détecteur. Ces ions n'ayant pas ou très peu de vitesse initiale, indiquent ainsi leur point de création dans le plan (O,Y,Z). Dans le cas d'une cible de CO, la sélection des ions CO^+ permet de visualiser directement sur le détecteur l'endroit de l'axe OZ où ils ont été créés. La figure III-12 représente la localisation de la détection d'ions CO^+ . Deux types de molécules CO ont été ionisées : des molécules issues du jet supersonique (point rouge central) et des molécules CO présentes dans le gaz résiduel (distribution des CO^+ plus diffuse). En regardant la distribution des CO^+ selon l'axe OZ (Fig.III-13) on peut en déduire directement le profil du jet supersonique selon l'axe Z.

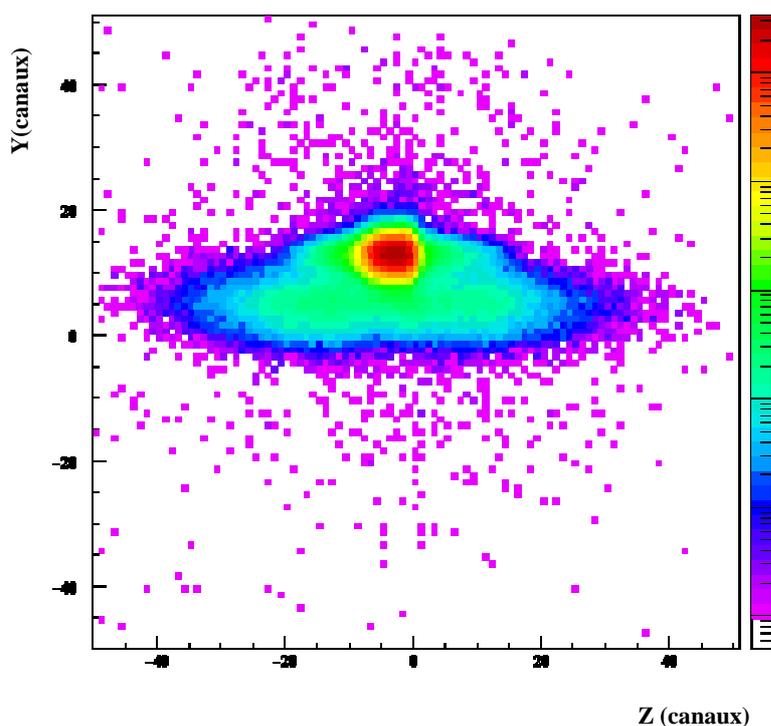


Figure III- 12 : Localisation des CO^+ ionisés dans la chambre. Deux types de CO sont ionisés en CO^+ , ceux du gaz résiduel formant la trace du faisceau, et ceux issus du jet localisés dans le spot. Cas de la collision Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO.

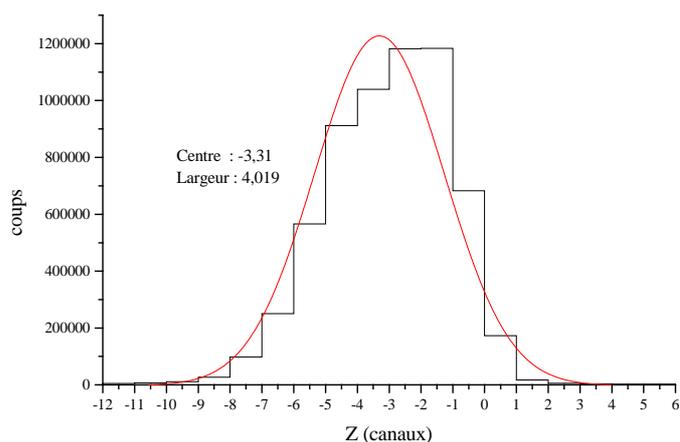


Figure III- 13 : Largeur du jet supersonique au point de collision mesuré avec les ions CO^+ créés par le recouvrement du jet et du faisceau projectile Ni^{24+} à 8 MeV/u.

Nous avons mesuré par cette méthode quelques profils de jet selon l'axe du faisceau (axe OZ) qui sont présentés dans le tableau III-C. Dans tous les cas, la divergence du jet est meilleure que son estimation géométrique de 1,5 mm de diamètre principal (cf. chapII §II-3.a).

Masse Molaire du Gaz (g/mol)	x_e (mm)	Température de la tuyère (K)	Pression P_0 (bar)	Largeur du jet (mm)
28 (CO)	4	300	12	$1,3 \pm 0,3$
28 (CO)	4	370	11	$1,3 \pm 0,3$
28 (CO)	4	370	5	$1,2 \pm 0,3$
44 (CO)	4	375	3	$1,2 \pm 0,3$

Tableau III- C : Tableau récapitulatif de mesures de largeur du jet supersonique selon l'axe Z pour différentes configurations utilisées.

Connaissant la distribution des points de collision selon OZ, nous prendrons le centre de cette dernière comme origine de cet axe du repère du laboratoire. Le tableau III-D résume les origines selon Z choisies lors des différentes expériences.

Si nous avons pu directement visualiser sur le spectre de la figure III-13 le centre et la largeur du jet, c'est parce que nous avons utilisé des ions moléculaires (CO^+) qui étaient initialement au repos selon l'axe OZ grâce au caractère supersonique du jet. Si les molécules cibles étaient thermalisées (cellule gazeuse ou jet effusif), leur vitesse initiale non nulle aurait élargi la projection de leur zone de création sur le détecteur. C'est ce problème qui est rencontré dans le paragraphe suivant.

II.4.b Position et profil du faisceau selon l'axe OY

La direction de propagation du faisceau détermine l'axe OZ sur le détecteur, le profil du faisceau sera obtenu en considérant la direction perpendiculaire : l'axe OY. A la différence du cas précédent, il ne va pas être possible de visualiser en un seul spectre largeur et centre du profil faisceau.

α) Origine de l'axe OY

Dans la chambre d'expérience, le gaz résiduel est majoritairement constitué d'eau. Le faisceau va ioniser les molécules d'eau sur son passage, créant majoritairement des ions H_2O^+ . Ces ions moléculaires projetés sur le détecteur à localisation vont indiquer leurs points de création dans le plan (O,Y,Z). Ainsi, en sélectionnant grâce aux temps de vol les ions H_2O^+ , leurs positions sur le détecteur révèlent directement la trace du faisceau passant dans la chambre (Fig.III-14). Cette trace définit donc l'origine de l'axe Y.

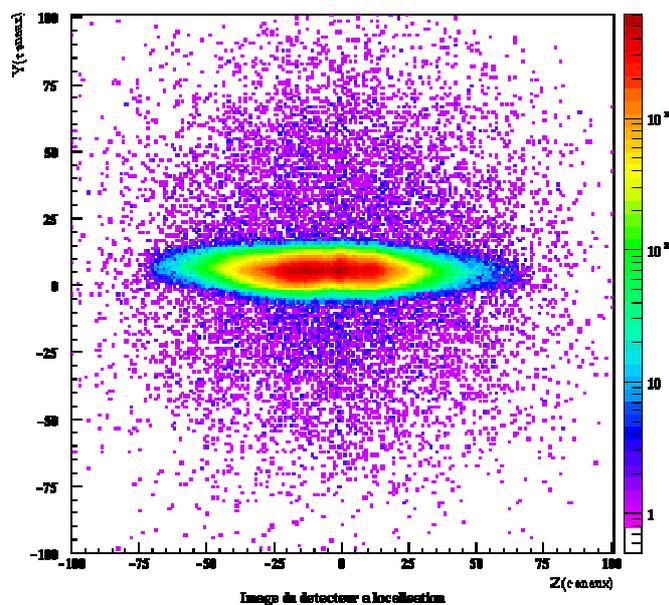


Figure III- 14 : Trace du faisceau de Ni^{24+} de 8 MeV/u obtenue à partir des ions H_2O^+ du gaz résiduel.

On peut alors déduire l'origine de l'axe OY à partir de la distribution des points d'impact des ions H_2O^+ (Fig.III-15) :

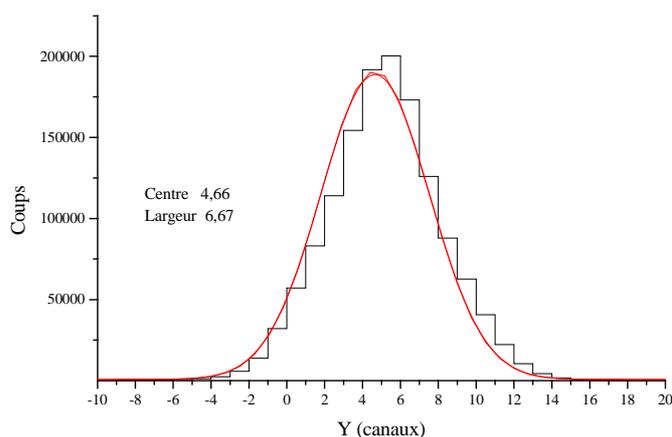


Figure III- 15 : Distribution des points d'impact des ions H_2O^+ sur l'axe OY créés par un faisceau de Ni^{24+} à 8 MeV/u.

Les résultats des mesures de l'origine Y pour les différentes expériences sont présentés dans le tableau III-D du prochain paragraphe.

β) Profil du faisceau selon l'axe OY

On ne peut pas utiliser le profil de détection des H_2O^+ pour déterminer le profil du faisceau. En effet les molécules H_2O sont thermalisées et sont donc animées de vitesses non négligeables. Ces vitesses sont distribuées selon la distribution de Maxwell-Boltzmann qui estime la vitesse la plus probable à $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ où R est la constante des gaz parfaits, T la température du gaz, et M la masse molaire des molécules considérées. A 300K, la vitesse la plus probable des molécules de H_2O est de l'ordre de 500 m/s. Les ions moléculaires H_2O^+ ayant un temps de vol de l'ordre de 2 μs , l'image de la zone de collision sur le détecteur sera élargie de 1 mm. En fait, on s'aperçoit très vite dans le cas des expériences à basse énergie que le gaz résiduel élargit l'image du faisceau. En effet, en entrée de la chambre, se trouve sur la trajectoire du faisceau, un diaphragme de 0,6mm de diamètre. Or la largeur du profil du faisceau sur le gaz résiduel est de 1,7 mm de large ! Pour faire l'image du profil faisceau, il faut utiliser des ions initialement froids. Nous avons à notre disposition les ions moléculaires CO^+ issus du jet. La figure III-16.b représente le profil du faisceau en Y sur le jet supersonique. Le jet ayant une vitesse d'entraînement le profil du faisceau n'est pas centré sur l'origine en Y déterminée précédemment. Par contre la dispersion en vitesse selon OY des molécules étant de l'ordre de quelques m/s (un jet d'hélium de 1825 m/s a une dispersion longitudinale de 9 m/s, et une vitesse transverse de 1m/s [Jardin 1995]), la largeur du profil du faisceau sur le jet n'est pas altérée. Le tableau III-D résume les largeurs de faisceau mesurées grâce aux molécules du jet.

II.4.c Point de collision

Ion Projectile	Energie	Cible	Zone de collision en Y (mm)		Zone de collision en Z (mm)	
			Centre	FWHM	Centre	FWHM
$^{16}\text{O}^{7+}$	4 keV/u	CO	0,6	0,8	-2,8	1,4
$^3\text{He}^{2+}$	11 keV/u	CO	0,6	0,7	-2,6	1,4
$^{18}\text{O}^{7+}$	11,4 MeV/u	CO	-0,6	1,6	-0,9	1,3
$^{107}\text{Ag}^{38+}$	8 MeV/u	CO	1,5	1,8	-1,0	1,3
$^{58}\text{Ni}^{24+}$	8 MeV/u	CO , CO ₂	1,5	0,9	-0,9	1,2

Tableau III- D : Résumé des mesures de zone de collision pour les différentes expériences analysées.

Le tableau ci dessus résume les mesures de la zone de collision qui ont été effectuées lors des différentes expériences. On rappelle que la largeur de la zone de collision en Y correspond en fait à la largeur du faisceau et que la largeur de la zone de collision en Z correspond à la largeur du jet supersonique au niveau du faisceau.

II.5 Vitesse initiale de la cible

L'une des caractéristiques du jet supersonique est que les molécules qui le composent ont une distribution de vitesses très étroite (de l'ordre de 0,5% pour un jet d'argon [Jardin 1995]). Par contre il est nécessaire de connaître cette vitesse d'entraînement du jet V_{jet} afin de la retrancher aux mesures des vecteurs vitesse initiale des fragments, et ainsi obtenir l'énergie cinétique libérée par la fragmentation.

Une estimation de la vitesse du jet est obtenue en regardant la dérive des ions moléculaires non fragmentés provenant du jet par rapport à l'origine Y (centre de la zone de collision sur l'axe Y).

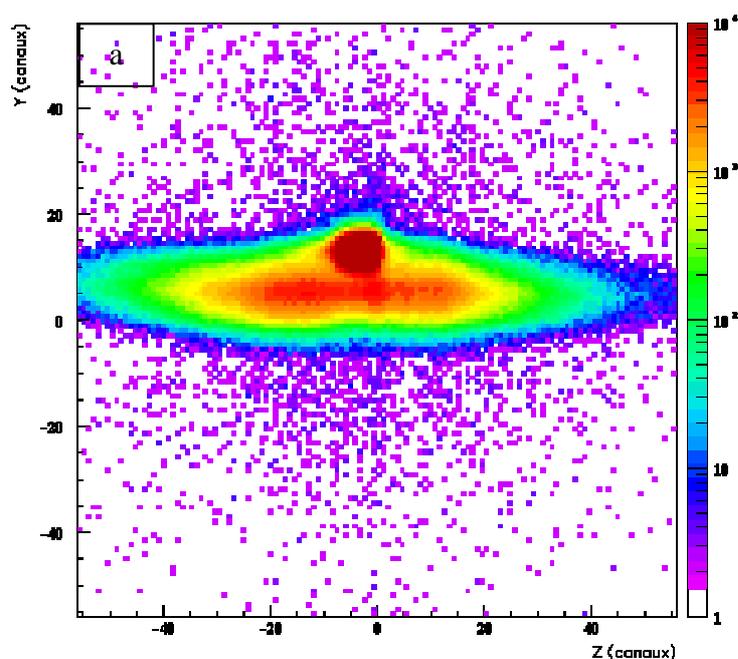
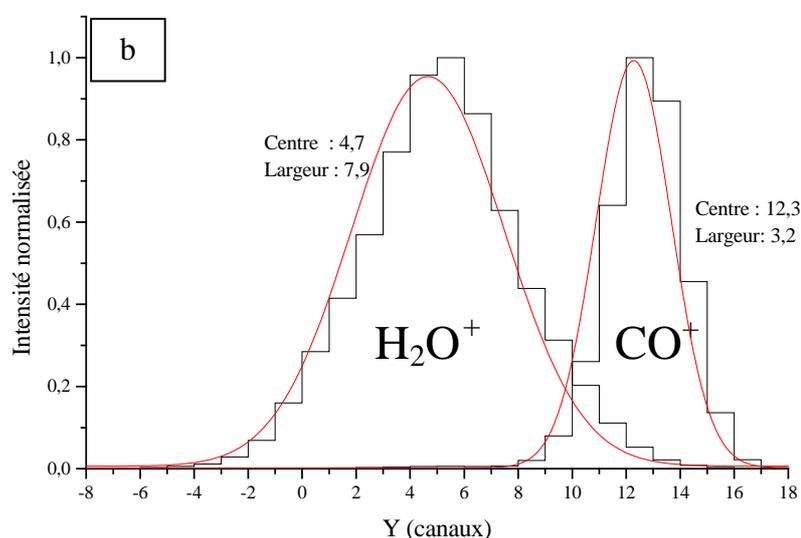


Figure III- 16.a : Image de la localisation des ions CO^+ et H_2O^+ . Les ions H_2O^+ visualisent la trace du faisceau et la position de son centre, alors que les ions CO^+ se regroupent en un point, translaté du point de collision par la vitesse d'entraînement du jet.

Figure III-16.b : Projection de la figure III-16.a sur l'axe Y. Cette figure permet d'estimer la vitesse du jet et d'avoir une majoration de la largeur du faisceau. Les largeurs sont les largeurs à mi-hauteur. Les chiffres sont exprimés en canaux (0,279 mm/canal).



La figure III-16.a, représente l'image formée par l'impact des ions CO^+ et H_2O^+ sur le détecteur à localisation lors de collision avec des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u. On y observe très nettement la différence entre la trace du faisceau définissant l'origine de l'axe Y et le spot d'ions moléculaire CO^+ issus du jet. Lorsque l'on effectue la projection de ce spectre sur l'axe Y on obtient la figure III-16.b. A partir de cette figure, on peut estimer la vitesse du jet en mesurant la distance parcouru par les ions CO^+ depuis le centre de la zone de collision, au cours de leurs temps de vol qui est de 2547 ns. Le facteur de conversion canal-longueur est de 0,279 mm/canal (cf. Annexe A et §II-5 de ce chapitre) .

$$V_{\text{jet}} \approx (12,3 - 4,7) \times 0,279 / 2547 \times 10^6 \approx 832 \pm 110 \text{ m/s}$$

Notre pas de codage en vitesse est directement relié à celui des mesures de distances. Se tromper d'un canal lors de la mesure de la distance parcourue, représente une erreur de 110 m/s pour des ions CO^+ .

Le tableau III-E présente quelques exemples de mesures de vitesse moyenne du jet comparées aux valeurs théoriques (cf. chapII § II-3.b). La figure III-17 présente deux exemples de mesure de vitesse. Pour minimiser les incertitudes sur les mesures dues à un faisceau trop large, nous avons choisi l'expérience avec les ions Ni^{24+} dont le faisceau est de 0,9 mm de large. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que les incertitudes présentées dans le tableau ne représentent pas la largeur de la distribution de vitesse, mais l'incertitude sur notre mesure due à la largeur du point de collision.

Masse Molaire du Gaz (g/mol)	Température de la tuyère (K)	Pression P_0 (bar)	$V_{\text{théorique}}$ (m/s)	V_{moyen} (m/s)
28	298	11	688	832 ± 160
28	373	11	770	934 ± 150
28	373	5	770	903 ± 180
44	373	3	614	677 ± 145

Tableau III- E : Comparaison de mesures des vitesses du jet avec les valeurs théoriques pour différentes conditions de fonctionnement.

Un moyen plus précis de mesurer la vitesse du jet aurait été de faire une manipulation dédiée qui n'a pu être effectuée au cours de nos expériences. Il aurait fallu mesurer les vitesses à différentes tensions d'extraction et ainsi faire varier les temps de vol et les points de détection. Ces mesures à bas champ d'extraction auraient amélioré de beaucoup la précision

de la mesure de la localisation des ions moléculaire issus du jet puisque cette dernière serait plus étalées sur le détecteur. De cet ensemble de mesures précises de V_{jet} , une valeur plus fiable de la vitesse pourrait être donnée.

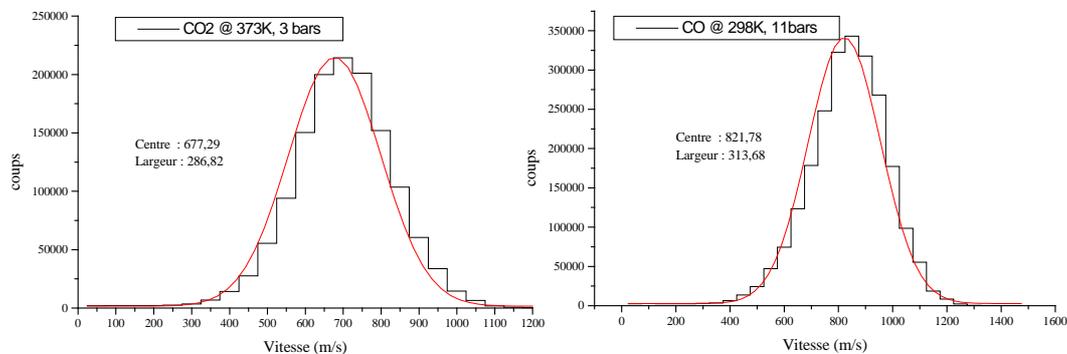


Figure III- 17 : Exemples de mesure de vitesse longitudinale du jet V_{jet} . Les largeurs exprimées sont les largeurs à mi-hauteur.

II.6 Etalonnage par conservation de la quantité de mouvement

Nous avons vu au chapII §I-4.c que les mesures de vecteur vitesse effectuées dans le repère du centre de masse présentent une meilleure résolution que celles déterminées dans le repère du laboratoire. En détectant tous les fragments issus d'une même molécule, il est possible de s'affranchir et de déterminer le terme détériorant la résolution de nos mesures. Nous allons donc analyser, pour chaque composante du vecteur vitesse d'un fragment, les raisons de la perte de résolution. Ce qui nous conduira à identifier les effets dus à la largeur de la zone de collision, à la vitesse longitudinale du jet ainsi qu'à d'autres paramètres responsables de la détérioration de nos mesures.

II.6.a Selon l'axe d'extraction : axe OX

On rappelle que pour passer du repère du laboratoire à celui du centre de masse on applique la relation suivante :

$$V_{0Xi} = V_{0XCMi} + V_{XCM}$$

où :

$$V_{XCM} = \frac{1}{\sum_i m_i} E_{extrac} \left(\sum_i q_i (T_{0i} - T_i) \right) \quad (2.17)$$

V_{0Xi} est la composante selon OX du vecteur vitesse de l'ion i dans le repère du laboratoire, V_{0XCMi} , celle du vecteur vitesse de l'ion i dans le centre de masse et V_{XCM} la composante du

vecteur vitesse du centre de masse dans le repère du laboratoire. La mesure de la vitesse étant plus résolue dans le repère du centre de masse, on peut écrire que :

$$\Delta V_{0XCMi} < \Delta V_{0Xi} + \Delta V_{XCM}$$

Si on fait l'hypothèse que la mesure de la vitesse de l'ion devrait avoir la même résolution quelque soit le référentiel considéré ($\Delta V_{0Xi} = \Delta V_{0XCMi}$), on suppose que le terme ΔV_{XCM} détériore la mesure. On affecte donc toute la perte de résolution de la mesure à la dispersion du terme de la vitesse du centre de masse (V_{XCM}). Il s'agit alors de déterminer si c'est bien la vitesse du centre de masse qui possède une distribution large, ou si c'est notre résolution expérimentale de mesure de vitesse qui nous limite. La figure III-18 représente un exemple de distribution de V_{XCM} déterminé avec les ions C^+ et O^+ issus d'une même voie de fragmentation lors de l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO.

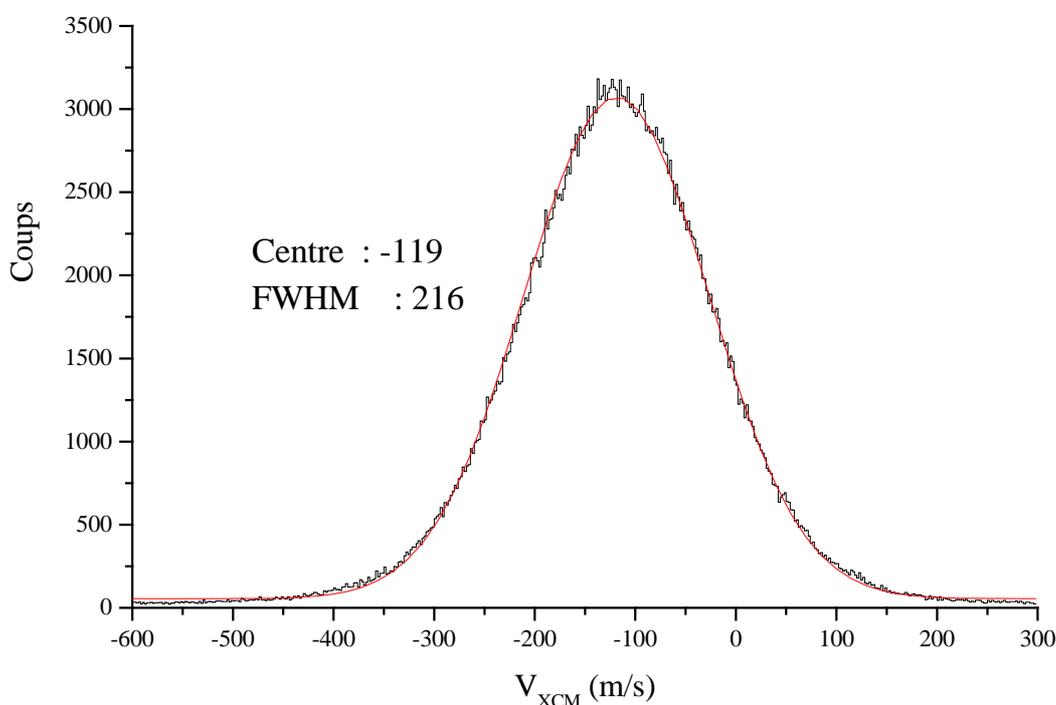


Figure III- 18 : Distribution de V_{XCM} pour la voie de fragmentation C^+/O^+ lors de l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO.

La figure III-18 tendrait à affirmer que la molécule lors de l'ionisation avait une vitesse transverse (axe X) de l'ordre de 119 m/s et que la dispersion de cette vitesse serait de l'ordre de 200 m/s ! Or ceci n'est pas compatible avec les caractéristiques du jet supersonique. La distribution de la figure III-18 montre en fait les limites des mesures de composantes de vitesse selon l'axe OX de notre dispositif expérimental, causées par les incertitudes des étalonnages et des prises de temps. Pour mieux s'en convaincre, convertissons cette distribution de vitesse V_{XCM} en différence de temps. D'après la relation (2.17) dans le cas de la voie de fragmentation C^+/O^+ :

$$V_{XCM} = \frac{1}{m_{C^+} + m_{O^+}} E_{\text{extrac}} [q_{C^+}(T_{0C^+} - T_{C^+}) + q_{O^+}(T_{0O^+} - T_{O^+})] \quad (3. 10)$$

Par ailleurs puisque $T_{0i} = \alpha \sqrt{\frac{m_i}{q_i}}$, on peut écrire : $T_{0O^+} = \sqrt{\frac{q_{C^+} \times m_{O^+}}{q_{O^+} \times m_{C^+}}} T_{0C^+}$

On peut alors exprimer T_{0C^+} en combinant cette dernière expression avec l'équation (3.10) et ainsi obtenir le temps T_0 du C^+ calculé à partir des mesures T_{C^+} et T_{O^+} . Ce temps T_0 de l'ion C^+ calculé est noté $T_{0C^+_{Cal}}$:

$$T_{0C^+_{Cal}} = \frac{q_{C^+} T_{C^+} + q_{O^+} T_{O^+} + \frac{m_{C^+} + m_{O^+}}{E_{extrac}} V_{XCM}}{q_{C^+} + q_{O^+} \sqrt{\frac{q_{C^+} \times m_{O^+}}{q_{O^+} \times m_{C^+}}}}. \quad (3.11)$$

On transforme alors la figure III-18 en figure III-19 grâce à l'expression (3.11) pour déterminer si c'est notre résolution de mesure de temps de vol qui crée le profil de la distribution de V_{XCM} mesurée. La figure III-19 représente $T_{0C^+_{Cal}}$ le temps de vol de l'ion C^+ émis sans vitesse initial et déterminé à partir des temps de vol des deux ions C^+ et O^+ et de la relation (3.11). On y a reporté aussi temps de vol de l'ion C^+ émis sans vitesse initial T_{0C^+} mais calculé à partir des paramètres du spectromètre déterminés lors de l'étalonnage -chapIII. §II-2.b.

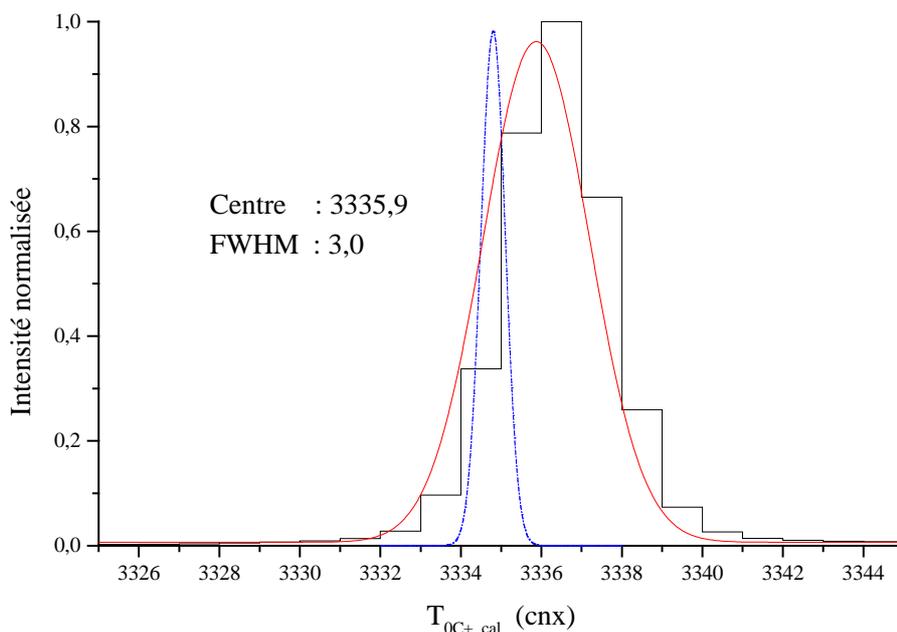


Figure III- 19 : Distribution de $T_{0C^+_{cal}}$ dans le cas de la voie de fragmentation C^+/O^+ du système Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO. Ce spectre est équivalent au spectre de la figure III-18. La distribution en pointillés représente le T_{0C^+} déterminé lors de l'étalonnage ($T_{0C^+} = 3334,8 \pm 0,7$ cnx).

Deux choses peuvent être commentées.

ü premièrement le décalage entre T_{0C^+} et $T_{0C^+_{Cal}}$ est de l'ordre de 1 canal, et ceci est dû au $\pm 0,9$ canal d'incertitude sur la détermination de Toffset. Dans ce cas, le Toffset peut donc être ajusté au canal près en confrontant ces deux spectres ;

ü deuxièmement la largeur de la distribution de $T_{0C+_{Cal}}$ est de 3 canaux. Ceci visualise directement la précision de la mesure de temps de vol lors de l'expérience (1,5 ns) puisque les T_{0i} ne dépendent que du rapport masse sur charge. Cette résolution de 1,5 ns n'est pas due à un mauvais réglage de l'électronique, mais au fonctionnement du cyclotron. Il peut se produire jusqu'à 4° de déphasage entre la position d'un paquet accéléré par la HF et cette dernière. Puisque notre référence temporelle est la HF (Chap III-I-2.a), nous aurons un jitter sur les mesures de temps de vol de 4° de la fréquence HF. Au cours de l'expérience Ni²⁴⁺ à 8 MeV/u sur CO la fréquence HF du cyclotron était de 9 MHz. Le jitter est donc de $\frac{4}{360} \times 111$ ns = 1,2 ns. Par ailleurs, nous savons que le faisceau fait 0,9 mm de largeur suivant l'axe OX, or nous avons vu au chapitre II §I-2.c que cette largeur peut occasionner un élargissement de la mesure de temps allant jusqu'à 250 ps. Si à ceci on ajoute les 200 ps de précision de mesure de temps de vol des discriminateurs à fraction constante, on atteint très facilement les 1,5 ns de résolution de mesure de temps de vol (expliquant la largeur de la distribution de $T_{0C+_{Cal}}$).

En visualisant le paramètre qui permet le passage du repère du laboratoire à celui du centre de masse, on a pu définir que la valeur de Toffset déterminée précédemment est 1,1 canaux trop petite. Mais cette correction reste dans les intervalles d'incertitude, et par exemple ne change pas significativement la détermination de E_{extrac} .

Par ailleurs, le grand avantage de mesurer en coïncidence les deux fragments issus d'une même dissociation, est de pouvoir passer dans le repère du centre de masse et d'éliminer ainsi la contribution du jitter occasionné par les 4° de phase entre le faisceau et le signal HF et celle de l'incertitude de l'étalonnage du Toffset. Ceci permet d'améliorer la résolution de la mesure de la composante selon OX des vecteurs vitesses des fragments.

II.6.b Dans le plan du détecteur : axe OZ

On rappelle que pour passer du repère du laboratoire à celui du centre de masse on applique la relation suivante (ChapII §I-4.):

$$V_{0ZCMi} = \frac{OZ_i}{T_i} - \frac{1}{T_i} \frac{\sum_i (m_i \frac{OZ_i}{T_i})}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} + \frac{\frac{1}{T_i} \sum_i m_i - \sum_i \frac{m_i}{T_i}}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} V_{ZCM}$$

Selon le même raisonnement que précédemment, on attribue la perte de résolution de la mesure au terme V_{Err_Zi} qui dépend de l'ion considéré :

$$V_{Err_Zi} = \frac{1}{T_i} \frac{\sum_i (m_i \frac{OZ_i}{T_i})}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} + \frac{\frac{1}{T_i} \sum_i m_i - \sum_i \frac{m_i}{T_i}}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} V_{ZCM} \quad (3. 12)$$

Si on suppose le jet supersonique parfait et que la quantité de mouvement cédée par le projectile est négligeable, alors $V_{ZCM} = 0$ m/s. L'erreur de la mesure est alors uniquement due à

l'indétermination du point de collision. La distribution de $T_i \times V_{\text{Err}_Z}$ est alors directement la distribution de $OZ_{O'}$, les abscisses de collision en Z.

La relation (3.12) nous permet d'écrire dans le cas de la fragmentation de CO^{2+} en C^+/O^+

$$OZ_{O'} = \frac{T_{C^+} T_{O^+}}{m_{C^+} T_{O^+} + m_{O^+} T_{C^+}} \left(m_{C^+} \frac{OZ_{C^+}}{T_{C^+}} + m_{O^+} \frac{OZ_{O^+}}{T_{O^+}} \right)$$

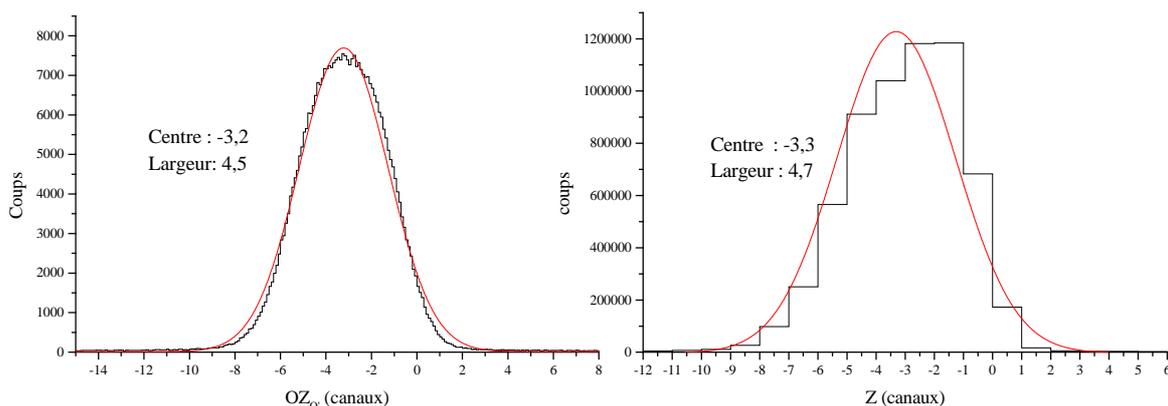


Figure III- 20 : Distributions $OZ_{O'}$ de la voie C^+/O^+ comparés à la distribution des points de collisions des ions CO^+ sur l'axe Z du détecteur. Le projectile est Ni^{24+} à 8 MeV/u. Les positions des moyennes et les largeurs des distributions sont tout à fait en accord.

La figure III-20 présente la distribution de $OZ_{O'}$ calculée pour la voie de fragmentation C^+/O^+ ainsi que la distribution sur OZ des points d'impact des ions CO^+ , qui représente le profil de la zone de collision en Z. On remarque l'excellent accord entre les deux mesures. Il semble donc qu'on ait eu raison de supposer négligeable V_{ZCM} (Vitesse transverse du jet supersonique).

II.6.c Dans le plan du détecteur : axe OY

Comme précédemment, on identifie l'erreur de mesure à :

$$V_{\text{Err}_Y} = \frac{1}{T_i} \frac{\sum_i (m_i \frac{OY_i}{T_i})}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} + \frac{\frac{1}{T_i} \sum_i m_i - \sum_i \frac{m_i}{T_i}}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} V_{YCM} \quad (3.13)$$

Nous ne connaissons pas la distribution de V_{YCM} mais seulement une estimation de sa valeur moyenne. La sensibilité de V_{Err_Y} avec V_{YCM} est donnée par :

$$\Delta V_{\text{Err}_Y i} = \frac{\frac{1}{T_i} \sum_i m_i - \sum_i \frac{m_i}{T_i}}{\sum_i \frac{m_i}{T_i}} \Delta V_{\text{YCM}} = \lambda_i \Delta V_{\text{YCM}} \quad (3.14)$$

La relation (3.13) nous permet d'écrire dans le cas de la fragmentation de CO^{2+} en C^+/O^+

$$V_{\text{Err}_Y \text{C}^+} = \frac{T_{\text{O}^+}}{m_{\text{C}^+} T_{\text{O}^+} + m_{\text{O}^+} T_{\text{C}^+}} (m_{\text{C}^+} \times \frac{\text{OY}_{\text{C}^+}}{T_{\text{C}^+}} + m_{\text{O}^+} \times \frac{\text{OY}_{\text{O}^+}}{T_{\text{O}^+}}) + \frac{m_{\text{O}^+} (T_{\text{O}^+} - T_{\text{C}^+})}{m_{\text{C}^+} T_{\text{O}^+} + m_{\text{O}^+} T_{\text{C}^+}} V_{\text{YCM}}$$

$$V_{\text{Err}_Y \text{O}^+} = \frac{T_{\text{C}^+}}{m_{\text{C}^+} T_{\text{O}^+} + m_{\text{O}^+} T_{\text{C}^+}} (m_{\text{C}^+} \times \frac{\text{OY}_{\text{C}^+}}{T_{\text{C}^+}} + m_{\text{O}^+} \times \frac{\text{OY}_{\text{O}^+}}{T_{\text{O}^+}}) + \frac{m_{\text{C}^+} (T_{\text{C}^+} - T_{\text{O}^+})}{m_{\text{C}^+} T_{\text{O}^+} + m_{\text{O}^+} T_{\text{C}^+}} V_{\text{YCM}}$$

$$\Delta V_{\text{Err}_Y \text{C}^+} = \frac{m_{\text{O}^+} (T_{\text{O}^+} - T_{\text{C}^+})}{m_{\text{C}^+} T_{\text{O}^+} + m_{\text{O}^+} T_{\text{C}^+}} \Delta V_{\text{YCM}} = \lambda_{\text{C}^+} \Delta V_{\text{YCM}}$$

λ_{C^+} est le poids de la contribution de la vitesse du centre de masse (selon OY) sur la mesure de la composante du vecteur vitesse des fragments dans le centre de masse. Une difficulté est que ce facteur n'est pas constant et dépend du temps de vol de l'ion considéré. Regardons alors les valeurs qu'il prend au cours d'une expérience, et traçons la distribution de λ_{C^+} pour l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO dans le cas de la fragmentation C^+/O^+ (cf. Figure III-21). Nous pouvons remarquer que λ_{C^+} est compris entre 0 et 0,2.

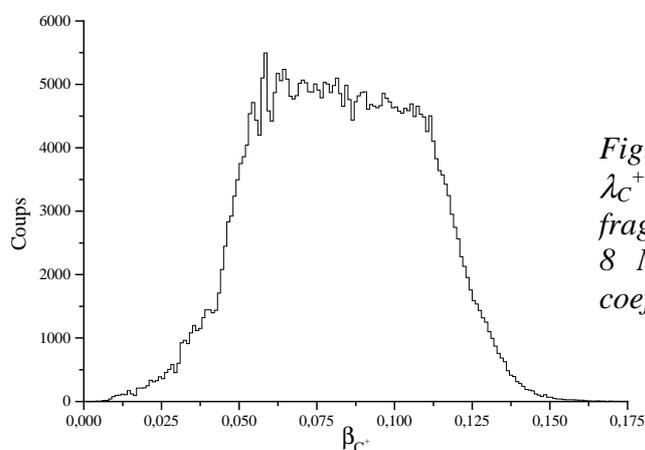


Figure III- 21 : Distribution du coefficient λ_{C^+} de la voie C^+/O^+ issu de la fragmentation de CO par des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u. Lors de cette expérience le coefficient ne dépasse pas 0,2.

La vitesse du jet, c'est à dire celle du centre de masse, étant d'environ 900 m/s, le terme introduit par V_{YCM} dans les mesures de vitesse de fragment dans le centre de masse est au maximum de 180 m/s.

Par ailleurs la dispersion en vitesse longitudinale du jet étant supposée faible (≈ 10 m/s) celle de $\Delta V_{\text{Err}_Y i}$ due à ΔV_{YCM} sera encore plus faible (≈ 2 m/s). Cette faible contribution ne peut expliquer la largeur de la distribution $\Delta V_{\text{Err}_Y i}$, c'est donc la largeur de la zone de collision selon l'axe Y qui en est la cause. Pour s'en convaincre, nous traçons $\Delta V_{\text{Err}_Y i} \times T_i$ sur la figure III-22. On y remarque que la largeur en Y du pic de CO^+ (3,2 cnx) obtenu au cours

de la même expérience (Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO) et celle de $V_{\text{Err_YC+}} \times T_{\text{C+}}$ (3,4 canx) sont très similaires.

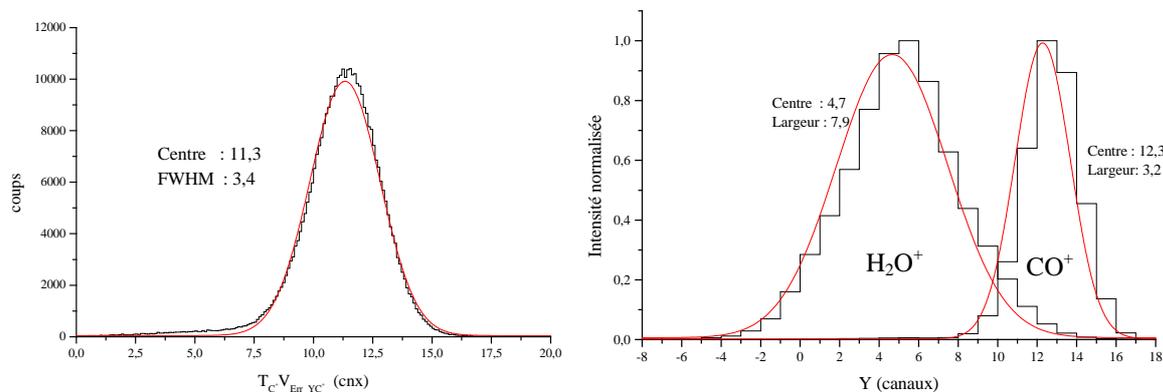


Figure III- 22 : Comparaison entre $V_{\text{Err_YC+}} \times T_{\text{C+}}$ de la voie C^+/O^+ avec la distribution des points de détection selon l'axe Y des ions CO^+ . La largeur de la distribution de CO^+ (3,2 canaux) est comparable à celle du $V_{\text{Err_YC+}} \times T_{\text{C+}}$ de C^+ et O^+ selon l'axe Y (3,4 canaux).

III Simulation du spectromètre

Ainsi que nous avons vu, la détermination des vecteurs vitesses des fragments est déduite de la mesure de temps et de position. Or ces mesures ne sont pas obtenues avec la même résolution, et ne sont pas indépendantes (la localisation est obtenue par mesures de temps), ce qui complique considérablement les estimations des incertitudes. Ceci est la raison de la création de la Simulation Excel du Spectromètre d'Analyse de la Fragmentation Événement par événement (SExSAFE).

III.1 Principe

C'est à l'aide du tableur Excel qu'est effectuée la simulation de type Monte Carlo du spectromètre. La simulation comporte trois grandes étapes :

- ü la détermination des conditions initiales de l'événement. Une molécule diatomique fragmente à partir d'une position dans le spectromètre et avec un KER déterminés aléatoirement. Les paramètres initiaux de la fragmentation sont donc connus exactement.

- ü le calcul des grandeurs expérimentales : à partir des conditions initiales exactes, les temps de vol et les temps de propagation pour déterminer les positions de détection sont calculés. Les caractéristiques de la chaîne de mesure sont introduites à ce niveau (résolution de mesure de temps, pas de codage du TDC, etc...)

Ü l'analyse des données : à partir des observables calculées précédemment (l'équivalent des données mesurées), la même analyse que celle effectuée avec les données expérimentales est faite pour déterminer les paramètres initiaux de la fragmentation. Une comparaison directe est alors possible entre les conditions initiales exactes et celle déterminées à partir des mesures.

III.2 Conditions initiales de la fragmentation

III.2.a *Fragmentation de la molécule diatomique*

La molécule qui fragmente donne naissance à deux ions qui se séparent à partir du même point avec des vecteurs vitesse initiale déterminés. Deux éléments sont alors tirés au hasard.

α) Le KER

L'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation est distribué uniformément entre deux bornes KER_{\min} et KER_{\max} . Pour chaque KER déterminé aléatoirement à chaque "événement", on attribue les énergies cinétiques à chacun des deux fragments selon sa masse.

β) L'orientation de la molécule

L'orientation de la molécule est définie selon les angles θ et φ définis figure III-23. Sauf pour faire apparaître quelques effets spécifiques du spectromètre, l'émission des fragments est supposée isotrope.

Une émission isotrope signifie que la probabilité d'émission par unité de surface d'une sphère de rayon 1 autour du point d'émission est constante sur toute la sphère (Fig. III-23). Un élément de surface de cette sphère est défini par :

$$dS = d\varphi \times \sin\theta \, d\theta \quad (\text{rayon unité})$$

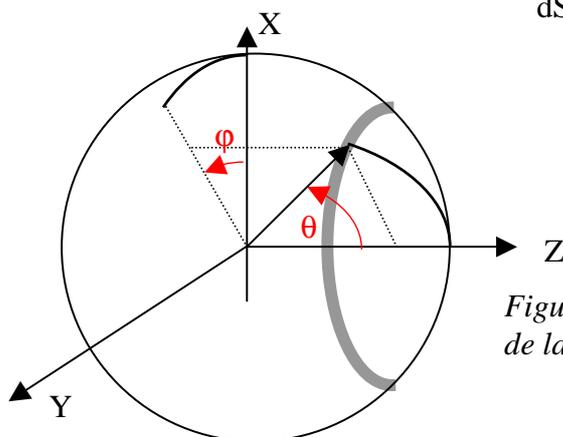


Figure III- 23 : Définition d'un élément de surface de la sphère d'émission

Pour définir une émission isotrope, φ doit être distribué uniformément dans l'intervalle $[0 ; 2\pi]$ et $\cos\theta$ doit être distribué uniformément entre $[-1 ; 1]$. On détermine donc aléatoirement

l'émission du premier fragment, et on en déduit les angles d'émission du second (émission du second fragment à l'opposé du premier).

γ) Les vecteurs vitesses

La norme de chacun des vecteurs étant déterminé par la répartition du KER selon les masses des deux fragments, on détermine les projections des vecteurs sur chacun des axes grâce aux angles déterminés précédemment.

$$\begin{aligned}
 V_{1x} &= \text{Sin}(\theta) \times \text{Cos}(\varphi) \times \sqrt{\frac{2}{m_1} \times \frac{m_2}{m_1+m_2} \text{KER}} & V_{2x} &= \text{Sin}(\pi-\theta) \times \text{Cos}(\varphi+\pi) \times \sqrt{\frac{2}{m_2} \times \frac{m_1}{m_1+m_2} \text{KER}} \\
 V_{1y} &= \text{Sin}(\theta) \times \text{Sin}(\varphi) \times \sqrt{\frac{2}{m_1} \times \frac{m_2}{m_1+m_2} \text{KER}} & V_{2y} &= \text{Sin}(\pi-\theta) \times \text{Sin}(\varphi+\pi) \times \sqrt{\frac{2}{m_2} \times \frac{m_1}{m_1+m_2} \text{KER}} \\
 V_{1z} &= \text{Cos}(\theta) \times \sqrt{\frac{2}{m_1} \times \frac{m_2}{m_1+m_2} \text{KER}} & V_{2z} &= \text{Cos}(\pi-\theta) \times \sqrt{\frac{2}{m_2} \times \frac{m_1}{m_1+m_2} \text{KER}}
 \end{aligned}$$

III.2.b Point de collision

L'une des causes principales de perte de résolution de la mesure des vecteurs vitesse est la dimension finie de la zone de collision. Le faisceau a une largeur de l'ordre du millimètre, de même que le jet supersonique. Les ionisations se font donc dans un volume d'environ 1 mm³. Pour tenir compte de l'extension de cette zone de collision, chaque coordonnée du point de collision (X₀, Y₀, Z₀) est tiré au sort selon une loi normale : espérance et largeur à mi hauteur des distributions sont choisies par l'utilisateur.

III.2.c Contribution du processus primaire

Lors de l'interaction entre le projectile et la cible, cette dernière peut acquérir un mouvement de recul, ce qui se traduit par un mouvement de son centre de masse. Cette contribution du processus primaire est inclus dans la simulation sous forme d'un vecteur vitesse additionné aux vecteurs des deux fragments. Ce vecteur vitesse du centre de masse est défini par 3 variables : l'énergie cinétique cédée à la cible, l'angle azimutal φ_{CM} distribué uniformément entre [0 ; 2 π [et l'angle θ_{CM} distribué selon une gaussienne dont l'espérance et la largeur sont choisis par l'utilisateur. Ceci permet de quantifier l'influence du recul du centre de masse de la cible cédé par le projectile lors de la collision.

III.2.d Fragmentation retardée

Il peut arriver qu'au cours d'une collision, un projectile ionise une molécule cible en créant un ion moléculaire de longue durée de vie (états métastables). Dans ce cas, durant les quelques nanosecondes séparant la création de l'ion moléculaire et la fragmentation, la cible

chargée va commencer à voler vers le détecteur, puis se fragmenter en chemin. Ce phénomène a été pris en compte dans la simulation. L'utilisateur pourra choisir le temps de vie T_{vie} de l'ion moléculaire. Puis au cours de chaque événement, un délai de fragmentation t_{frag} sera tiré au sort selon distribution de probabilité $P = e^{-\frac{t_{\text{frag}}}{T_{\text{vie}}}}$. La figure III-24. présente la différence entre un spectre de temps de vol des premier et deuxième fragments dans le cas d'une fragmentation instantanée et dans le cas d'une fragmentation retardée de CO^{2+} en C^+/O^+ . Dans le cas d'une fragmentation retardée, le centre du segment n'est plus en $(T_{\text{OC}^+}; T_{\text{OO}^+})$, car ce dernier se prolonge jusqu'au temps où l'ion moléculaire CO^{2+} est détecté ($T_1 = T_2 = T_{\text{OCO}^{2+}}$). Si l'ion moléculaire fragmente dans la zone de vol libre, des ions C^+ peuvent être détectés avant les ions O^+ d'où le rebroussement observé sur le segment, qui correspond à une mauvaise identification des temps de vol entre premier et deuxième fragments (cf. Chap.V §I-1.b.)

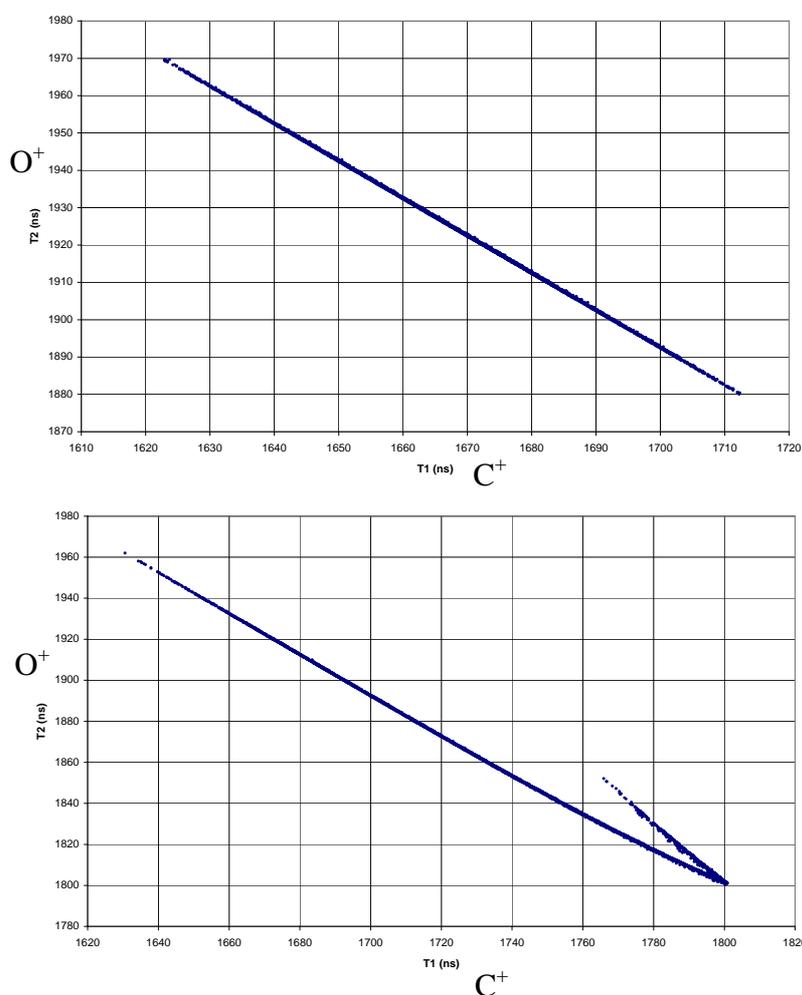


Figure III- 24 : Simulation de la fragmentation de l'ion CO^{2+} en C^+/O^+ avec un KER maximum de 6 eV. Les spectres représentent les temps de vol de l' O^+ (T_2) en fonction du temps de vol du C^+ (T_1). Sur le spectre du haut la fragmentation de l'ion moléculaire CO^{2+} est instantanée. Sur le spectre du bas, la fragmentation se produit sur un intervalle de temps compris entre 0 ns et 1 μs . Le "rebroussement" du spectre du bas est dû aux O^+ qui arrivent avant le C^+ parce que la molécule se fragmente dans la zone de vol libre, ne permettant pas au champ électrique de faire arriver le C^+ en premier.

III.3 Observables mesurées lors de l'expérience

En utilisant les équations du mouvement d'une particule dans un champ électrique, animée lors de sa création d'une impulsion déterminée par les conditions initiales, on calcule exactement la trajectoire de l'ion i dans le spectromètre. On détermine ainsi le temps de vol du fragment, ainsi que la position (Y_i, Z_i) du point d'impact sur le détecteur. Il faut introduire les biais dus à notre chaîne de mesure, depuis le détecteur jusqu'au codeur qui délivre alors des nombres entiers desquels il faut extraire l'information.

III.3.a Les temps de vol

α) La discrétisation des mesures de temps

Les temps calculés sont des nombres réels, or le TDC discrétise le temps de vol. Pour discrétiser les temps de vol, on divise ces derniers par le pas de codage, on en prend l'arrondi au nombre entier le plus proche, puis on multiplie l'entier obtenu par le pas de codage pour avoir le temps de vol en unités physiques. Ainsi, la discrétisation du TDC est reproduite.

Remarque : Le TDC discrétise le temps grâce à une horloge couplée à un compteur. L'instant d'arrivée d'un événement est affecté du nombre affiché par le compteur. L'instant d'arrivée est donc arrondi au nombre entier immédiatement inférieur. Mais par la suite cet instant est soustrait à l'instant d'arrivée du signal commun qui lui aussi est arrondi au nombre entier immédiatement inférieur. Cette différence entre ces deux nombres entiers fait que l'entier résultant sera tantôt plus grand, tantôt plus petit que le temps réel séparant les deux instants. L'arrondi au nombre entier le plus proche est employé pour discrétiser le temps, et ainsi ne pas introduire de biais dans la simulation par rapport à l'expérience. Par ailleurs le codeur a une non-linéarité intégrale nulle et une non-linéarité différentielle $<10\%$ qui n'est pas reproduite dans la simulation, mais qui veut dire qu'on peut faire une erreur de ± 1 canal sur la mesure.

β) Le jitter du discriminateur à fraction constante

On introduit les détériorations de résolution de la prise de temps de vol associées à la chaîne de mesure. Ainsi le jitter principalement introduit par le discriminateur à fraction constante, estimé à 200 ps, est introduit *via* un terme tiré d'une distribution normale centrée en 0 et de largeur à mi-hauteur de 200 ps.

γ) L'indétermination sur l'instant de la collision

Nous avons vu dans le chap.III §I-2.c. qu'il existe une indétermination sur l'instant de la collision aussi bien dans les expériences à basse qu'à haute vitesse du projectile.

Pour tenir compte du jitter introduit par le parcours du projectile dans le spectromètre lors des expériences à basse vitesse (cf. chap.II §IV-1.e), nous calculons le temps T_P qu'il faut à un projectile ayant une vitesse V_{ZP} pour parcourir la distance séparant l'abscisse de collision ($OZ_{O'}$) du centre du repère du laboratoire.

$$T_P = \frac{OZ_{O'}}{V_{ZP}}$$

Ce temps algébrique est alors additionné aux temps de vol mesurés.

L'énergie du projectile en sortie de la source ECR a une dispersion en énergie de l'ordre de $4eV/q_p$, q_p étant la charge du projectile. La vitesse du projectile est alors elle aussi distribuée suivant une loi normale dans la simulation, ce qui entraîne un jitter sur la mesure des temps de vol (Chap.III §I-2.c).

Pour tenir compte du déphasage de la HF cyclotron avec les paquet d'ions accélérés, ce dernier est introduit dans les temps de vol *via* une distribution normale de 4° de phase de largeur à mi-hauteur convertie en temps (ce qui représente un jitter de l'ordre de la nanoseconde).

III.3.b Les signaux anode

Pour reproduire les temps mesurés aux extrémités des anodes, nous utilisons la vitesse de propagation du signal. Lorsque le point d'impact de l'un des fragments est déterminé, on détermine quel temps est nécessaire au signal pour aller du point de détection à l'extrémité de l'anode qui fait 80 mm de large. Ce temps sera "mesuré" et souffrira donc des limitations du discriminateur et du codeur. Par contre, l'indétermination sur les temps de vol n'a pas lieu d'être ici puisque seules des différence de temps sont employées pour définir la localisation (Chap.III §I-2.c).

III.4 Analyse des événements

Dans l'étape précédente les observables ont été calculées et sont équivalentes à celles enregistrées lors des expériences. On applique alors les mêmes calculs que ceux effectués avec le logiciel d'analyse PAW. On calcule les vecteurs vitesse dans le repère du laboratoire et du centre de masse, ainsi que les observables qui en découlent. Les paramètres étant ceux de l'analyse, on peut directement observer les effets d'une mauvaise calibration sur les grandeurs déduites de l'expérience.

III.5 Paramètres détériorant la mesure

Grâce à la simulation il est possible d'inclure ou non un paramètre détériorant la mesure, et ainsi quantifier sa contribution à la perte de résolution. Dans ce qui suit, nous introduisons dans la simulation les paramètres du spectromètre utilisés lors des expériences.

Nous prendrons les conditions de l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO et nous intéresserons au cas de la voie de fragmentation C^+/O^+ .

III.5.a Largeur de la zone de collision

α) Dans le repère du laboratoire

Pour estimer la contribution du volume fini de la zone de collision, nous utilisons les paramètres du spectromètre idéal : pas de codage infiniment petit, absence de contribution du processus primaire, etc.. Seul le mm^3 de la zone de collision demeure (FWHM $X_0 = 1$ mm, FWHM $Y_0 = 1$ mm, FWHM $Z_0 = 1,2$ mm). Les fragments C^+ et O^+ animés d'un KER unique (6 eV par exemple) sont initialisés dans la simulation. Les énergies cinétiques simulées dans le repère du laboratoire sont représentées Figure. III-25.

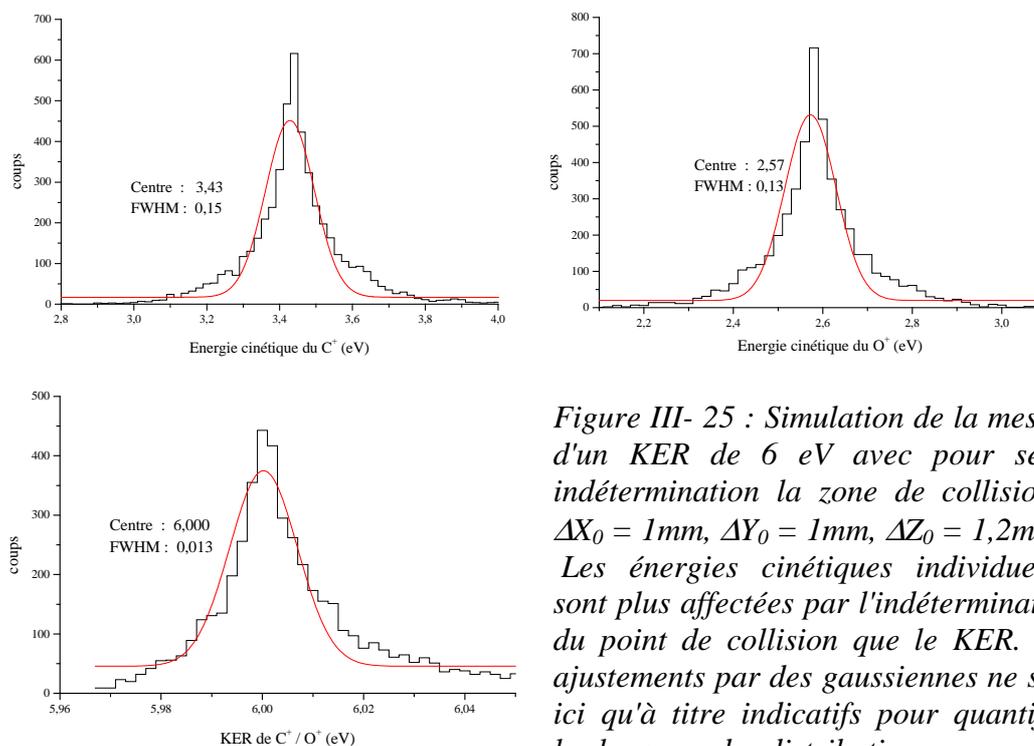


Figure III- 25 : Simulation de la mesure d'un KER de 6 eV avec pour seule indétermination la zone de collision : $\Delta X_0 = 1\text{mm}$, $\Delta Y_0 = 1\text{mm}$, $\Delta Z_0 = 1,2\text{mm}$. Les énergies cinétiques individuelles sont plus affectées par l'indétermination du point de collision que le KER. Les ajustements par des gaussiennes ne sont ici qu'à titre indicatifs pour quantifier les largeurs des distributions.

On remarque qu'en fait la perte de résolution du spectre du KER de la voie C^+/O^+ n'est pas principalement due à la largeur de la zone de collision lors de nos expériences. La résolution expérimentale du spectre de KER de 250 meV n'est pas principalement occasionnée par ce facteur. Par contre on observe que le spectre de l'énergie cinétique de chaque fragment dans le repère du laboratoire perd beaucoup de sa résolution à cause de la

largeur de la zone de collision. Il est surprenant de voir les énergies cinétiques individuelles moins résolues que leur somme.

Regardons plus attentivement comment sont calculées les énergies cinétiques de chaque ion :

$$E_{c1} = \frac{1}{2} m_1 (V_{0X1}^2 + V_{0Y1}^2 + V_{0Z1}^2) \quad \text{et} \quad E_{c2} = \frac{1}{2} m_2 (V_{0X2}^2 + V_{0Y2}^2 + V_{0Z2}^2)$$

où les composantes des vitesses sont données par (2.3) (2.4) et (2.5) et $KER = E_{C1} + E_{C2}$.

Les variations d'énergie cinétique de chaque fragment, en fonction de l'indétermination des coordonnées du point de collision (y_0 et z_0) :

$$\begin{aligned} \frac{dE_{c1}}{dy_0} &= -\frac{m_1}{T_1} V_{0Y1} & \frac{dE_{c1}}{dz_0} &= -\frac{m_1}{T_1} V_{0Z1} \\ \frac{dE_{c2}}{dy_0} &= -\frac{m_2}{T_2} V_{0Y2} & \frac{dE_{c2}}{dz_0} &= -\frac{m_2}{T_2} V_{0Z2} \end{aligned}$$

$$\frac{dKER}{dy_0} = -\frac{m_1}{T_1} V_{0Y1} - \frac{m_2}{T_2} V_{0Y2}$$

Or comme nous avons une fragmentation à 2 corps :

Selon l'axe Z : $m_1 V_{0Z1} = -m_2 V_{0Z2}$

Selon l'axe Y : $m_1 V_{0Y1} = -m_2 V_{0Y2}$

$$\frac{dKER}{dy_0} = m_1 V_{0Y1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \frac{dKER}{dz_0} = m_1 V_{0Z1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

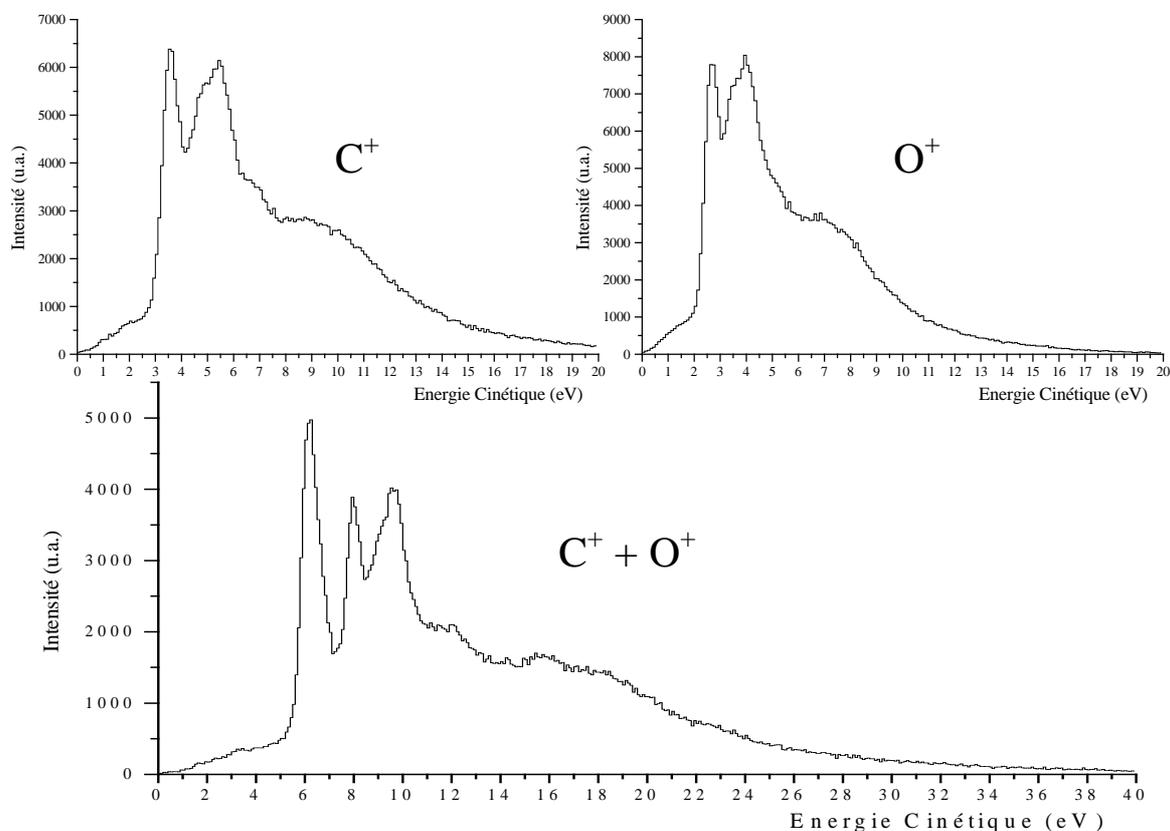


Figure III- 26 : Illustration de la "correction naturelle" avec la fragmentation de CO en C⁺/O⁺ soumis à un faisceau de Ni²⁴⁺ à 8 MeV/u. Les distributions d'énergie cinétiques individuelles de C⁺ et O⁺ sont moins résolues que leur somme.

La variation d'énergie cinétique de chacun des fragments avec les coordonnées du point de collision est donc plus grande que celle de leur somme. Et ceci est d'autant plus vrai que les particules ont des temps de vol T_1 et T_2 identiques, c'est à dire que leurs masses et charges sont proches. Dans notre cas, les C^+ et O^+ sont suffisamment similaires pour observer cette "correction naturelle". Ce phénomène est observé très nettement sur les spectres expérimentaux (Fig.III-26)

β) Dans le repère du centre de masse de la cible

Dans le repère du centre de masse (cf. ChapII §I-4), la largeur de la zone de collision importe beaucoup moins. Ainsi la figure III-27 nous montre que dans ce repère les énergies cinétiques individuelles et le KER ont des résolutions équivalentes de l'ordre du meV.

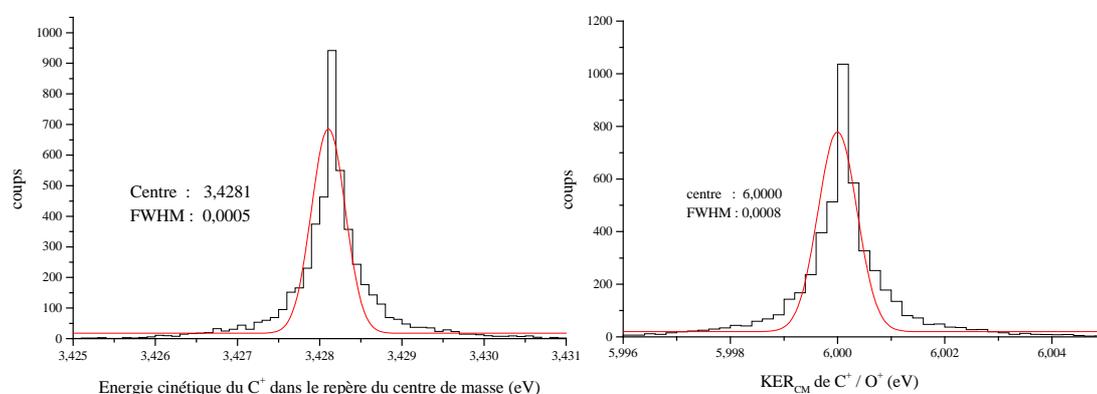


Figure III- 27 : Simulation de la mesure d'un KER de 6 eV avec pour seule indétermination la zone de collision : $\Delta X_0 = 1mm$, $\Delta Y_0 = 1mm$, $\Delta Z_0 = 1,2mm$. Dans le repère du centre de masse les énergies cinétiques individuelles et leur somme ont des résolutions équivalentes. Les ajustements par des gaussiennes ne sont ici qu'à titre indicatifs pour quantifier les largeurs des distributions.

La simulation a montré qu'en se plaçant dans le repère du centre de masse, on s'affranchit de l'indétermination du point de collision, et que notamment les résolutions des mesures d'énergies cinétiques individuelles sont fortement améliorées. La simulation montre aussi que ce n'est pas ce facteur qui détériore le plus la mesure du KER de la voie de fragmentation C^+/O^+ qui est estimé à 250 meV.

III.5.b Le codage du temps

Le codeur de temps utilisé a un pas de codage de 500 ps. Ce pas de codage va affecter la mesure des temps de vol bien entendu, mais aussi celle de la localisation des fragments sur le détecteur puisqu'une anode à ligne à retard est utilisée à cet effet. Pour déterminer l'influence de ce pas de 0,5 ns, procédons de la même manière que précédemment ; mettons tous les paramètres à des valeurs idéales, excepté le pas de codage du temps. Nous obtenons

alors la figure III-28 pour la voie de fragmentation C^+/O^+ libérant un KER de 6 eV dans le repère du centre de masse.

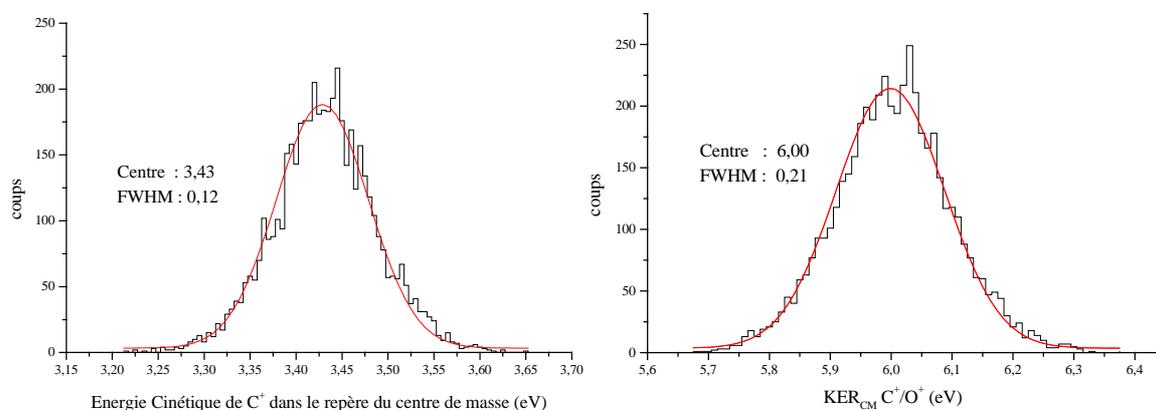


Figure III- 28 : Simulation de la mesure d'un KER de 6 eV avec pour seul facteur limitant le pas de codage de 0,5 ns du codeur. La résolution de mesure du KER est de 0,2 eV. Les ajustements par des gaussiennes ne sont ici qu'à titre indicatif pour quantifier les largeurs des distributions.

Il semble donc que le pas de codage du temps soit le paramètre limitatif principal de la mesure du KER.

Remarque : A titre indicatif, un pas de codage de 100 ps, permet d'obtenir une résolution en KER de 0,03 eV au lieu de 0,21 eV avec 500 ps. Nous verrons plus tard en prenant en compte toutes les limitations quel pourrait être le gain en résolution si l'on avait un codeur à 100 ps de pas de codage.

III.5.c La résolution de prise de temps

α) Les discriminateurs à fraction constante

S'ils sont mal réglés, les discriminateurs à fraction constante vont introduire un jitter dans les 5 mesures associées à un détecteur (Signal galette + 4 signaux anodes). Un mauvais réglage des discriminateurs va donc influencer la mesure des temps de vol et celle de la localisation. Un jitter est donc introduit sous forme d'une distribution normale dans la mesure des temps. Au cours de l'expérience, ce jitter a été estimé à 200 ps. Ce paramètre inférieur aux 500 ps de pas de codage ne va pas détériorer notablement la résolution des mesures. Même avec un codeur de 100 ps de pas de codage, ce jitter de 200 ps ne serait pas non plus très limitant (une indétermination de $\pm 0,04$ eV pour un KER de 6 eV).

β) L'instant de la collision

L'indétermination sur l'instant de collision dépend essentiellement du paramètre expérimental choisi comme référence temporelle (Chap.III §I.2.c). Cette indétermination va entraîner un jitter seulement sur les temps de vol (les temps de localisation sont utilisés soustraits les uns par rapport aux autres).

Dans les expériences à haute vitesse du projectile, c'est le déphasage du paquet d'ions par rapport au signal HF du cyclotron qui va limiter la résolution de mesure du temps de vol (4° de phase maximum). Dans la simulation, ce jitter est introduit par une loi normale de largeur 1,1 ns dans le cas des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u. Ce jitter correspond aux 4° de déphasage par rapport à la radio fréquence de 10 MHz du cyclotron nécessaire pour les accélérer ces ions.

Dans les expériences de basse vitesse, deux phénomènes limitent la résolution de temps de vol. Nous avons supposé au paragraphe I.2.c la dispersion en vitesse du faisceau de basse énergie comme négligeable. En réalité la dispersion en énergie du faisceau est donnée de l'ordre de $4 \text{ eV}/q_{\text{proj}}$ (q_{proj} est la charge du projectile). En déterminant l'instant de la collision à partir de l'instant d'arrivée du projectile sur son détecteur qui se trouve approximativement à $L=1$ mètre du point de collision, on introduit un jitter ΔT_{proj} de :

$$\Delta T_{\text{Proj}} = \frac{\Delta V_{\text{Proj}}}{V_{\text{Proj}}^2} \quad L = \frac{\Delta V_{\text{Proj}}}{V_{\text{Proj}}^2} \quad (3.15)$$

Où V_{Proj} est la vitesse du projectile.

Des ions O^{7+} à 4 keV/u vont donc créer un jitter $\Delta T_{\text{proj}} \approx \pm 12 \text{ ns}$.

L'autre phénomène occasionnant la perte de résolution sur les temps de vol est décrit dans le chapitre II §VI.1.e et concerne le temps passé par le projectile dans la zone de collision. Dans la simulation, connaissant l'abscisse de collision, on définit le temps nécessaire au projectile pour aller de cet abscisse jusqu'à l'origine. L'ion étant supposé se former en $Z=0$, on enlève alors ce temps au temps de vol. Avec une zone de collision sur l'axe OZ de 1,2 mm de large, un projectile à 4 keV/u (O^{7+}) va entraîner un jitter de 1,4 ns.

La résolution de la mesure de temps de vol peut être directement obtenue à partir de la mesure du temps de vol d'un ion qui a une impulsion initiale négligeable : l'ion CO^+ . La figure III-29 représente ce pic de CO^+ qui a une largeur à mi-hauteur de 3,6 ns. Cette valeur étant bien inférieure aux 24 ns attendus à cause de la dispersion en vitesse des ions du faisceau, on peut supposer que cette dernière est bien inférieure à 1 eV/q (elle serait en fait de l'ordre de 0,1 eV/q). De manière à être en mode ion par ion lors de l'expérience (cf. chap.II §III.2.c), les fentes qui se trouvent derrière l'aimant d'analyse sont extrêmement fermées, ce qui explique cette excellente dispersion en énergie de 0,1 eV/q qui sera introduite dans les simulations.

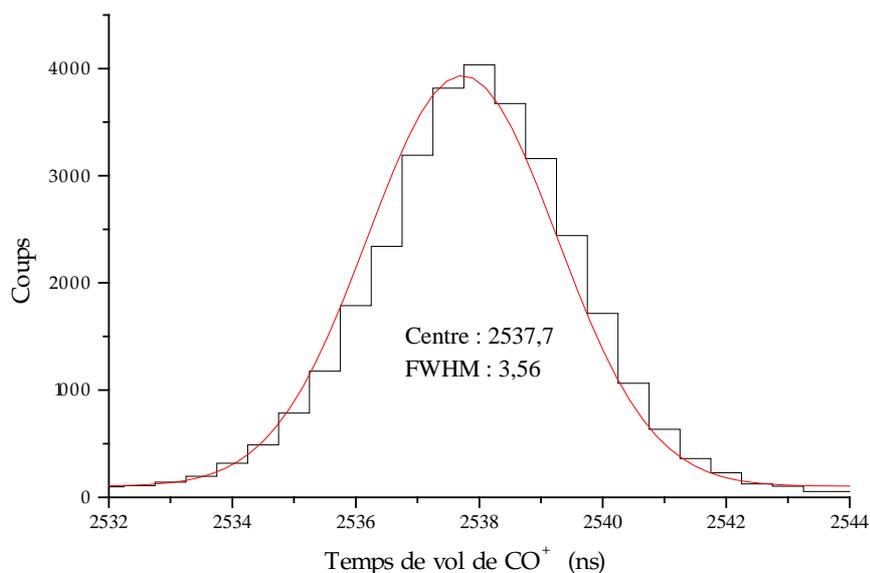


Figure III- 29 : Spectre de temps de vol de l'ion moléculaire CO^+ issu de la collision entre CO et un ion O^{7+} à 4 keV/u. La largeur de la distribution correspond à la résolution de mesure de temps de vol du dispositif.

III.6 Estimation des résolutions des expériences

Maintenant que nous avons répertorié les facteurs détériorant les résolutions des mesures, déterminons les résolutions que nous avons obtenues lors des expériences à haute et basse énergie, sur les mesures d'énergie cinétique, mais également sur les mesures d'angle d'émission dans le repère du centre de masse.

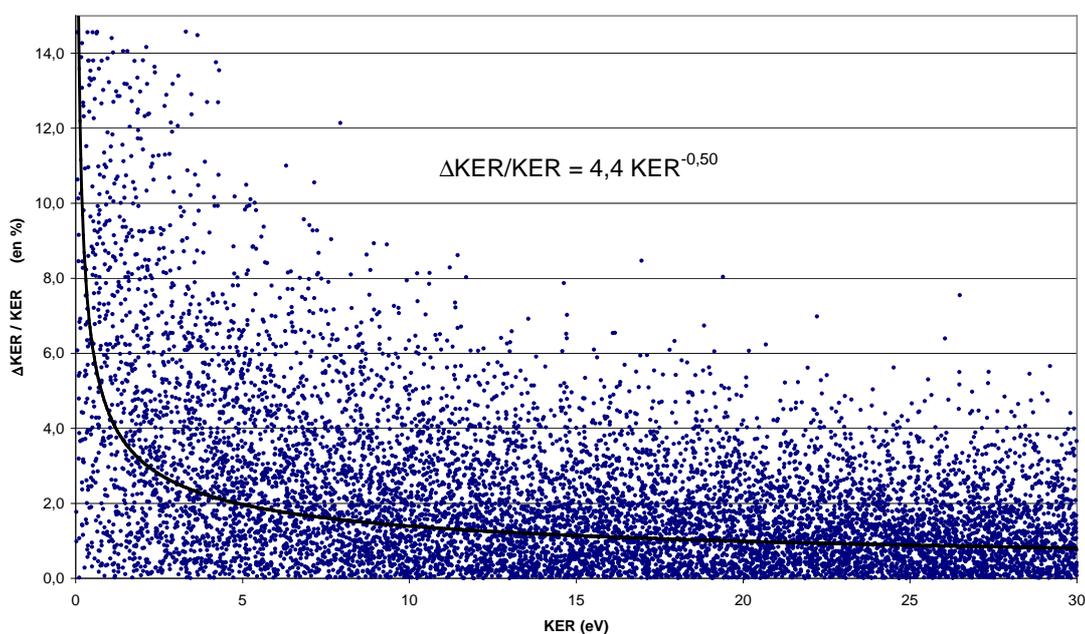


Figure III- 30 : Simulation pour une expérience à haute énergie de collision de la mesure de KER de la voie de fragmentation C^+/O^+ . La résolution en % de la mesure de KER est représentée en fonction du KER. On peut estimer la résolution de la mesure par l'expression affichée ci dessus.

La figure III-30 montre qu'il y a une dépendance de la résolution de la mesure avec l'énergie cinétique des fragments. Ainsi $\Delta\text{KER}/\text{KER}$ se détériore aux basses énergies (<2 eV). D'après la simulation, on peut obtenir une estimation de la résolution de la mesure en KER par la relation :

$$\Delta\text{KER} \approx \frac{4}{100} \sqrt{\text{KER}} \quad (3.16)$$

L'expression (3.16) ne donne qu'un ordre de grandeur de la résolution en KER obtenue. Par exemple, un KER de 10 eV sera mesuré avec une résolution de 0,22 eV (Figure III-31) et non 0,14 eV comme donné par (3.16).

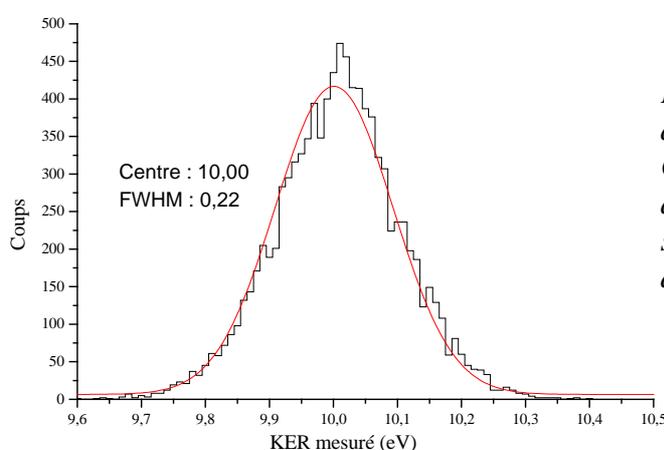


Figure III- 31 : Simulation de mesure d'un KER de 10 eV sur les fragments C^+/O^+ émis sous l'action d'un ion Ni^{24+} à 8 MeV/u. Tous les paramètres de la simulation sont initialisés aux valeurs de l'expérience.

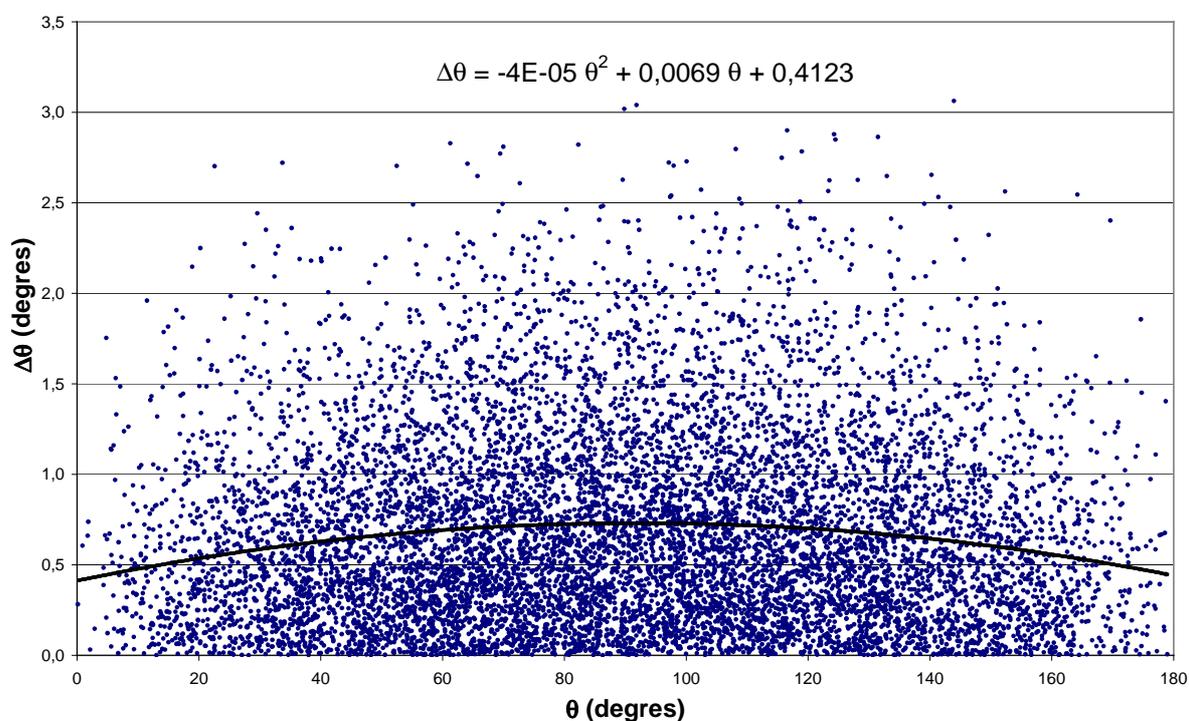


Figure III- 32 : Simulation pour une expérience à haute énergie de collision de la mesure de θ de la voie de fragmentation C^+/O^+ . La résolution $\Delta\theta$ de la mesure de θ est représentée en fonction de ce dernier. On peut estimer la résolution de la mesure par l'expression affichée ci dessus.

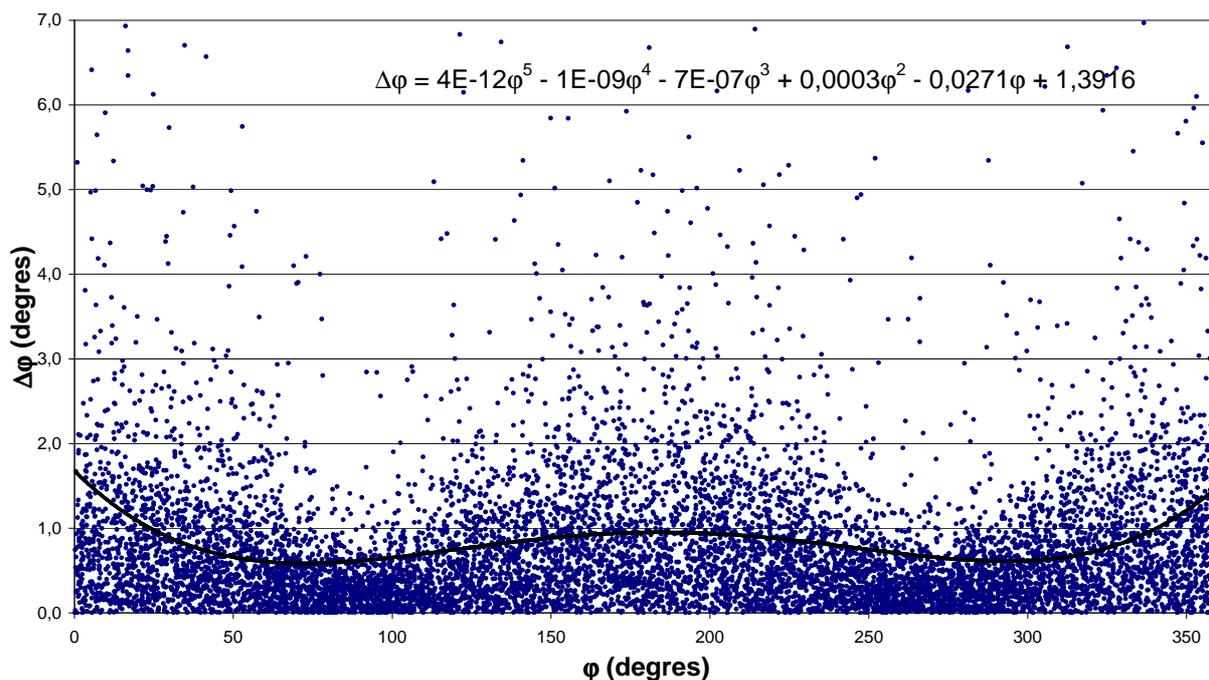


Figure III- 33 : Simulation pour une expérience à haute énergie de collision de la mesure de φ de la voie de fragmentation C^+/O^+ . La résolution $\Delta\varphi$ de la mesure de φ est représentée en fonction de ce dernier. On peut estimer la résolution de la mesure par l'expression affichée ci dessus.

Le tableau III-F résume les résultats des simulations.

Expérience	Haute énergie	Basse énergie
ΔKER (eV)	$4,4 \sqrt{\text{KER}} / 100$	$4,6 \sqrt{\text{KER}} / 100$
$\Delta \theta$ (degrés)	$\approx 0,6$	$\approx 0,8$
$\Delta \varphi$ (degrés)	$\approx 0,7$	$\approx 0,9$

Tableau III- F : Estimation des résolutions de mesure du KER et des deux angles d'émission des fragments dans les conditions expérimentales.

En regardant la figure III-33, on distingue bien que la mesure de φ est mieux résolue pour les valeurs de $\varphi = 90^\circ$ et 270° . C'est lorsque les vecteurs vitesses sont déduits seulement à partir du temps de vol que les mesures sont les moins bien résolues ($\varphi=0^\circ$ et $\varphi=180^\circ$).

C'est en fait le pas de codage qui limite le plus les mesures des observables. Ainsi en remplaçant dans la simulation le pas de codage de 500 ps par un pas de 100 ps on obtient les résolutions présentées dans le tableau III-G.

Expérience	Haute énergie	Basse énergie
ΔKER (eV)	$1,8\sqrt{\text{KER}} / 100$	$1,9\sqrt{\text{KER}} / 100$
$\Delta \theta$ (degrés)	$\approx 0,3$	$\approx 0,3$
$\Delta \varphi$ (degrés)	$\approx 0,3$	$\approx 0,5$

Tableau III- G : Estimation des résolutions de mesure du KER et des deux angles d'émission des fragments dans les conditions expérimentales.

Si pour de prochaines expériences une résolution deux fois meilleure que celle que nous avons obtenue est nécessaire, le simple achat d'un TDC multi-hits de 100 ps de pas de codage sera une solution.

Au cours de ce chapitre nous avons vu que pour analyser les données enregistrées sur bande au cours des expériences nous utilisons le logiciel d'analyse PAW. L'analyse se déroule en au moins trois étapes. Premièrement nous sélectionnons les événements valides qui vont être analysés (possédant tous les signaux présents au cours d'un même événement). Deuxièmement nous sélectionnons la voie de fragmentation que nous voulons analyser. Troisièmement nous calculons les observables intéressantes pour l'étude de la dynamique (KER et angles). Dans le cas de molécules triatomiques nous pouvons aussi passer du repère du laboratoire à celui de la molécule, ce qui correspond à une quatrième étape.

Pour analyser l'expérience, une calibration du spectromètre est effectuée après que les bons événements aient été sélectionnés (entre la première et deuxième étape de l'analyse). Cette calibration concerne l'origine des temps, le champ d'extraction, la zone de collision, la vitesse du jet supersonique et le détecteur à localisation.

Une simulation de type Monte Carlo (SExSAFE) a été développée pour déterminer les paramètres limitant la résolution des mesures. L'étude a montré que c'est principalement le pas de codage de 500 ps du TDC qui limite la mesure.

CHAPITRE IV : FRAGMENTATION DE CO INDUITE PAR COLLISION AVEC DES IONS MULTICHARGES

L'ensemble des techniques expérimentales décrites aux chapitres précédents a donc été mis en œuvre dans le but d'étudier la dynamique de la fragmentation de petites molécules lorsque la dissociation est induite par collision avec des ions multichargés. Parmi les principaux objectifs que nous nous sommes fixés dans ce travail, un accent est mis dans ce chapitre sur la mesure à haute résolution des distributions d'énergie cinétique libérée au cours du processus de fragmentation afin d'aller au-delà d'une description purement coulombienne de celui-ci. Une étude de l'influence de la charge et de la vitesse du projectile sur ces résultats ainsi que du processus primaire à l'origine de la dissociation moléculaire est également réalisée. Un intérêt particulier a par ailleurs été porté à l'étude de l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire d'une molécule diatomique par rapport à la direction du faisceau incident sur les sections efficaces d'ionisation multiple de la molécule.

I Voies de fragmentation et rapports de branchement

I.1 Collisions à haute vitesse

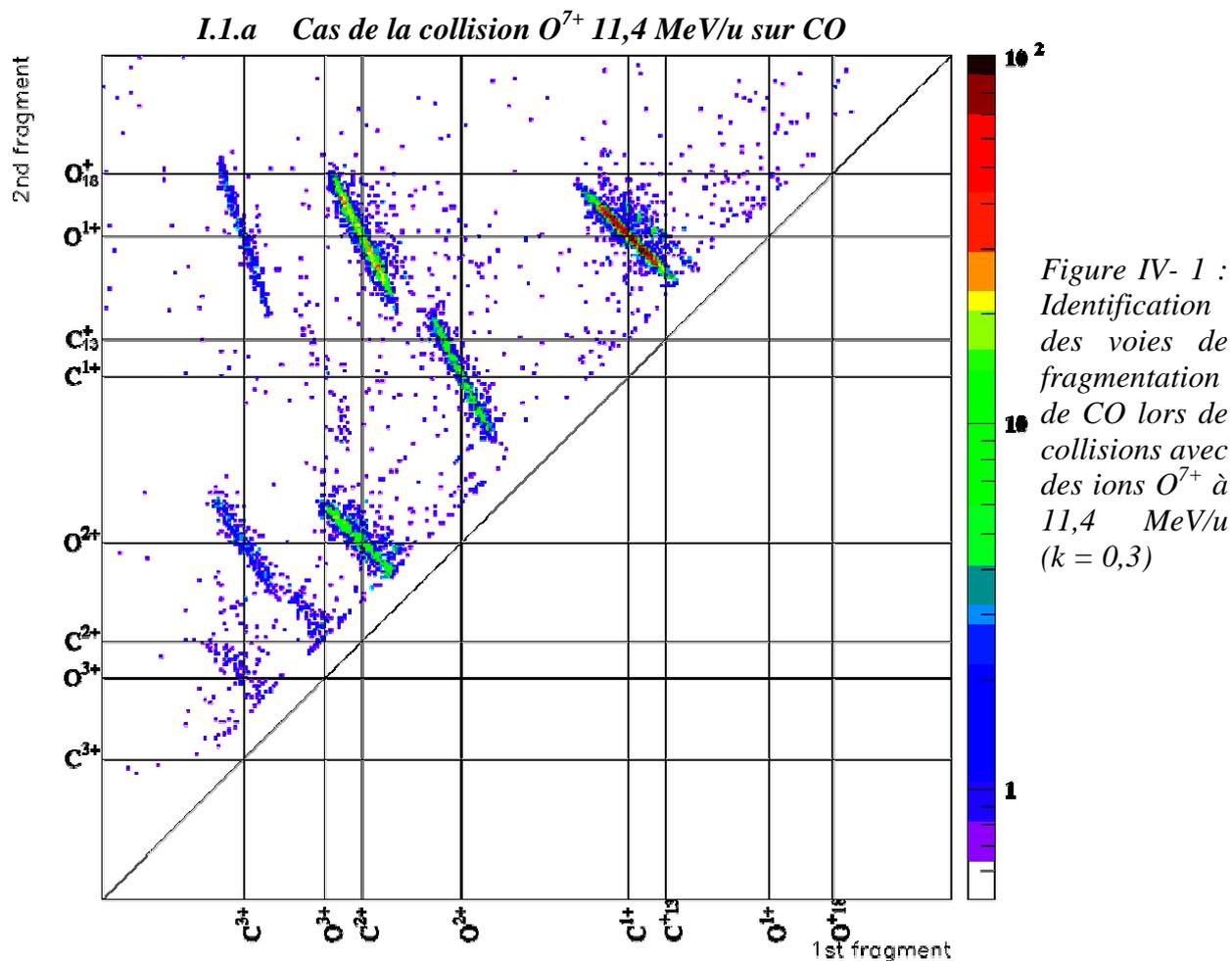
Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats concernant l'identification des différentes voies de fragmentation de la molécule diatomique de monoxyde de carbone (CO) ainsi que les rapports de branchement entre ces différentes voies lorsque cette dissociation est induite par collision avec différents ions lourds rapides.

La simple mesure du temps de vol des deux fragments en coïncidence réalisée lors des expériences de type PIPICO (présentées chapitre I §II-1.b.), et mise en œuvre au sein du groupe lors de la thèse de Christophe Caraby [Caraby 1997B] permet d'ores et déjà :

• de séparer et d'identifier les différentes voies de dissociation. Les cas de la fragmentation de la molécule de monoxyde de carbone (CO) induite par des ions O^{7+} de 11,4 MeV/u, Ni^{24+} de 8 MeV/u, et Ag^{38+} de 8 MeV/u sont présentés figures IV-1, IV-3 et IV-5. Dans ce type de représentation que nous appellerons dans la suite de ce travail « carte de coïncidence », les coïncidences sont localisées, dans le cas de cette molécule diatomique, pour des raisons de conservation de la quantité de mouvement, sur de petits segments de droite dont la pente est reliée au rapport des charges des fragments et dont l'extension est reliée à leur distribution d'énergie cinétique ;

• d'estimer les rapports de branchement entre les différentes voies de dissociation issues d'un même état d'ionisation de l'ion moléculaire transitoire. Ces rapports

de branchement sont présentés, pour les ions O^{7+} de 11,4 MeV/u, Ni^{24+} de 8 MeV/u, et Ag^{38+} de 8 MeV/u, tableaux IV-A, IV-B et IV-C respectivement.



Voies	O^+	O^{2+}	O^{3+}
C^+	$73,5 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,02$
C^{2+}	$11,9 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,02$
C^{3+}	$0,82 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$

Tableau IV- A : Intensités des voies de fragmentation de CO induites par impact O^{7+} à 11,4 MeV/u ($k = 0,3$). Les intensités sont exprimées en % des ions détectés en double coïncidence

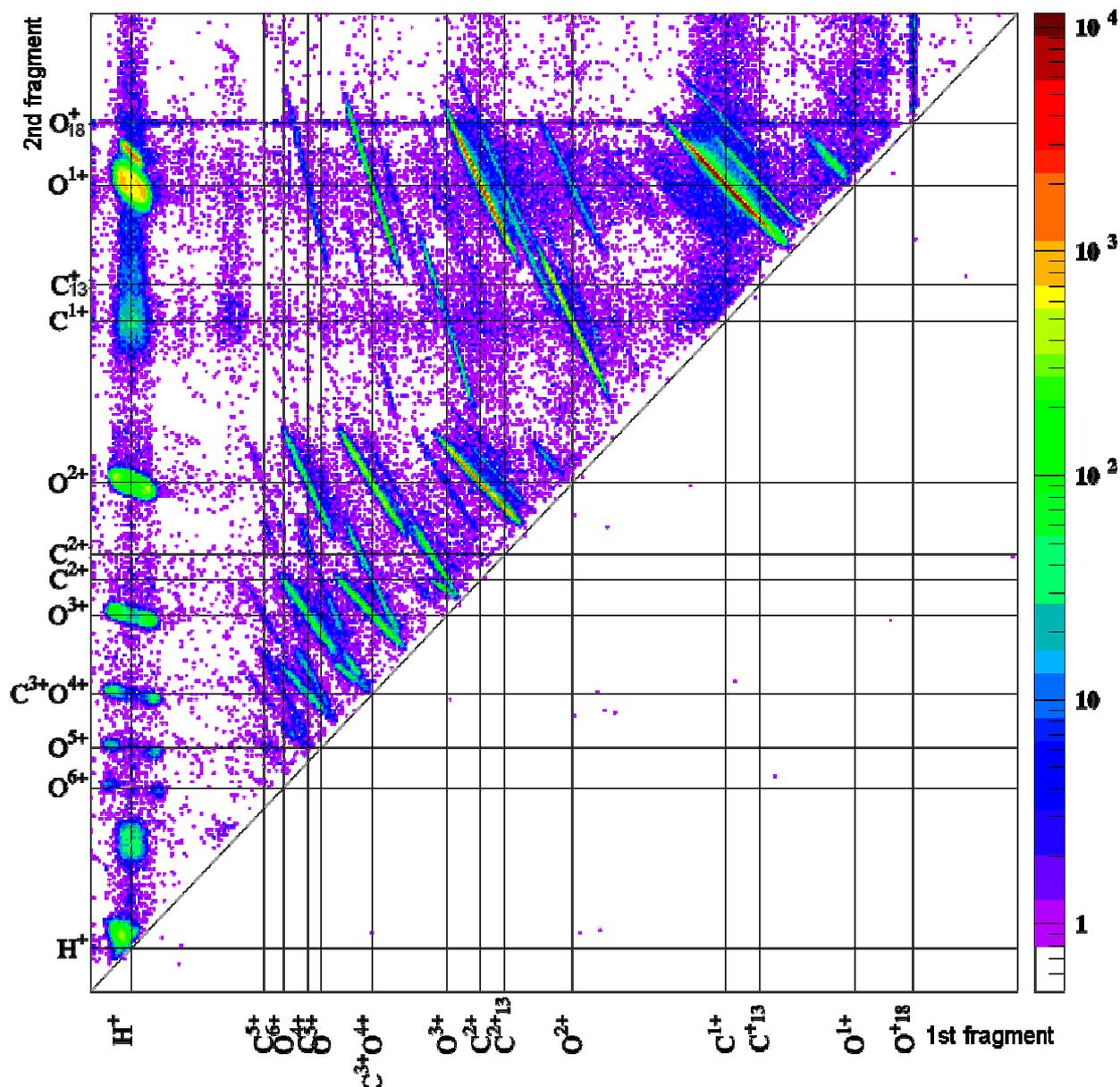
I.1.b Cas de la collision Ni^{24+} 8 MeV/u sur CO

Figure IV- 2 : Identification des voies de fragmentation de CO induites par collisions d'ions Ni^{24+} à 8 MeV/u ($k = 1,3$)

Voies	O^+	O^{2+}	O^{3+}	O^{4+}	O^{5+}
C^+	$55,2 \pm 0,1$	$5,44 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,01$	$0,054 \pm 0,003$	$0,000 \pm 0,001$
C^{2+}	$15,89 \pm 0,05$	$8,09 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,005$
C^{3+}	$1,53 \pm 0,01$	$2,96 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,005$
C^{4+}	$0,137 \pm 0,005$	$0,55 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,003$
C^{5+}	$0,000 \pm 0,001$	$0,021 \pm 0,002$	$0,033 \pm 0,002$	$0,021 \pm 0,002$	$0,000 \pm 0,001$

Tableau IV- B : Intensités des voies de fragmentation de CO induites par impact Ni^{24+} à 8 MeV/u ($k = 1,3$). Les intensités sont exprimées en % des ions détectés.

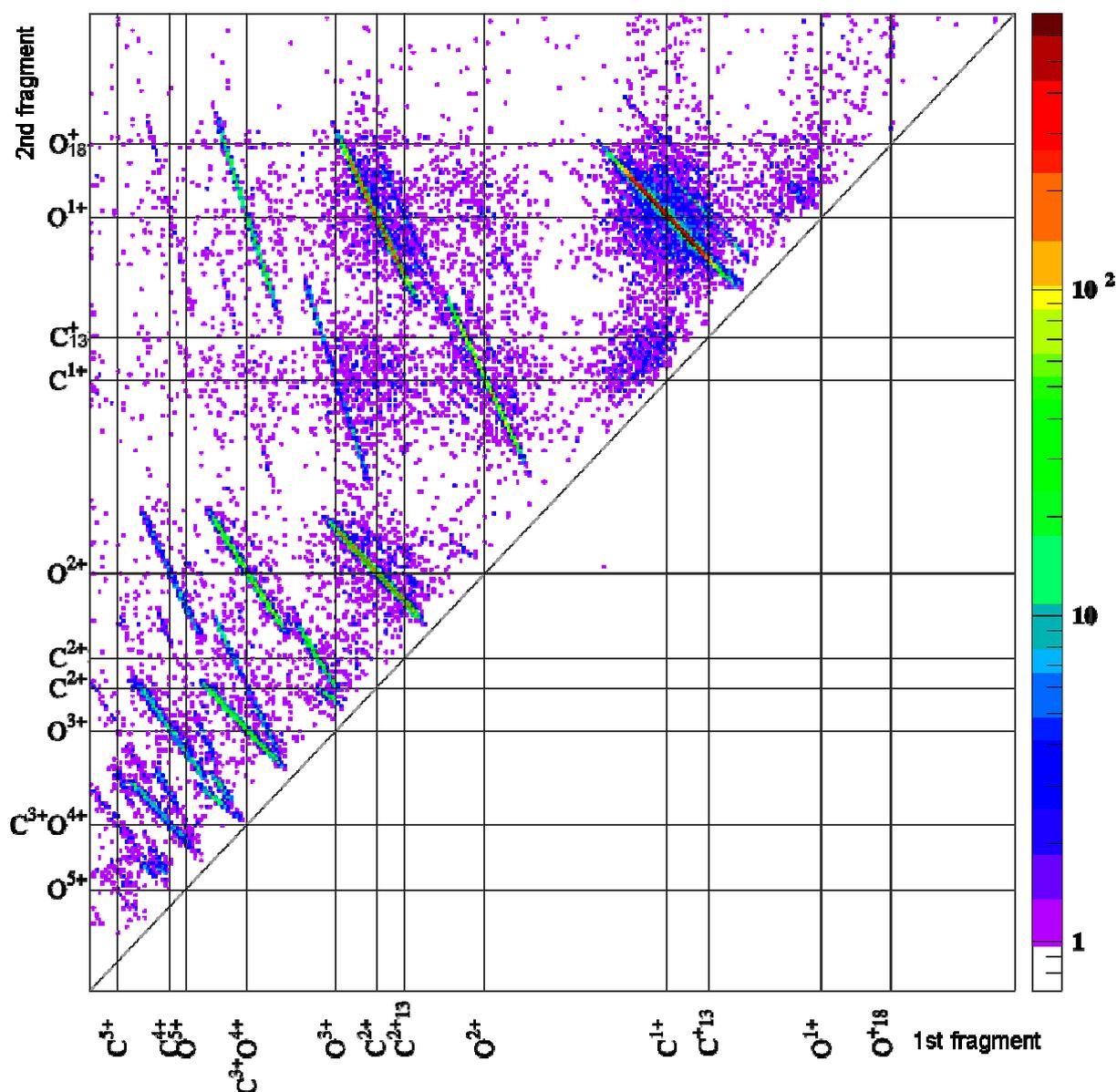
I.1.c Cas de la collision Ag^{38+} 8 MeV/u sur CO

Figure IV- 3 : Identification des voies de fragmentation de CO induites par collisions d'ions Ag^{38+} à 8 MeV/u ($k = 2,1$).

Voies	O ⁺	O ²⁺	O ³⁺	O ⁴⁺	O ⁵⁺
C ⁺	43,2 ± 0,3	6,2 ± 0,1	0,74 ± 0,03	0,14 ± 0,01	0,00 ± 0,01
C ²⁺	16,9 ± 0,2	10,0 ± 0,1	2,32 ± 0,06	0,68 ± 0,03	0,00 ± 0,01
C ³⁺	1,83 ± 0,05	4,03 ± 0,08	2,82 ± 0,07	0,66 ± 0,03	0,39 ± 0,03
C ⁴⁺	0,13 ± 0,01	0,55 ± 0,03	1,02 ± 0,04	0,62 ± 0,03	0,00 ± 0,01
C ⁵⁺	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,00 ± 0,01

Tableau IV- C : Intensités des voies de fragmentation de CO induites par impact Ag^{38+} à 8 MeV/u ($k = 2,1$). Les intensités sont exprimées en % des ions détectés en double coïncidence.

1.1.d Analyse des résultats

Les cartes de coïncidence obtenues pour les différents ions projectiles utilisés mettent en évidence le grand nombre de voies de fragmentation ouvertes au cours de ces collisions ionisantes ainsi que le fort pouvoir ionisant des ions multichargés (jusqu'à 9 électrons éjectés au cours d'une unique interaction projectile – cible). Une comparaison d'abord visuelle des différentes cartes présentées figures IV-1, IV-2 et IV-3 entre elles, montre l'ouverture, avec l'augmentation de la charge du projectile, de voies provenant d'états de charge plus élevés de l'ion moléculaire transitoire CO^{q+} formé avant fragmentation. L'un des objectifs de ce travail étant d'étudier l'influence des paramètres charge et vitesse du projectile sur l'ensemble des paramètres accessibles (rapports de branchement, distribution d'énergie cinétique, effets d'orientation ...), il est également possible d'effectuer une analyse plus « quantitative » de ces résultats expérimentaux lorsque l'on fait varier l'interaction entre le projectile et la cible, caractérisée par le paramètre de Sommerfeld défini au chapitre I §III-1, du régime perturbatif ($k = 0,3$ dans le cas des ions O^{7+} de 11,4 MeV/u) au régime de forte interaction ($k = 2,1$ pour des ions Ag^{38+} de 8 MeV/u).

Une première analyse des rapports de branchement présentés tableaux IV-A, IV-B et IV-C peut être réalisée en étudiant comment les électrons restant après la collision se répartissent sur les fragments au cours de la dissociation. La figure IV-4 présente les rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation issues d'un même état de charge de l'ion moléculaire transitoire. Le principal résultat est que lorsque l'état de charge (q) de l'ion moléculaire produit est pair, la voie de fragmentation symétrique (charge $q/2$ pour chacun des deux fragments) est toujours dominante. Les charges ont donc tendance à se répartir en moyenne de façon égale sur chacun des fragments. Le réarrangement des électrons semble donc se produire plus rapidement que la dissociation de la molécule. Lorsque la valeur de q est impaire, on observe que les fragments carbone sont toujours plus chargés que les fragments oxygène jusqu'à la charge $q = 7$ de l'ion transitoire. Ce résultat, ici commun aux trois ions utilisés, confirme de précédentes études qui sont toutes parvenues à la même conclusion, indépendamment du choix du projectile rapide : F^{4+} de 1 MeV/u [Ben-Itzak 1993], Ar^{14+} de 2,4 MeV/u [Wohrer 1992] et Xe^{44+} de 6,7 MeV/u [Caraby 1997B]. Tous les auteurs ont attribué ce résultat au plus faible potentiel d'ionisation de l'ion carbone comparativement à l'oxygène. Becker *et al* [Becker 1992] ont également reporté un résultat similaire dans le cas d'une expérience de photoionisation et d'une comparaison des rapports de branchement entre les voies de fragmentation C^{q+} / O et C / O^{q+} . Ce résultat s'inverse cependant dans le cas des deux plus hauts états de charge détectés ici : CO^{8+} et CO^{9+} pour lesquels l'ion oxygène a une plus grande probabilité d'être détecté avec un état de charge plus élevé que celui de carbone. Ceci peut être attribué à un « effet de couche ». L'ionisation de la molécule a lieu principalement *via* l'épluchage de ses couches de valence. La production de fragments C^{5+} ne serait possible que consécutivement à l'ionisation en

couche interne du carbone (ou depuis la couche 2σ de la molécule proche en énergie de la couche K du carbone). L'ionisation de 5 électrons d'oxygène n'implique pas en revanche cette ionisation en couche interne. Considérant les potentiels d'ionisation des atomes de carbone et d'oxygène isolés, il faut par exemple 600 eV pour produire des ions C^{5+} et O^{2+} alors qu'il ne faut seulement que 341 eV pour produire des ions C^{2+} et O^{5+} . Si l'on ne peut évidemment pas se baser uniquement sur les potentiels d'ionisation des atomes isolés pour expliquer les rapports de branchement entre les voies de dissociation, ceux-ci permettent néanmoins de prédire les principales voies de fragmentation.

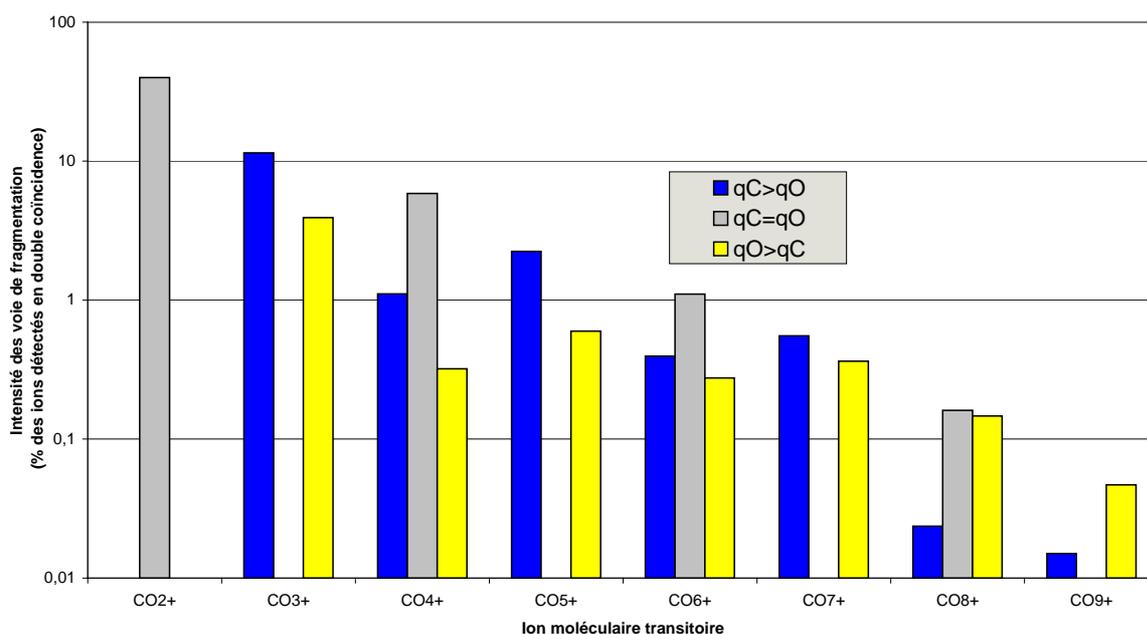


Figure IV- 4 : Répartition des charges lors de la fragmentation de CO induite par des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u

Une comparaison du pouvoir multi-ionisant des différents projectiles utilisés est effectuée Figure IV-5. Notons que cette figure n'est pas directement une évolution des sections efficaces relatives d'ionisation dans la mesure où le calcul n'est effectué que dans le cas des événements où deux fragments chargés sont détectés en coïncidence (*i.e.* que les voies de fragmentation ne conduisant pas à une dissociation, ou aboutissant à la production d'un fragment chargé et d'un fragment neutre ne sont pas estimés).

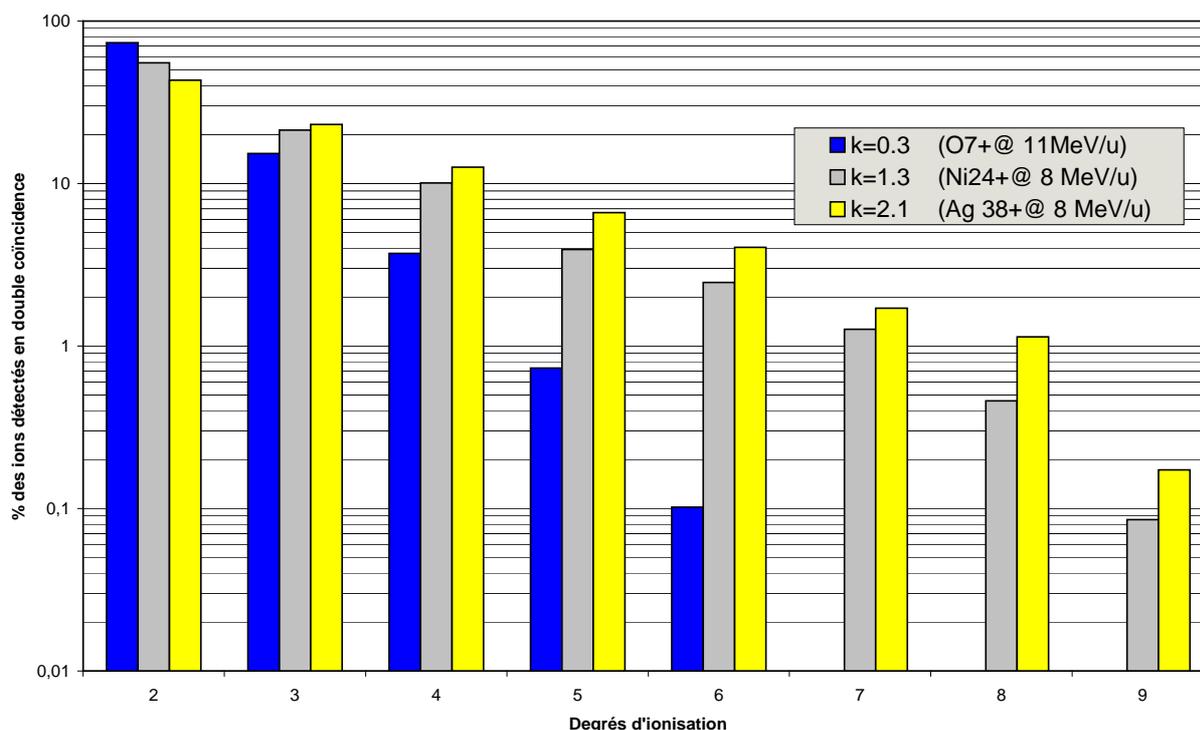


Figure IV- 5 : Intensités relatives de multi - ionisation de CO par différents projectiles.

Ces résultats confirment le fort pouvoir multi-ionisant des ions multichargés dans le domaine de forte interaction. Plus le facteur k est élevé, plus la capacité du projectile à multi-ioniser la cible est importante. Notons qu'il semble qu'il y ait plus de différences entre les résultats obtenus pour le cas perturbatif (ions oxygène, $k = 0,3$) et le régime intermédiaire (ions nickel, $k = 1,3$) qu'entre le cas intermédiaire et celui en forte interaction (ions argent, $k = 2,1$). Ce comportement avait aussi été mis en évidence par Krishnamurthi et al [Krishnamurthi 1996]. En fait, ne tenir compte que de la charge du projectile et de sa vitesse pour analyser les résultats ne suffit pas à quantifier réellement la force d'interaction entre le projectile et la cible. En effet ce paramètre ne prend pas en compte le paramètre d'impact auquel a lieu le processus considéré. Dans le but d'analyser leurs mesures systématiques de rapports de branchement et de sections efficaces, effectuées en gardant la vitesse de collision constante et en faisant varier la charge q du projectile F^{q+} de 1 à 9, ces auteurs ont calculé dans une approche perturbative (Semiclassical Coulomb Approximation _SCA) [Hansteen 1975] les probabilités de simple ionisation en fonction du paramètre d'impact. La valeur du paramètre d'impact le plus probable ainsi déterminée, ils ont alors défini le paramètre $\langle \frac{Z_p}{b V_p} \rangle$ où Z_p et V_p sont respectivement la charge et la vitesse du projectile, et b le

paramètre d'impact le plus probable auquel a lieu le processus de simple ionisation. La figure IV-6 représente l'évolution de ce paramètre avec la charge du projectile. On y distingue très nettement deux régions : une pour les petites valeurs de k (typiquement $k < 0,6$) où la force

d'interaction croît rapidement avec k , et une pour les valeurs de k plus élevées pour lesquelles ce nouveau paramètre présente un comportement moins monotone et une croissance nettement moins rapide.

La différence de comportement aussi bien des rapports de branchement que des distributions d'états de charge présentées ici n'est donc pas surprenante à la lumière de cette approche très qualitative de la collision.

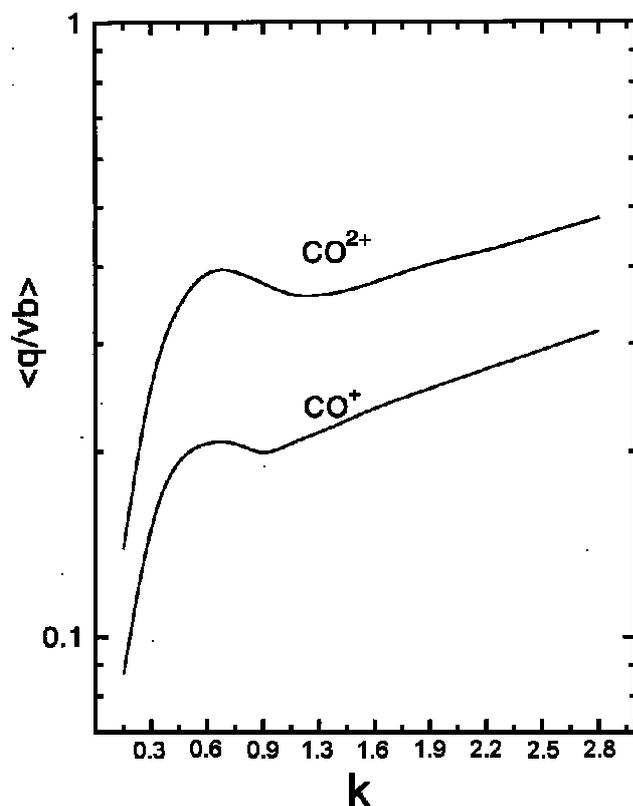


Figure IV- 6 : « Force d'interaction » d'un ion ayant une énergie de 1 MeV/u et une charge q dans le cas des simple et double ionisations de CO. La force d'interaction est donnée en fonction du paramètre de Sommerfeld k .

I.2 Collisions à basse vitesse

Deux projectiles ont été choisis dans le régime des basses vitesses de collisions afin d'étudier la dissociation de CO. L'un, multichargé (O^{7+}) dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus avec le même projectile dans le régime de haute vitesse (nous y reviendrons particulièrement dans l'analyse des distributions d'énergie cinétique des fragments) et l'autre (He^{2+}) afin d'étudier une dépendance en charge des résultats. Le transfert de charge est ici le processus dominant.

I.2.a. Cas de la collision O^{7+} à 4 keV/u sur CO

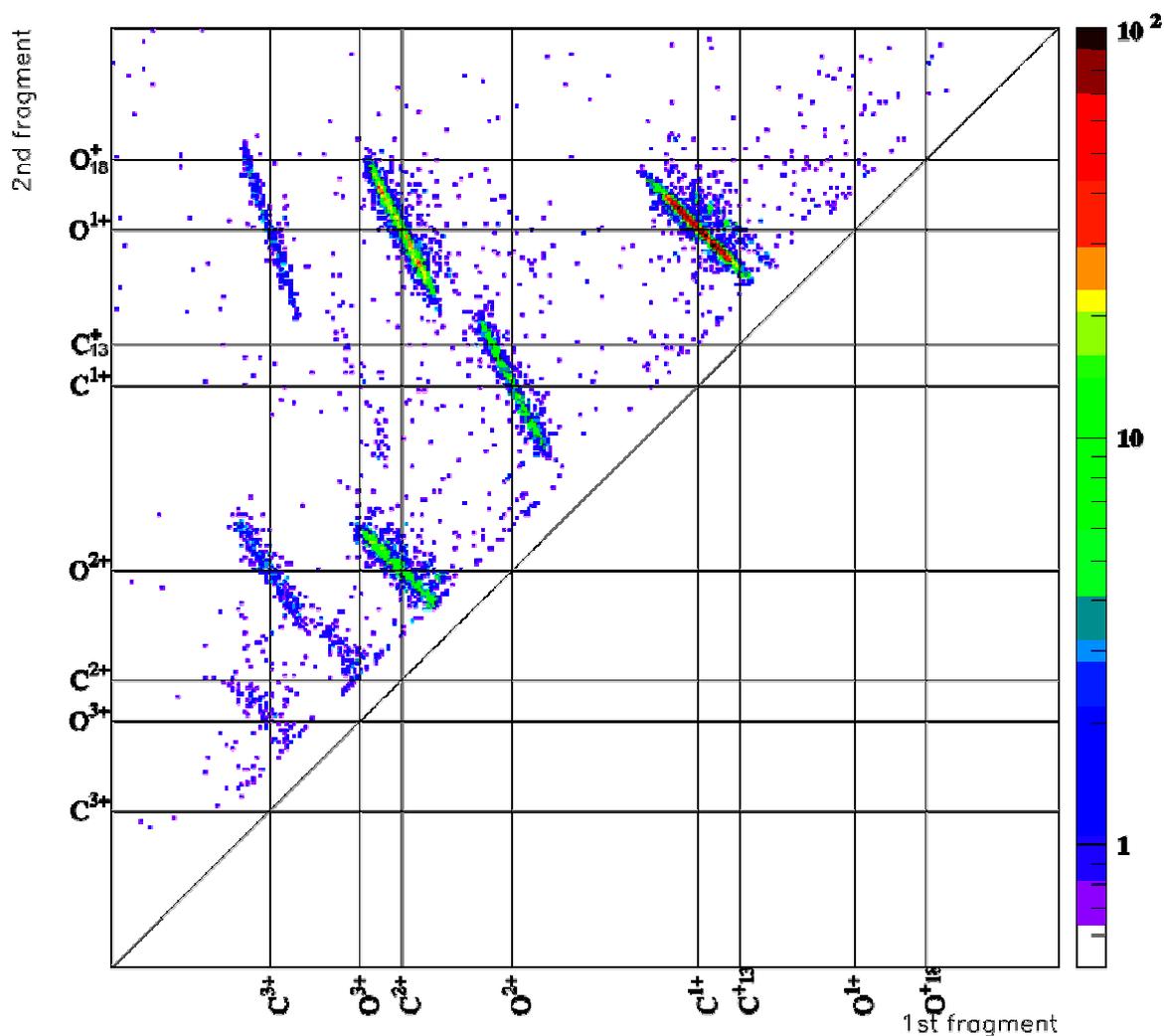


Figure IV- 7 : Identification des voies de fragmentation de CO induites par collisions d'ions O^{7+} à 4 keV/u.

Voies	O^+	O^{2+}	O^{3+}
C^+	$41,3 \pm 0,6$	$8,9 \pm 0,3$	$0,46 \pm 0,07$
C^{2+}	$22,0 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,1$
C^{3+}	$2,4 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$

Tableau IV- D : Intensités des voies de fragmentation de CO induites par impact d'ions O^{7+} à 4 keV/u. Les intensités sont exprimées en % des ions détectés en double coïncidence.

I.2.b. Cas de la collision He^{2+} a 11 keV/u sur CO

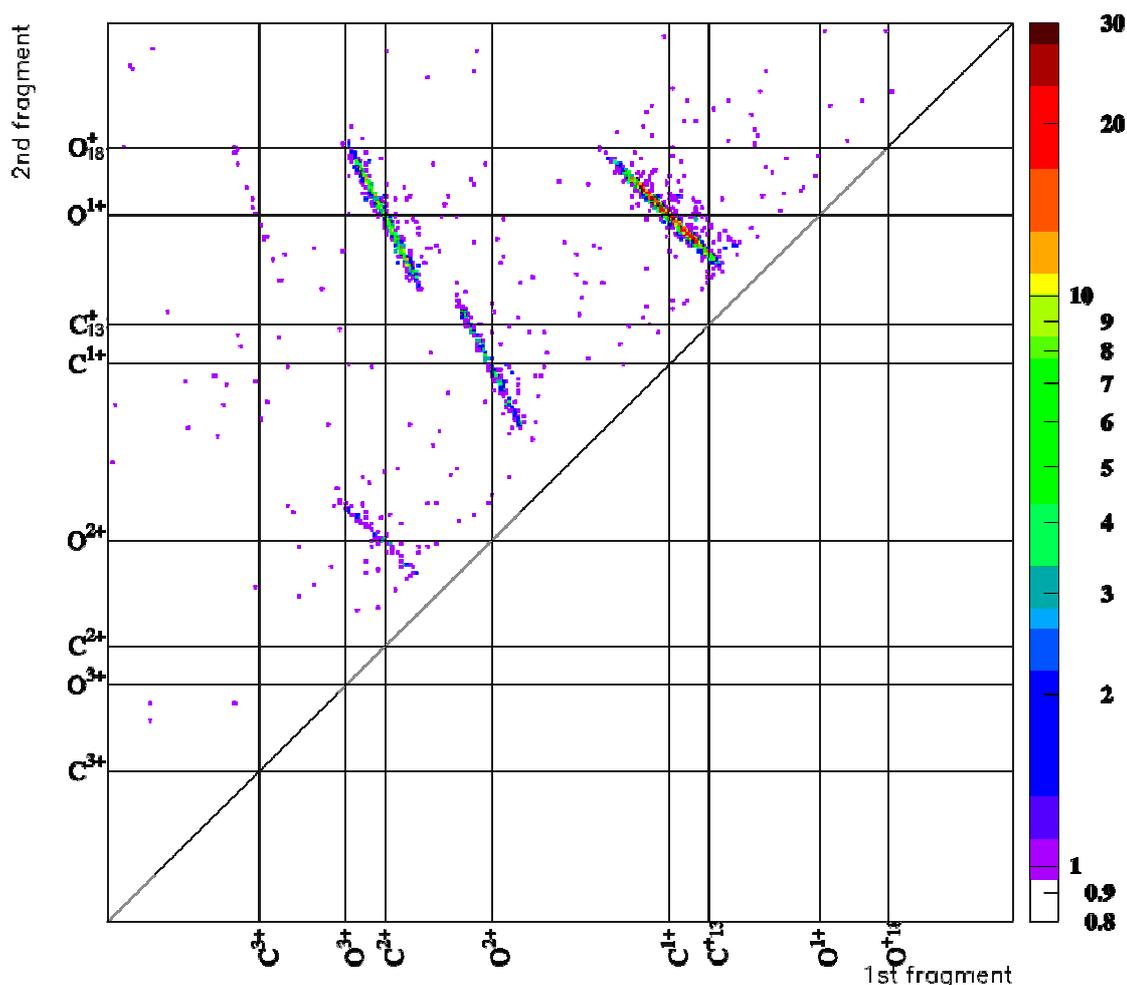


Figure IV- 8 : Identification des voies de fragmentation de CO induites par collisions d'ions He^{2+} a 11 keV/u.

Voies	O^+	O^{2+}
C^+	$53,1 \pm 1,5$	$8,8 \pm 0,6$
C^{2+}	$23,6 \pm 1,0$	$3,1 \pm 0,4$
C^{3+}	$0,7 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$

Tableau IV- E : Intensités des voies de fragmentation de CO induites par impact d'ions He^{2+} à 11 keV/u. Les intensités sont exprimées en % des ions détectés en double coïncidence.

I.2.c Analyse des résultats

La modification du processus primaire à l'origine de l'éjection des électrons de la molécule (la capture électronique plutôt que l'ionisation) ne modifie en rien les commentaires faits dans le cas des ions rapides en ce qui concerne la capacité des ions multichargés à ioniser

fortement la molécule (des ions CO^{6+} sont ici détectés), l'équipartition des charges sur les fragments et la domination des voies où le carbone est plus chargé que l'oxygène dans le cas des voies non-symétriques. Bien que la capture multiple soit possible dans le cas du projectile O^{7+} , on peut s'étonner de la proportion importante de fragments multichargés détectés (Fig.IV-9). Une capture en couche interne suivie d'autoionisation pourrait être à l'origine de la production de tels états de charge des fragments.

L'ionisation de la cible par effet Auger peut être mise en évidence en prenant comme projectile un ion He^{2+} pour lequel seuls les processus de capture simple et double sont possibles. Ainsi, au cours de la collision He^{2+} à 11 keV/u sur CO, les voies de fragmentation conduisant à la production de fragments C^{q1+} et O^{q2+} tels que $q_1+q_2 \geq 3$ représentent environ 36 % des ions détectés [Tarisien 1999] ! Il y a donc probablement une forte autoionisation de la cible doublement chargée par capture, et/ou des fragments créés dans des états excités (*les sections efficaces d'ionisation directe de la cible sont généralement considérées comme étant très petites dans ce régime de collision. Il est cependant prudent de rappeler que les sections efficaces d'ionisation sont relativement mal connues dans ce domaine de basses vitesses*).

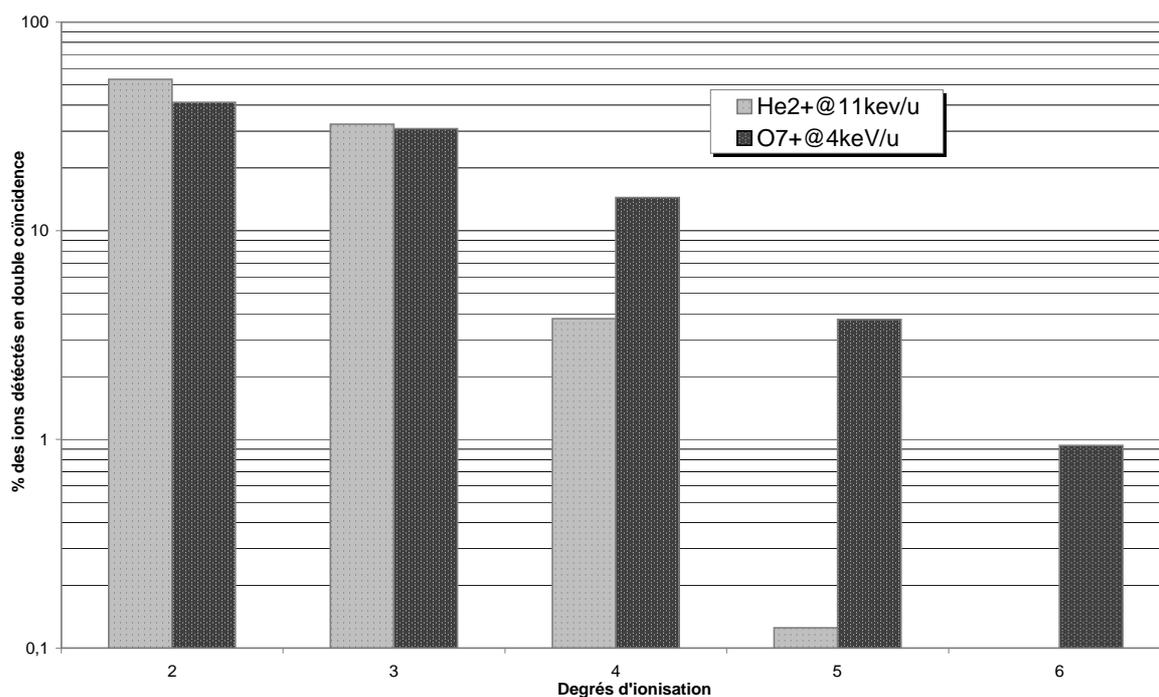


Figure IV- 9 : Intensités relatives de multi-ionisation de CO par capture de O^{7+} à 11 keV/u et He^{2+} à 4 keV/u.

Récemment, Sobocinski et al [Sobocinski 2001] ont étudié ce processus d'émission Auger par spectroscopie d'électrons de haute résolution pour les mêmes systèmes de collisions He^{2+} et O^{7+} sur CO à basse vitesse. Dans les deux cas, des électrons Auger de diverses énergies sont détectés. Dans le cas du système O^{7+} sur CO, si la capture en couche de

valence est dominante, la possibilité d'une excitation de cœur est démontrée par la mesure d'énergies d'électrons Auger associés à la présence d'un trou en couche interne. Dans le cas du système He^{2+} sur CO, si une capture en couche interne n'est pas observée, les résultats obtenus démontrent la possibilité de capture d'électrons de couches internes de valence 3σ pouvant être accompagnée d'excitation des électrons externes et conduisant à la dissociation de l'ion moléculaire résiduel en deux fragments très excités (Fig. IV-10).

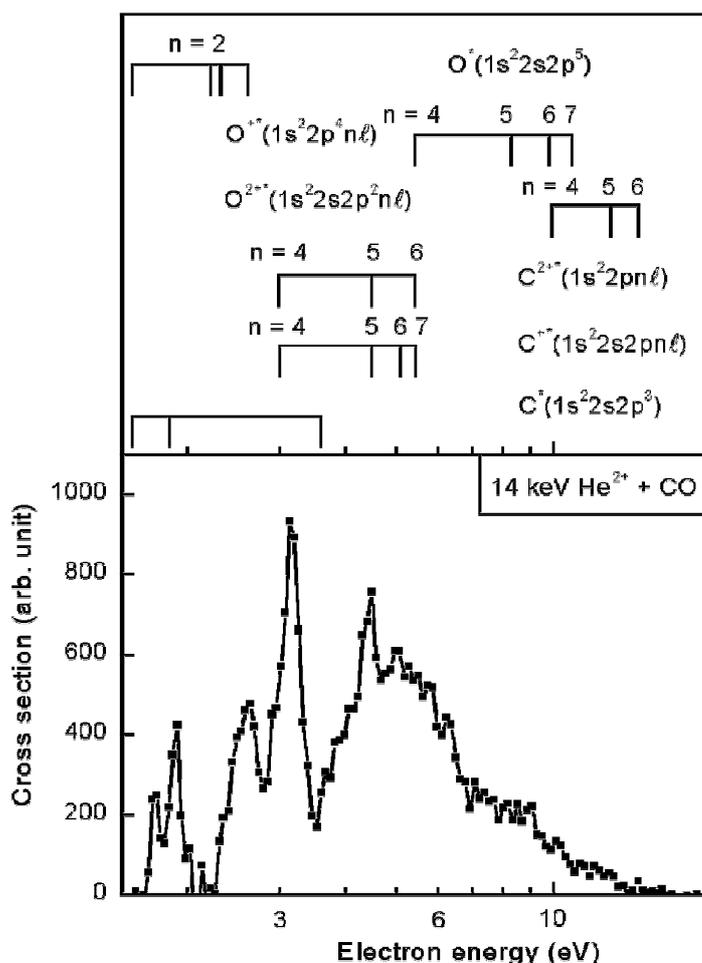


Figure IV- 10 : Spectre d'électrons Auger obtenu lors de collisions He^{2+} à 3,5 keV/u sur CO, après soustraction du fond. La partie supérieure de la figure représente les énergies attendues des électrons Auger issus de fragments excités et/ou ionisés jusqu'à la charge 2. [Sobocinski 2001]

II Distributions d'énergie cinétique libérée

Après avoir sélectionné les voies de dissociation sur les cartes de coïncidence présentées au paragraphe précédent, nous pouvons calculer le vecteur vitesse de chacun des fragments et exploiter ici pleinement les potentialités de la spectroscopie d'impulsion d'ions

de recul afin de déterminer les distributions d'énergie cinétiques (ou KER) des fragments. La mesure à haute résolution de ces distributions est l'un des principaux objectifs de ce travail de thèse. Au-delà de l'implication technique engendrée par ce choix (mise en œuvre d'un nouveau système de détection avec les nouvelles chaînes d'électronique et d'acquisition adaptées), les premiers essais prometteurs de détermination d'une distribution de vitesse d'un fragment [Caraby 1998], nous conduisent à penser qu'une mesure résolue de celles-ci permettrait d'aller plus loin dans l'analyse des résultats qu'une simple discussion en termes d'explosion coulombienne.

II.1 Cas de la voie de fragmentation C^+/O^+

Nous avons tout particulièrement porté notre attention sur le cas de la double ionisation de CO conduisant majoritairement à la voie de dissociation C^+/O^+ . Cette voie de fragmentation est un excellent candidat à une étude complète : les sections efficaces de double ionisation sont grandes et cette voie symétrique est la plus intense, elle ne pose pas de problèmes particuliers de détection puisque les deux seuls fragments à collecter parviennent sur le détecteur avec une différence de temps de vol plus grande que le temps mort du détecteur, les surfaces de potentiel du dication sont accessibles par des calculs de chimie quantique là où la grande densité d'états pour des ions plus multichargés rendrait une spectroscopie assez illusoire, enfin d'autres mesures ont déjà été effectuées pour cette voie dans des études antérieures.

II.1.a *Mesure du KER*

Jusqu'alors, la détermination indirecte des KER, *via* les spectres de différence de temps de vol entre les deux fragments et une bonne connaissance des trajectoires des particules chargées à l'intérieur du spectromètre, ne permettait pas une analyse fine des résultats [Sampoll 1992] [Ben-Itzhak 1995] [Caraby 1997] [Adoui 1999]. Seules la valeur moyenne de la distribution ainsi que sa largeur à mi-hauteur étaient accessibles à la mesure. Un exemple de mesure réalisée par ces techniques est présenté figure IV-11. La valeur prédite par le modèle de l'explosion coulombienne (répulsion coulombienne de deux charges ponctuelles séparées de la distance internucléaire d'équilibre de la molécule) est reportée sur cette figure et l'on peut constater le bon accord entre cette prédiction et la valeur moyenne expérimentale. Ce bon accord se retrouve quelle que soit la voie de fragmentation étudiée. En revanche, les largeurs expérimentalement mesurées sont trouvées systématiquement beaucoup plus grandes que celles prédites par l'explosion coulombienne (cf. Chap.I §III-2.d.β) pointant déjà les limitations de cette image trop simple pour comprendre la dynamique de la dissociation (figure I-40) [Sampoll 1992] [Mathur 1993] [Ben-Itzhak 1995] [Caraby 1997] [Adoui 1999].

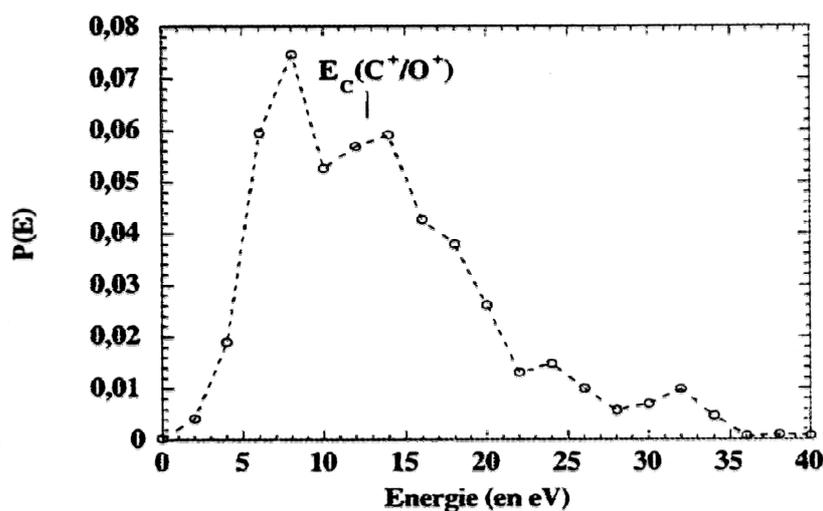


Figure IV- 11 : Spectres de KER de la fragmentation de CO en C^+/O^+ obtenu par mesure de temps de vol des fragments en coïncidence. Le projectile employé est du $^{129}\text{Xe}^{44+}$ à 6,7 MeV/u [Caraby 1997B]. La valeur E_C attendue par le modèle de l'explosion coulombienne est indiquée.

Un exemple typique de mesure de KER réalisé dans ce travail est présenté figure IV-12 dans le cas de la collision Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO. La distribution prédite par le modèle de l'explosion coulombienne est superposée à cette distribution expérimentale. Ce résultat met clairement en évidence les limites d'une description purement coulombienne de la fragmentation. Notons que différentes tentatives de mise en œuvre de ces techniques d'imagerie avaient déjà été effectuées [Varghese 1989] [Cheng 1993] [Becker 1994] [Horvat 1995] [Werner 1995] [Moshammer 1996] [Werner 1997B] [Dörner 1998] mais qu'aucune n'avait pu résoudre des structures dans la distribution de KER. La résolution atteinte ici sur la mesure, meilleure que 250 meV, permet d'aller plus loin dans l'analyse des résultats qu'une simple comparaison de la valeur moyenne de la distribution, estimée à 12,8 eV dans le cas de la voie de fragmentation considérée. Même l'accord avec la valeur moyenne expérimentale précédemment reporté semble ici fortuit, la distribution s'étendant entre 0 et 35 eV avec une structure de pics démontrant expérimentalement que la dynamique de la fragmentation est régie par le parcours des surfaces de potentiel de l'ion moléculaire transitoire peuplé dont sont issus les fragments.

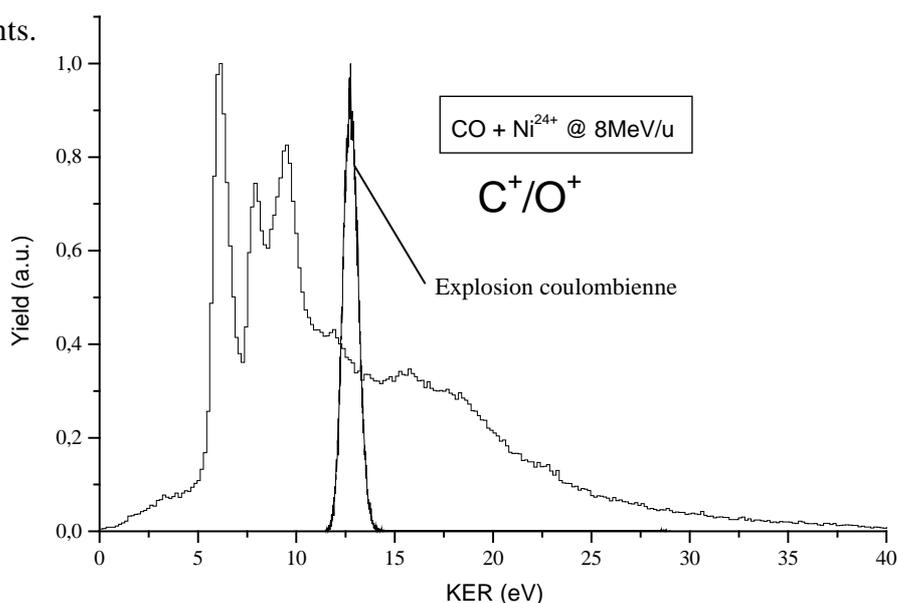


Figure IV- 12 : Spectre haute résolution de KER de la voie de fragmentation C^+/O^+ induite par collision de Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO. Le pic central correspond à la distribution attendue par le modèle de l'explosion coulombienne.

Rappelons (cf Chap.II et Chap.III §III) que la résolution atteinte dans cette étude comparativement aux études précédentes par techniques d'imagerie s'explique par la conjonction de l'utilisation du jet supersonique, d'un détecteur de grande taille permettant l'utilisation d'un champ d'extraction relativement faible tout en maintenant un angle solide de collection de 4π et de la détection en coïncidence des fragments réduisant l'indétermination du point de collision, une des principales sources de détérioration de la résolution.

II.1.b Identification des niveaux électroniques

D'un point de vue théorique, l'équipe de D.Mathur du Tata Institute of Fundamental Research (Mumbai, Inde) a calculé les surfaces de potentiel d'un grand nombre d'états (65 états électroniques singulets et triplets) en utilisant des procédures d'interaction de configuration. Puis, utilisant une méthode de dynamique de paquets d'ondes dépendant du temps, ils ont étudié l'effet de chacun des états électroniques de ce dication sur la dynamique de la fragmentation. En comparant le spectre de KER expérimental à une simulation, ils ont été capables d'extraire des informations quantitatives sur les forces d'oscillateur relatives qui peuvent être attribuées à chacun des états électroniques impliqués dans le processus de fragmentation. Seules les principales étapes du calcul seront présentées ici, une description plus complète avec des détails techniques pourra être trouvée dans [Tarisien 2000].

Pour mener à bien ce calcul et interpréter le spectre de KER expérimental, D.Mathur et *al* ont fait l'hypothèse que la fragmentation s'effectuait en deux étapes. Dans un premier temps, la molécule de CO est excitée lors de la collision avec le projectile O^{7+} à 11,4 MeV/u dans un état électronique CO^{2+*} , suivi dans un second temps par la fragmentation en $C^+ + O^+$. Le calcul du recouvrement entre les fonctions d'onde dans les états initial et final doit être effectué pour obtenir la distribution de KER associée à un état électronique donné. La fonction d'onde initiale choisie est l'état fondamental de la molécule neutre ($X^1\Sigma^+$) dans son état fondamental de vibration ($v=0$).

Pour les états pré-dissociatifs, la fonction d'onde finale et les facteurs Franck Condon sont calculés dans le cadre de l'approximation semi-classique WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin). Tous les états singulets calculés ont pour limite de dissociation $C^+(^2P_u) + O^+(^2D_u)$. Parmi les états triplets, les états $^3\Pi$ et $^3\Sigma^-$ les plus bas en énergie ont pour limite de dissociation $C^+(^2P_u) + O^+(^4S_u)$ tandis que les autres états triplets ont les états $C^+(^2P_u) + O^+(^2D_u)$ pour limite.

Dans le cas d'états purement répulsifs, la fonction d'onde finale et la distribution de KER correspondante sont calculées par une méthode de dynamique de paquet d'ondes permettant de calculer la fonction d'excitation (*transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation*).

La distribution de KER obtenue est alors convoluée par la résolution instrumentale (le calcul a ici été effectué avec des fonctions gaussiennes d'une largeur de 250 meV à mi-hauteur) pour étudier l'influence de chaque état sur la dynamique globale de la fragmentation. Les fonctions d'excitation ainsi obtenues sont alors multipliées par un paramètre numérique libre dont la signification physique est la force d'oscillateur relative de chaque état considéré. La valeur de ce paramètre libre est optimisée pour obtenir le meilleur accord possible entre le spectre expérimental et le spectre simulé (Fig.IV-13) Cette simulation a été effectuée en incluant le minimum de courbes de potentiel (14 sur les 65 calculées) pour reproduire l'ensemble du spectre. Ces courbes de potentiel sont présentées sur la figure IV-14.

Le tableau IV-F résume les symétries des différents états électroniques considérés ainsi que la valeur des énergies d'excitation verticale correspondantes et la force d'oscillateur attribuée à chaque état dans le spectre simulé présenté. Ces calculs semblent démontrer que 5 états du dication, correspondant à une ionisation dans les couches de valence 1π ou 5σ de la molécule, ont une contribution majeure dans la dynamique ici étudiée : les deux états $1\Sigma^+$ les plus bas en énergie ($1^1\Sigma^+$ et $2^1\Sigma^+$) ainsi que les états $3\Sigma^+$, 3Π et 1Π les plus bas également.

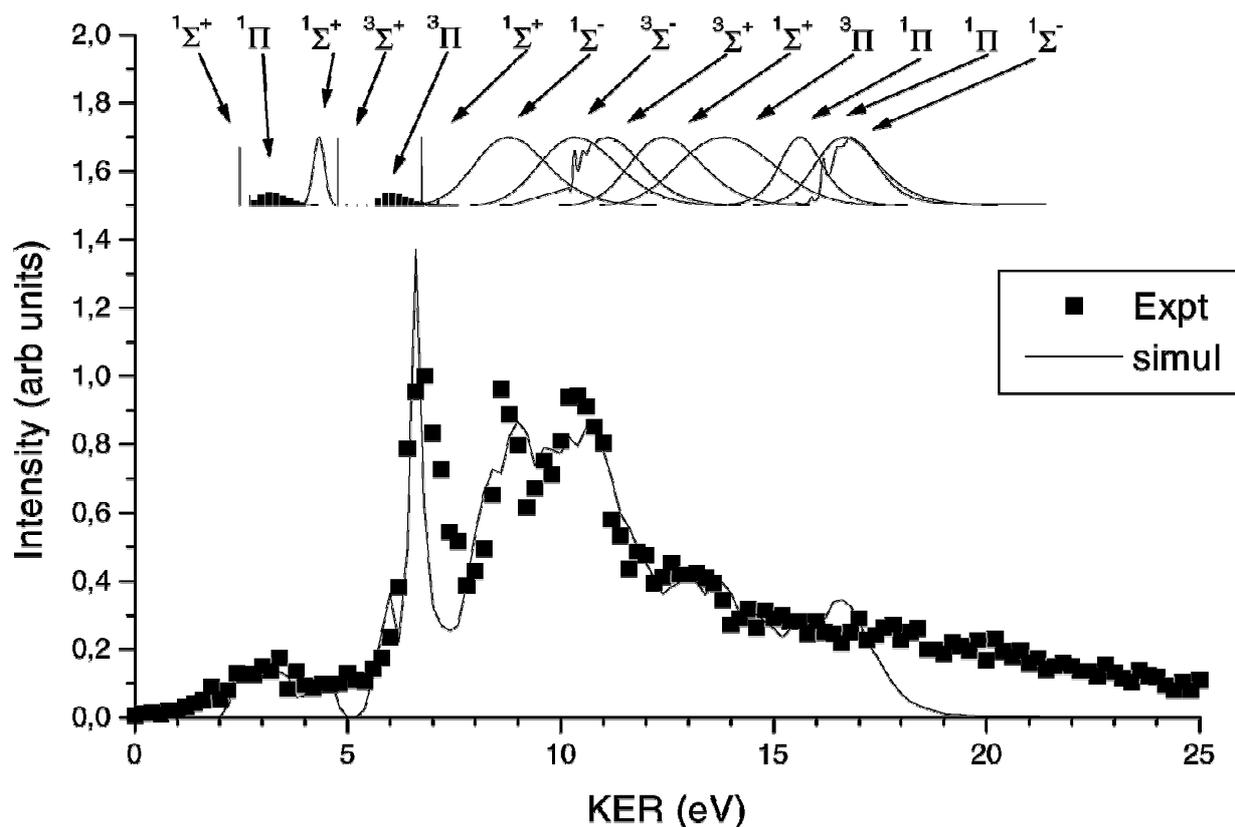


Figure IV- 13 : Spectres simulé et expérimental de l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation de l'ion moléculaire CO^{2+} en C^+/O^+ induite par impact d'ion O^{7+} à 11,4 MeV/u. Les fonctions d'excitation de différents états électroniques de CO^{2+} sont représentés dans la partie supérieure du spectre.

La conjonction de ce spectre expérimental à haute résolution et de ces calculs démontre qu'un simple modèle coulombien non écranté est loin d'être valide et que la connaissance des « vraies » surfaces de potentiel de l'ion moléculaire produit au cours de la collision s'avère indispensable pour comprendre la dynamique de la fragmentation. Par la même occasion, la technique de spectroscopie d'impulsion d'ions de recul s'avère être un excellent outil pour la spectroscopie des ions moléculaires. Bien que d'autres techniques expérimentales soient susceptibles d'atteindre de bien meilleures résolutions, rappelons que ces données sont ici obtenues **en coïncidence** avec des corrélations vectorielles entre fragments (qui seront illustrées au chapitre V dans le cas de la fragmentation de molécules polyatomiques).

State	E_{exc}	f_1^{nm}
$1^1\Sigma^+$	41.06	0.150
$1^3\Sigma^+$	43.32	0.108
$1^3\Pi$	41.33	0.832
$1^1\Pi$	41.93	0.555
$1^1\Sigma^-$	47.51	0.098
$1^3\Sigma^-$	45.63	0.063
$2^1\Sigma^+$	45.36	0.380
$2^3\Pi$	48.16	0.047
$3^3\Sigma^+$	49.80	0.001
$4^1\Pi$	54.20	0.012
$4^1\Sigma^+$	48.87	0.018
$5^1\Pi$	55.35	0.025
$5^1\Sigma^-$	55.65	0.006
$5^1\Sigma^+$	51.16	0.012

Tableau IV- F : Forces d'oscillateurs relatifs à partir du niveau fondamental de CO ($X^1\Sigma; v=0$) vers différents niveaux excités de CO^{2+} . L'excitation E_{exc} est verticale et induite par O^{7+} à 11 MeV/u.

II.1.c Dépendance du KER avec k (régime de haute vitesse)

Afin d'étudier l'évolution des distributions de KER avec la charge du projectile (*i.e.* avec le facteur k puisque ici la vitesse du projectile est à peu près constante pour les trois projectiles employés), comparons Fig. IV-15 les distributions mesurées pour la même voie de fragmentation C^+/O^+ pour différents projectiles.

Ces distributions présentent à la fois certaines similitudes et certaines différences. Dans tous les cas, une même structure de pics est révélée. Celle-ci peut être interprétée de nouveau en termes de surfaces de potentiel du dication parent. En revanche, les intensités relatives des différentes structures sont différentes. Afin de pouvoir comparer celles-ci, les spectres présentés figure IV-15 ont été arbitrairement normalisés au maximum du premier pic intense aux alentours de 6 eV. Au-delà des trois principales structures vers 7, 9 et 10 eV, des différences sont également trouvées dans la région « haute énergie » de ces distributions (au-delà de 15 eV) ainsi que du côté « basse énergie » (en-deçà de 5 eV). L'intensité relative

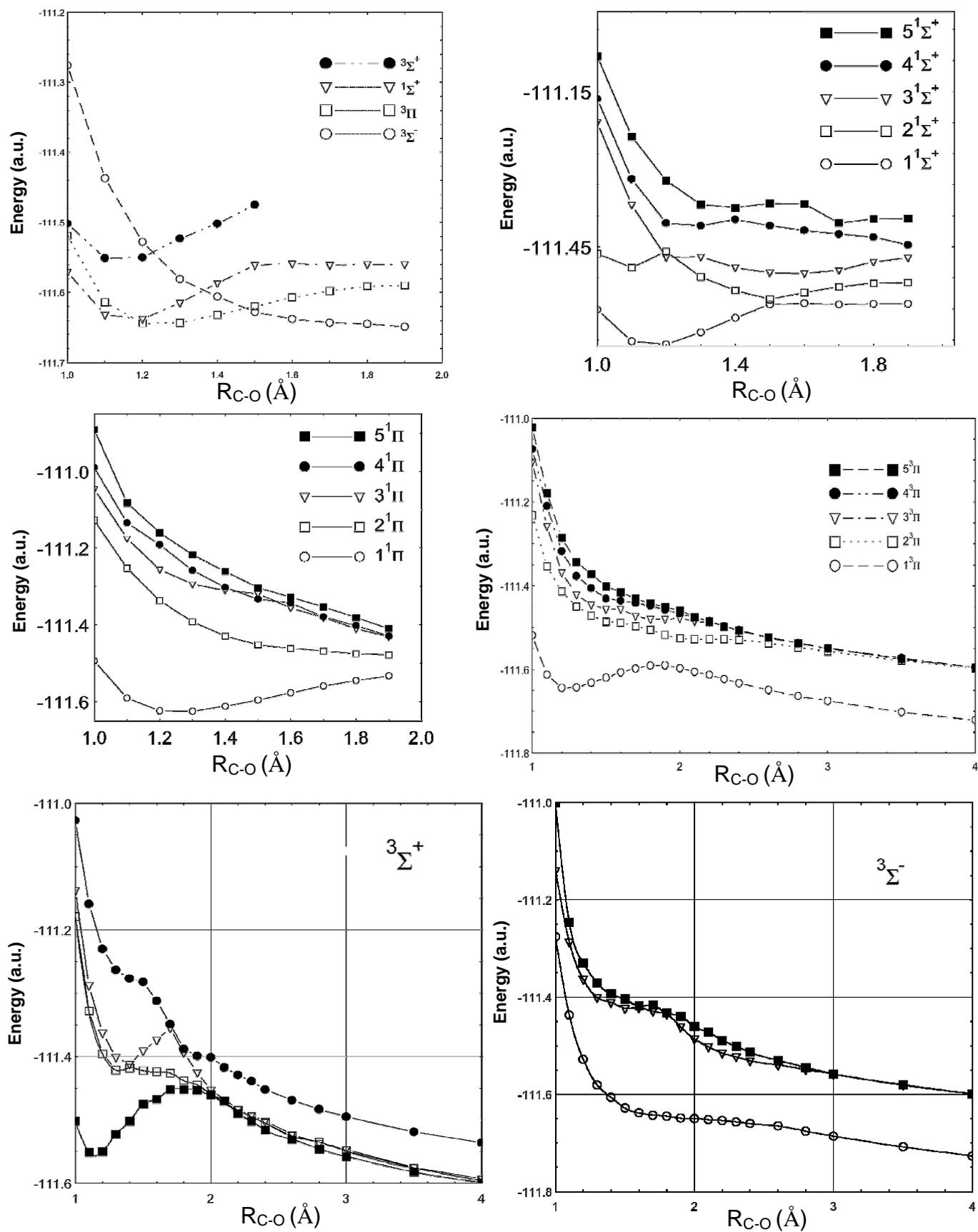


Figure IV- 14 : Courbes d'énergie potentielle d'orbitales moléculaires de l'ion CO^{2+} . Dans le cas d'états purement répulsifs, elles sont calculées par la méthode de dynamique de paquets d'ondes dépendants du temps, sinon par la méthode WKB. On rappelle que $1 \text{ a.u.} \approx 27,21 \text{ eV}$

mesurée au-delà de 15 eV est d'autant plus importante que la charge du projectile est grande. Ceci peut s'interpréter par la plus grande population d'états excités de l'ion moléculaire CO^{2+*} . Ce résultat n'est pas très surprenant, dans la mesure où les processus d'excitation et d'ionisation suivent, avec le paramètre k , une évolution à peu près similaire dans ce régime de vitesse. Une tentative de mise en évidence de cette évolution de distribution de KER avec k a été entreprise par Krishnamurthi et *al* [Krishnamurthi 1996], mais la basse résolution des distributions de KER limitait cette mise en évidence. Nous reviendrons sur le cas de la population des états conduisant à des KER inférieurs à 5 eV dans un paragraphe suivant (§II-1.d).

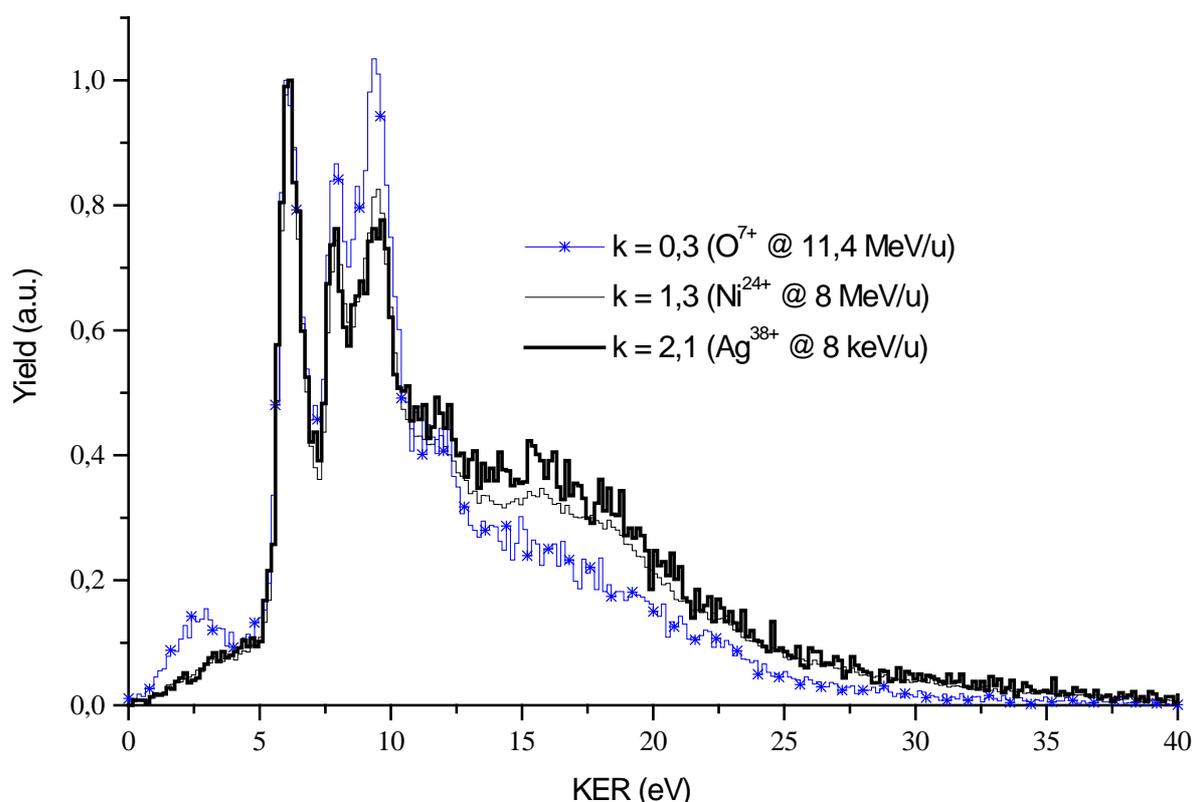


Figure IV- 15 : Comparaison de distributions de KER expérimentales de la voie C^+/O^+ pour différentes perturbations (différents projectiles). Les distributions ont été arbitrairement normalisées par rapport au premier pic vers 6 eV.

II.1.d Influence du processus primaire

Afin d'étudier l'influence du processus primaire sur la production des états excités de l'ion moléculaire transitoire, nous avons également étudié la fragmentation de CO induite par des ions de basse vitesse. De manière à ne modifier qu'un seul paramètre, nous avons utilisé un même projectile que lors des expériences à haute énergie : un ion O^{7+} à 4 keV/u. Dans ce régime de vitesse, la fragmentation est induite par le processus de capture électronique plutôt que par le processus d'ionisation. Les connaissances acquises dans le cadre des collisions ion

– atome à basse vitesse nous permettent d’anticiper que cette capture aura très préférentiellement lieu depuis les couches de valence de la molécule. Une comparaison des distributions d’énergie cinétique obtenues dans le cas des deux régimes de vitesse est présentée figure IV-16 pour la voie C^+/O^+ .

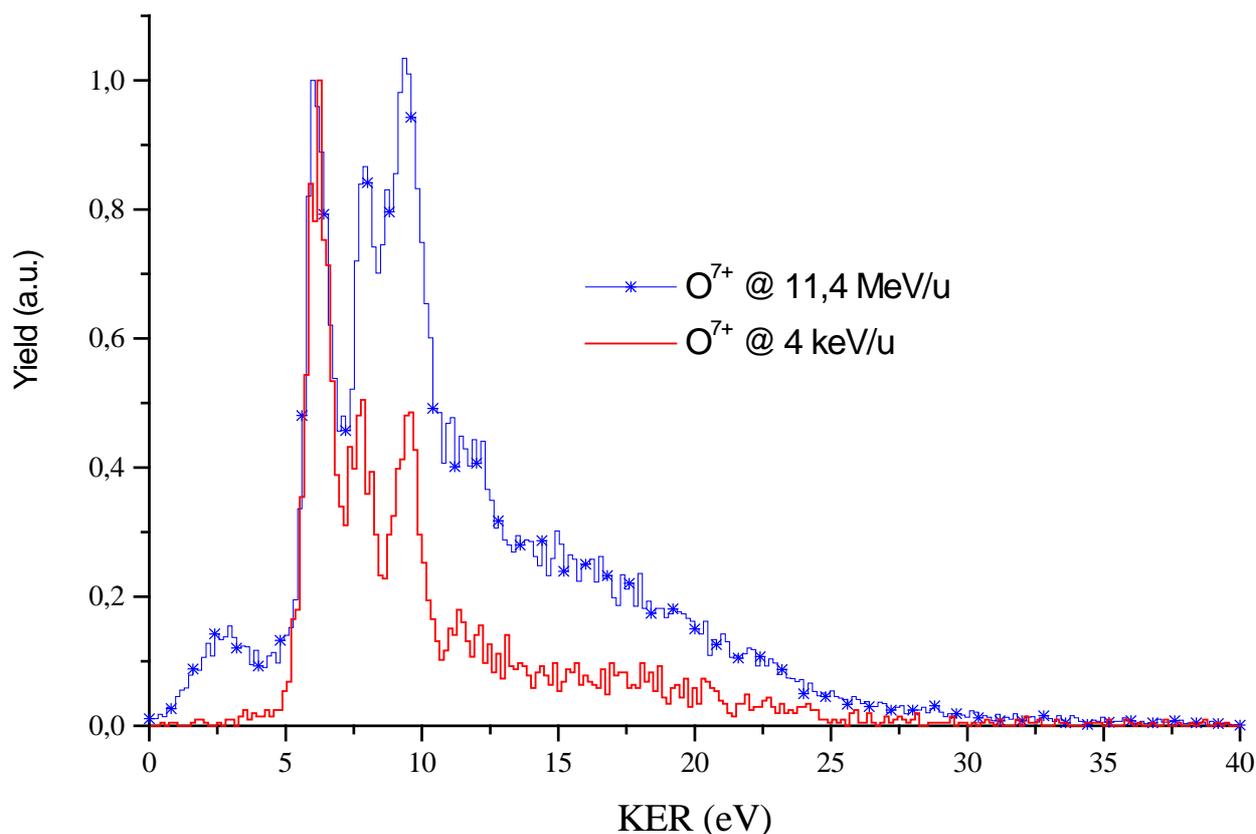


Figure IV- 16 : Comparaison de la distribution de KER de la voie C^+/O^+ induite par O^{7+} à 4 keV/u et 11,4 MeV/u. Les distributions ont été arbitrairement normalisées par rapport au premier pic vers 7 eV.

De nouveau, si la position des structures apparaissant dans ces distributions semblent les mêmes (*i.e.* les états excités du dication semblent identiques), l’intensité relative des raies observées est très différente. La partie haute énergie de la distribution est en effet trouvée sensiblement plus importante dans le cas du projectile de haute vitesse. Une interprétation selon laquelle plus d’excitation serait transférée dans le cas des collisions de haute vitesse peut de nouveau paraître intuitivement satisfaisante. De plus, cette analyse est renforcée par l’observation de valeurs de KER inférieures à 5 eV, présentes dans le cas de la fragmentation induite par ionisation et absente dans le cas de celle induite par le processus de capture électronique. Cette contribution a déjà été observée dans le cas d’expériences de photoionisation et a été attribuée à une dissociation vers la voie $C^+ + O^+$ sous le seuil de double ionisation [Lablanquie 1989]. Il semble que cette dissociation ne puisse être observée que dans le cadre de la population d’états très excités de l’ion moléculaire CO^{+*} . En effet, si

l'on prend en compte les états électroniques les plus bas de CO^{2+} , le KER le plus faible que l'on peut obtenir correspond à la population de l'état prédissociatif $^3\Pi$ se fragmentant via le $^3\Sigma^-$ (Fig.IV-14 en haut à gauche), libérant ainsi 5,3 eV d'énergie cinétique (41,3 eV d'excitation et 36,0 eV (C^+ en ^2P et O^+ en ^4S) de limite de dissociation –Tableau IV-G). Lablanquie et al ont ainsi invoqué l'autoionisation de l'ion moléculaire CO^{+*} pour expliquer la mesure d'un KER en dessous de ces 5,3 eV, en mesurant un seuil d'apparition de paires $\text{C}^+ + \text{O}^+$ à 38,4 eV provenant d'un processus en deux étapes $\text{CO} + h\nu \rightarrow (\text{CO}^+)^* + e^- \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + e^- + e^-$. Cet état de CO^{+*} serait vraisemblablement situé dans les séries de Rydberg qui, croisant le niveau $^3\Sigma^-$ de CO^{2+} , conduirait alors à la dissociation en $\text{C}^+(^2\text{P}) + \text{O}^+(^4\text{S})$. Le pic de KER correspondant à ce phénomène a été mesuré à environ 2,4 eV ($\approx 38,4 \text{ eV} - 36,0 \text{ eV}$) avec une largeur à mi-hauteur de 1,8 eV. Il a été montré plus tard [Thompson 1997] que cette dissociation pourrait avoir lieu en trois étapes : $\text{CO} + h\nu \rightarrow (\text{CO}^+)^* + e^- \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^* + e^- \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + 2e^-$ et que le seuil de cette réaction est en fait de 36,5 eV, ce qui autorise donc de très bas KER (à partir de 0,5 eV).

Asymptotes and products	Symmetries	Energies (eV)
A: $\text{C}^+(^2\text{P}_u) + \text{O}^+(^4\text{S}_u)$	$^{3,5}(\Sigma^-, \Pi)$	35.986 (ground state)
B: $\text{C}^+(^2\text{P}_u) + \text{O}^+(^2\text{D}_u)$	$^{1,3}[\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(2), \Phi]$	39.30
C: $\text{C}^+(^2\text{P}_u) + \text{O}^+(^2\text{P}_u)$	$^{1,3}(\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta)$	41
D: $\text{C}^+(^4\text{P}_g) + \text{O}^+(^4\text{S}_u)$	$^{1,3,5,7}(\Sigma^+, \Pi)$	41.33
E: $\text{C}^+(^4\text{P}_g) + \text{O}^+(^2\text{D}_u)$	$^{3,5}[\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi]$	44.6

Tableau IV- G : Energies relatives au niveau fondamental de la molécule de CO (neutre), des limites de dissociation de la voie C^+/O^+ associées à différents états électroniques de l'ion moléculaire CO^{2+} [Lablanquie_89]

De nouveau, il n'est donc pas très surprenant d'observer la population de ces états très excités dans le régime de haute vitesse de collision pour lequel la section efficace d'excitation peut être grande contrairement au régime de capture électronique dominante. Ce résultat obtenu par les deux projectiles oxygène pourrait donc nous amener à conclure que la capture est un processus moins violent que l'ionisation, peuplant des états moins excités des ions moléculaires produits au cours de la collision. Deux bémols doivent cependant nous inciter à ne pas tirer de conclusions trop générales des résultats obtenus sur ce système particulier. Premièrement, parce que la différence observée entre ions de haute énergie de charges différentes ne peut pas s'analyser dans les termes ici invoqués (il y a une plus grande intensité relative de KER en-dessous de 5 eV dans le cas du projectile le plus léger). Et surtout parce que de récentes expériences [Folkerts 1996] [Folkerts 1997A et B], [Sobocinski 2001] dans le cas de la fragmentation de CO induite par des ions He^{2+} ont mis en évidence que les résultats sont très dépendants du système de collision étudié dans le domaine des basses vitesses. Dans ce dernier cas, les distributions de KER sont trouvées beaucoup plus larges que dans le cas du

projectile oxygène, différence analysée en terme de capture d'électrons de valence interne de la molécule par le projectile le plus léger.

Remarque : Les énergies calculées des différents états excités de CO^{2+} diffèrent de quelques dixième d'eV entre les calculs de D.Mathur et al et ceux de P.Lablanquie et al, mais sont globalement similaires.

II.2 Autres voies de fragmentation

L'ensemble des distributions de KER pour toutes les voies de fragmentation et les différents ions projectile utilisés est présenté en annexe C. Bien que la contribution des différents états électroniques de la molécule transitoire soit toujours présente, une comparaison des résultats obtenus au modèle de l'explosion coulombienne est présentée. Si celui-ci est clairement mis en défaut afin d'analyser la dynamique de la fragmentation, son utilisation peut s'avérer plus adaptée dans le cas des hauts états de charge des ions moléculaires pour lesquels moins d'électrons participent à l'écrantage et la déconvolution en termes d'états excités impossible au vu de la grande densité d'états accessibles. Notons qu'une description basée sur le modèle statistique de moyenne des paquets d'états (Chap.I §II-2.d.γ) reproduit bien la largeur des distributions expérimentales [Siegmann 2000].

III Effet d'orientation sur les sections efficaces d'ionisation

Un intérêt particulier a rapidement été porté à l'étude de l'influence des degrés de liberté supplémentaires dont disposent les molécules par rapport aux atomes, et notamment de l'étude de l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire d'une molécule diatomique par rapport à la direction du faisceau incident sur les sections efficaces (ou les probabilités) d'ionisation multiple de la molécule. La symétrie cylindrique des collisions ion – atome étant rompue, le paramètre d'impact n'est plus un paramètre suffisant, et la connaissance de ces distributions angulaires (sections efficaces différentielles en orientation par exemple) est importante pour comprendre le mécanisme du processus primaire. Non seulement cette information présente un intérêt fondamental certain, mais également un fort effet d'orientation pourrait entacher d'erreurs de nombreuses mesures expérimentales de sections efficaces antérieures, celles-ci se basant sur l'hypothèse forte d'une distribution isotrope [Ben-Itzhak 1993] [Caraby 1998].

Sur la base de premiers résultats expérimentaux et d'arguments qualitatifs simples, il est attendu que l'ionisation de molécules diatomiques peut être favorisée lorsque l'axe de la

molécule est perpendiculaire au faisceau, la taille géométrique de la cible étant alors plus grande. Dans le même temps, une molécule alignée avec le faisceau pourrait favoriser l'ionisation multiple, une plus grande densité électronique étant alors accessible au projectile qui peut passer à petit paramètre d'impact des deux atomes constituant la molécule.

Cet effet d'orientation a tout d'abord été observé dans le cas de l'ionisation de la molécule N_2 induite par des ions F^{9+} de 1 MeV/u [Varghese 1989]. Le modèle géométrique [Wohrer 1993] [Caraby 1997] présenté chapitre I a été le premier proposé pour rendre compte de ces résultats. Rappelons que ce dernier est basé sur deux hypothèses : la molécule est traitée comme l'association de deux atomes indépendants, la distribution électronique considérée étant la superposition des distributions des deux atomes isolés et les sections efficaces d'ionisation sont calculés dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants. Cette dernière hypothèse et l'utilisation d'une loi binomiale permettent de calculer les sections efficaces d'ionisation multiple à partir de probabilités de simple ionisation dépendant du paramètre d'impact $P(b)$.

Bien entendu, les résultats de ce modèle dépendent énormément du choix de la forme de cette probabilité. Deux formes de $P(b)$ ont été testées :

ü l'une, sous la forme analytique simple d'une exponentielle décroissante (Fig. IV-17), adaptée au cas des projectiles de faible charge et de haute vitesse (régime perturbatif de la collision). Un très fort effet d'orientation est alors prédit par ce calcul (Fig. IV-20) ;

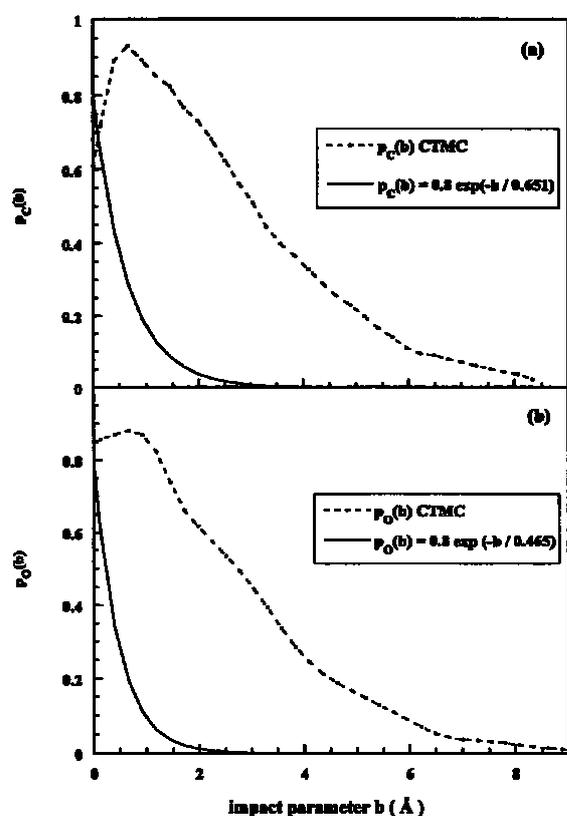


Figure IV- 17 : $P(b)$ de l'ionisation du carbone (a) et de l'oxygène (b) pour un projectile Xe^{44+} à 6,7 MeV/u. Les $P(b)$ de forme exponentielle sont représentés en trait plein, alors que ceux calculés par méthode CTMC sont en pointillés [Adoui 1999].

Ü l'autre, issue d'un calcul de probabilités de simple ionisation par la méthode CTMC dans le cas d'un projectile très chargé, à vitesse intermédiaire (pour le système Xe⁴⁴⁺ à 6,7 MeV/u sur CO) [Adoui 1999]. Le résultat de ce calcul montrait alors un effet ne pouvant excéder quelques % même dans le cas des plus hauts états de charge (Fig. IV-21). Ce dernier résultat a depuis été expérimentalement confirmé dans le cas de collisions Xe⁴³⁺ à 5,9 MeV/u [Siegmann 2001] ou Bi²⁵⁺ à 4,7 MeV/u [Brinkmann 1999] sur N₂ pour lesquelles un effet d'orientation commence uniquement à apparaître pour un état de charge de 10 de la molécule.

L'ensemble des résultats expérimentaux aussi bien que des calculs théoriques semble donc conduire à la conclusion que ces effets d'orientation seront observés dès lors que l'ionisation a lieu à de petits paramètres d'impact, de l'ordre de grandeur de la taille caractéristique de la molécule étudiée. Dans le but de tester cette hypothèse, nous avons, dans ce travail, étudié les sections efficaces d'ionisation différentielles en orientation pour trois projectiles différents (O⁷⁺ de 11,4 MeV/u, Ni²⁴⁺ de 8 MeV/u et Ag³⁸⁺ de 8 MeV/u) pour lesquels l'ionisation sera maximale, pour un état de charge donné de l'ion moléculaire, en passant du régime perturbatif à celui de forte interaction, à des paramètres d'impact de plus en plus grands.

III.1 Calculs dans le cadre du modèle géométrique

Les probabilités d'ionisation dépendant du paramètre d'impact ont été calculées dans le cadre du modèle CDW-EIS (Chap.I §III-3.b et Annexe B). Cette étape essentielle du modèle géométrique définissant la forme des P(b) utilisées a été assurée par l'équipe de l'Institut de Physique de Rosario (Argentine) au cours d'un séjour de trois mois que j'ai effectué durant ma thèse et dans le cadre de l'action ECOS-Sud A98E02. Afin d'étudier le cas de la collision O⁷⁺ (11,4 MeV/u) + CO, les probabilités ont été calculées en considérant deux atomes indépendants : ce sont donc les probabilités atomiques de simple ionisation des systèmes O⁷⁺ à 11,4 MeV/u + O et O⁷⁺ à 11,4 MeV/u + C qui ont ici été calculées. Les résultats de ce calcul sont présentés figures IV-18 et IV-19.

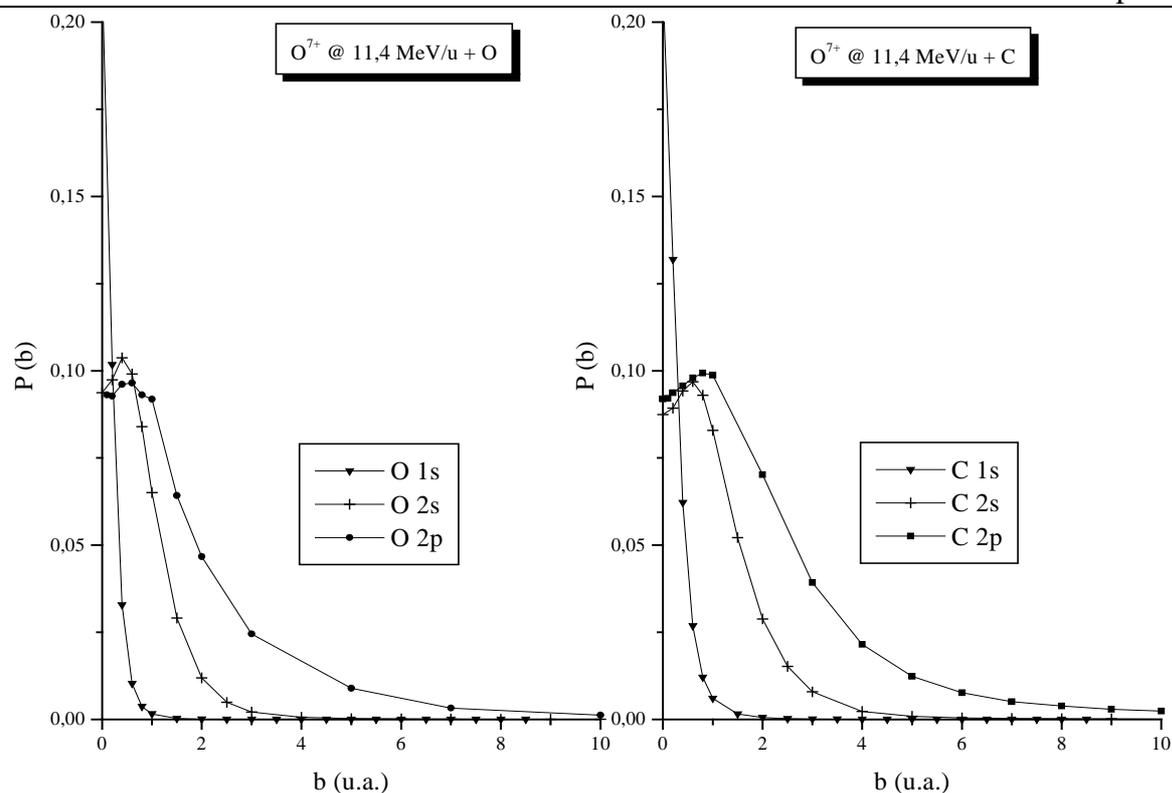


Figure IV- 18 : Probabilité d'ionisation simple en fonction du paramètre d'impact b calculés par CDW-EIS pour les systèmes de collision O^{7+} à 11,4 MeV/u sur cible atomique oxygène et carbone pour leurs différentes couches électroniques. Chaque point est le résultat du calcul.

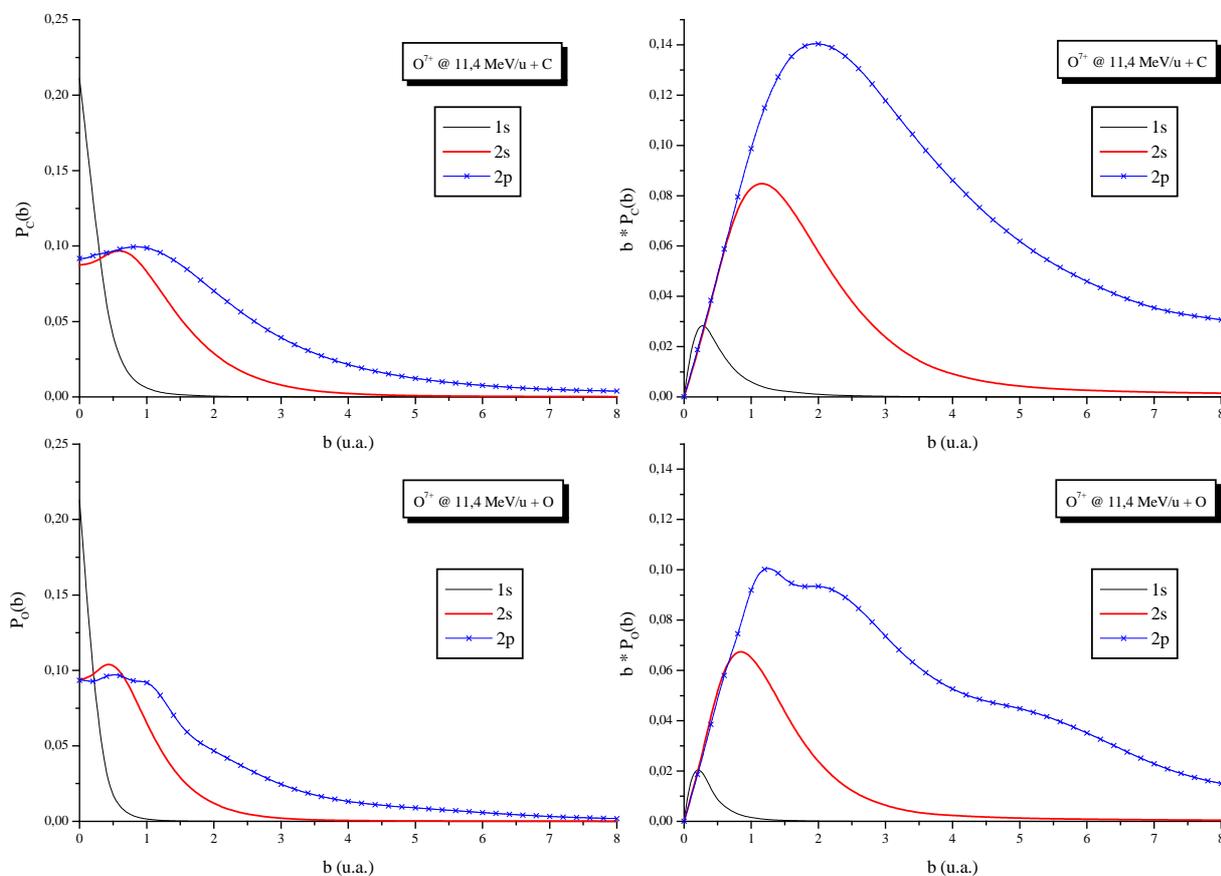


Figure IV- 19 : Interpolation par splines polynomiales cubiques des $P(b)$ calculés par CDW-EIS pour les systèmes de collision O^{7+} à 11,4 MeV/u sur cible atomique oxygène et carbone pour leurs différentes couches électroniques. Les produits $b \times P(b)$ sont aussi représentés.

En injectant ces $P(b)$ dans le code de calcul du modèle géométrique, on obtient les sections efficaces différentielles en θ présentées figure IV-22 pour différents degrés d'ionisation de CO.

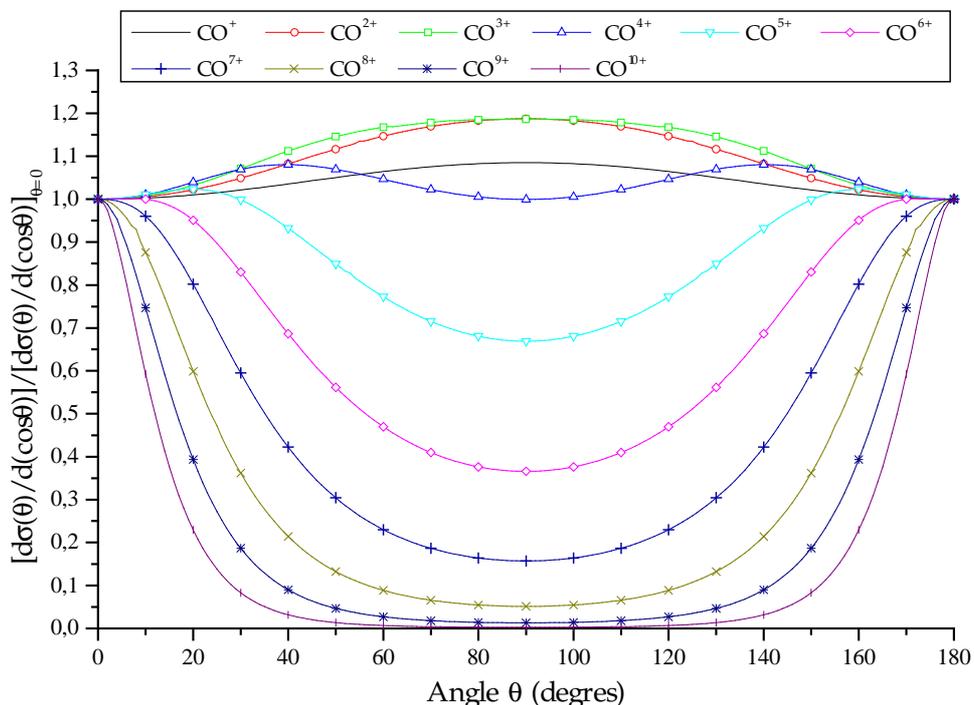


Figure IV- 20 : Distributions angulaires calculées pour la multi-ionisation de CO à partir du modèle géométrique et de $P(b)$ de forme exponentielle pour un projectile Ar^{14+} à 2,4 MeV/u.

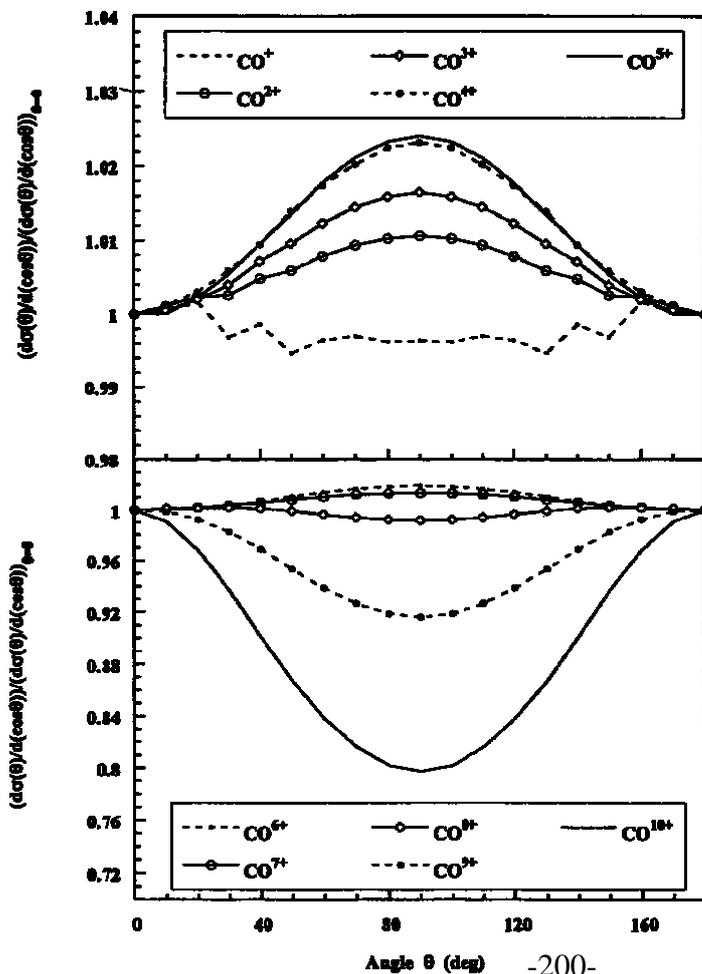


Figure IV- 21 : Distributions angulaires calculées pour la multi-ionisation de CO à partir du modèle géométrique et de $P(b)$ obtenues par calculs CTMC pour un projectile Xe^{44+} à 6,7 MeV/u.

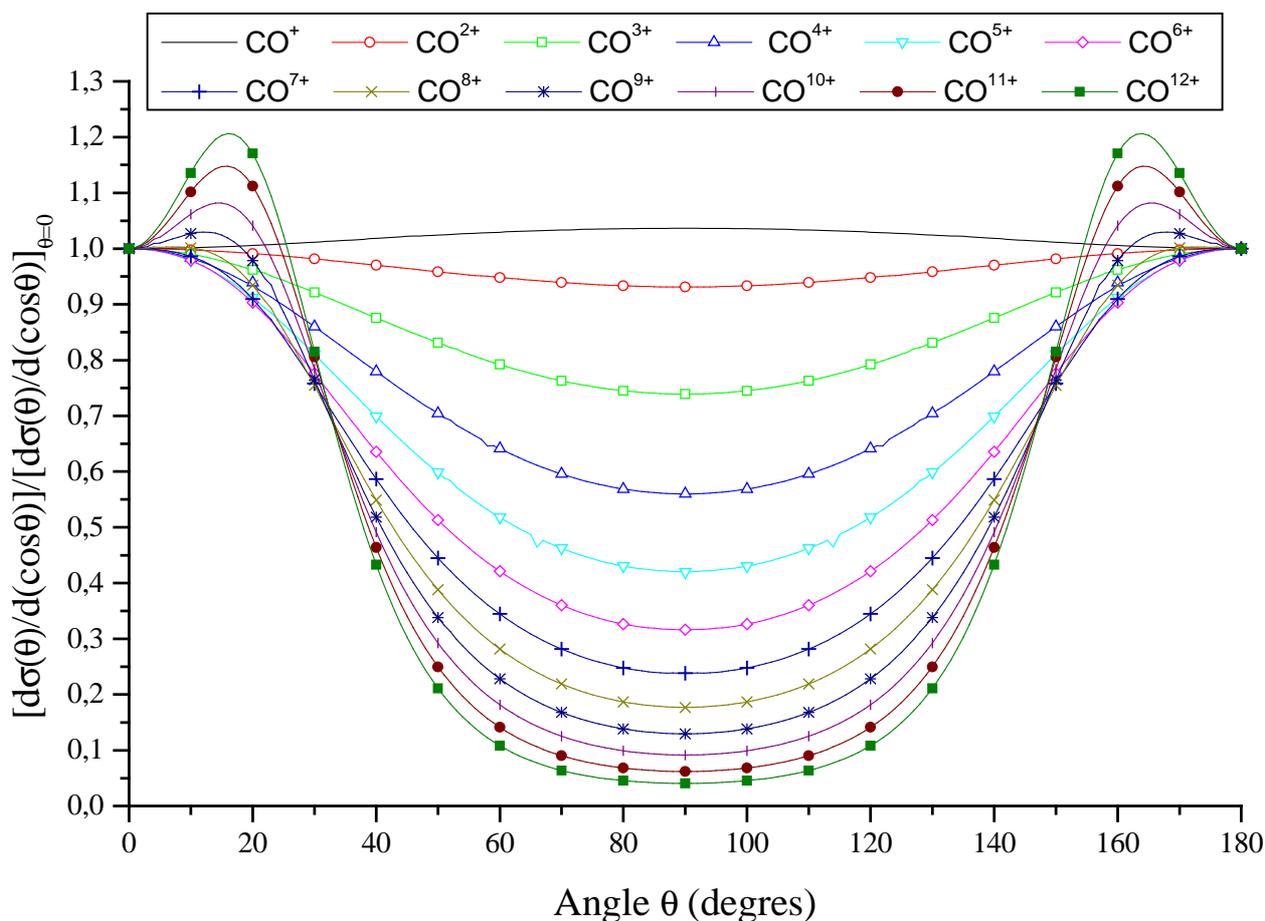


Figure IV- 22 : Distributions angulaires calculées pour la multi-ionisation de CO à partir du modèle géométrique et de $P(b)$ obtenues par calculs CDW-EIS pour un projectile O^{7+} à 11,4 MeV/u.

De forts effets d'orientation sont donc prédits par le calcul incluant ces probabilités calculées dans le cadre de la théorie CDW-EIS. Les résultats sont assez proches de ceux trouvés par une probabilité analytiquement décrite par une exponentielle décroissante. La multi-ionisation est trouvée fortement réduite dans le cas d'une molécule perpendiculaire avec le faisceau, confirmant les résultats antérieurs avec un effet atteignant 50 % dans le cas de la quintuple ionisation et 90 % lorsque 10 électrons sont éjectés.

III.2 Confrontation des résultats expérimentaux aux modèles

Une comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans le cas de l'ion CO^{5+} produit par collision avec l'ion oxygène de 11,4 MeV/u avec le résultat du calcul effectué avec le modèle géométrique intégrant les probabilités CDW-EIS est présentée figure IV-23. L'évolution générale de ces sections efficaces différentielles est trouvée bien reproduite par le calcul. L'erreur statistique sur la mesure nous empêche cependant d'affirmer que l'accord expérience – théorie est bon, dès lors qu'une représentation isotrope est également capable de « *fitter* » l'ensemble des résultats et qu'une statistique insuffisante nous empêche d'analyser les résultats concernant les plus hauts états de charge des ions moléculaires produits pour lesquels l'effet d'orientation est prédit plus important.

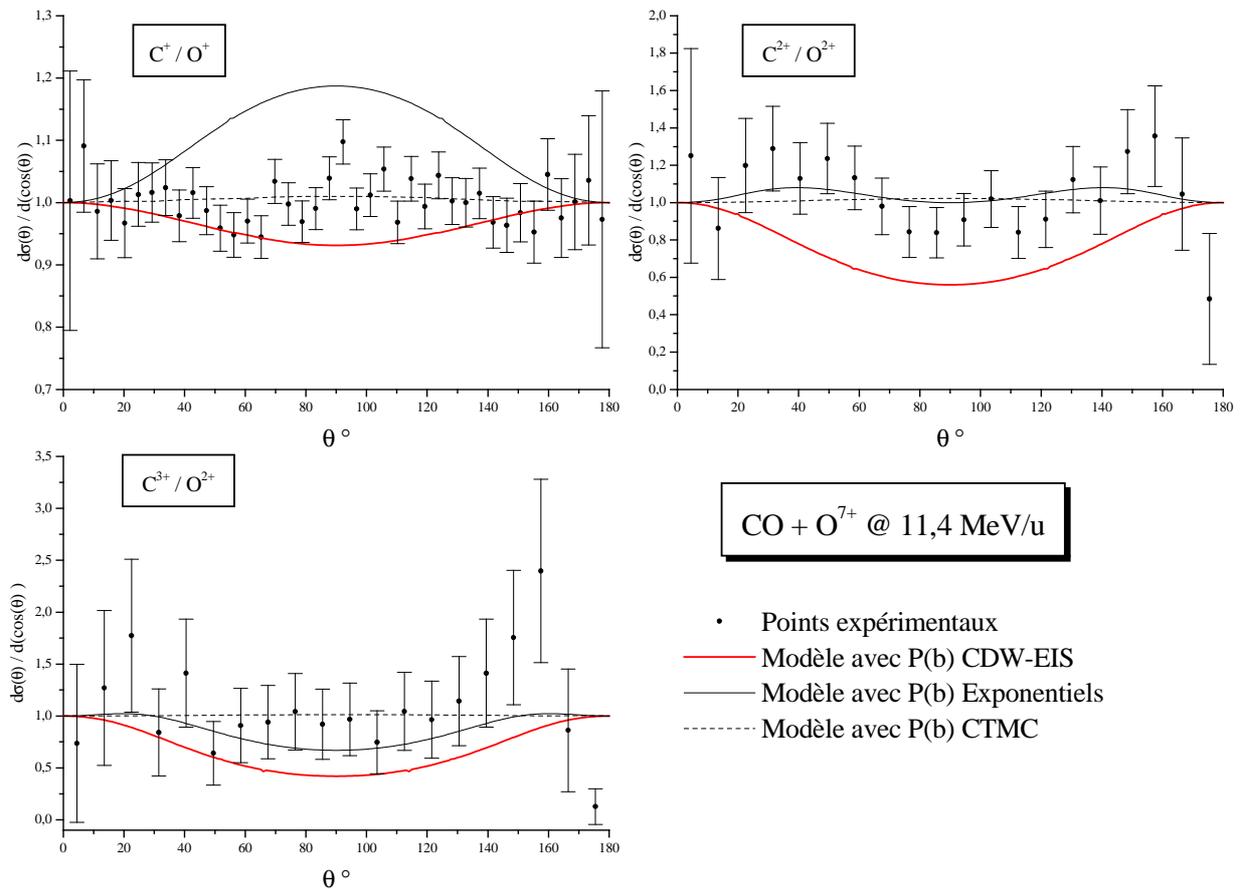


Figure IV- 23 : Sections efficaces différentielles en orientation obtenue pour différentes voies de fragmentation lors de collisions avec des ions O^{7+} à 11,4 MeV/u. Comparaison entre nos résultats expérimentaux et les résultats issus du modèle géométrique avec calcul des $P(b)$ CDW-EIS, exponentiels, et CTMC. Les $P(b)$ exponentiels sont déterminés pour des ions Ar^{14+} à 2,4 MeV/u et les $P(b)$ CTMC pour des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/u. Les barres d'incertitude tiennent compte de l'erreur statistique.

Les sections efficaces d'ionisation simple et multiple différentielles en orientation sont présentées figures IV-23 et IV-24 pour les trois ions projectiles utilisés et plusieurs voies de fragmentation incluant la voie correspondant à l'état de charge le plus élevé pour lequel l'analyse a été possible (CO^{5+} pour le projectile oxygène, CO^{7+} pour les deux autres).

Une comparaison globale entre ces différents résultats permet de tirer quelques conclusions :

- plus le projectile est chargé, plus les effets d'orientation sont faibles *i.e.* plus l'ionisation se fait « loin » de la cible moléculaire, plus cette cible sera vue comme ponctuelle. L'influence de la structure moléculaire de la cible sera donc d'autant plus réduite que la collision a lieu à de grands paramètres d'impact ;

- les effets d'orientation pour un même système de collision sont d'autant plus visibles que le degré d'ionisation de la molécule est élevé. Ceci peut, bien entendu, de nouveau être analysé en termes de paramètre d'impact.

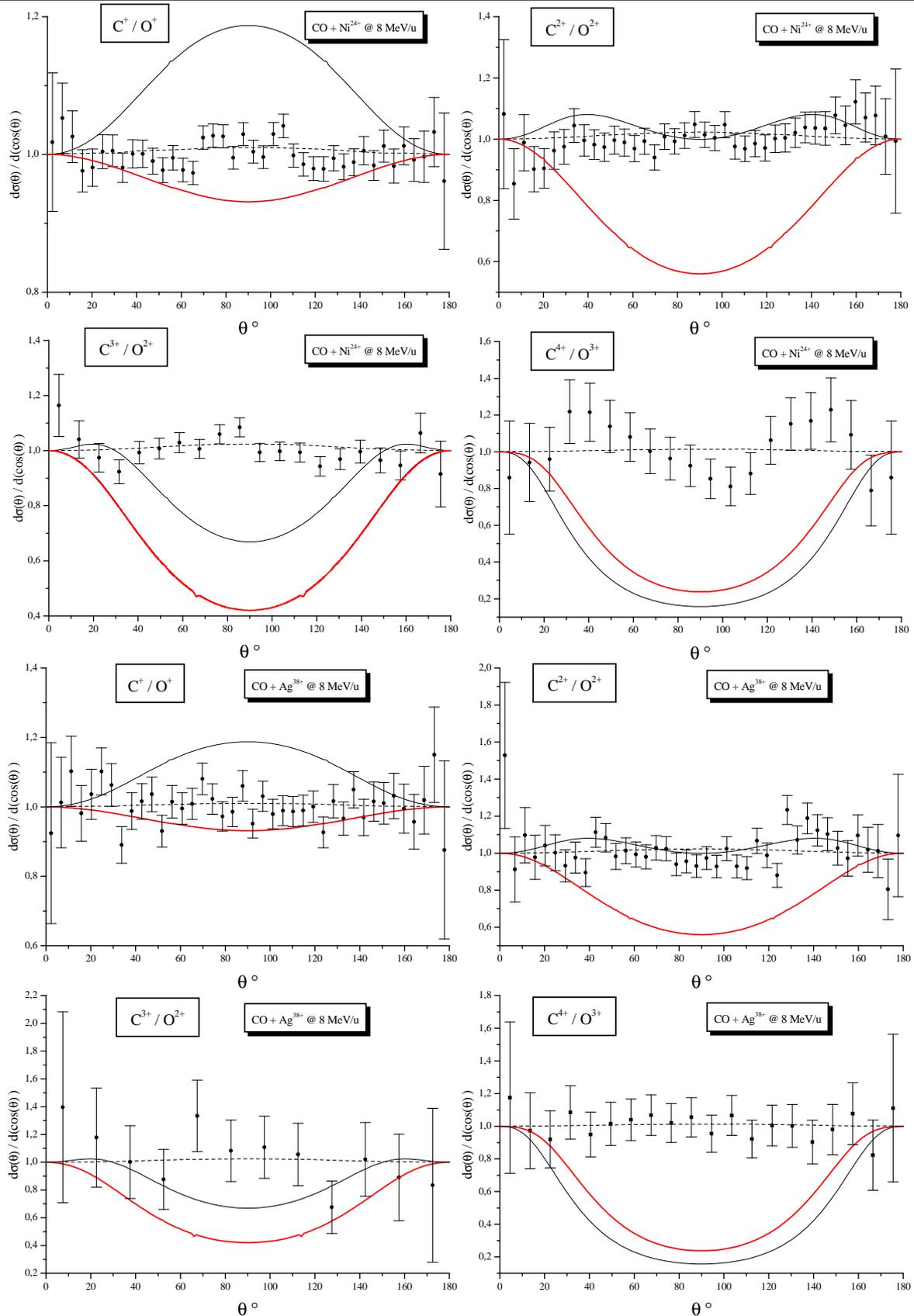


Figure IV- 24 : Sections efficaces différentielles en orientation obtenue pour des voies de fragmentation lors de collisions avec des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u et Ag^{38+} à 8 MeV/u. Comparaison entre nos résultats expérimentaux et les résultats issus du modèle géométrique avec calcul des $P(b)$ par exponentielles (en continu) déterminées pour des ions Ar^{14+} à 2,4 MeV/u, des $P(b)$ obtenus par calculs CTMC (en pointillés) pour des ions Xe^{44+} à 6,7 MeV/u (en trait continu) et des $P(b)$ obtenus par calcul CDW-EIS (gras rouge) pour des ions O^{7+} à 11,4 MeV/u. Les barres d'incertitude tiennent compte de l'erreur statistique.

Dans tous les cas étudiés ici, il est à noter qu'aucun fort effet d'orientation n'a été observé. De manière à analyser ces résultats et déterminer si cette absence d'effet prend ou non en défaut le modèle géométrique, une comparaison de ces résultats avec le calcul issu de ce modèle est reportée figures IV-23 et IV-24. Sur cette figure, le calcul est effectué avec les trois formes de probabilité jusqu'alors étudiées : la forme exponentielle *ad-hoc* dans le régime perturbatif, le calcul CTMC effectué pour des ions projectiles très chargés et le calcul CDW-EIS spécifiquement réalisé pour le projectile oxygène de haute vitesse.

Cette comparaison démontre que le modèle géométrique est en accord de façon satisfaisante avec l'allure générale (plutôt que les valeurs absolues) des résultats pourvu que les probabilités d'ionisation adaptées au système de collision étudié sont utilisées.

Ce modèle géométrique reproduit donc bien l'ensemble des résultats expérimentaux actuellement disponibles et est en bon accord avec ceux plus quantitatifs basés sur le modèle statistique d'énergie déposée (*cf* Chap.I §III-2.b.) initialement développé par Russek (1970) et Cocke (1979) et adapté récemment par Kabachnik (1998). Les résultats de ce dernier calcul sont en bon accord avec des résultats expérimentaux systématiques dans lesquels Werner et *al* (1997) ont fait varier l'énergie de la collision entre 100 et 300 keV dans le cas des collisions d'ions hélium sur une cible d'azote. Ce modèle initialement valide dans le domaine perturbatif, a été récemment adapté de manière à n'être plus limité aux faibles charges du projectile ou aux grandes vitesses de collision [Kaliman 2002].

Se basant sur leurs travaux antérieurs (expérimentaux et théoriques), Kaliman et *al* (2001) proposent une estimation de la valeur minimum du degré d'ionisation n_{\min} pour lequel un effet d'orientation peut être observé dans le cas de molécules diatomiques. Deux domaines d'interaction sont ainsi différenciés :

• dans le régime perturbatif ($k \ll 1$), $n_{\min} \approx 3,3 v_p^{1/3}$;

• dans le régime de forte interaction ($k \gg 1$), $n_{\min} \approx 5 k$.

Nous pouvons donc déterminer pour chacun des systèmes de collision étudiés la valeur de ce degré d'ionisation minimum. Dans le cas du faisceau d'oxygène de 11,4 MeV/u (régime perturbatif), on trouve : $n_{\min} \approx 9$, dans le cas du faisceau d'argent de 8 MeV/u (domaine de forte interaction), on trouve : $n_{\min} \approx 11$. Il n'y a donc pas de désaccord formel entre ces lois d'échelle et le fait de ne pas observer de forts effets d'orientation dans ce travail.

Une statistique plus importante dans le cas des plus grands états de charge de l'ion moléculaire serait nécessaire pour observer de tels effets. De même, ces effets étant manifestement plus importants dans le cas de paramètres d'impact petits et de l'ordre de grandeur de la distance internucléaire, il pourrait être intéressant de tester si ces effets d'orientation sont accrus dans le cas de molécules de plus grande taille.

CHAPITRE V : DYNAMIQUE DE LA FRAGMENTATION D'UNE MOLECULE TRIATOMIQUE : CAS DE CO₂ EN REGIME DE HAUTES VITESSES

La dynamique de la fragmentation est plus compliquée mais aussi plus intéressante dans le cas de molécules triatomiques dans la mesure où la fragmentation a désormais lieu dans un plan plutôt que sur un axe comme dans le cas précédent.

On peut alors, non seulement mesurer les distributions d'énergie cinétique des fragments, mais également étudier la dynamique de réaction grâce à la technique de corrélations vectorielles (i.e. en étudiant la répartition des vecteurs quantités de mouvement dans le plan de la dissociation).

I Voies de fragmentation de CO₂

I.1 Identification des voies

I.1.a Cartes de coïncidences

Comme dans le cas de molécules diatomiques, nous allons utiliser les cartes de coïncidences pour identifier les voies de fragmentation. Puisque la cible est triatomique, il faudrait une carte de coïncidences à 3 dimensions, ce qui est difficile à représenter sur un plan. Nous avons donc choisi de représenter 3 cartes de coïncidences : une représentant les premier et deuxième fragments, une autre les deuxième et troisième fragments, puis finalement une représentant les premier et troisième fragments. Ces cartes de coïncidence sont représentées figures V-1, V-2 et V-3.

Nous avons vu au cours des chapitres précédents que la conservation de la quantité de mouvement impose la répartition des temps de vol suivant un segment de droite. On retrouve bien cette caractéristique sur la voie CO⁺/O²⁺ par exemple. Lorsque la fragmentation met en jeu trois fragments, la conservation de la quantité de mouvement impose que les trois temps de vol se répartissent dans un plan. Lorsqu'on visualise seulement le temps de vol de deux de ces fragments on obtient une projection du plan de fragmentation formant des îlots larges. L'îlot correspondant aux fragments C⁺/O⁺ sur la Figure I-1 en est un exemple. Il y a aussi des îlots assez étroits formant des segments de droite larges. Par exemple sur la figure I-1, l'îlot de la coïncidence entre les fragments C²⁺ et O⁺ est étroit et vertical. Ceci signifie que la quantité

de mouvement (selon l'axe OX) emportée par le C^{2+} est faible, et que toute l'énergie libérée à été distribuée principalement entre les deux fragments oxygènes.

Les rapports de branchement des différentes voies sont présentés au §I-2.

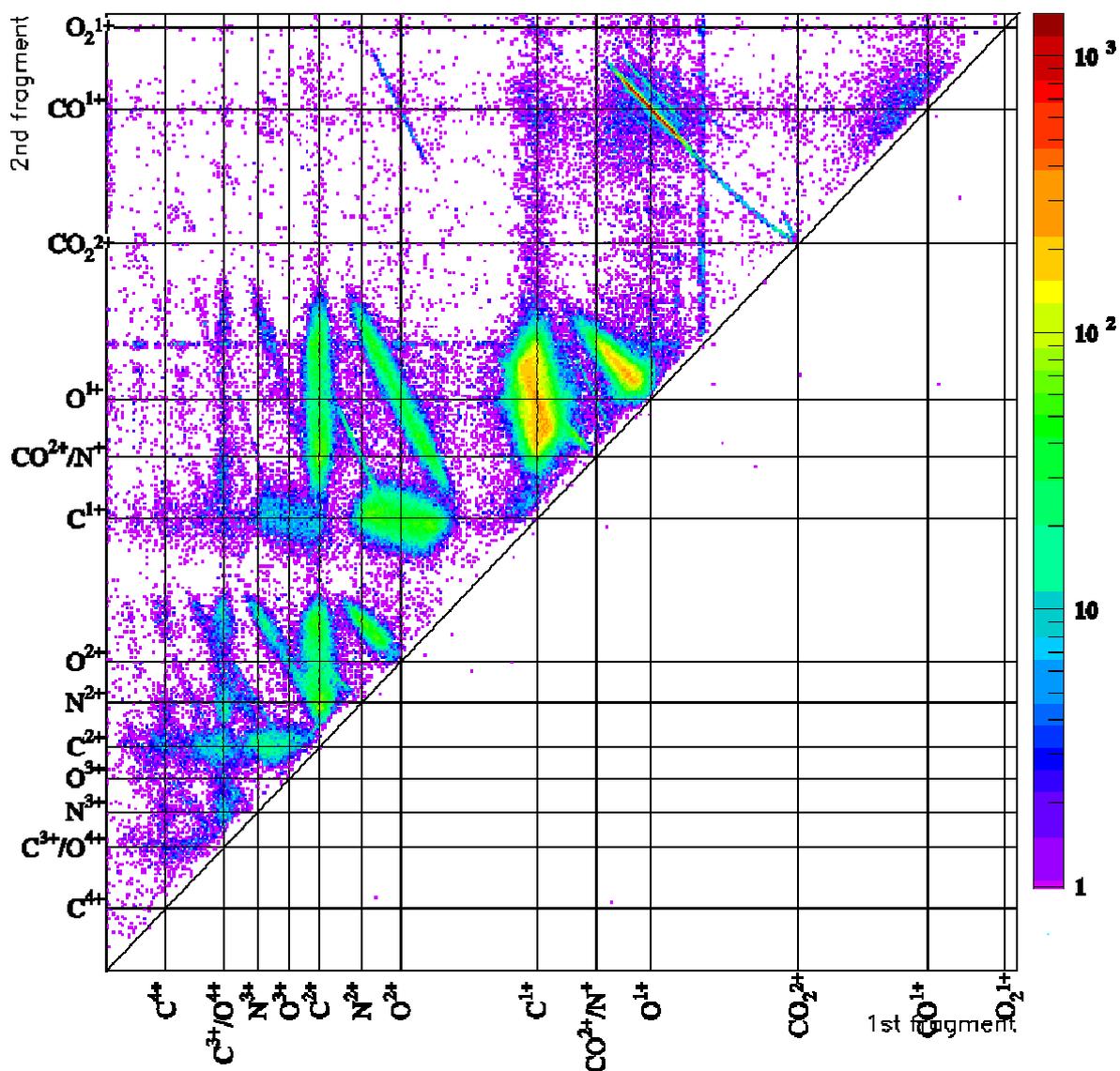


Figure V- 1 : Carte de coïncidences du premier et deuxième ions détectés lors de la collision Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO_2 .

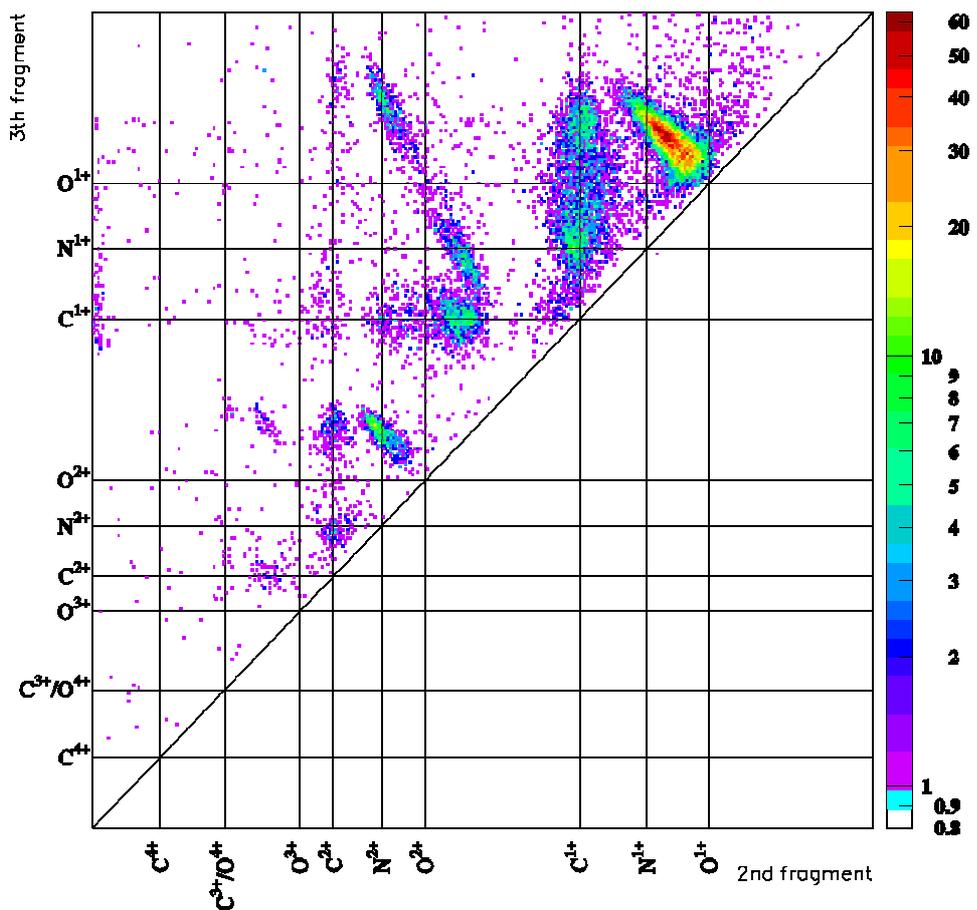


Figure V- 2 :
Carte de
coïncidences du
deuxième et
troisième ions
détectés lors de
la collision Ni^{24+}
à 8 MeV/u sur
 CO_2 .

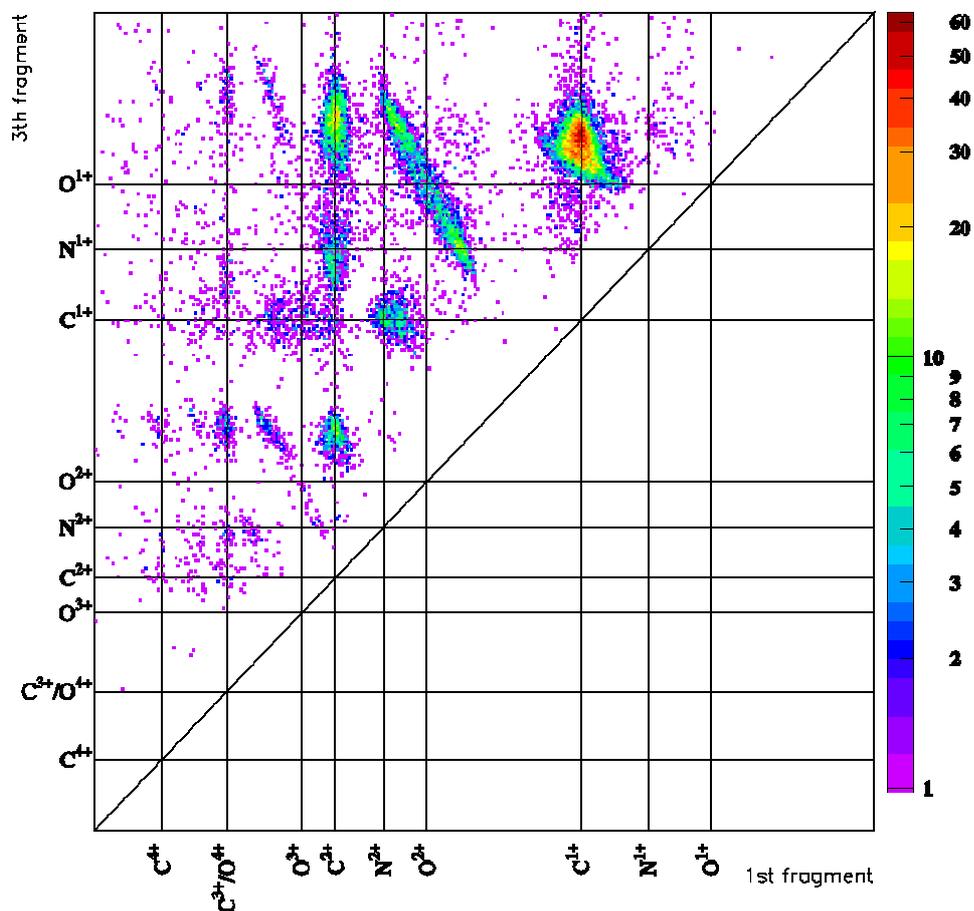


Figure V- 3 :
Carte de
coïncidences du
premier et
troisième ions
détectés lors de
la collision Ni^{24+}
à 8
MeV/u sur CO_2 .

1.1.b Intensité des voies détectées

Pour pouvoir calculer et comparer les rapports de branchement des voies de fragmentation à deux fragments ioniques (CO^+/O^+ par exemple) ainsi qu'à trois ($\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ par exemple), il faut étalonner très minutieusement le détecteur, et connaître exactement son efficacité. Il est alors possible à partir des doubles coïncidences de quantifier les proportions de neutres créées au cours des dissociations ainsi que celles des fragments ioniques qui n'ont pas été détectés à cause de l'efficacité de détection [Caraby 1997B]. Le temps nous ayant manqué, nous n'avons pas effectué cet étalonnage. Il nous sera donc seulement permis d'estimer les rapports de branchement relatifs de la fragmentation de CO_2 en trois fragments ioniques (trois ions détectés au cours d'un événement). Les résultats sont présentés dans le tableau V-A.

Degré d'ionisation	Voies de fragmentation	% des ions détectés en triple coïncidence
3	$\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$	40.5 ± 0.5
4	$\text{O}_2^+/\text{C}^+/\text{O}^+$	16.2 ± 0.3
	$\text{C}_2^+/\text{O}^+/\text{O}^+$	8.3 ± 0.2
5	$\text{C}_2^+/\text{O}_2^+/\text{O}^+$	6.0 ± 0.2
	$\text{O}_2^+/\text{O}_2^+/\text{C}^+$	1.1 ± 0.1
	$\text{C}_3^+/\text{O}^+/\text{O}^+$	0.23 ± 0.05
	$\text{O}_3^+/\text{C}^+/\text{O}^+$	1.6 ± 0.1
6	$\text{C}_2^+/\text{O}_2^+/\text{O}_2^+$	3.31 ± 0.15
	$\text{C}_3^+/\text{O}_2^+/\text{O}^+$	0.50 ± 0.05
	$\text{O}_3^+/\text{C}_2^+/\text{O}^+$	0.68 ± 0.06
	$\text{O}_3^+/\text{O}_2^+/\text{C}^+$	2.2 ± 0.1
	$\text{O}_4^+/\text{C}^+/\text{O}^+$	0.42 ± 0.05
	$\text{C}_4^+/\text{O}^+/\text{O}^+$	0.01 ± 0.008
7	$\text{C}_4^+/\text{O}_2^+/\text{O}^+$	0.02 ± 0.01
	$\text{O}_4^+/\text{C}_2^+/\text{O}^+$	0.34 ± 0.04
	$\text{O}_4^+/\text{O}_2^+/\text{C}^+$	0.49 ± 0.05
	$\text{O}_3^+/\text{O}_3^+/\text{C}^+$	0.04 ± 0.02
	$\text{C}_3^+/\text{O}_2^+/\text{O}_2^+$	0.63 ± 0.06
	$\text{O}_3^+/\text{C}_2^+/\text{O}_2^+$	1.44 ± 0.09
8	$\text{C}_4^+/\text{O}_2^+/\text{O}_2^+$	0.08 ± 0.02

Tableau V- A : Rapports de branchement en pourcentage d'événements, où 3 fragments ioniques sont détectés, de la fragmentation de CO_2 induite par un projectile Ni^{24+} à 8 MeV/u. Les incertitudes statistiques sont données.

Comme dans le cas de CO (cf. ChapIV.§I-1.d), les voies de fragmentation répartissant au mieux les charges également sur les fragments sont favorisées. On remarque toutefois qu'en

cas d'un nombre de charge non divisible par trois, ce n'est pas majoritairement le carbone qui porte la charge la plus élevée comme dans le cas de la fragmentation de CO.

I.2 Exemple d'un état métastable

La figure V-4, est un zoom de la carte de coïncidence de la figure V-1, représentant la voie de fragmentation à deux corps CO^+/O^+ de CO_2 . Une fragmentation à deux corps est normalement caractérisée par une répartition des temps de vol des deux fragments (i et j) selon un segment de droite centré en $(T_{0i}; T_{0j})$ (cf. Chap.II et III). Dans le cas de la figure V-4, les temps de vol se répartissent bien sur un segment de droite, mais ce dernier semble avoir une prolongation inhabituelle, tendant à l'égalisation des temps de vol des fragments O^+ et CO^+ , à celui de l'ion moléculaire CO_2^{2+} .

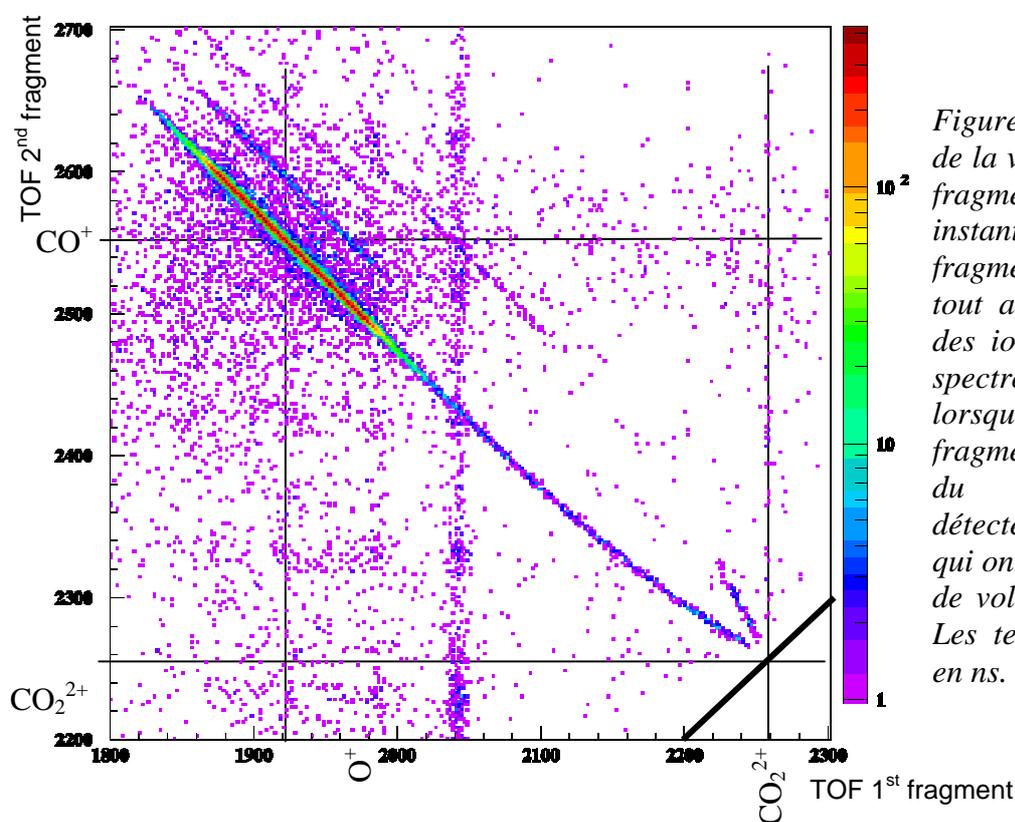


Figure V- 4 : Exemple de la voie CO^+/O^+ , une fragmentation non instantanée. Les fragmentations ont lieu tout au long du trajet des ions CO_2^{2+} dans le spectromètre. Ainsi lorsque les ions se fragmentent au niveau du détecteur, on détecte deux fragments qui ont chacun le temps de vol d'un ion CO_2^{2+} . Les temps de vol sont en ns.

Cette distribution inhabituelle des temps de vol est en fait due à des états métastables des ions CO_2^{2+} [Hogreve 1995] qui se dissocient au cours de leur vol dans le spectromètre. Le cas extrême se produit lorsque les ions se fragmentent dans la zone de vol libre, les fragments créés possèdent alors le même temps de vol ; celui de l'ion transitoire CO_2^{2+} . Cette voie de fragmentation retardée CO^+/O^+ a déjà été observée dans le cas de collision avec des électrons [Tiany 1998B] et de photo-ionisation [Field 1993] où le temps de vie d'un ion moléculaire métastable a été estimé à environ 900 ns.

Le temps de vol théorique de l'ion CO_2^{2+} dans le spectromètre est de 2256 ns et correspond à la mesure du spectre de la figure V-4. Le "rebroussement" de la trace caractéristique de ces fragmentations retardées, est dû à l'orientation aléatoire de la molécule par rapport à l'axe d'extraction lors de la dissociation. Grâce à la simulation du spectromètre (Chap.III §III), on reproduit le spectre obtenu lors de l'expérience en choisissant ici une énergie libérée par la fragmentation de 5 eV (Fig. V-5).

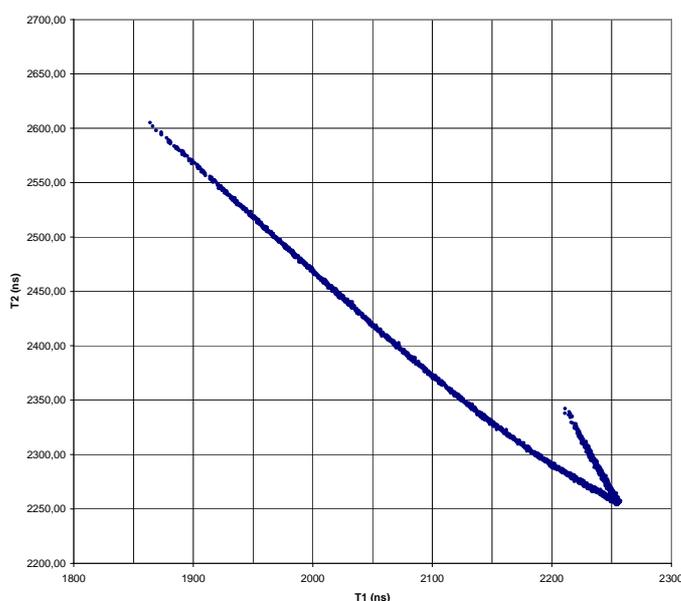


Figure V- 5 : Simulation de la fragmentation retardée de l'ion moléculaire CO_2^{2+} en CO^+/O^+ . La figure est similaire aux résultats expérimentaux (Fig.V-4). Un KER de 5 eV a été choisi.

Lorsque la molécule de CO_2 est doublement ionisée et qu'un état métastable est peuplé, l'ion moléculaire transitoire est extrait par un champ électrique. Puis sur son parcours, soit dans la zone d'extraction s'il se fragmente avant 1136 ns, soit dans la zone de vol libre, l'ion moléculaire CO_2^{2+} se dissocie en deux corps CO^+ et O^+ . Si la fragmentation a lieu dans la zone de vol libre, les deux fragments auront le même temps de vol ; celui de l'ion moléculaire CO_2^{2+} .

La figure V-6 présente la correspondance qui existe entre l'instant de fragmentation dans le spectromètre et la différence de temps de vol des fragments arrivant sur le détecteur. Dans un premier temps nous avons simulé le cas simple où il n'y a pas d'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation. On remarque sur la figure V-6 qu'il existe une relation directe entre l'instant de la fragmentation et la différence de temps de vol des deux fragments tant que cette dernière se produit dans la zone d'extraction (instant de fragmentation < 1136 ns).

Si une fragmentation libérant entre 5 et 8 eV (ce que nous verrons être le cas de CO^+/O^+ -cf. Fig. V-51) est incluse dans la simulation, la largeur des distributions du temps de vol des fragments (reliée aux composantes de vitesse selon l'axe OX) vient se superposer à la figure V-6. On obtient alors la figure V-7. Le profil de la distribution de différence des temps

de vol nous permet alors d'avoir une estimation de l'ordre de grandeur du temps de vie de l'ion. Plus l'ion moléculaire aura un temps de vie court, plus la distribution de différence de temps de vol tendra vers celle d'une fragmentation instantanée, c'est à dire une distribution plutôt centrée sur $T_{O^+} - T_{CO^+}$. Plus le temps de vie sera long, et plus la distribution de différence de temps de vol se décalera vers 0 (Fig.V-8).

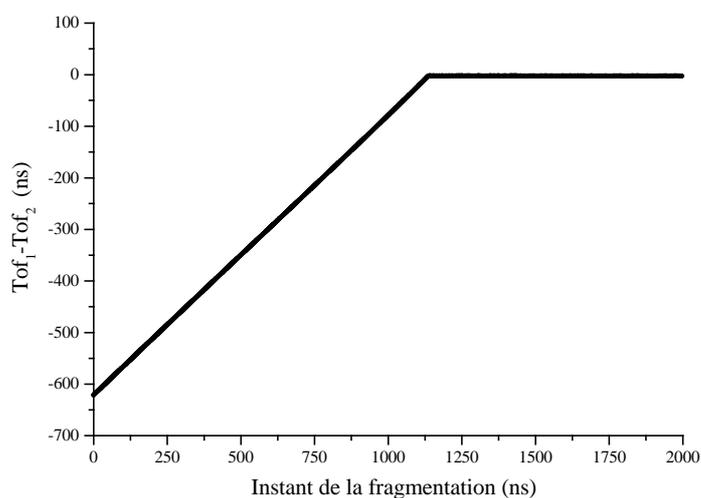


Figure V- 6 : Simulation de la différence de temps de vol des fragments en fonction de l'instant de fragmentation de CO_2^{2+} après sa création dans le spectromètre. Dans cette simulation, aucune énergie cinétique n'est libérée lors de la fragmentation.

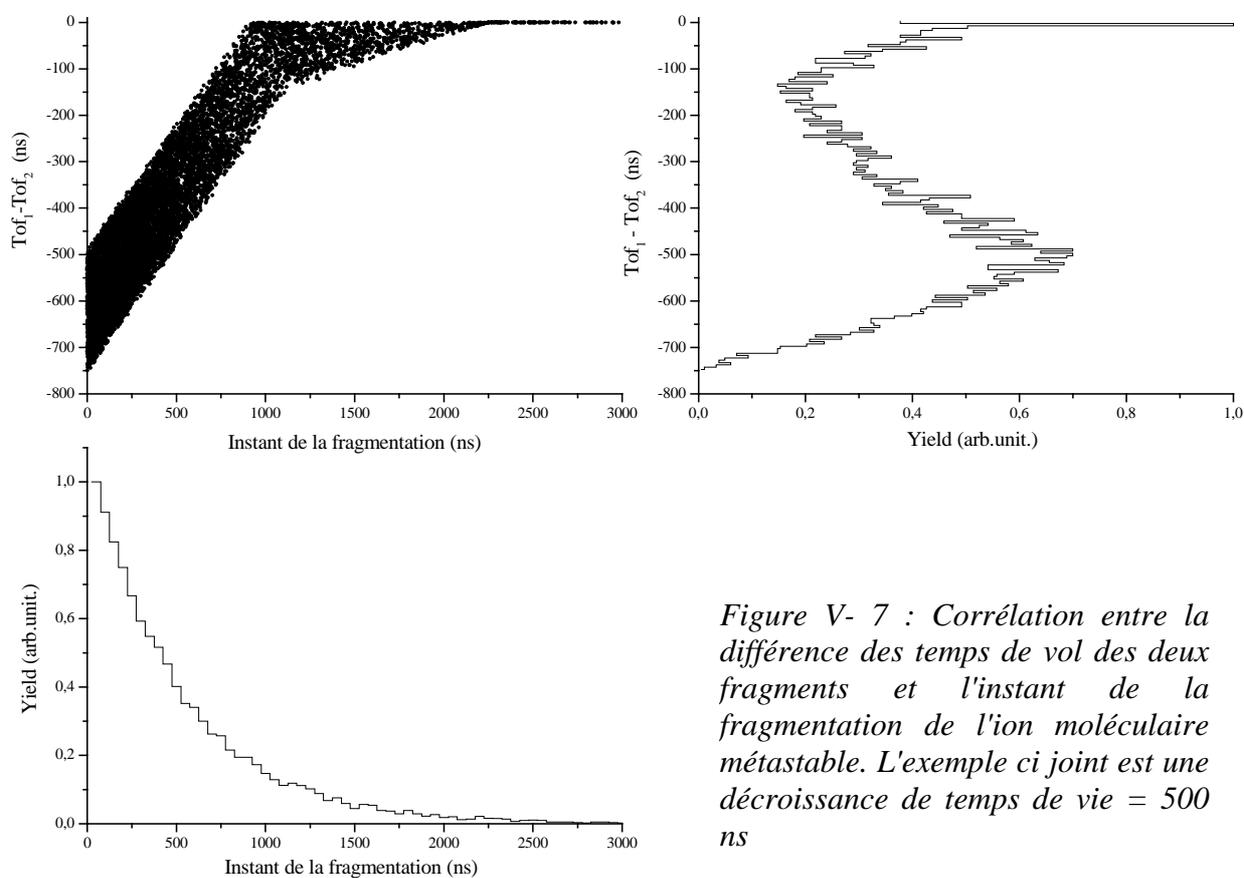


Figure V- 7 : Corrélation entre la différence des temps de vol des deux fragments et l'instant de la fragmentation de l'ion moléculaire métastable. L'exemple ci joint est une décroissance de temps de vie = 500 ns

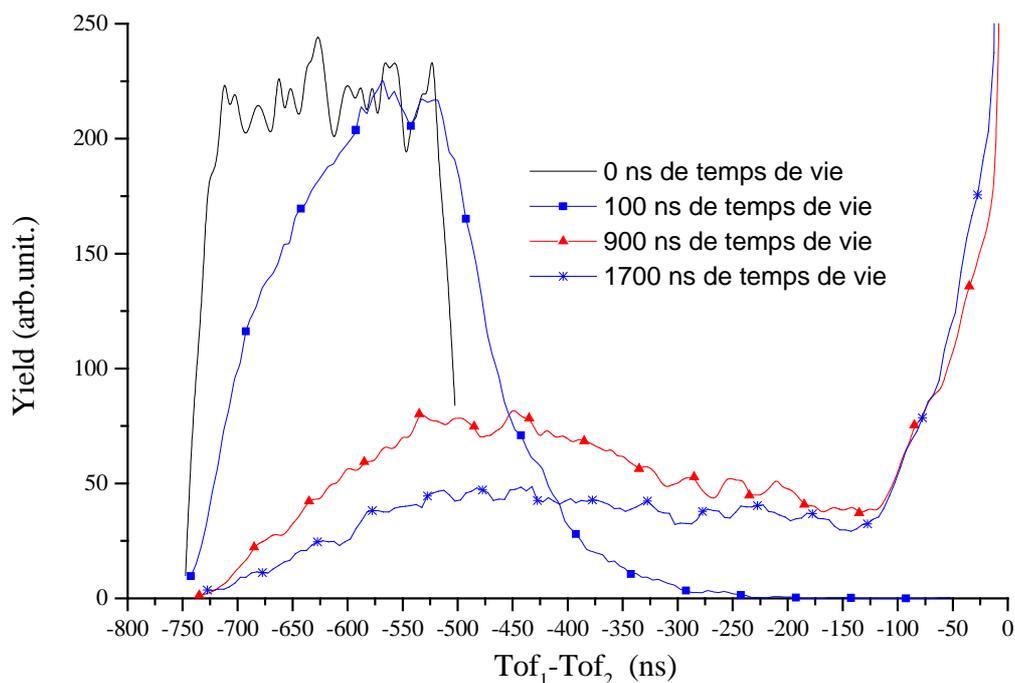


Figure V- 8 : Simulation de la distribution de différence des temps de vol des fragments O^+ et CO^+ pour différents temps de vie de l'ion moléculaire.

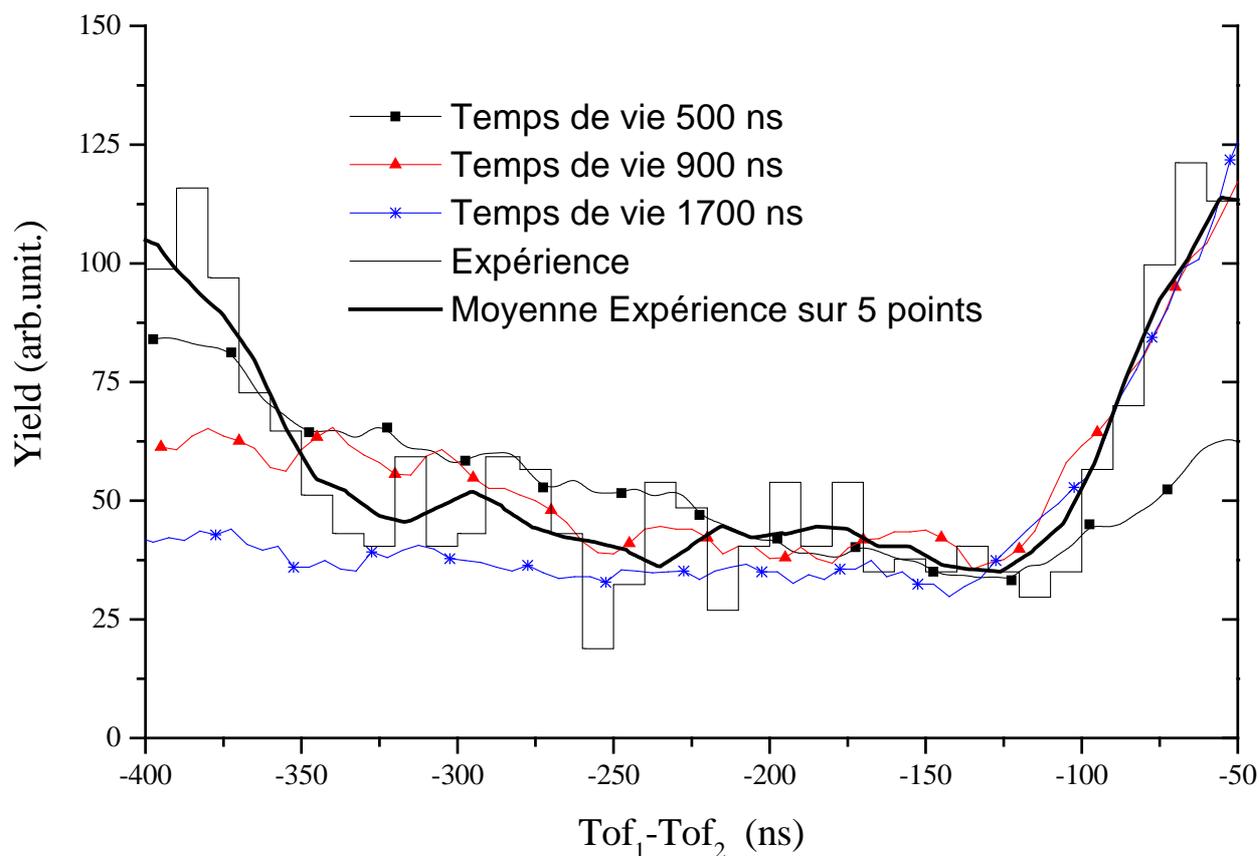


Figure V- 9 : Comparaison entre les spectres théoriques et le spectre expérimental de la différence des temps de vol des fragments. Le spectre expérimental ne contredit pas une décroissance de 900 ns.

De manière à ne pas prendre en compte les événements correspondant aux états non métastables de CO_2^{2+} , et à ne pas être gêné par le temps mort du détecteur, nous allons étudier le spectre de différence de temps de vol des deux fragments entre -400ns et -50 ns . La figure V-9 présente le résultat expérimental ainsi que la comparaison avec des simulations aux différents temps de vie. Le spectre expérimental a une forme plus proche de la simulation incluant une durée de vie de 900 ns que de la simulation avec 500 ns . La sensibilité de la méthode n'est cependant pas suffisante pour déterminer exactement le temps de vie de l'ion moléculaire CO_2^{2+} . Nous pouvons néanmoins dire que notre mesure est en accord avec les 900 ns de temps de vie [Field 1993].

II Méthodes d'analyse de la fragmentation d'une molécule triatomique

Nous avons vu précédemment au chapitre I §I-2.e que la dynamique de fragmentation d'une molécule triatomique peut être classée en trois grands groupes. Une fragmentation sera dite séquentielle lorsque les liaisons reliant les trois atomes se rompent de manière complètement décorrélées, l'une après l'autre. La dissociation sera dite concertée synchrone lorsque toutes les liaisons sont rompues simultanément. Dans notre cas où la cible est une molécule de CO_2 , on peut avoir une fragmentation concertée synchrone symétrique si les liaisons sont rompues simultanément libérant chacune la même énergie. Une condition nécessaire à la fragmentation concertée synchrone symétrique est que les fragments oxygène créés portent la même charge (dans le cas de CO_2). Enfin la fragmentation sera dite concertée asynchrone lorsque les ruptures des liaisons ne se font pas exactement au même instant, mais restent toutefois fortement corrélées. C'est le cas de figure situé entre le séquentiel et le concerté synchrone.

L'objectif de ce paragraphe est de présenter au lecteur les différentes méthodes que nous avons employées pour caractériser la dynamique de la fragmentation de CO_2 . Par la suite, nous désignerons les ions détectés soit par leur nom explicite (C^+ , O^+ , CO^+ , etc...) soit par leur ordre de détection (dans la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ les fragments seront désignés respectivement par 1, 2 et 3)(Tableau V-B). Les résultats énoncés ultérieurement dans ce paragraphe seront tout à fait applicables dans le cas d'une autre molécule triatomique.

Numéro du fragment	$\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$	$\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$
1	C^+	C^+
2	O^+	O^+
3	O^+	O

Tableau V- B : Correspondance entre les numéros des fragments et leur nature.

II.1 Distributions angulaires

II.1.a Angle χ

Il existe une observable suffisante pour caractériser une fragmentation concertée synchrone symétrique de CO_2 : l'angle χ . Cet angle est défini comme l'angle décrit par la direction du vecteur vitesse du fragment C^+ et la droite reliant les extrémités des vecteurs vitesse des deux O^+ ($\vec{V}_2 - \vec{V}_3$) (Fig. V-10). Si χ est égal à 90° , alors la fragmentation est concertée synchrone symétrique [Werner 1995].

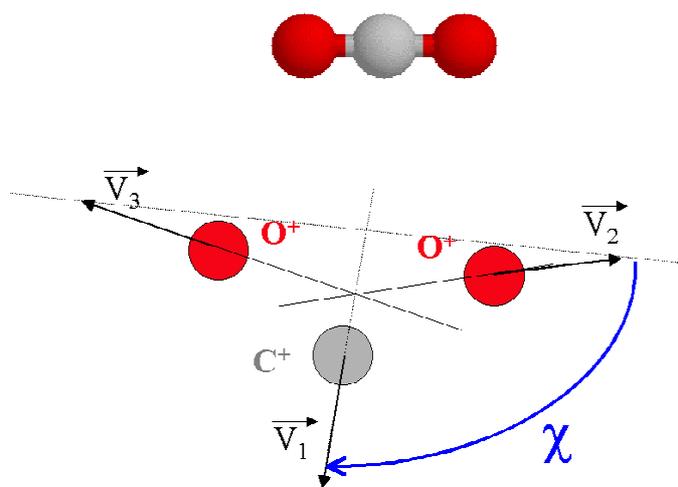


Figure V- 10 : Schéma de définition de l'angle χ .

II.1.b Angle θ

Nous appelons θ [Werner 1995] l'angle défini par les directions des vecteurs vitesses des deux fragments oxygènes (Fig. V-11). Mesurant les vecteurs impulsion \vec{P}_2 et \vec{P}_3 , il est possible d'obtenir la distribution de l'angle θ .

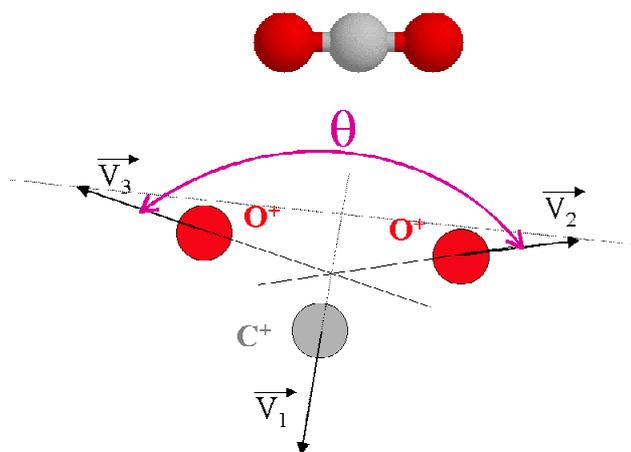


Figure V- 11 : Définition de l'angle θ dans le cadre de la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$.

L'angle θ est intimement lié à α , angle de liaison de la molécule triatomique (angle entre les deux liaisons $\text{C}=\text{O}$). D'ailleurs si une fragmentation est concertée synchrone, on

s'attend à ce que la distribution de θ soit proche de celle de α . *A contrario* une fragmentation purement séquentielle permettra au fragment moléculaire transitoire d'effectuer une rotation, détruisant ainsi la correspondance entre les distributions de θ et α . Nous verrons cependant au paragraphe III-1.b. qu'il n'est pas possible de comparer directement les distributions de θ et α sans tenir compte des forces répulsives entre les fragments.

II.2 Répartition des quantités de mouvement : diagramme de Newton

II.2.a Construction du diagramme

De manière à étudier les corrélations vectorielles existantes entre les quantités de mouvement des trois fragments nous utiliserons ici un diagramme de Newton en nous plaçant dans le plan de la fragmentation. Le diagramme de Newton est une représentation des vecteurs impulsion de chaque fragment dans l'espace des quantités de mouvement. Les quantités de mouvement sont représentées dans un repère lié à la molécule dont la direction du vecteur vitesse de l'un des fragments est choisie comme axe directeur (Fig.V-12.). Pour notre étude, nous choisissons le centre de masse comme origine de ce repère, ce qui a pour conséquence d'annuler la somme des quantités de mouvement dans le diagramme de Newton.

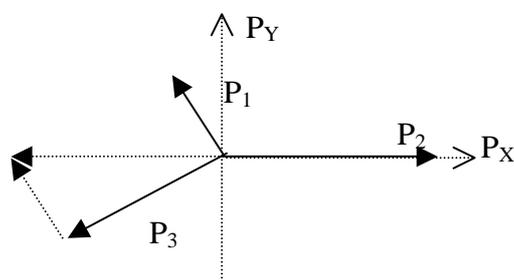


Figure V- 12 : Exemple de diagramme de Newton. Dans cet exemple, la quantité de mouvement du deuxième fragment est choisie comme axe directeur des X. Dans l'espace des quantités de mouvement, si le repère est centré sur le centre de masse, la somme des vecteurs est nulle.

Pour construire le diagramme de Newton, on se place dans le plan défini par l'axe directeur choisi P_X et l'axe d'un des deux autres vecteurs quantité de mouvement. De par la conservation de la quantité de mouvement, les trois vecteurs sont contenus dans le même plan. Le sens de l'axe P_Y (perpendiculaire à P_X) est défini par le deuxième vecteur choisi, définissant le plan. On représente alors dans ce nouveau repère les quantités de mouvement des trois fragments.

II.2.b Analyse du diagramme

α) Cas d'une fragmentation quelconque

Soit une molécule qui se dissocie en trois fragments. Si on se place dans le repère du centre de masse de la molécule (ce qui est le cas du diagramme de Newton utilisé), la conservation de la quantité de mouvement impose :

$$\vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \vec{P}_3 = \vec{0} \quad (5.1)$$

Par définition l'énergie cinétique libérée (KER) vaut :

$$\text{KER} = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + \frac{\vec{P}_3^2}{2m_3} \quad (5.2)$$

Si on se place dans le repère dont le vecteur impulsion du 2^{ème} fragment est pris comme axe de référence, et \vec{P}_1 comme vecteur coplanaire on est dans la situation décrite par la Figure V-13.

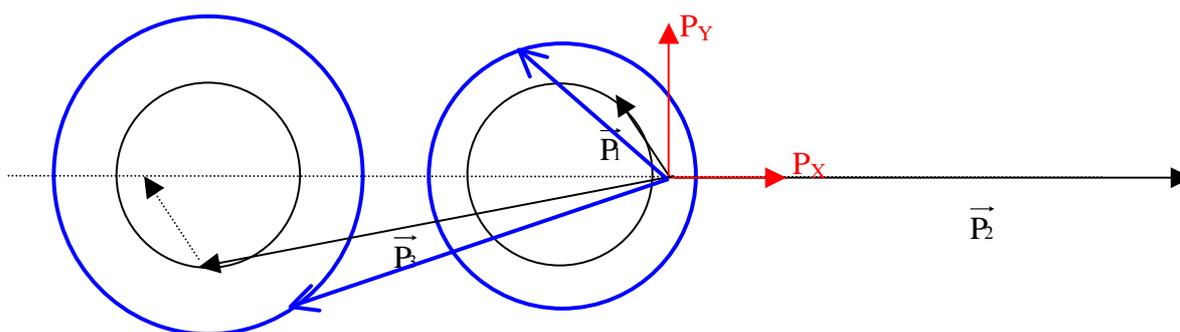


Figure V- 13 : Diagramme de Newton où la quantité de mouvement du deuxième fragment est choisie comme axe directeur et celle du premier comme vecteur coplanaire (définissant l'axe OY). Deux exemples de disposition des quantités de mouvement sont représentés. Tous deux ont la même quantité de mouvement \vec{P}_2 , mais les KER sont différents : le KER correspondant aux vecteurs et cercle en trait gras est plus élevé que celui correspondant au trait fin.

L'énergie cinétique libérée s'écrit alors :

$$\text{KER} = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + \frac{\vec{P}_3^2}{2m_3} = \frac{P_{1x}^2 + P_{1y}^2}{2m_1} + \frac{P_{3x}^2 + P_{3y}^2}{2m_3} + \frac{P_2^2}{2m_2}$$

De cette expression on peut faire apparaître l'équation d'un cercle :

$$\left(P_{1x} + P_{2x} \frac{m_1}{m_1 + m_3} \right)^2 + P_{1y}^2 = 2 \frac{m_1 m_3}{m_1 + m_3} \left[\text{KER} - \frac{P_2^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1 + m_3} \right) \right] \quad (5.3)$$

Ce cercle traduit que pour une valeur de KER donnée et une valeur d'énergie cinétique du deuxième fragment donnée, le vecteur quantité de mouvement du fragment 1 décrit un cercle centré sur l'axe P_X à l'abscisse $-P_{2X} \frac{m_1}{m_1+m_3}$ et de rayon

$$\beta = \sqrt{2 \frac{m_1 m_3}{m_1+m_3} \left(\text{KER} - \frac{P_{2X}^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1+m_3} \right) \right)}.$$

Ce rayon représente la quantité de mouvement correspondante à l'énergie cinétique libérée dans le centre de masse des fragments 1 et 3 que l'on notera KER_{CM13} .

Soient EC_2 et EC_{13} , les énergies cinétiques (dans le repère du centre de masse de la molécule) respectives du fragment 2 et du centre de masse des fragments 1 et 3, la conservation de l'énergie libérée dans le repère du centre de masse de la molécule nous permet d'écrire :

$$\text{KER}_{\text{CM13}} = \text{KER} - EC_2 - EC_{13} = \text{KER} - \frac{P_{2X}^2}{2m_2} - \frac{P_{2X}^2}{2(m_1+m_3)}$$

De même, les quantités de mouvement du fragment 3 sont distribuées sur un cercle de rayon

$$\beta = \sqrt{2 \frac{m_1 m_3}{m_1+m_3} (\text{KER}_{\text{CM13}})} \text{ et centré sur l'axe } P_X \text{ à l'abscisse } -P_{2X} \frac{m_3}{m_1+m_3}.$$

La figure V-14 présente deux exemples de disposition des vecteurs quantités de mouvement, où seule l'énergie libérée dans le centre de masse des fragments 1 et 3 (KER_{CM13}) est différente.

β). Cas d'une fragmentation séquentielle

Si la fragmentation de la molécule 2-1-3 est séquentielle avec une première dissociation entre 2 et 1-3 ($\text{O}^+/\text{CO}^{2+}$), puis une seconde dissociation entre 1 et 3 (C^+/O^+), alors EC_2 et KER_{CM13} sont décorrélés parce que les deux dissociations successives sont indépendantes. Ceci se traduit sur le diagramme de Newton par la possibilité d'avoir toute une distribution de cercles aux rayons différents pour une même valeur de $|\vec{P}_2| = P_{2X}$ (Fig. V-13).

La figure V-14 présente la disposition théorique des quantités de mouvement dans le diagramme de Newton de la molécule de CO_2 fragmentant séquentiellement en $\text{O}^+ + \text{CO}^{2+}$ puis en $\text{O}^+ + \text{C}^+ + \text{O}^+$. On choisit de présenter "arbitrairement" 4 combinaisons ($\text{KER}; \text{KER}_{\text{CM13}}$). On détermine le P_{2X} correspondant à chaque couple ($\text{KER}; \text{KER}_{\text{CM13}}$) par l'expression :

$$P_{2X} = \sqrt{2 \frac{m_2(m_1+m_3)}{m_1+m_2+m_3} (\text{KER} - \text{KER}_{\text{CM13}})} \quad (5.4)$$

Un cas particulier intéressant peut être étudié (parce que rencontré) : déterminer les couples ($\text{KER}; \text{KER}_{\text{CM13}}$) compatibles avec une fragmentation séquentielle au cours de laquelle l'ion moléculaire résiduel effectue un demi-tour dans le repère du centre de masse de la molécule et conduit à l'émission d'un fragment O^+ de 0 eV. Ceci se traduit par les conditions suivantes :

$$P_{3X} = 0 ; P_{3Y} = 0$$

Pour passer par l'origine, le cercle décrivant \vec{P}_3 doit avoir un rayon β tel que :

$$\beta - P_{2X} \frac{m_3}{m_1+m_3} = 0$$

$$\sqrt{2 \frac{m_1 m_3}{m_1+m_3} (\text{KER}_{\text{CM13}})} - \frac{m_3}{m_1+m_3} \sqrt{2 \frac{m_2(m_1+m_3)}{m_1+m_2+m_3} (\text{KER} - \text{KER}_{\text{CM13}})} = 0$$

Soit finalement :
$$\text{KER}_{\text{CM13}} = \frac{m_3 m_2}{m_1(m_1+m_2+m_3)+m_3 m_2} \text{KER} \quad (5.5)$$

Application numérique : $\text{KER}_{\text{CM13}} \approx 0,326 \text{ KER}$

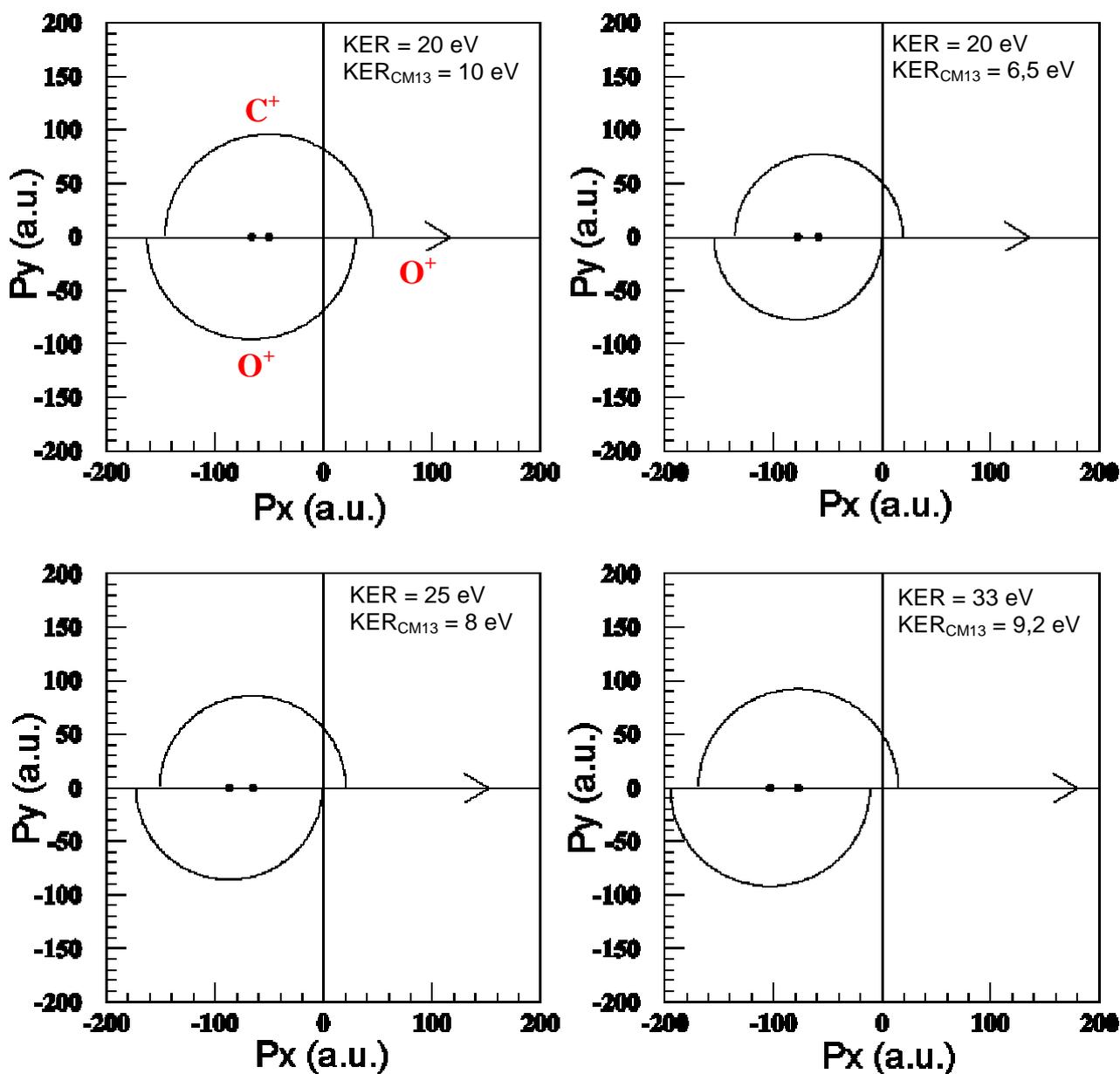


Figure V- 14 : Distributions théoriques des quantités de mouvement des fragments $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ dans le cas d'une fragmentation séquentielle de CO_2^{3+} . Différentes combinaisons (KER ; KER_{CM13}) sont présentées. On remarquera en particulier les combinaisons (20 eV;6,5 eV) et (25 eV;8 eV) qui autorisent l'émission de O^+ au repos (cercle passant par l'origine).

γ) Cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique

On reste dans le référentiel défini précédemment ; l'axe de référence est défini par le fragment 2 et l'impulsion du fragment 1 est le vecteur coplanaire.

La fragmentation de CO_2 sera dite symétrique si les liaisons entre l'atome de carbone et les deux atomes oxygènes se rompent de "la même manière". Cela implique que les fragments oxygène portent la même charge. Prenons l'exemple où la molécule O-C-O se fragmente selon la voie symétrique C^+ (fragment 1), O^+ (fragment 2), O^+ (fragment 3). Cette dissociation sera concertée synchrone symétrique, si l'énergie cinétique emportée par les fragments 2 et 3 est égale : $\frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} = \frac{\vec{P}_3^2}{2m_3}$. On peut alors écrire :

$$\text{KER} = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + 2 \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} \quad (5.6)$$

En injectant ce KER dans l'expression (5.3), on obtient l'expression (5.7) qui montre que les vecteurs \vec{P}_1 décrivent un cercle centré sur l'axe des P_X en abscisse $-P_{2X}$ et de rayon $\sqrt{\frac{m_3}{m_2} P_{2X}^2}$

(Fig. V-16)

$$(P_{1X} + P_{2X})^2 + P_{1Y}^2 = P_{2X}^2 \frac{m_3}{m_2} \quad (5.7)$$

Les quantités de mouvement \vec{P}_3 décrivent quant à eux un cercle centré à l'origine et de rayon $\sqrt{\frac{m_3}{m_2} P_{2X}^2}$.

$$\frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} = \frac{\vec{P}_3^2}{2m_3}$$

$$P_{3X}^2 + P_{3Y}^2 = \frac{m_3}{m_2} P_{2X}^2 \quad (5.8)$$

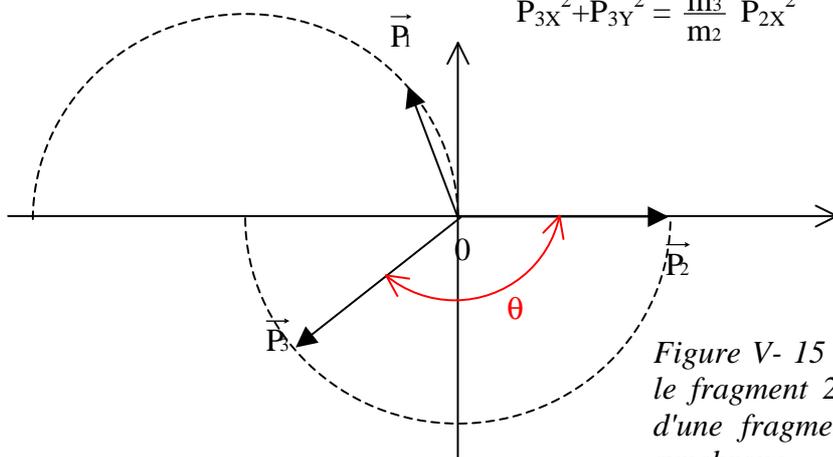


Figure V- 15 : Diagramme de Newton dont le fragment 2 définit l'axe P_X dans le cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique.

Dans le cas d'une fragmentation concertée symétrique, KER et $\text{KER}_{\text{CM1-3}}$ ne sont pas indépendants comme dans le cas d'une fragmentation séquentielle. Ainsi fixer une valeur de $|\vec{P}_2|$ fixe la valeur de $|\vec{P}_3|$, ce qui détermine la valeur de $|\vec{P}_1|$. Le seul degré de liberté restant alors est la valeur de l'angle θ qui fait alors décrire des cercles aux quantités de mouvements \vec{P}_1 et \vec{P}_3 .

II.3 Répartition de l'énergie cinétique libérée entre les différents fragments

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'on peut caractériser la fragmentation concertée synchrone symétrique de la molécule CO_2^{3+} en $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ grâce à une même énergie cinétique emportée par chacun des deux O^+ . D'une manière plus générale, la répartition de l'énergie cinétique libérée entre les fragments qui reflète la dynamique de la fragmentation. Nous allons donc dans un premier temps étudier quelques cas particuliers de fragmentation, après quoi nous verrons un moyen de représenter en une figure la répartition d'énergie cinétique.

II.3.a Cas de figures particuliers

α) Répartition uniforme de l'énergie sur les trois fragments

Imaginons que le KER se répartisse de la même façon sur les trois fragments.

$$\text{KER} = \text{EC}_1 + \text{EC}_2 + \text{EC}_3 = 3 \times \text{EC}_1 = 3 \times \text{EC}_2 = 3 \times \text{EC}_3$$

Dans ce cas
$$\text{EC}_i = \varepsilon_i \text{KER} = \frac{1}{3} \text{KER} \quad (5.9)$$

où ε_i est la fraction de l'énergie cinétique totale (KER) emportée par le fragment i .

β) La fragmentation à deux corps

Imaginons maintenant le cas extrême où deux fragments restent liés (se fragmentant en atteignant le détecteur). On est alors dans le cas d'une fragmentation à deux corps dont la répartition de l'énergie cinétique se fera selon les rapports de masses.

Prenons l'exemple où l'ion moléculaire CO_2^{3+} se dissocie en $\text{O}^+ + \text{CO}^{2+}$:

$$\text{KER} = \frac{P_2^2}{2m_2} + \frac{(-P_2)^2}{2(m_1+m_3)} = \left(1 + \frac{m_2}{m_1+m_3}\right) \text{EC}_2$$

d'où
$$\varepsilon_2 = \frac{m_1+m_3}{m_1+m_2+m_3} \quad (5.10)$$

Le fragment O^+ emportera la fraction ε_2 du KER issu de la dissociation et les deux autres fragments recevront $(1-\varepsilon_2)$ du KER total.

Application numérique : $\varepsilon_2 \approx 63,63\%$

Nous pouvons aussi considérer le cas où les deux oxygènes se recombinent laissant l'atome de carbone (fragment 1) se dissocier de l'ion moléculaire O_2^{2+} (fragments 2 et 3 associés) la proportion de KER prise par le C^+ serait alors $\varepsilon_1 = \frac{m_2+m_3}{m_1+m_2+m_3} \approx 72,72\%$

La fragmentation à deux corps est le cas extrême de partage de l'énergie cinétique à répartir sur les fragments puisqu'il n'y en a que deux. Ainsi dans le cadre de la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$, ε_1 aura une limite supérieure de 72,72% et ε_2 une limite supérieure de 63,63%. La figure V-16 présente les différents domaines ainsi définis.

γ) Fragmentation concertée synchronique symétrique de la molécule linéaire

Si l'on suppose la molécule O-C-O parfaitement linéaire, une fragmentation concertée synchronique symétrique de cette dernière va répartir toute l'énergie cinétique libérée sur les deux ions oxygène, laissant le fragment carbone au repos. Dans ce cas là, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 50\%$.

La figure V-16 résume la répartition d'énergie cinétique entre les fragments dans les différents cas de figure discutés.

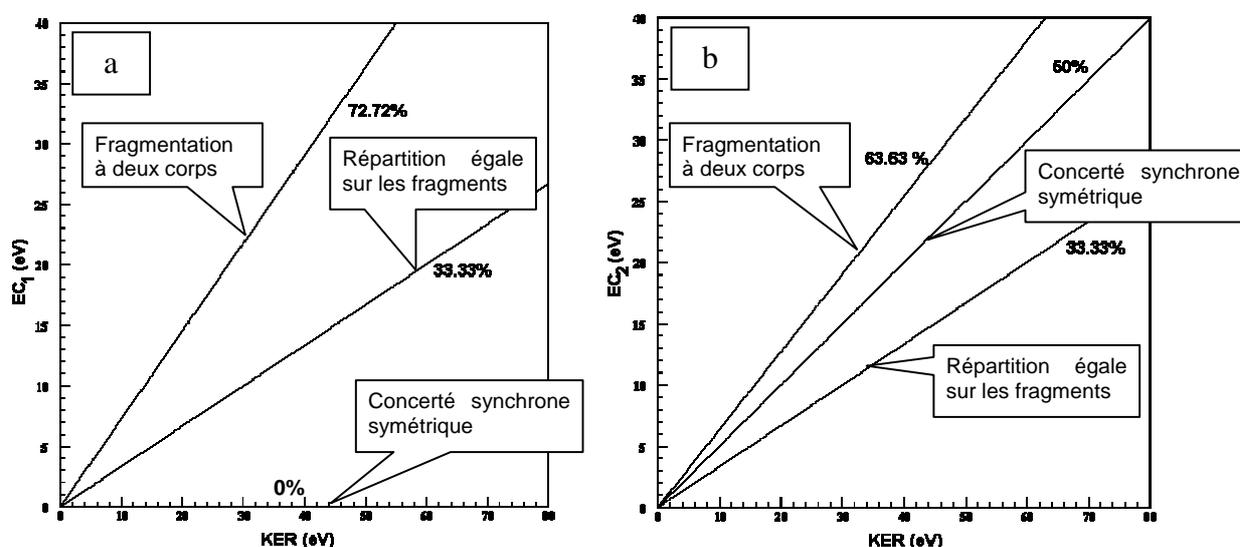


Figure V- 16 : Energie cinétique du fragment carbone (a) et des fragments oxygène (b) en fonction de l'énergie cinétique totale libérée (KER) dans les cas de figure particuliers décrits dans ce paragraphe. Les droites sont de pentes ε_i .

La répartition du KER sur les fragments et la valeur de ε_i en particulier, semblent être des observables judicieuses pour déterminer la dynamique d'une fragmentation. Cependant, la dynamique d'une fragmentation n'est pas le seul paramètre qui détermine un ε_i . Ainsi par exemple en regardant la figure V-16 qui représente le cas d'une fragmentation concertée synchronique symétrique, on comprend bien l'influence de la géométrie de la molécule au moment de sa fragmentation, et celui de l'angle θ en particulier, sur l'énergie emportée par le fragment 1.

II.3.b Répartition du KER en fonction de θ

L'angle θ étant obtenu à partir des vecteurs vitesses des deux ions O^+ , il possède une information sur la répartition de l'énergie cinétique entre les trois fragments. Regardons comment on peut utiliser cet angle pour caractériser une dynamique.

α) Proportion ε_1 dans le cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique

Dans cette partie nous allons regarder comment la géométrie de la molécule au moment de sa fragmentation peut influencer sur la répartition de l'énergie libérée dans le cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique [Maul 1997].

Ø Relation entre ε_1 et θ .

Soit un repère dans l'espace des impulsions tel que le vecteur impulsion du C^+ définisse l'axe P_X (Fig. V-17).

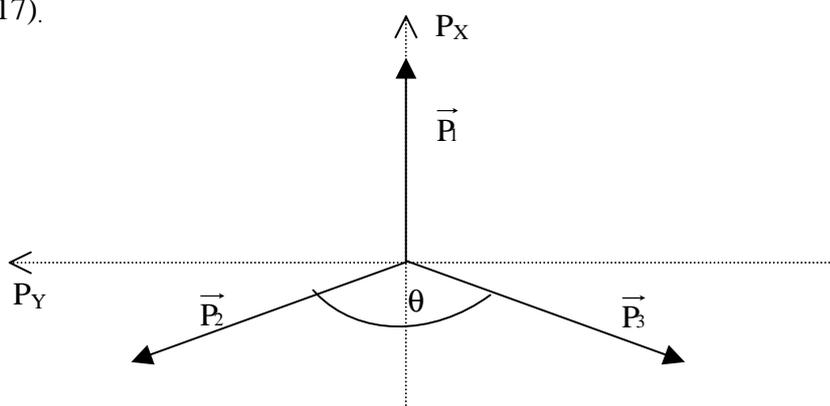


Figure V- 17 : Définition des variables servant à établir la relation entre ε_1 et θ .

Les relations cinématiques imposent :

$$P_{2Y} + P_{3Y} = 0$$

$$P_{1X} + P_{2X} + P_{3X} = 0$$

$$P_{2Y} = P_{2X} \tan((\pi - \theta)/2) = -P_{2X} \tan(\theta/2) = -P_{3Y}$$

avec la définition du $KER = \frac{P_X^2 + P_Y^2}{2m_1} + \frac{P_{2X}^2 + P_{2Y}^2}{2m_2} + \frac{P_{3X}^2 + P_{3Y}^2}{2m_3}$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_1(m_2 + m_3)}{4m_2m_3}(\tan^2(\theta/2) + 1)} \quad (5.11)$$

Dans le cas de la molécule CO_2 :

$$\varepsilon_1 = 1 / [1 + \frac{3}{8} (\tan^2(\theta/2) + 1)]$$

Ø Relation entre ε_2 , ε_3 et θ .

De la même manière que précédemment, on détermine

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{4 \frac{m_2}{m_1} \cos^2(\theta/2) + \frac{m_2 + m_3}{m_3}} \quad (5.12)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{4\frac{m_3}{m_1}\cos^2(\theta/2) + \frac{m_2+m_3}{m_2}} \quad (5.13)$$

Dans le cas de la molécule CO₂ :

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \frac{1}{\frac{16}{3}\cos^2(\theta/2) + 2}$$

β). Domaine de définition de ε₂ en fonction de θ

Pour étudier la variation de ε₂ en fonction de θ, plaçons-nous dans le diagramme de Newton où \vec{P}_2 est vecteur de référence et \vec{P}_1 vecteur coplanaire. Nous avons vu §II-2.b que les quantités de mouvement des fragments 1 et 3 se répartissent sur des cercles dont le KER et $|\vec{P}_2|$ imposent les caractéristiques. θ est l'angle décrit entre \vec{P}_2 et \vec{P}_3 . La direction de \vec{P}_2 est fixe, et \vec{P}_3 décrit un cercle de rayon $\beta = \sqrt{\frac{2m_1m_3}{m_1+m_3}(\text{KER} - \frac{P_2^2}{2m_2}(1 + \frac{m_2}{m_1+m_3}))}$.

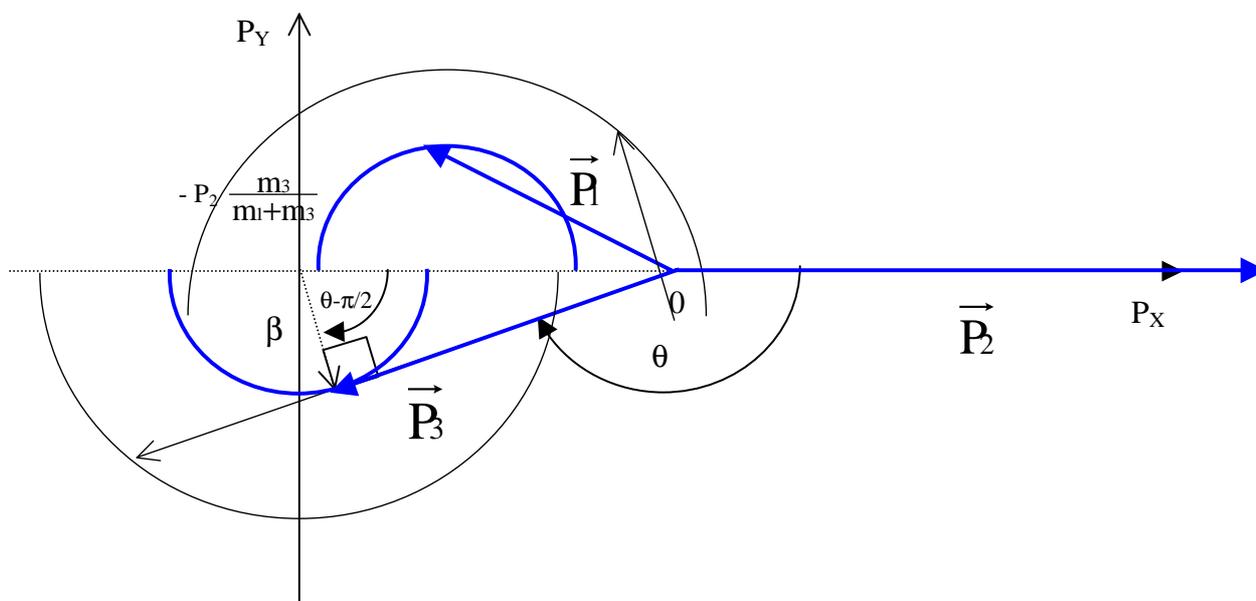


Figure V-18 : Condition de maximisation de ε₂ pour un θ donné : \vec{P}_3 doit être tangent au cercle qu'il décrit.

Nous cherchons la valeur maximum de ε₂ autorisée par la cinématique pour une valeur de θ donnée (Fig. V-18). ε₂ = $\frac{P_2^2}{2m_2 \text{KER}}$, sera maximum, pour \vec{P}_2 fixe, lorsque le KER sera minimum. Ceci correspond au cas où β est aussi à son **minimum** autorisé pour une valeur de θ donnée. ε₂ atteindra alors son maximum autorisé lorsque \vec{P}_3 sera tangent au cercle qu'il décrit. Cette condition est vérifiée lorsque

$$\cos(\theta - \pi/2) = \frac{\beta(m_1+m_3)}{P_2 m_3}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{2m_1(m_1+m_3)}{P_2^2 m_3} \left(\text{KER} - \frac{P_2^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{(m_1+m_3)} \right) \right)$$

$$\frac{\text{KER}}{\frac{P_2^2}{2m_2}} = \frac{m_2 m_3 \sin^2 \theta + m_1(m_1+m_3) + m_1 m_2}{m_1(m_1+m_3)}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{m_1(m_1+m_3)}{m_2 m_3 \sin^2 \theta + m_1(m_1+m_3) + m_1 m_2} \quad (5.14)$$

$$\text{AN :} \quad \varepsilon_2 = \frac{336}{256 \cdot \sin^2 \theta + 528}$$

Il n'y a pas de condition sur la valeur minimum de ε_2 , si ce n'est qu'il doit être positif.

γ). Domaine de définition de ε_1 pour un θ donné

Regardons la gamme de valeurs ε_1 autorisées pour un θ donné dans le cas de la fragmentation de CO_2 en $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$. Pour faciliter notre raisonnement, choisissons l'impulsion du C^+ pour définir l'axe de référence du diagramme de Newton (Fig. V-20).

D'après la relation (5.3)

$$\left(P_{2X} + P_X \frac{1}{2} \right)^2 + P_{2Y}^2 = m_2 \left[\text{KER} - \frac{P_X^2}{2m_1} \left(1 + \frac{m_1}{m_2+m_3} \right) \right]$$

Parce que $m_2 = m_3$, les vecteurs impulsions \vec{P}_2 et \vec{P}_3 sont distribués sur un même cercle centré sur l'axe P_X en abscisse $-\frac{P_X}{2}$ et de rayon β tel que $\beta^2 = 2m_2 \left[\text{KER} - \frac{P_X^2}{2m_1} \left(1 + \frac{m_1}{2m_2} \right) \right]$.

Soient deux angles θ_2 et θ_3 tel que :

$$\tan \theta_2 = \frac{P_{2Y}}{P_{2X}}$$

$$\tan \theta_3 = \frac{P_{3Y}}{P_{3X}}$$

$$\theta = \theta_2 + \theta_3.$$

Dans la suite nous assimilerons $P_i = |\vec{P}_i|$

La figure V-19 permet de comprendre intuitivement les propriétés que nous allons énoncer.

ü Pour un angle $\theta < 90^\circ$ (Fig. V-19.a), à un P_1 fixe, on voit que le cercle solution de rayon minimum correspond au cas où $\theta_2 = \theta_3 = \theta/2$. Si le rayon est minimum pour un P_1 fixe, c'est donc que $\varepsilon_1 = \frac{P^2}{2m_1 \text{KER}}$ est à son maximum. Le cas de la fragmentation concertée synchrone symétrique va donc maximiser ε_1 .

a

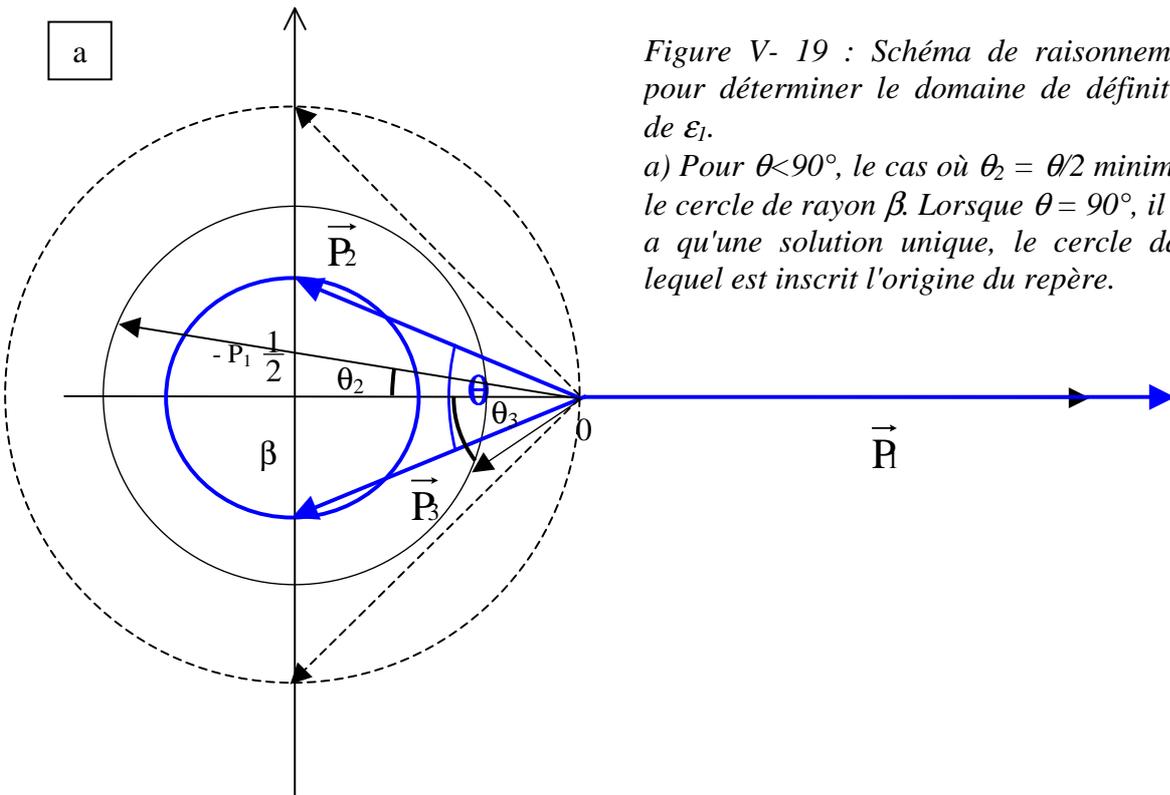
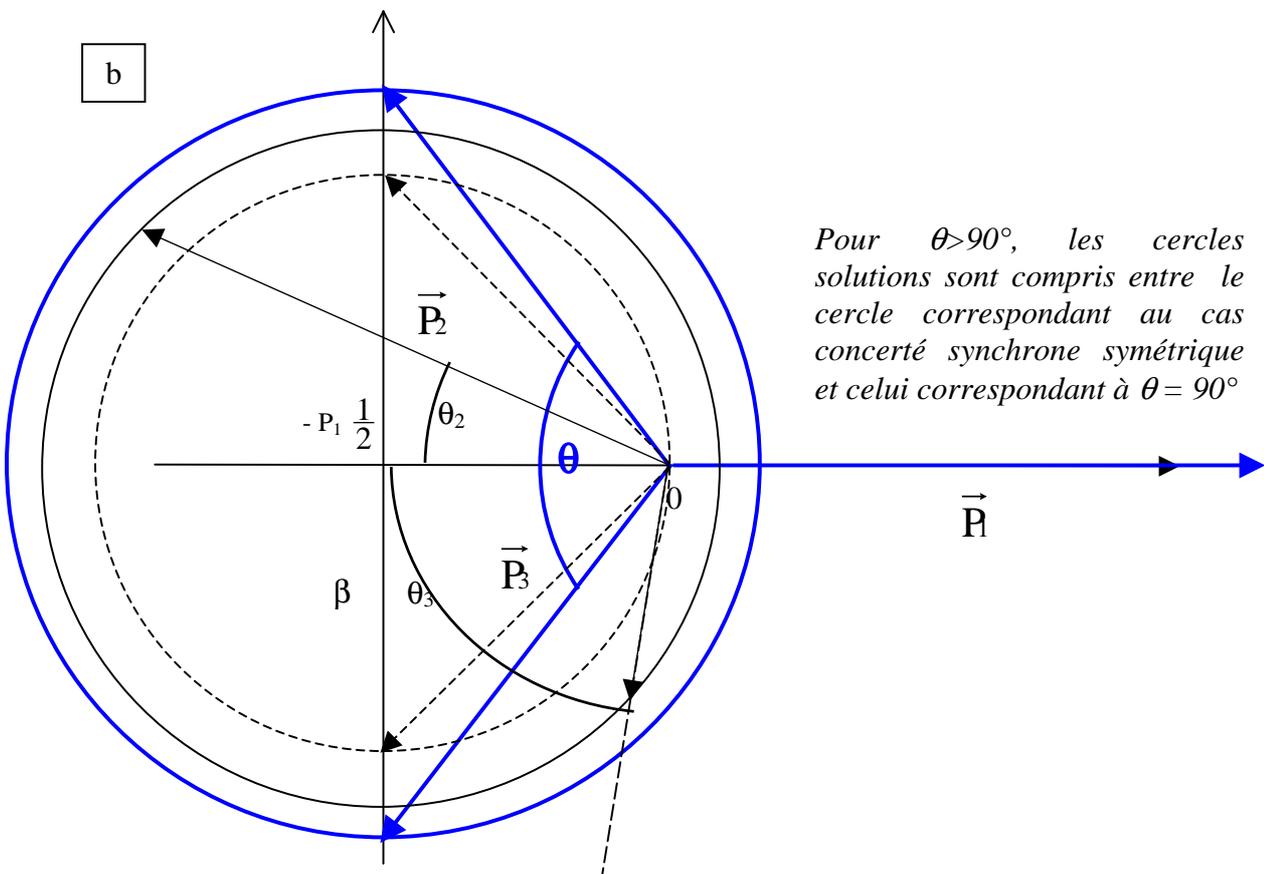


Figure V- 19 : Schéma de raisonnement pour déterminer le domaine de définition de ε_1 .

a) Pour $\theta < 90^\circ$, le cas où $\theta_2 = \theta/2$ minimise le cercle de rayon β . Lorsque $\theta = 90^\circ$, il n'y a qu'une solution unique, le cercle dans lequel est inscrit l'origine du repère.

b



Pour $\theta > 90^\circ$, les cercles solutions sont compris entre le cercle correspondant au cas concerté synchrone symétrique et celui correspondant à $\theta = 90^\circ$

Ü Nous pouvons aussi remarquer le cas particulier de $\theta = 90^\circ$. Dans ce cas, il n'existe qu'une seule solution puisque $(O, \vec{P}_2, \vec{P}_3)$ forment un triangle rectangle. Cette solution correspond aussi au cas d'une fragmentation concertée synchronique symétrique ($\theta_2 = \theta_3 = \theta/2 = 45^\circ$). Cela veut dire que lorsque $\theta=90^\circ$, il est impossible de révéler la dynamique de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$. Le cas où $\theta = 90^\circ$ est une configuration dégénérée.

Ø Lorsque $\theta > 90^\circ$ (Fig. V-19.b) tous les cercles solutions ont des rayons plus petits que le cas où $\theta_2 = \theta_3$. Le cas de la fragmentation concertée synchronique symétrique va donc minimiser ε_1 . Et par ailleurs le cercle correspondant à $\theta = 90^\circ$ va maximiser ε_1 .

En résumé :

$$\text{Si } \theta < 90^\circ, \quad \varepsilon_1(\theta = 90^\circ) < \varepsilon_1 < \varepsilon_1(\theta_2 = \theta_3)$$

$$\text{Si } \theta = 90^\circ, \quad \varepsilon_1(\theta_2 = \theta_3) = \varepsilon_1 = \varepsilon_1(\theta = 90^\circ)$$

$$\text{Si } \theta > 90^\circ, \quad \varepsilon_1(\theta_2 = \theta_3) < \varepsilon_1 < \varepsilon_1(\theta = 90^\circ)$$

δ) Diagrammes ε_i en fonction de θ attendus

Les figures V-20 résument ce qui a été énoncé au cours de ce paragraphe.

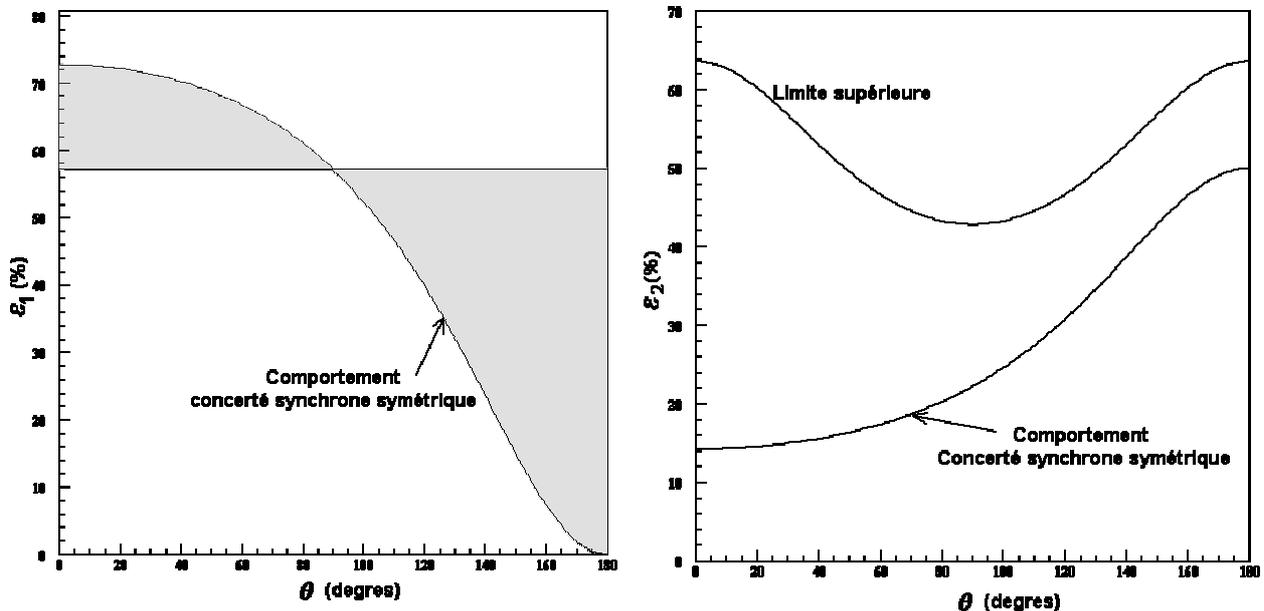


Figure V- 20 : Comportements caractéristiques des diagrammes $\varepsilon_i(\theta)$.

La zone grisée de a) représente le domaine de définition de $\varepsilon_1(\theta)$, la dynamique de la fragmentation concertée synchronique symétrique est une limite de $\varepsilon_i(\theta)$.

b) $\varepsilon_2(\theta)$ possède une borne supérieure, l'inférieure étant par définition $\varepsilon_2 > 0$. Le comportement d'une fragmentation concertée synchronique symétrique est représenté.

II.3.c Diagramme de Dalitz

Plutôt que d'appréhender tour à tour chacun des trois fragments et de comparer leurs énergies pour déterminer la dynamique qui les anime, nous pouvons nous placer dans un autre référentiel et utiliser le diagramme de Dalitz [Dalitz 1953] [Hoops 2003] [Maul 2000] [Wiese 1997].

Plaçons-nous dans le repère cartésien dont les proportions de KER emportés par les trois fragments sont les axes ($\epsilon_1; \epsilon_2; \epsilon_3$) (Fig.V-21). Par définition $\sum \epsilon_i = 1$, ce qui impose qu'une répartition d'énergie donnée entre les trois fragments doit se trouver dans un triangle équilatéral contenu dans un plan qui coupe les axes du repère cartésien aux coordonnées $\epsilon_i = 1$. Par ailleurs la conservation de la quantité de mouvement impose (lorsqu'on est dans le repère du centre de masse) : $\sum \vec{P} = \vec{0}$. Ceci exclut par exemple les points de coordonnées (1;0;0), (0;1;0) et (0;0;1). Cette contrainte cinématique impose que les répartitions d'énergie cinétique se trouvent à l'intérieur d'une ellipse inscrite dans le triangle, dont la forme dépend des rapports des masses des fragments. Le contour de l'ellipse correspond aux modes de dissociation où la molécule est parfaitement linéaire.

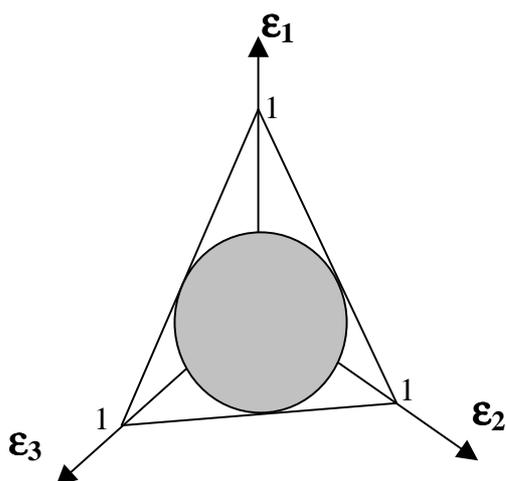


Figure V- 21 : Zones énergétiquement (triangle) et cinématiquement (zone grisée) autorisées dans le repère cartésien tridimensionnel des ϵ_i .

Pour des facilités d'analyse et de comparaison, il est préférable que l'ellipse soit un cercle quelque soit les masses des fragments étudiés. Pour cela nous n'allons pas directement prendre les ϵ_i , mais une quantité analogue calculée aussi à partir des quantités de mouvement \vec{P} mesurées dans le repère du centre de masse de la molécule. Nous définissons pour chaque fragment i l'impulsion au carré réduite e_i telle que

$$e_i = \frac{|\mathbf{P}_i|^2}{\sum_i |\mathbf{P}_i|^2} \quad (5.15)$$

On appellera e_i l'énergie réduite du fragment i dans le centre de masse. La dépendance linéaire des trois énergies réduites est utilisée pour éliminer une des trois coordonnées en définissant le repère cartésien suivant (Fig. V-22)

$$x_D = \frac{e_2 - e_3}{\sqrt{3}} ; y_D = e_1 - \frac{1}{3} \quad (5.16)$$

Le repère $(x_D; y_D)$ a été choisi de manière que la configuration $(0;0)$ corresponde à une partition égale de l'énergie cinétique libérée sur les trois fragments.

Les axes originaux e_i apparaissent alors comme les trois bissectrices du triangle équilatéral, se croisant en son centre avec un angle de 120° entre elles.

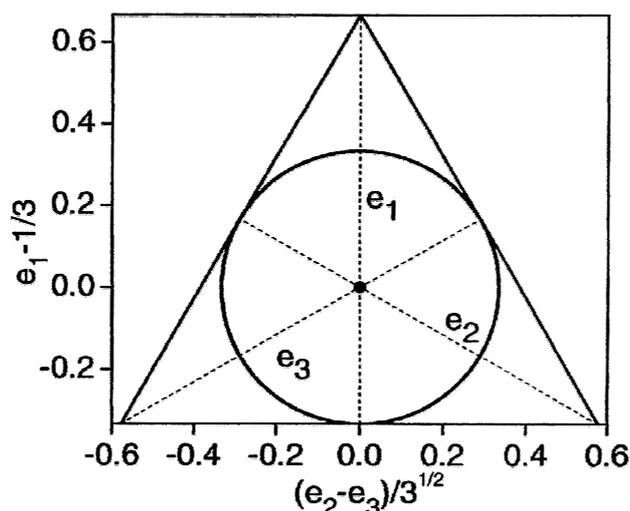


Figure V- 22 : Définition des axes des diagrammes de Dalitz.

x_D représente la différence d'énergie cinétique qui existe entre les deux ions O^+ .

y_D est analogue à la différence d'énergie cinétique de l'ion C^+ par rapport au cas d'une répartition uniforme du KER sur les fragments.

II.4 Liens entre les diagrammes de Newton et de Dalitz

Nous avons vu au paragraphe §II-3.b. que nous pouvons définir ϵ_i juste avec deux variables : θ et θ_2 par exemple. Ainsi pour définir un ϵ_i nous n'avons pas besoin de connaître l'énergie cinétique libérée au cours de la dissociation, la connaissance de θ et θ_2 est suffisante pour savoir comment est répartie l'énergie libérée sur les fragments.

Pour le montrer, considérons le diagramme de Newton dont l'impulsion du premier fragment est le vecteur de référence et celle du second fragment le vecteur coplanaire. La relation (5.3) nous permet d'écrire :

$$\left(P_{2X} + P_X \frac{m_2}{m_2 + m_3} \right)^2 + P_{2Y}^2 = 2 \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3} \left[\text{KER} - \frac{P_X^2}{2m_1} \left(1 + \frac{m_1}{m_2 + m_3} \right) \right]$$

Ce qui signifie que le vecteur impulsion \vec{P}_2 est distribué selon un cercle dépendant du KER et de P_{1X} . Si on divise cette équation par le KER on obtient

$$m_2 \epsilon_2 + m_1 \epsilon_1 \left(\frac{m_2}{m_2 + m_3} \right)^2 - 2 \frac{m_2}{m_2 + m_3} \sqrt{m_1 \epsilon_1 m_2 \epsilon_2} \cos \theta_2 = \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3} \left[1 - \epsilon_1 \left(1 + \frac{m_1}{m_2 + m_3} \right) \right]$$

Donc ε_2 dépend de l'angle θ_2 et de ε_1 . De la même manière ε_3 dépend de θ_3 et de ε_1 . Du système d'équation suivant :

$$\varepsilon_2 = f_2(\theta_2 ; \varepsilon_1)$$

$$\varepsilon_3 = f_3(\theta_3 ; \varepsilon_1)$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 1$$

on peut déduire que $\varepsilon_i = h_i(\theta_2 ; \theta_3)$ ou encore $\varepsilon_i = g_i(\theta_2 ; \theta)$

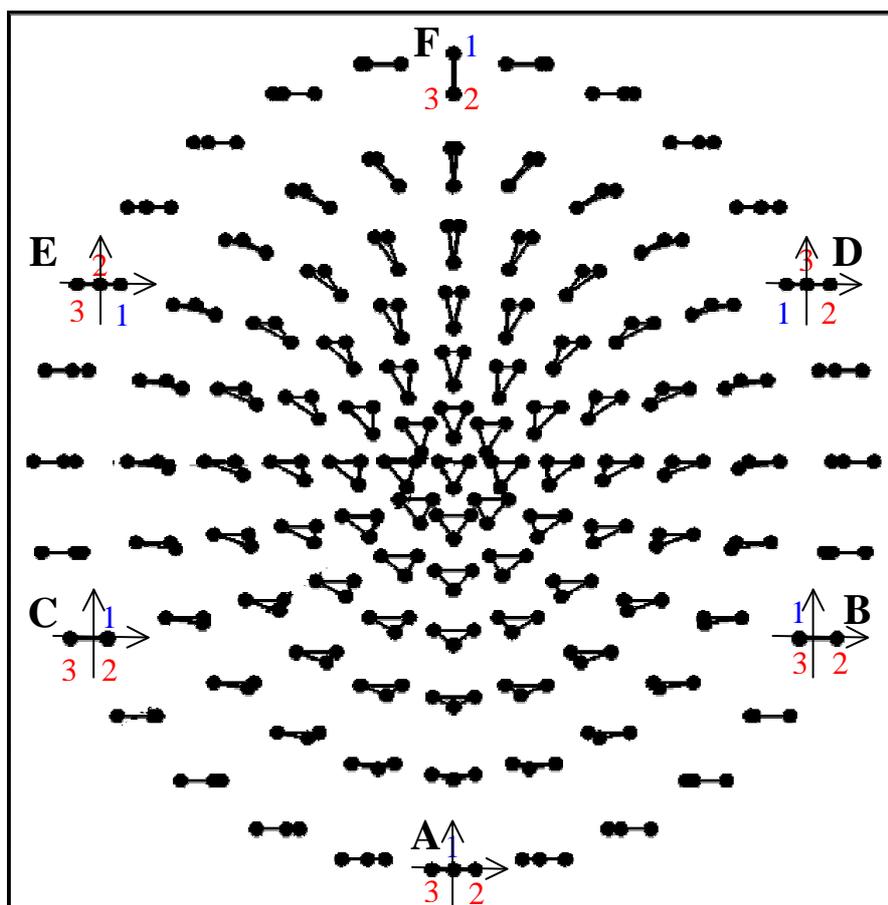


Figure V- 23 : Correspondance entre la configuration des vecteurs impulsions des fragments issus de la molécule H_3 au moment de sa fragmentation et la position sur le diagramme de Dalitz de l'événement.

Le cas A est une fragmentation alignée symétrique 3-1-2. Le cas B est une fragmentation à deux corps 2+(1+3). Le Cas C est la fragmentation à deux corps 3+(1+2) et le cas F la fragmentation à deux corps 1+(2+3). Les cas D et E correspondent à une inversion de 1 avec 3 et 2 respectivement qui sont alors sans énergies cinétique ($\varepsilon_3 = 0$ et $\varepsilon_2 = 0$)

[Viatcheslav2003] [Strasser 2002].

La géométrie d'un diagramme de Newton (θ, θ_2) et la position d'un point sur le diagramme de Dalitz ($x_D ; y_D$) sont donc reliés. La figure V-23 présente la correspondance entre les points du diagramme de Dalitz et la configuration des vecteurs quantité de mouvement des trois fragments (de même masse dans cet exemple) [Strasser 2002]. Chaque ε_i

est défini par les angles que forment les vecteurs impulsion des fragments entre eux. On peut alors définir le diagramme de Newton "réduit" qui représente dans un plan les distributions des vecteurs quantité de mouvement de chaque fragment, mais dont les modules sont divisés par l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation (KER). Ce sont ces diagrammes de Newton réduits qui sont directement liés aux diagrammes de Dalitz.

On remarquera sur cette figure V-23 les cas où la molécule fragmente d'une façon symétrique laissant le fragment 1 sans vitesse (cas A où 1 est entourée de part et d'autre de 2 et 3 : 3-1-2, cas E : 3-2-1 et cas D 1-3-2) ainsi que les cas où la fragmentation des trois particules est à deux corps (cas B : 2+(1-3), cas C : 3+(1-2), cas F 1+ (2-3)) et finalement les cas où il y a une inversion des quantités de mouvement de 1 avec 2 ou 3 (cas D : 1-3-2, cas E : 3-2-1). Il est normal de localiser le cas B à l'endroit où l'énergie emportée par le fragment 2 est maximale; c'est à dire à l'intersection de la l'axe relatif à e_2 et du cercle, puisqu'ainsi e_2 est maximum.

Remarque : L'imagerie par explosion coulombienne (Coulomb Explosion Imaging en anglais) [Carpenter 1997] repose sur une analyse similaire. La molécule dont on veut connaître les caractéristiques géométriques est épluchée de ses électrons en passant à travers une feuille mince. Les collisions multiples dans la feuille étant négligeables face à la répulsion coulombienne s'exerçant sur les noyaux nus [Zajfman 1990], cette dernière répartie l'énergie cinétique disponible entre les fragments. La détermination des quantités de mouvement des fragments permet alors de remonter à la disposition géométrique des noyaux avant que les répulsions coulombiennes ne s'exercent.

III Voie de fragmentation C⁺/O⁺/O⁺

Cette voie de fragmentation a pu être identifiée grâce à la triple coïncidence : C⁺ détecté en premier fragment, et deux O⁺ en deuxième et troisième fragments. Nous tenterons d'identifier la dynamique de la fragmentation de cette voie à l'aide des différentes analyses que nous venons de présenter.

III.1 Distributions angulaires

III.1.a Angle χ

La mesure de l'angle χ est présentée sur la figure V-24. Le fait que cette distribution soit piquée à 90° ($\pm 10^\circ$ FWHM) montre que dans la majorité des cas, la voie de fragmentation C⁺/O⁺/O⁺ est issue d'une fragmentation concertée synchrone symétrique. Ce résultat est en accord avec ceux de Siegmann *et al.* [Siegmann 2002] qui ont aussi mesuré une telle distribution dans le cadre de collision Xe¹⁸⁺ et Xe⁴³⁺ à 5,9 MeV/u sur CO₂.

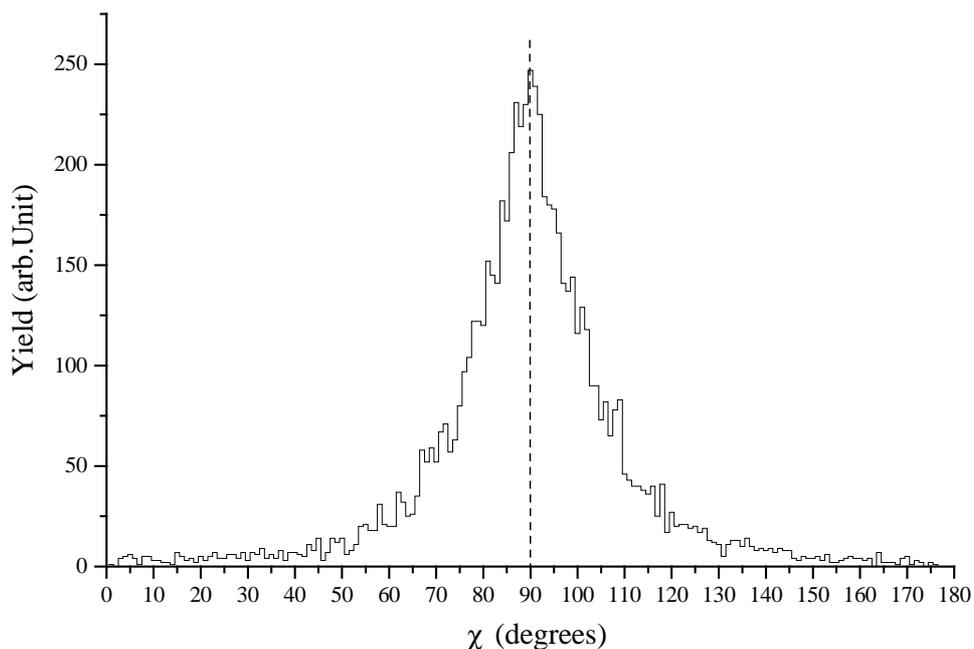


Figure V- 24 : Distribution de l'angle χ de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$ de CO_2 induite par un faisceau de Ni^{24+} à 8 MeV/u.

III.1.b Angle θ

α). Angle de liaison de la molécule

Puisque que le dioxyde de carbone est une molécule linéaire, on s'attend à ce que α , son angle de liaison, ait une distribution piquée à 180° . Cependant cette molécule n'est pas figée et possède quatre modes de vibration caractéristiques (Fig.V-25):

- Ø un étirement symétrique des liaisons C-O, de fréquence ν_1 ($= 1333 \text{ cm}^{-1}$);
- Ø un étirement antisymétrique des même liaisons, de fréquence ν_3 ($= 2349 \text{ cm}^{-1}$);
- Ø deux modes dégénérés de pliement dans les plans xz et yz de fréquence ν_2 ($= 667 \text{ cm}^{-1}$).

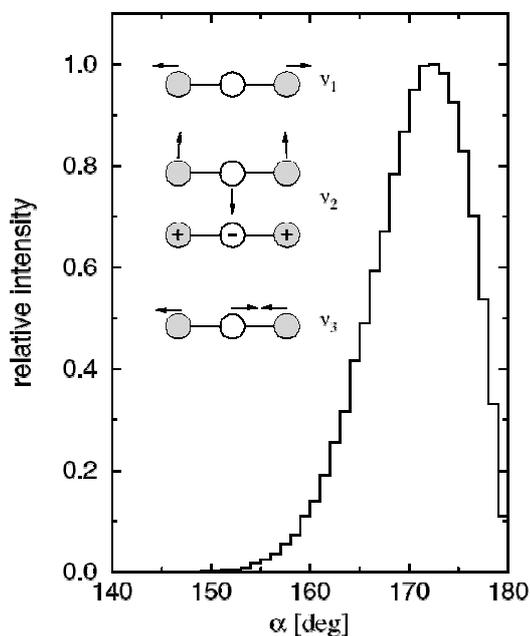


Figure V- 25 : Distribution de l'angle de liaison de CO_2 dans son état fondamental. Les quatre modes de vibration font que l'angle le plus probable de la molécule linéaire CO_2 est $172,5^\circ$.

Une photographie à un instant donné qui présenterait la molécule comme linéaire est donc très peu probable. C'est pourquoi la distribution de l'angle α n'a pas son maximum à 180° , mais à $172,5^\circ$. La distribution de α est représentée figure V-25 [figure tirée de Siegmann 2002].

β) Mesure de θ

Si l'on fait l'hypothèse d'une fragmentation concertée synchrone, une première approche tendrait à dire que mesurer l'angle θ revient à mesurer l'angle que définissaient les deux liaisons entre l'atome de carbone et les deux atomes d'oxygènes.

La figure V-26 représente la mesure de θ via les vecteurs quantité de mouvement des deux fragments O^+ . La distribution de α , l'angle de liaison entre les deux oxygènes de la molécule de CO_2 dans son état fondamental est aussi représentée. On remarque immédiatement que la distribution de θ mesurée à partir de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$ est plus large que la distribution de α de la molécule dans son état fondamental, mais surtout que les maxima des deux distributions ne coïncident pas : un maximum à 165° pour la distribution expérimentale, et $172,5^\circ$ pour la distribution théorique.

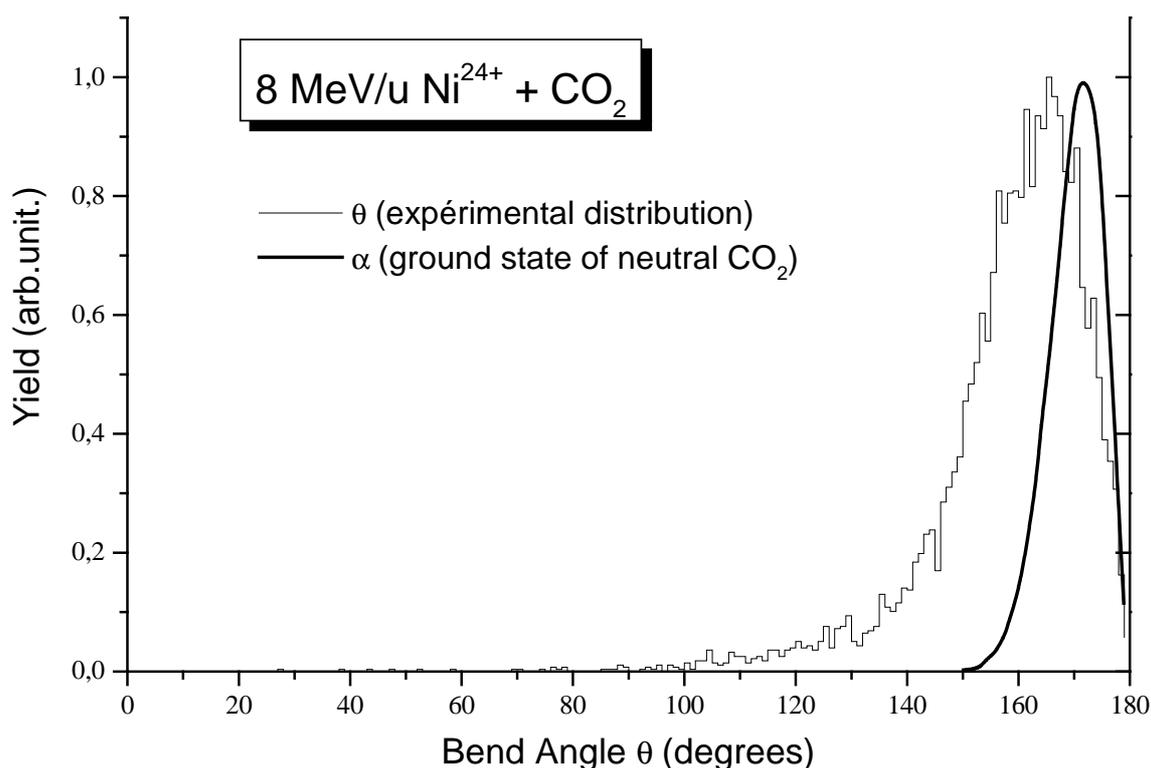
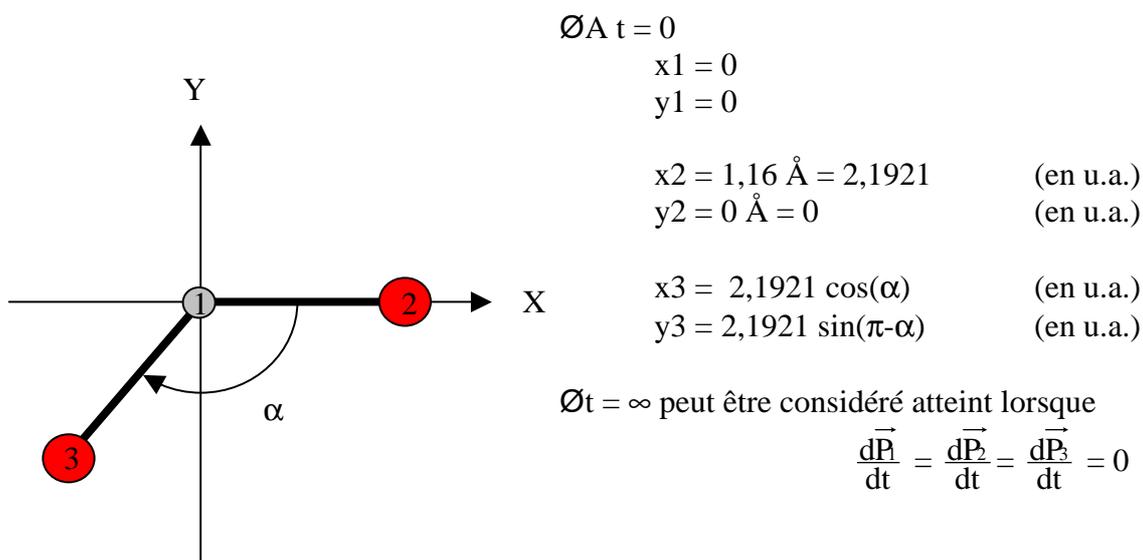


Figure V- 26 : Distribution de θ de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$ induite par Ni^{24+} à 8 meV/u sur CO_2 . La distribution de α de la molécule de CO_2 dans son état fondamental est aussi représentée.

C'est en fait la présence de forces répulsives entre les fragments qui empêche une correspondance directe entre l'angle θ que nous mesurons et l'angle de liaison α qu'avait la molécule au moment de sa fragmentation.

γ) Correction de la répulsion coulombienne entre les fragments

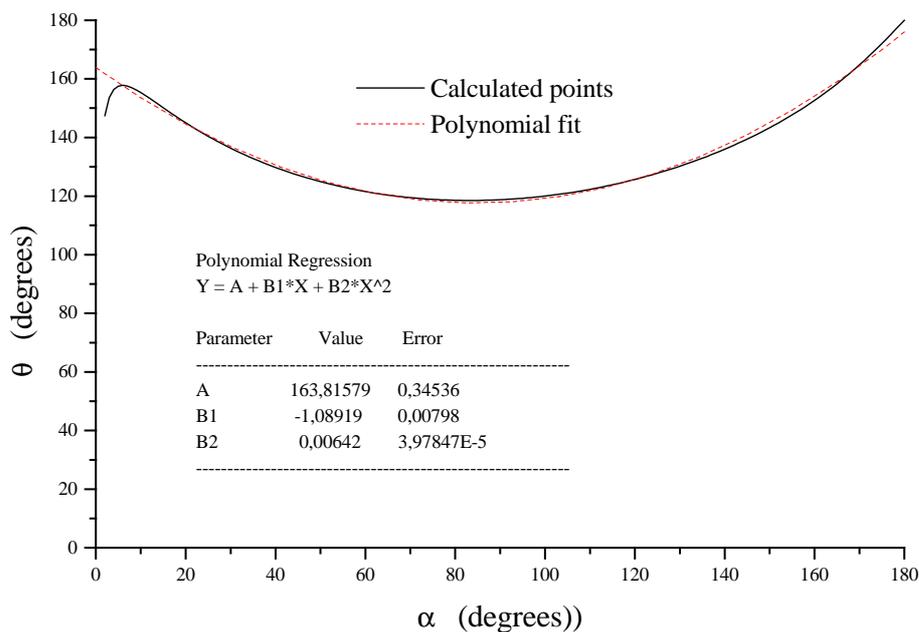
Pour pouvoir corriger la mesure de θ , il faut connaître la correspondance entre l'angle de liaison initial de la molécule α et l'angle θ que l'on mesure après que les forces coulombiennes se soient exercées entre les fragments. Pour calculer cette correspondance, nous allons laisser évoluer au cours du temps trois charges ponctuelles ayant les caractéristiques des fragments (masses et charges), qui étant initialement au repos ne sont soumises qu'aux forces coulombiennes exercées les unes sur les autres. Cette évolution est calculée en résolvant les équations différentielles cinématiques par la méthode Runge Kutta du quatrième ordre. Les conditions de ce calcul sont explicitées sur la figure V-28.



$$m_1 = 12 \text{ g/mol} ; m_2 = m_3 = 15,9949 \text{ g/mol}$$

Figure V- 27 : Schéma des conditions initiales au calcul Runge Kutta servant à déterminer $\theta = f(\alpha)$.

Figure V- 28 : θ obtenue après répulsion coulombienne entre les trois fragments chargés en fonction de α . Une fonction de correction $\theta = f(\alpha)$ est obtenue par ajustement polynomial du second degré.



Grâce à ce calcul on obtient la courbe $\theta = f(\alpha)$ qui est représentée figure V-29. On remarque qu'une interaction purement coulombienne entre les fragments initialement au repos ne permet pas à θ de prendre des valeurs inférieures à 117° . Nous n'allons donc considérer que les valeurs de θ supérieures à 117° ; on a alors une bijection entre α et θ . En faisant une régression polynomiale du second degré ($P(\alpha)$) sur ces points, on peut déterminer la tendance $\theta = P(\alpha)$. En inversant l'expression de $P(\alpha)$, on calcule événement par événement $\theta_{\text{corr}} = P^{-1}(\theta)$ pour $\theta \geq 117^\circ$. La figure V-29 présente les distributions de α , θ et θ_{corr} (défini sur $[80^\circ; 180^\circ]$). La distribution de θ_{corr} obtenue est plus large que la distribution de α , mais les maxima des deux distributions coïncident.

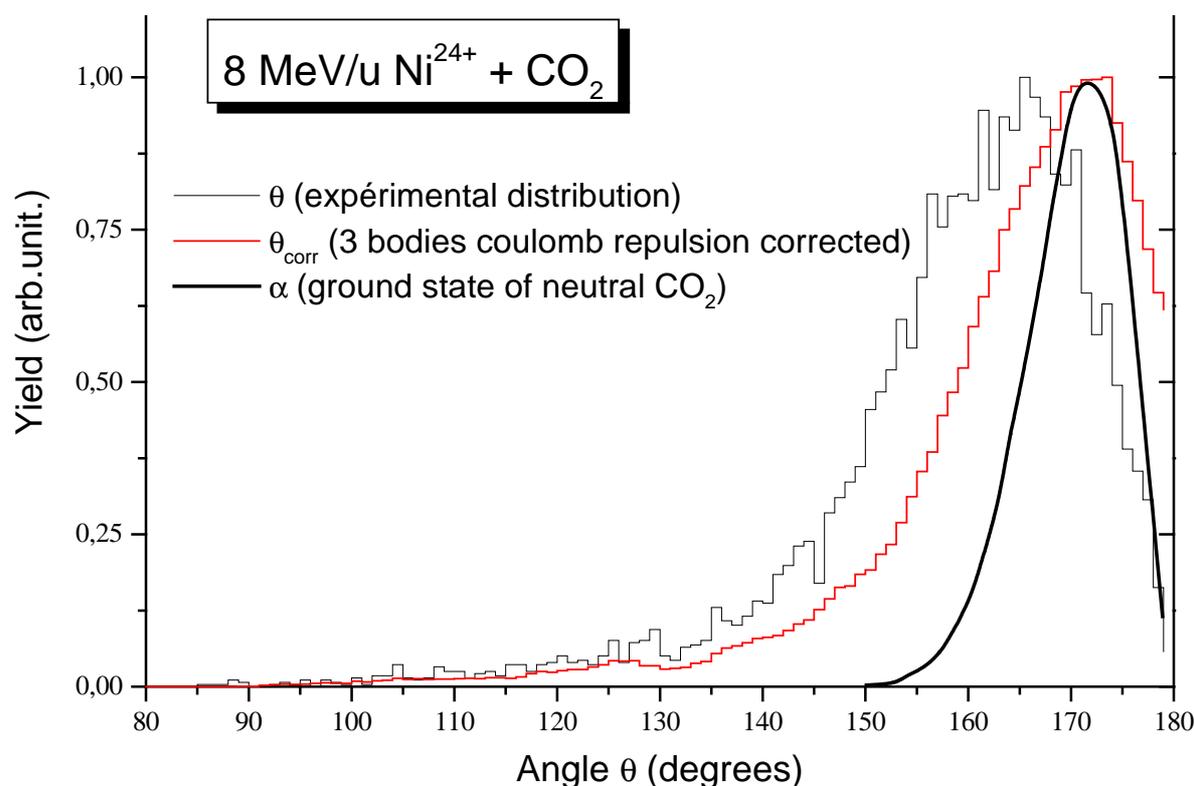


Figure V- 29 : La distribution de α de l'état fondamental de la molécule de CO_2 est comparée avec la distribution θ obtenue pour la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ corrigée de la répulsion coulombienne des trois fragments chargés.

Le modèle que nous avons employé pour corriger θ est très rudimentaire. D'abord il repose sur le mouvement de trois charges ponctuelles, faisant abstraction de tout effet d'écrantage des électrons. Par ailleurs, ces trois charges ponctuelles sont émises au repos, ce que nous savons être faux puisque les modes de vibration de CO_2 viennent se superposer à la répulsion coulombienne. Siegmann *et al* [Siegmann 2002] ont aussi mesuré une distribution angulaire relative à α pour les systèmes Xe^{18+} et Xe^{43+} à 5,9 MeV/u sur CO_2 . Ils ont ainsi défini l'angle θ_v comme présenté dans la figure V-30.a. La distribution de θ_v mesurée par

leurs soins est représentée figure V-30.b et comparée à la distribution de θ_v que nous avons mesuré (Fig. V-30.c).

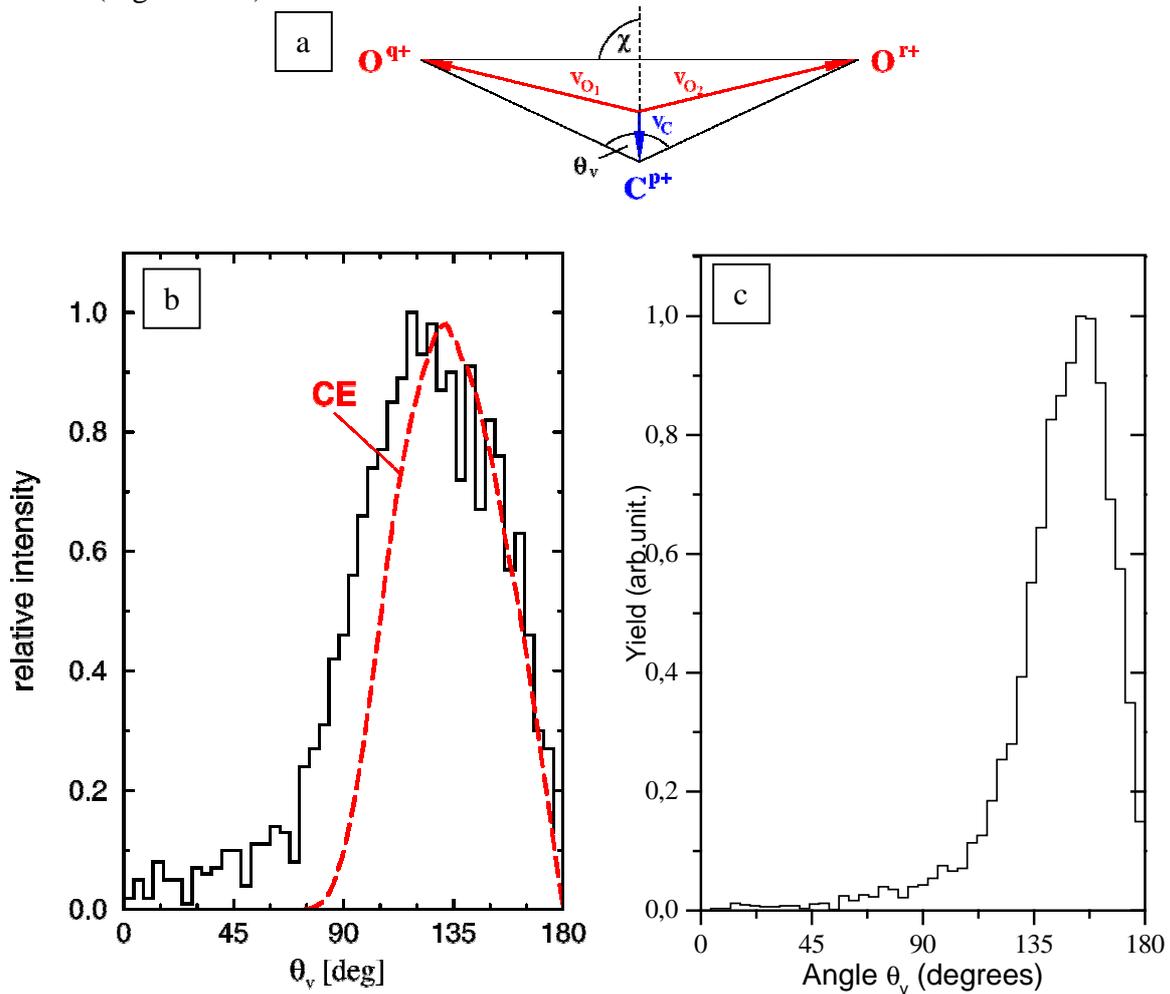


Figure V- 30 : a) Schéma de définition de l'angle θ_v . b) Distribution de θ_v de la voie $C^+/O^+/O^+$ induite par des ions Xe^{18+} à 5,9 MeV/u sur CO_2 [Siegmann 2002]. La distribution en créneaux est expérimentale et celle au label CE est le résultat d'un calcul de répulsion coulombienne obtenue à partir de la distribution de α de la figure V-25. c) Distribution de θ_v de la voie $C^+/O^+/O^+$ induite par des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u obtenue au cours de ce travail.

La distribution mesurée par Siegmann *et al.* est beaucoup plus large que celle que nous avons obtenu au cours de l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO_2 (Fig. V-30.c). Cette différence peut s'expliquer par la nature des cibles utilisées. Dans le cas de la mesure de la figure V-30.b, la cible moléculaire est produite par un jet effusif, alors que dans le cadre de nos expériences un jet supersonique froid est utilisé. Pour pouvoir comparer la distribution de θ_v à celle de α , Siegmann *et al.* ont procédé à un calcul élaboré de répulsion coulombienne entre les fragments (s'exerçant durant les 100 à 200 premières pico-secondes), prenant en compte les quatre modes de vibration de la molécule. Ainsi, à partir de la distribution de α , ils ont obtenu la courbe de la figure V-30.b notée CE (pour Coulomb Explosion) qui reproduit d'une façon assez satisfaisante la distribution de θ_v . Il serait intéressant d'appliquer à ce modèle des

paramètres de vibrations correspondant à une molécule froide pour voir si le résultat serait en accord avec la distribution que nous avons mesurée, c'est à dire plus étroite et avec un maximum à 155° . Malheureusement le choix d'étudier cet angle θ_v plutôt que θ ne rend pas possible des comparaisons directes avec le travail d'autres équipes qui ont opté pour θ [Cornaggia 1996] [Sanderson 1999] [Bryan 2000].

III.2 Diagramme de Newton

III.2.a Diagramme de Newton d'une voie symétrique

Le diagramme de Newton de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$ construit comme décrit dans Chap.V § II-2.a est présenté figure V-32. Le vecteur impulsion du C^+ (fragment 1) a été choisi comme vecteur de référence, et celui du O^+ émis dans la direction du détecteur (fragment 2) comme vecteur coplanaire (Fig. V-31.a).

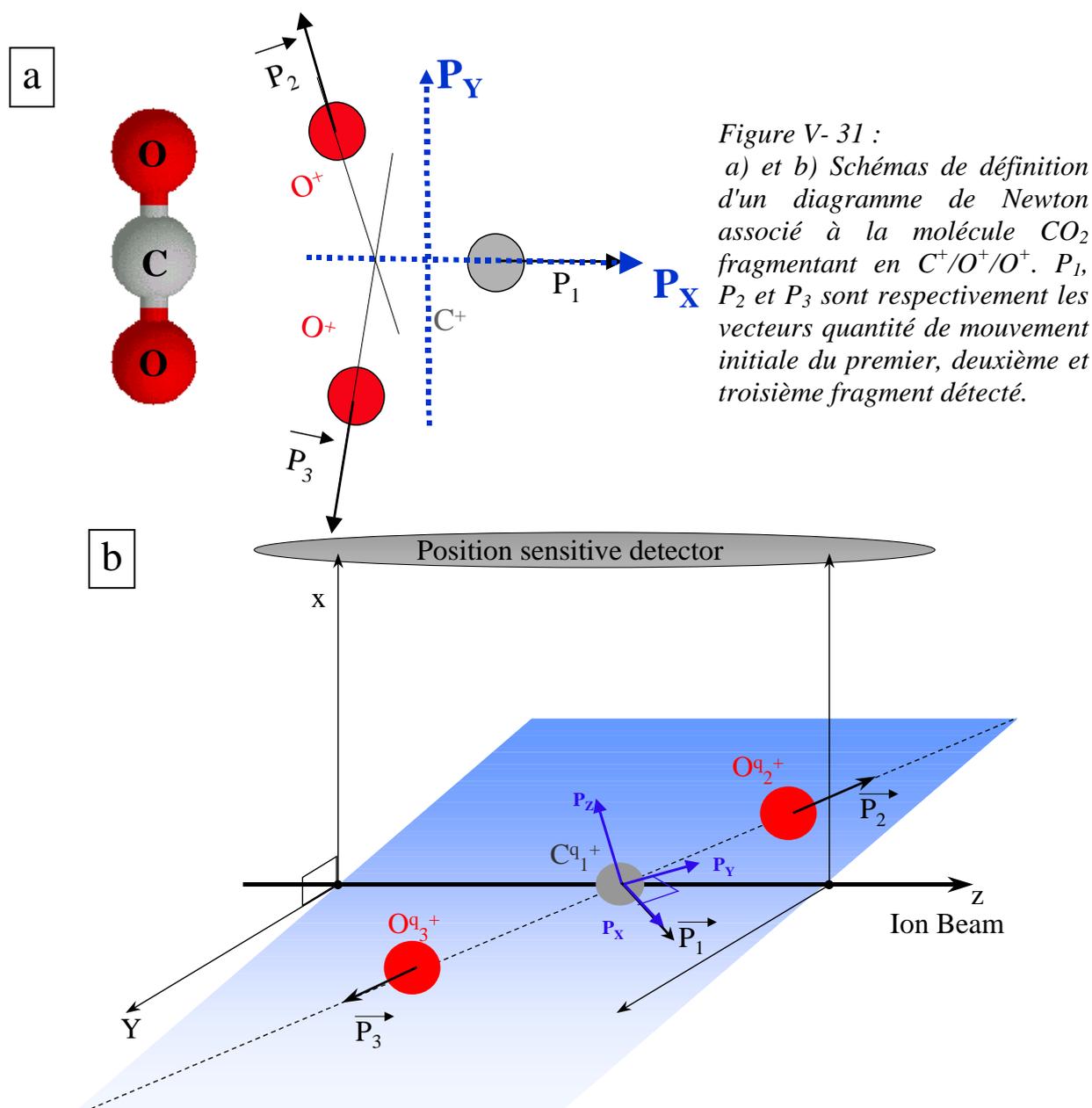


Figure V-31 :

a) et b) Schémas de définition d'un diagramme de Newton associé à la molécule CO_2 fragmentant en $C^+/O^+/O^+$. P_1 , P_2 et P_3 sont respectivement les vecteurs quantité de mouvement initiale du premier, deuxième et troisième fragment détecté.

Figure V- 32 : Diagramme de Newton expérimental de la fragmentation de CO_2 en $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$, construit selon le procédé décrit §II-2.a.

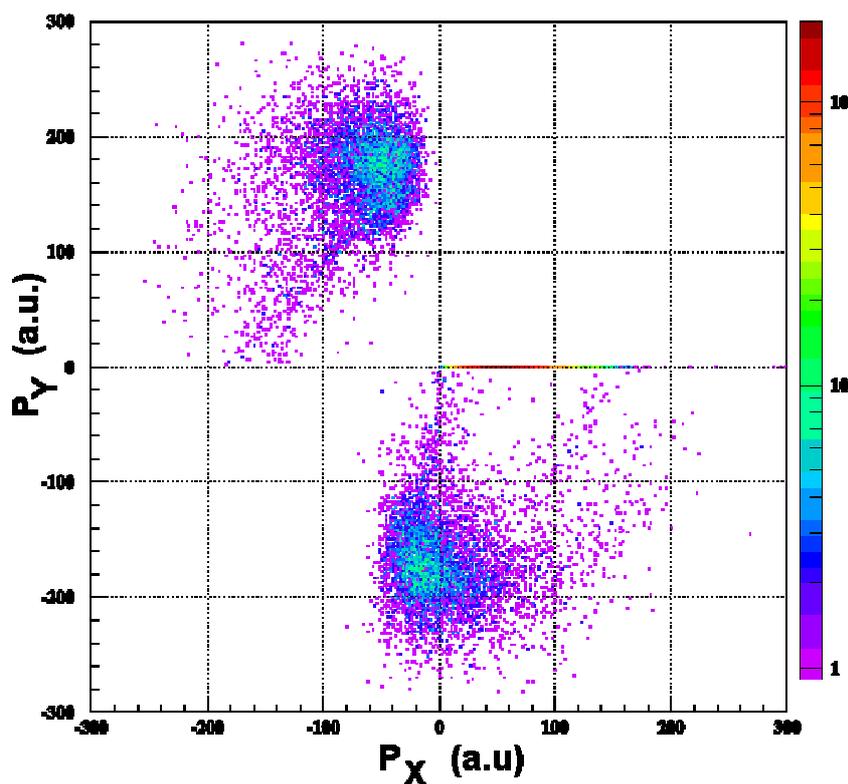
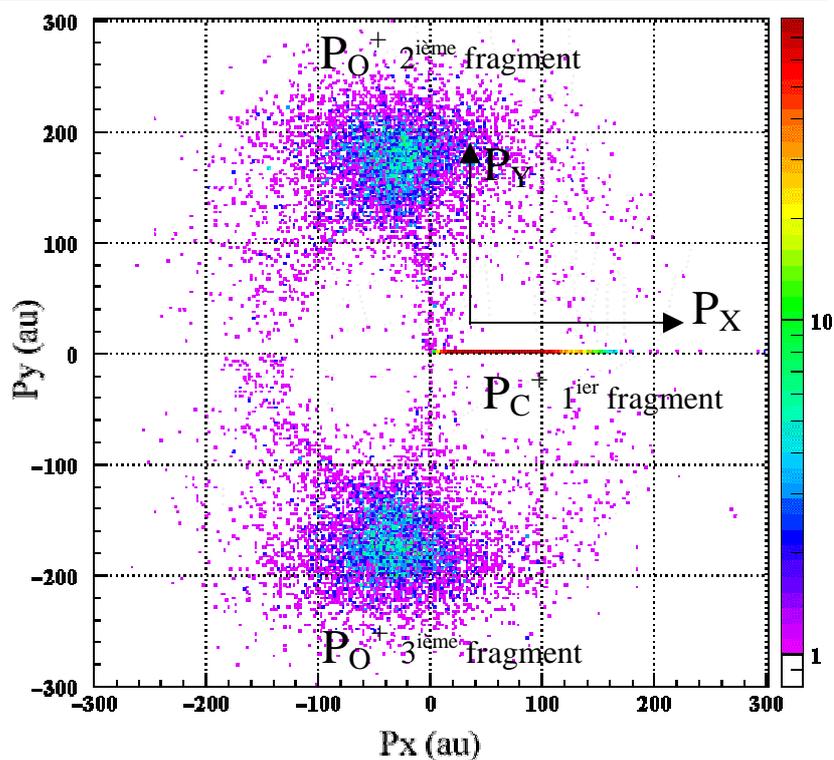


Figure V- 33 : Diagramme de Newton de la fragmentation de CO_2 en $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$. La quantité de mouvement du C^+ est choisie comme axe P_X , le O^+ le plus énergétique est placé dans la partie supérieure du diagramme ($P_Y \geq 0$).

Dans le cas où la dissociation produit deux fragments identiques (ici deux O^+), cette manière de construire le diagramme de Newton crée une symétrie "artificielle". En effet ce qui différencie les deuxième et troisième fragments (tous deux des O^+) est le fait qu'ils aient été émis ou non dans la direction du détecteur (Fig. V-31.b), ce qui n'a rien à voir avec la dynamique du problème. Pour lever cette dégénérescence, le fragment O^+ ayant le plus

d'énergie cinétique peut être placé dans la partie supérieure du diagramme. On obtient alors la figure V-33 dont la symétrie est alors véritablement due à la dynamique de la fragmentation.

Dans l'exemple de la figure V-13.a et b la quantité de mouvement du C^+ détermine l'axe P_X , et le deuxième fragment détecté (O^+ émis vers le détecteur) donne le sens positif de l'axe P_Y . Cette définition impose les deuxièmes fragments dans la partie supérieure du diagramme, et les troisièmes dans la partie inférieure.

L'une des premières choses que l'on remarque sur le diagramme de Newton de la voie $C^+/O^+/O^+$, est qu'il est symétrique. Les deux O^+ entourent de part et d'autre le C^+ . C'est déjà ce que l'on a observé sur la distribution de χ (§III-1.a). Il y a donc un caractère concerté synchrone dominant pour cette voie de fragmentation. Regardons plus en détail le diagramme de Newton pour voir si on y découvre d'autres comportements plus minoritaires.

III.2.b Choix du référentiel du diagramme de Newton

D'après la symétrie du problème (un atome de carbone entouré de deux atomes d'oxygène), le diagramme de Newton où la quantité de mouvement du C^+ définit la direction de l'axe de référence P_X (Fig. V-33), semble judicieux. D'après la relation (5.3) les deux O^+ ($m_2 = m_3$), ont leurs quantités de mouvement qui décrivent un cercle défini par :

$$\left(P_{2X} + P_X \frac{m_2}{m_2 + m_3}\right)^2 + P_{2Y}^2 = 2 \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3} \left[\text{KER} - \frac{P_X^2}{2m_1} \left(1 + \frac{m_1}{m_2 + m_3}\right) \right] \quad (5.17)$$

La condition d'une fragmentation concertée synchrone symétrique (5.4) implique que

$$P_{2X}^2 (m_2 - m_3) + 2m_2 P_{2X} P_{1X} + P_{2Y}^2 (m_2 - m_3) = -P_{1X}^2 \frac{m_2 m_3 + m_2^2}{m_2 + m_3}$$

Ce qui dans le cas où $m_2 = m_3$ se résume par :

$$P_{2X} = -\frac{1}{2} P_{1X}$$

Cette condition qui est vérifiée quelque soit la dynamique de fragmentation est malheureusement trop faible pour déterminer si nous sommes en présence d'une fragmentation concertée synchrone symétrique seule. Le repère dont le C^+ est l'axe directeur n'est donc pas satisfaisant parce qu'en fait, imposer P_{1X} n'impose aucune condition sur les normes des vecteurs \vec{P}_2 et \vec{P}_3 . Par contre imposer une valeur de P_{2X} lorsque le fragment 2 est la référence du repère, impose la norme de \vec{P}_3 par le biais de $\frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} = \frac{\vec{P}_3^2}{2m_3}$, ce qui définit la valeur du rayon des cercles décrits par \vec{P}_2 et \vec{P}_3 (Fig. V-15).

III.2.c Résultats de l'analyse du diagramme expérimental

La figure V-34 présente des diagrammes de Newton de la voie $C^+/O^+/O^+$ dont l'impulsion du O^+ le plus énergétique est choisie comme axe de référence du repère et celle du C^+ comme axe coplanaire. Les cercles des expressions (5.5) et (5.6) sont représentés pour quatre combinaisons ($KER ; KER_{CM13}$), les mêmes que celles présentées sur la figure V-14.

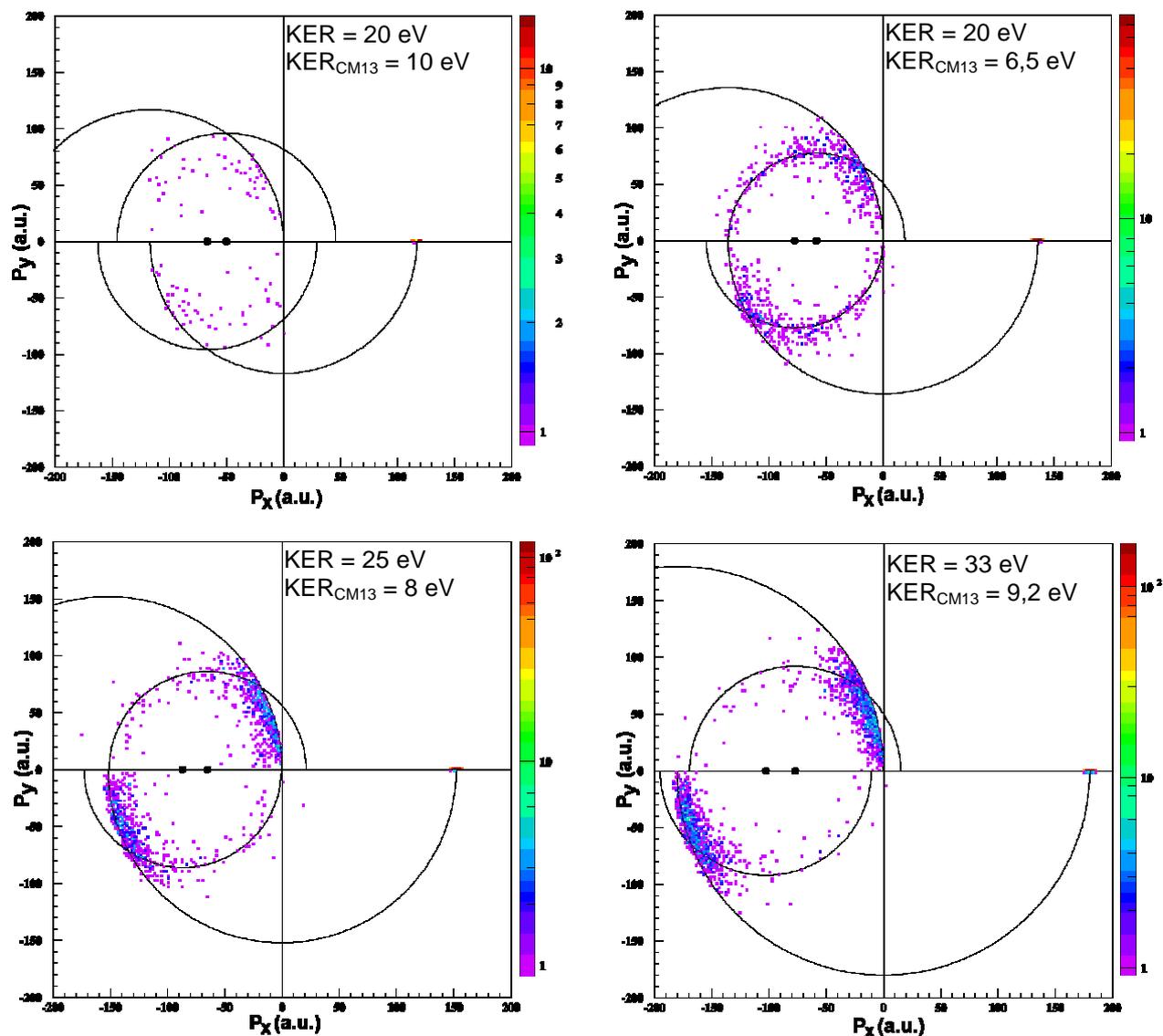


Figure V- 34 : Diagramme de Newton de la voie $C^+/O^+/O^+$ dont le O^+ le plus énergétique est choisi comme référence du repère. Différentes combinaisons de $(KER; KER_{CM13})$ sont présentées. Pour chaque cas, les cercles de rayon le plus grand correspondent aux distributions d'impulsions des fragments attendues dans le cas d'une fragmentation concertée synchrone. Ceux de plus petit rayon correspondent à une fragmentation séquentielle.

\ddot{u} ($KER=20$ eV ; $KER_{CM13} = 10$ eV) : par la relation (5.4) on calcule que l'impulsion du O^+ correspondante est $P_2 = 117$ u.a. On filtre alors les événements sur $P_2 = 117 \pm 5$ u.a.. La

statistique de ce diagramme est faible, mais on croit y deviner une tendance des impulsions du C^+ ($n^{\circ}1$) et du O^+ ($n^{\circ}3$) plus à suivre les cercles correspondant à une fragmentation séquentielle que ceux d'une concertée synchrone symétrique.

\ddot{u} (KER=20 eV ; KER_{CM13} = 6,5 eV) : l'impulsion du O^+ ($n^{\circ}2$) correspondante est $P_2 = 136$ u.a. (± 5 u.a. sur le diagramme). Cette fois la statistique est meilleure, et on observe très clairement les points qui décrivent le cercle de fragmentation séquentielle correspondant (cercle de plus petit rayon). On remarque aussi que des O^+ ($n^{\circ}3$) sont situés à l'origine du diagramme, ce qui signifie qu'ils ont été émis au repos. Sur le fragment O^+ ($n^{\circ}3$), l'énergie libérée au cours de la fragmentation de CO^{2+} a complètement compensé la vitesse de l'ion moléculaire acquise lors de la première dissociation entre O^+ et CO^{2+} .

\ddot{u} (KER=25 eV ; KER_{CM13} = 8 eV) : l'impulsion du O^+ ($n^{\circ}2$) correspondante est $P_2 = 152$ u.a. (± 5 u.a. sur le diagramme). On se trouve ici dans un cas plus intermédiaire où l'intensité de la fragmentation séquentielle s'efface laissant place à une fragmentation concertée.

\ddot{u} (KER=33 eV ; KER_{CM13} = 9,2 eV) : l'impulsion du O^+ ($n^{\circ}2$) correspondante est $P_2 = 180$ u.a. (± 5 u.a. sur le diagramme). Nous sommes ici essentiellement en présence d'une fragmentation concertée synchrone symétrique.

La figure V-35 représente le diagramme de Newton de tous les événements correspondant à $C^+/O^+/O^+$. Les points décrivant les cercles de fragmentation séquentielle sont minoritaires.

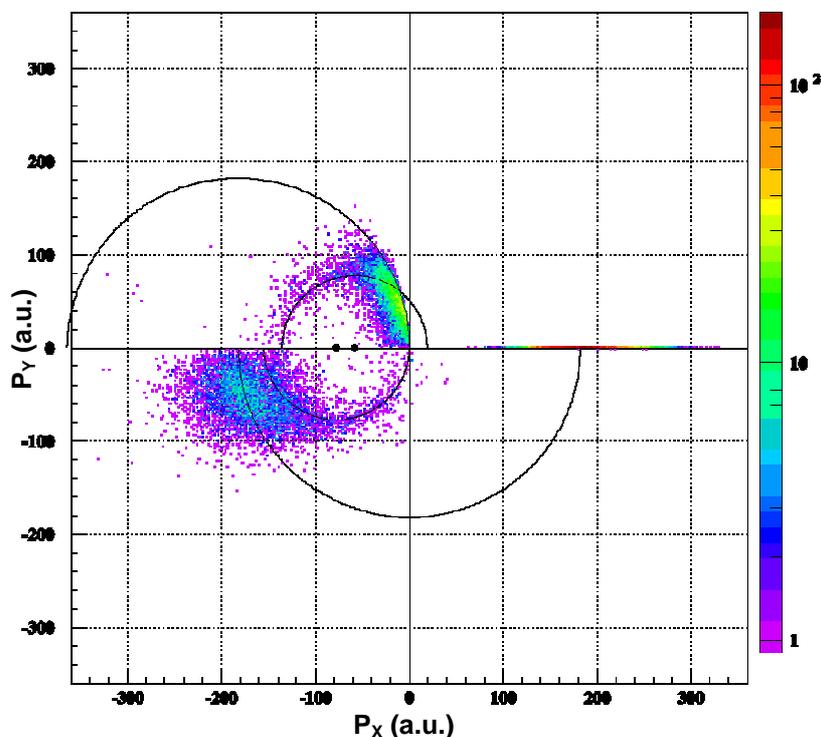


Figure V- 35 : Diagramme de Newton de la voie $C^+/O^+/O^+$ dont le O^+ le plus énergétique est choisi comme référence du repère. Toutes les combinaisons (KER;KER_{CM13}) sont superposées. Les cercles de la fragmentation concertée synchrone symétrique sont représentés pour le P_{2X} majoritaire.

Le diagramme de Newton expérimental de $C^+/O^+/O^+$ semble suivre dans son ensemble des cercles correspondant à la fragmentation concertée synchrone symétrique, avec cependant un comportement séquentiel lorsque ($KER \approx 20$ eV; $KER_{CM13} = 6,5$ eV). Si cette dynamique était concertée asynchrone, nous ne pourrions pas observer, sur le diagramme de Newton, la rotation de l'ion moléculaire métastable se dessiner. De plus ce comportement séquentiel se produit pour un domaine (KER ; KER_{CM13}) réduit, ce qui semble indiquer la contribution d'un (ou d'un nombre restreint) état de l'ion moléculaire CO^{2+} ; ce n'est pas directement la première dissociation qui influence la deuxième. Essayons d'autres méthodes d'analyse qui permettront de déterminer rapidement et sans équivoque le type de dynamique mise en jeu.

III.3 Répartition du KER entre les différents fragments

Nous avons vu au paragraphe II-3 comment déterminer la dynamique d'une fragmentation en analysant comment est répartie l'énergie cinétique entre les fragments. Ainsi après avoir présenté le KER de la voie de fragmentation, nous appliquerons pas à pas l'analyse énoncée au paragraphe II-3.

III.3.a Distributions de KER

Avant de présenter la façon dont l'énergie cinétique libérée (KER) se répartit entre les fragments C^+ , O^+ et O^+ , comparons la dans les cas où le projectile est un Ni^{24+} à 8 MeV/u ($k = 1,3$) (Fig. V-36) ou des ions He^+ à 250 keV, Xe^{18+} à 5,9 MeV/u ($k=1,2$) et Xe^{43+} à 5,9 MeV/u ($k = 2,8$) (Fig.V-37).

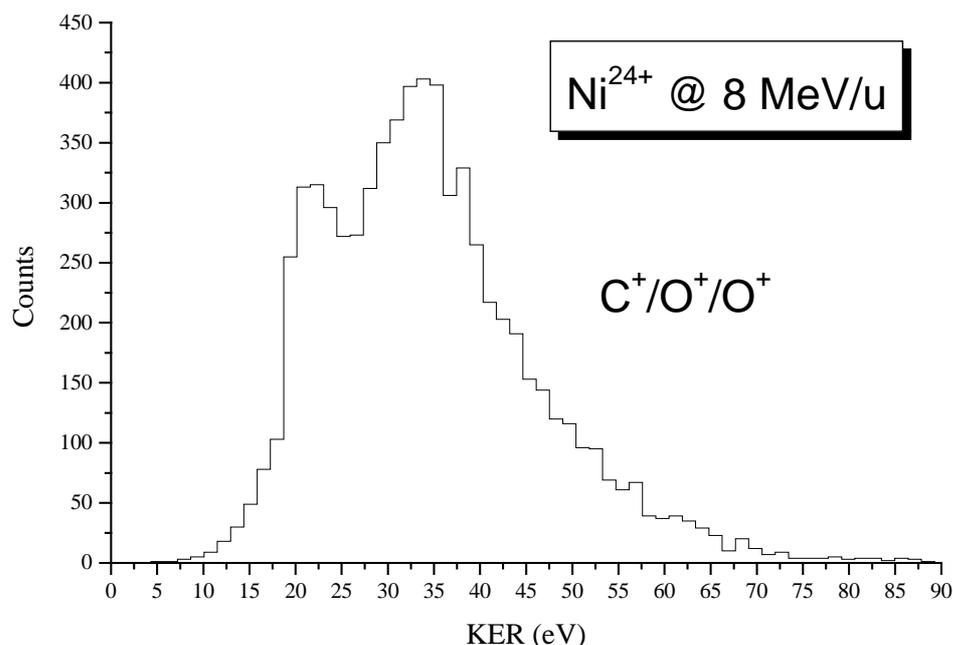


Figure V- 36 : Distribution de KER de la voie $C^+/O^+/O^+$ induite par impact de Ni^{24+} à 8 MeV/ u sur CO_2 obtenu dans le cadre de ce travail.

Toutes ces distributions sont très similaires, et d'ailleurs Siegmann *et al* ont remarqué que l'influence du projectile sur la distribution de KER est très léger comparé à celle observée dans le cas de molécules diatomiques. Par contre, ils ont remarqué que, comme dans le cas de molécules diatomiques, le modèle de l'explosion coulombienne, même en prenant en compte les modes de vibration de la molécule cible, reproduit bien la moyenne de la distribution de KER, mais pas sa largeur. A nouveau, les états excités de l'ion moléculaire transitoire jouent un rôle non négligeable.

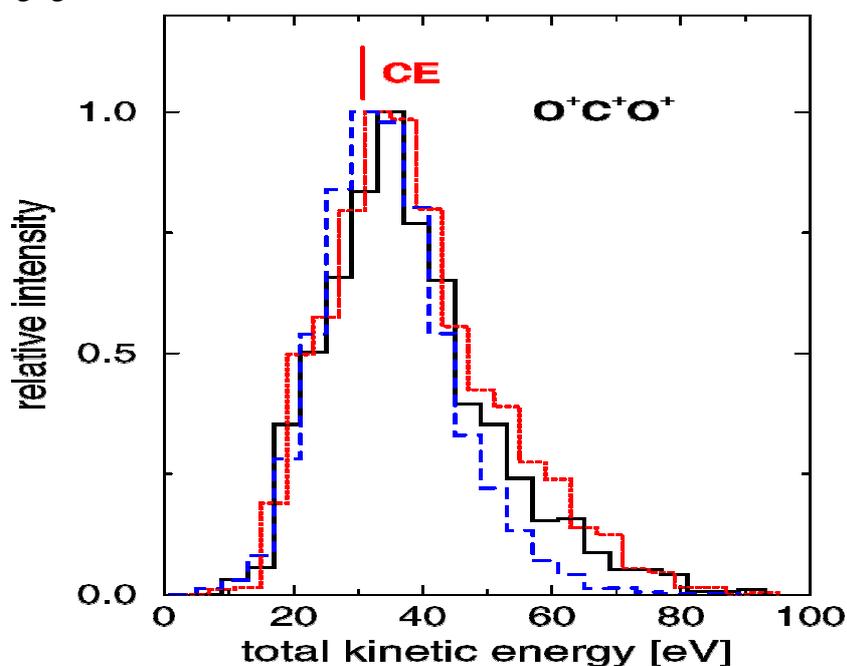


Figure V- 37 : Distribution de KER de la voie C⁺/O⁺/O⁺ induite par impact de He⁺ à 250 keV (---), Xe⁴³⁺ (....) et Xe¹⁸⁺ (en continue) à 5,9 MeV/u, sur CO. La moyenne de la distribution attendue par le modèle de l'explosion coulombienne (CE) est représentée.. [Siegmann 2002]

III.3.b Résultats de la répartition du KER

Nous avons représenté sur la figure V-38 les énergies cinétiques emportées par les différents fragments en fonction du KER libéré au cours de la fragmentation de CO₂ en C⁺/O⁺/O⁺. Nous avons aussi reporté sur ces figures les proportions d'énergies cinétiques des cas particuliers décrits dans le paragraphe II-3.a.

La figure V-38 montre que la répartition du KER sur les fragments n'est pas faite de manière égale (les 3 répartitions ne suivent pas la droite de pente 33,33%) et qu'il n'y a pas de comportement de fragmentation à deux corps décelable (pente de 63,63 %). En fait, le carbone qui est au centre de la molécule linéaire prend très peu d'énergie cinétique et la répartition du KER est maximale sur les deux O⁺ (autour de 50%), ce qui est en complet accord avec une dynamique de fragmentation concertée synchrone symétrique. On remarque que par définition des fragments 2 et 3 (les deux O⁺ sont discriminés selon leurs énergies cinétiques) il est normal que les fragments 3 et 1 se complètent énergétiquement, ce qui

explique pourquoi $\varepsilon_3 < 50\%$. Il est cependant difficile sur ces diagrammes d'identifier les événements qui correspondent à la voie de fragmentation minoritaire que nous croyons avoir décelée précédemment (on peut deviner la fragmentation séquentielle sur les figures V-38.c et a, aux abscisse $KER = 20$ eV car ε_3 et ε_1 prennent toute une gamme de valeur qu'ils n'ont pas pour d'autres KER).

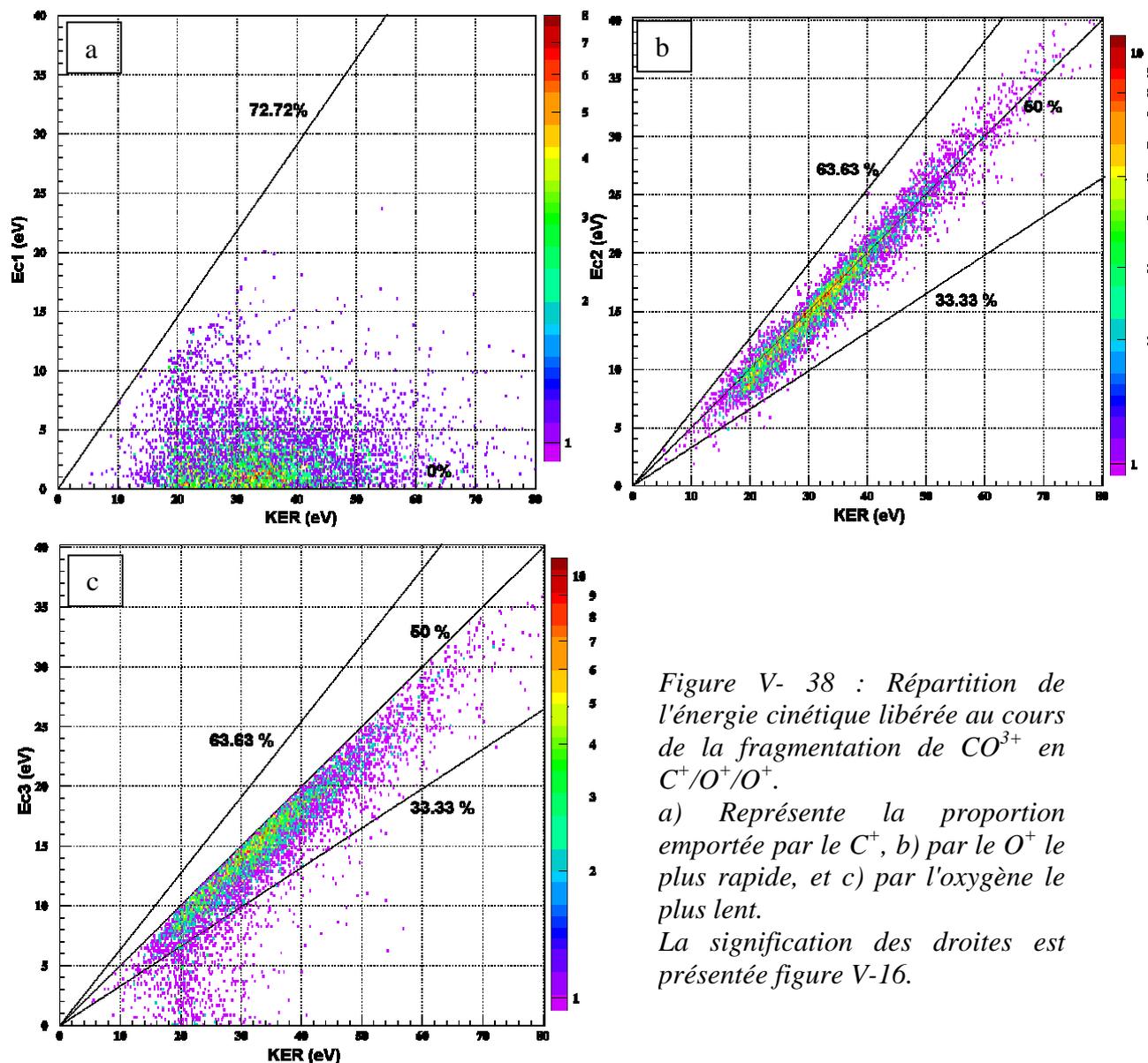


Figure V- 38 : Répartition de l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation de CO^{3+} en $C^+/O^+/O^+$.

a) Représente la proportion emportée par le C^+ , b) par le O^+ le plus rapide, et c) par l'oxygène le plus lent.

La signification des droites est présentée figure V-16.

III.3.c Analyse du diagramme de Dalitz

Nous avons tracé le diagramme de Dalitz de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$ (Fig.V-39). Ce diagramme n'est défini que sur les $x_D > 0$ puisque par définition le fragment 2 est plus énergétique que le 3. Sur ce diagramme, nous pouvons observer que $e_1 \approx 0$ ($y_D \approx -0,3$) dans la majorité des cas, et que e_2 et e_3 sont très proches de 0,5. Ceci est en parfait accord avec l'hypothèse que les fragments $C^+ + O^+ + O^+$ sont issus majoritairement d'une fragmentation

concertée synchrone symétrique de la molécule linéaire CO_2 . Cependant, tous les points du diagramme ne sont pas regroupés seulement dans cette configuration, notamment la structure dans la partie droite supérieure du diagramme.

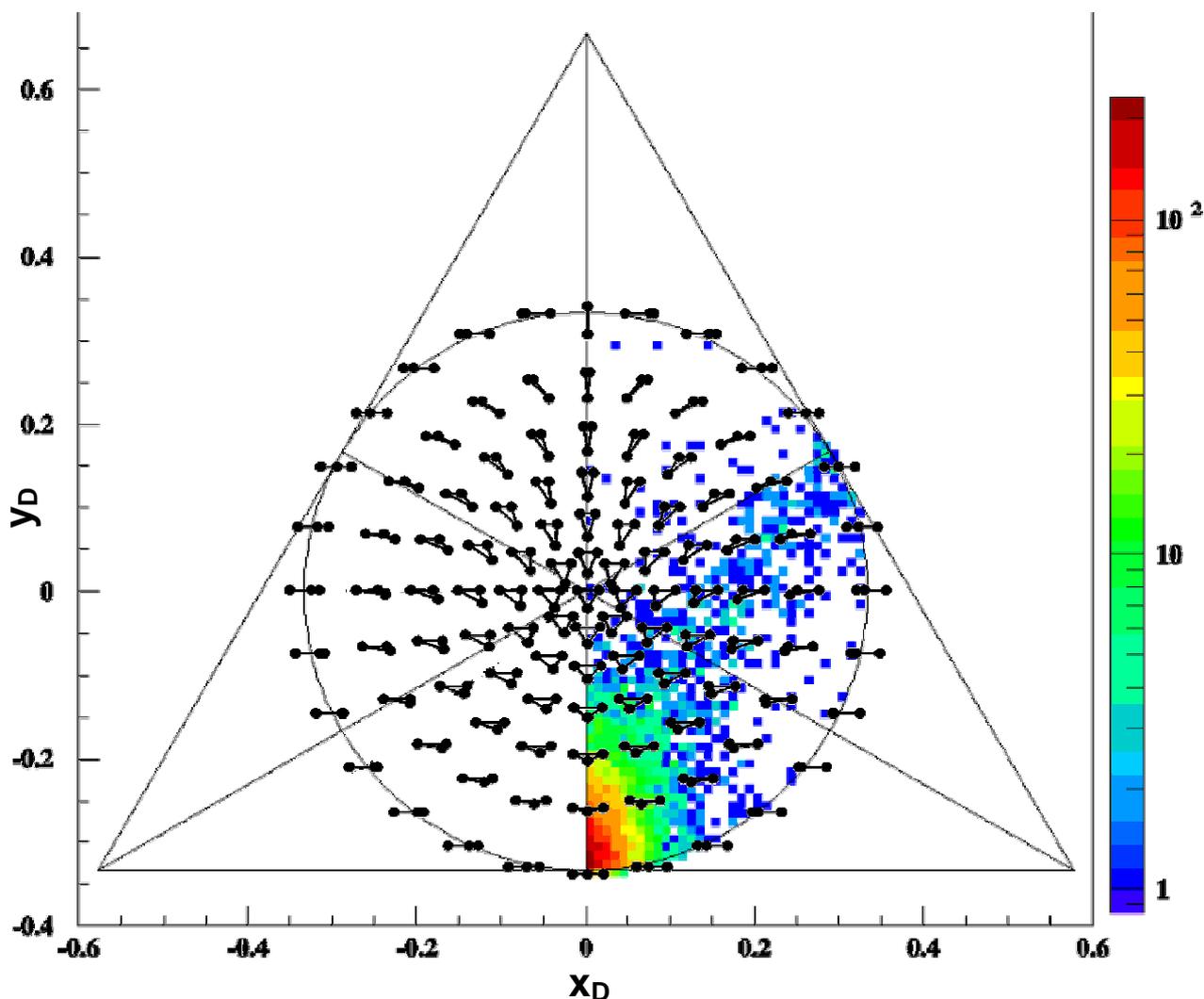


Figure V- 39 : Diagramme de Dalitz expérimental de la fragmentation de CO_2 selon la voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$. Sur ce diagramme sont superposées les géométries de diagrammes de Newton réduits correspondants.

Si l'on fait le lien entre le diagramme de Dalitz obtenu et le diagramme de Newton réduit (Fig. V-39), on voit que la structure qui se détache de la fragmentation concertée synchrone symétrique (majoritaire) suit un chemin particulier du diagramme de Dalitz, correspondant à la rotation des fragments 1 et 3 pour aller jusqu'à la complète inversion de position (dans l'espace des quantités de mouvement) des ions : le O^+ le moins énergétique possède alors très peu d'impulsion et se trouve émis entre le C^+ et le O^+ qui se partage équitablement le KER ($e_3 \geq 0$). On peut alors supposer qu'une première liaison est rompue créant ainsi deux fragments $\text{O}^+ + \text{CO}^{2+}$. La deuxième rupture de liaison (de CO^{2+}) se produit

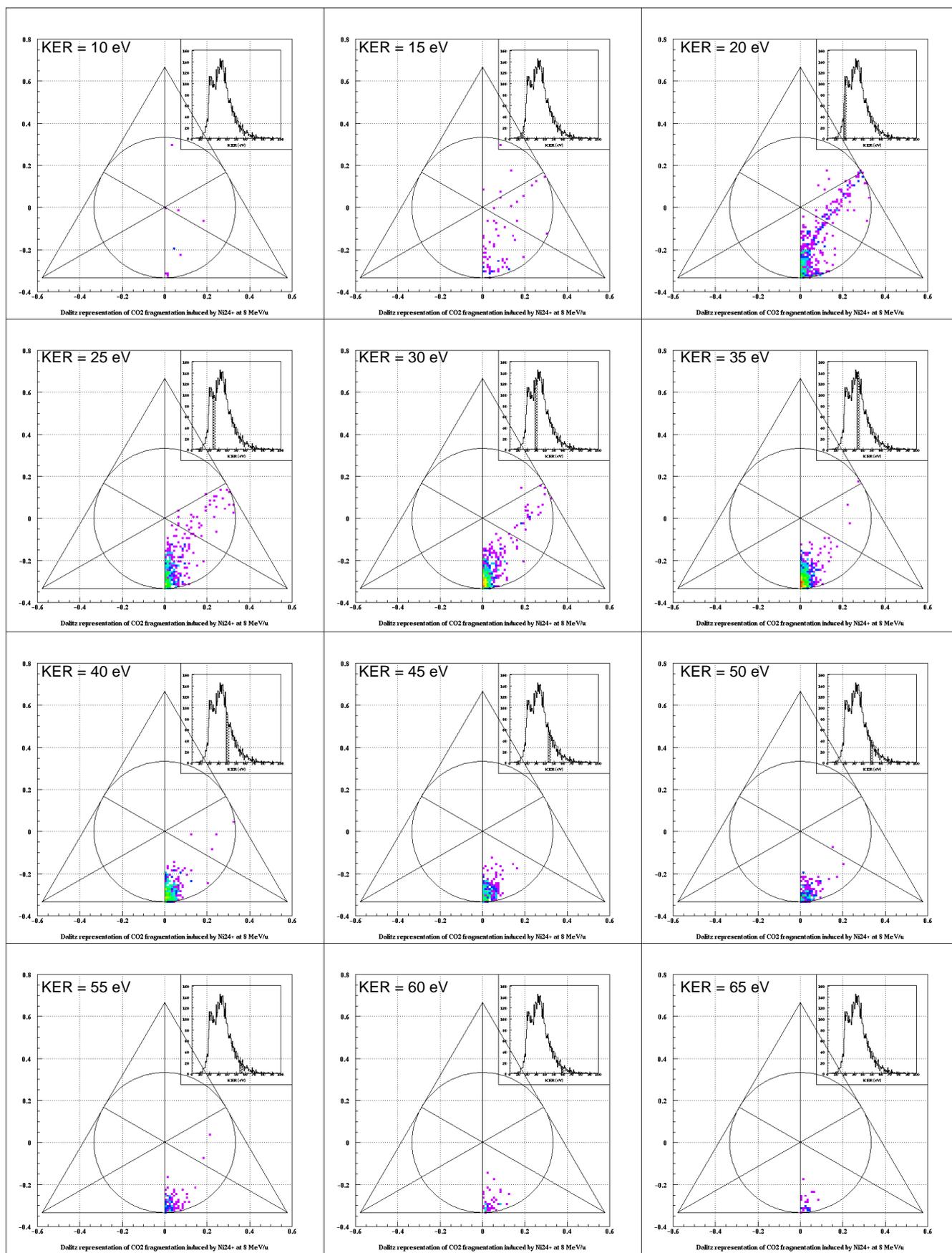


Figure V- 40 : Diagramme de Dalitz expérimental de la fragmentation de CO₂ selon la voie C⁺/O⁺/O⁺ pour différentes valeurs de KER représentée sur le spectre correspondant dans chaque partie en haut à droite.

dans un intervalle de temps assez long pour que l'ion moléculaire métastable CO^{2+} ait le temps d'effectuer une rotation. Ainsi le "chemin" pris par la structure sur le diagramme de Dalitz correspond à différents instants de fragmentation au cours de la rotation de CO^{2+} . Cette dynamique entre dans le cadre de la fragmentation séquentielle et est en parfait accord avec ce que nous avons énoncé précédemment en étudiant les diagrammes de Newton (III-2.c).

La question qui se pose alors est de savoir si la fragmentation que nous désignons comme séquentielle cohabite toujours avec la fragmentation concertée synchrone symétrique majoritaire, ou y a-t-il des conditions où celle-ci est prédominante ou absente? Pour cela nous allons étudier l'évolution du diagramme de Dalitz en fonction du KER de la fragmentation. Les différentes représentations de la figure V-40 présentent chacune le diagramme de Dalitz de la voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ pour une sélection de KER déterminé (représenté en haut à droite sur chaque diagramme). On observe au fil de la figure V-40 que la fragmentation séquentielle n'apparaît qu'à des KER en dessous d'un certain seuil (en dessous de 40 eV). Pour mieux mettre en évidence l'influence du KER sur la fragmentation séquentielle, regardons l'évolution de la coordonnée x_D en fonction de l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation (Fig. V-41).

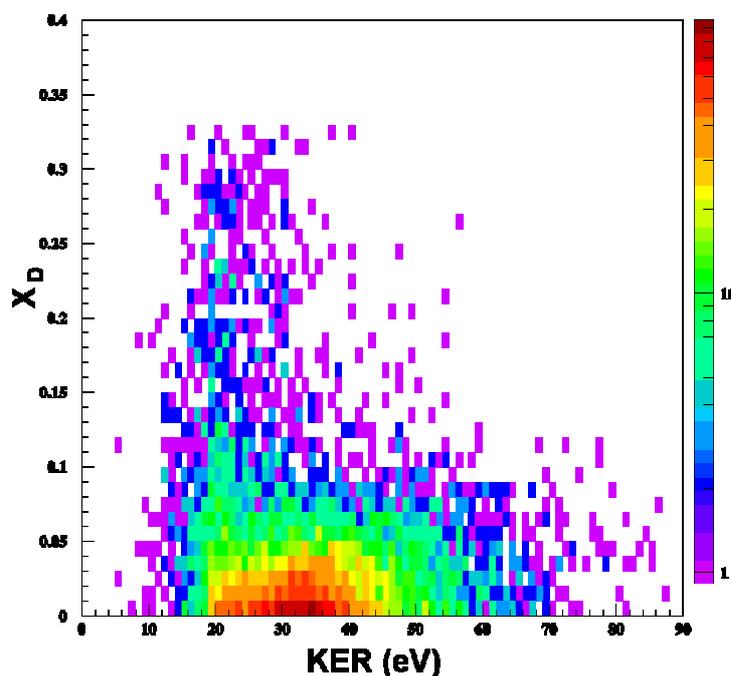


Figure V- 41 : Coordonnée réduite x_D en fonction du KER de la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$. Les $x_D > 0,15$ ne correspondent pas à une fragmentation concertée synchrone symétrique. Cette autre dynamique de la fragmentation apparaît pour des KER autour de 20 eV.

La figure V-41 révèle bien que les événements correspondants à la fragmentation séquentielle ($x_D > 0,15$) n'apparaissent plus au delà de $\text{KER} > 30$ eV. Par ailleurs lorsque ces événements existent ($\text{KER} < 30$ eV), il n'y a pas de dépendance entre KER et x_D , ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'une fragmentation séquentielle où les deux dissociations sont complètement décorréélées. Enfin les événements correspondants à la fragmentation séquentielle

n'apparaissent pas dès les 10 eV de la distribution de KER. Il semble qu'il faille que le KER atteigne une vingtaine d'eV pour voir la structure. La fragmentation séquentielle serait donc due à la population d'un état métastable de CO^{2+} . Si c'est le cas, la structure devrait mieux se voir si on ne prend en compte que l'énergie cinétique libérée dans le centre de masse de CO^{2+} . La figure V-42 présente x_D en fonction de l'énergie cinétique libérée dans le centre de masse de CO^{2+} ($\text{KER}_{\text{CM13}} = \text{KER} - (\frac{P_2^2}{2m_2} + \frac{P_3^2}{2(m_1+m_3)})$).

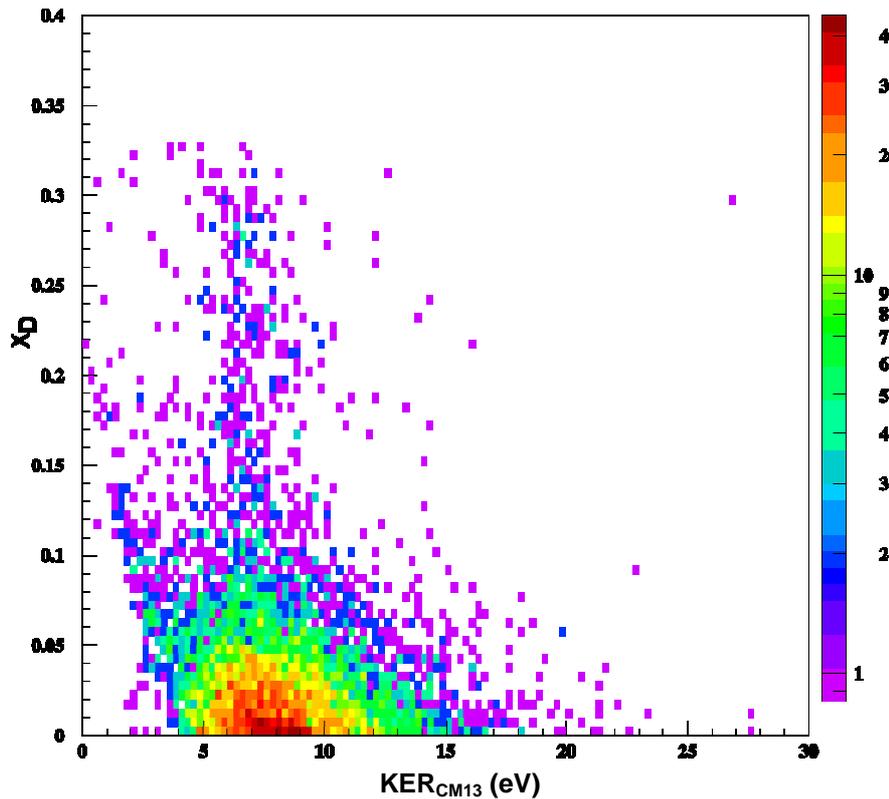


Figure V- 42 : Coordonnée réduite x_D en fonction de l'énergie libérée dans le centre de masse de CO^{2+} KER_{CM13} dans le cadre de la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ induite par des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u.

En effet, il est plus aisé d'identifier la fragmentation séquentielle lorsqu'on regarde x_D en fonction de KER_{CM13} . La structure verticale correspond à la fragmentation séquentielle puisqu'elle atteint le x_D maximum. On remarque surtout que la fragmentation séquentielle se produit pour une énergie libérée par CO^{2+} bien déterminée autour de 6,5 eV. C'est donc bien un état métastable de CO^{2+} qui est responsable de ce caractère séquentiel. D'après la déconvolution du spectre de KER de la voie C^+/O^+ du monoxyde de carbone (Chap.IV §II.1.b.) on peut associer un KER de 6,5 eV à l'état $3^1\Sigma^+$, qui est un état prédissociatif, comme le montre les figures I-21 et IV-14. De plus, cette énergie de 6,5 eV se trouve dans la zone de KER de la voie de fragmentation C^+/O^+ mesurée par Weber *et al* [Weber 2001], où l'approximation axiale n'est pas possible à cause des états métastables qui permettent à la

molécule d'effectuer une rotation avant de se fragmenter. Nous pouvons donc proposer que la dissociation associée à ce KER de 20 eV se fasse séquentiellement en $O^+ + CO^{2+}$ avec population de l'état $3^1\Sigma^+$ de l'ion moléculaire résiduel.

On remarque aussi que la figure V-42 possède une structure inclinée qui semble se dégager aux basses énergies de KER_{CM13} . L'inclinaison de cette structure montrant une dépendance avec l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation de CO^{2+} peut suggérer, comme nous le verrons plus tard (Chap.V §IV-2), un caractère concerté asynchrone de la fragmentation.

III.3.d Répartition du KER en fonction de θ

Nous avons tracé les différents ε_i en fonction de θ sur les figures V-43.a, b et c ainsi que les fonctions déterminées au Chap.V §II-3.b (Domaine de définition des ε_i et cas de la fragmentation concertée synchrone symétrique). La distribution expérimentale ε_i , dans son ensemble tend à suivre la fonction de θ correspondante au cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique, ce qui renforce encore cette hypothèse sur la fragmentation de CO_2 en $C^+ + O^+ + O^+$.

En comparant les spectres V-43 b et c, on remarque que la relation existant entre ε_i et θ dans le cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique délimite le deuxième du troisième fragment. En effet la courbe correspond à $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ et d'après le classement des fragments il est normal que ε_2 soit défini au-dessus de la courbe et ε_3 en dessous.

Ces diagrammes, s'ils n'apportent pas d'informations supplémentaires quant à la dynamique de la fragmentation, nous seront très utiles pour sélectionner une autre voie de fragmentation incluant un fragment neutre : la voie $C^+/O^+/O$.

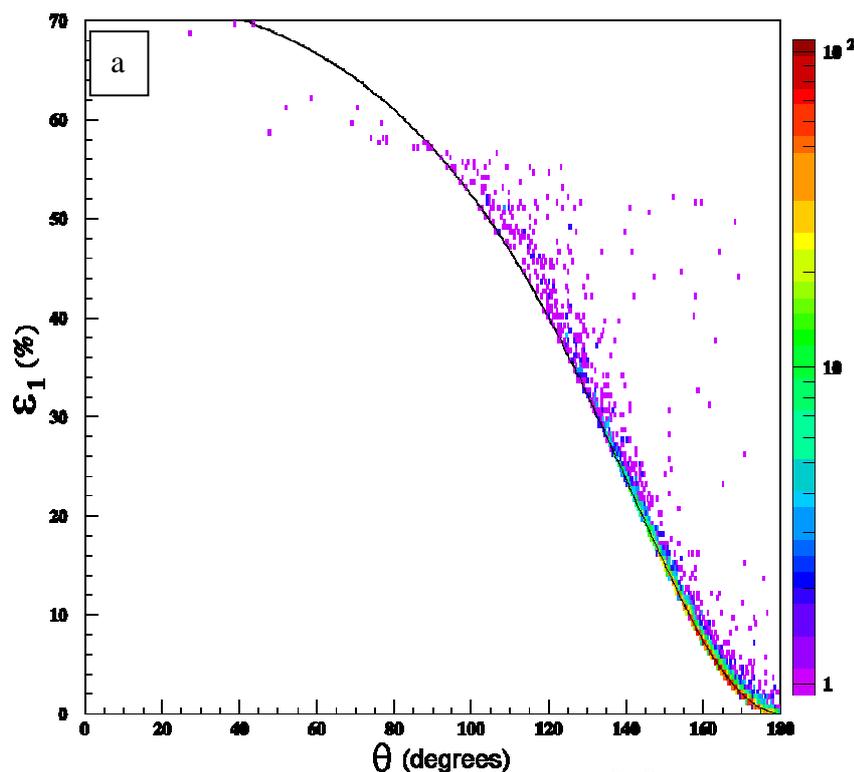
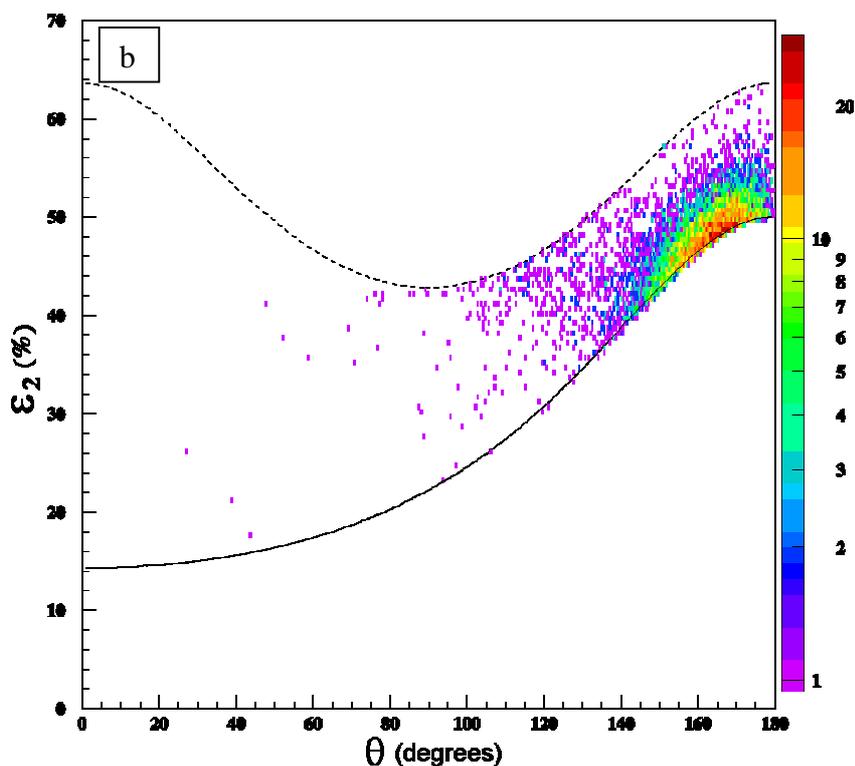
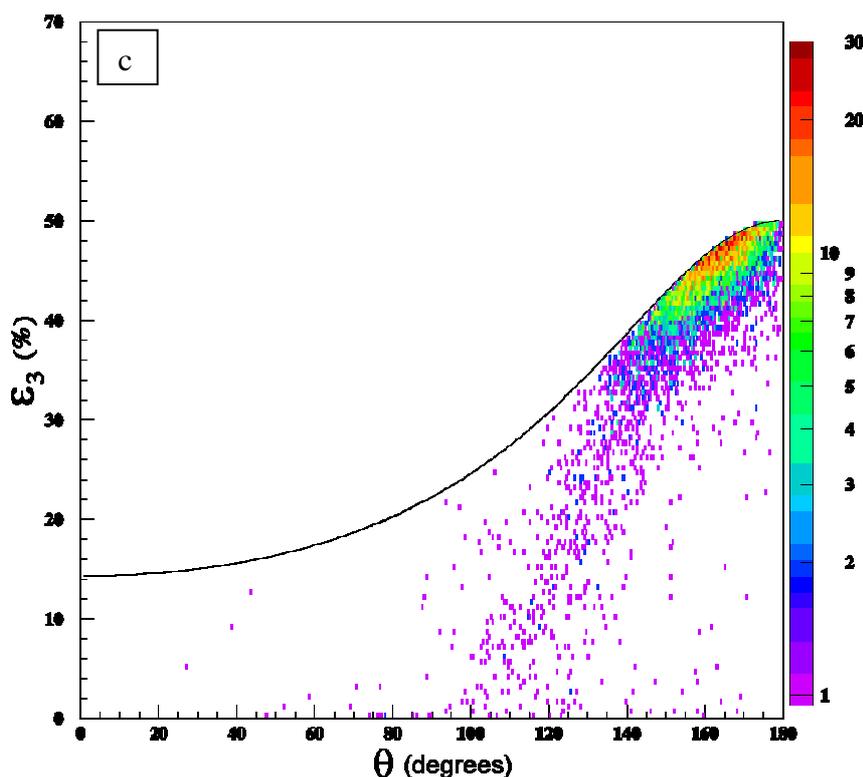


Figure V- 43 :
a) Corrélation expérimentale entre ε_1 et θ . La ligne continue représente relation qui existe entre ε_1 et θ lorsque la fragmentation est concertée synchrone symétrique (relation 5.13).



b) *Corrélation expérimentale entre ε_2 et θ . La ligne continue représente relation qui existe entre ε_2 et θ lorsque la fragmentation est concertée synchronie symétrique (relation 5.14). La ligne en pointillés correspond à la limite supérieure de ε_2 en fonction de θ (relation 5.12)*



c) *Corrélation expérimentale entre ε_3 et θ . La ligne continue représente relation qui existe entre ε_3 et θ lorsque la fragmentation est concertée synchronie symétrique (relation 5.15).*

Au cours de ce paragraphe nous avons vu que la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$ est principalement une dissociation concertée synchronie symétrique. Pour caractériser cette dynamique, nous avons utilisé différentes représentations, dont le diagramme de Dalitz qui est la plus appropriée. Même si la fragmentation concertée synchronie symétrique est majoritaire, nous avons pu observer que l'état de CO_2^{3+} associé à un KER de 20 eV se dissocie en $O^+ +$

CO^{2+} ($3^1\Sigma^+$) par une dynamique séquentielle. Selon les états peuplés au cours de l'ionisation de CO_2 en CO_2^{3+} , on peut observer différents comportements pour une même voie de fragmentation.

Nous allons maintenant étudier une autre voie de fragmentation, mais non symétrique cette fois : $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$

IV Voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$

IV.1 Comment mesurer la voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$?

Mesurer la voie de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$ n'est pas chose facile car la fragmentation moléculaire ne libère pas assez d'énergie pour donner au fragment neutre les quelques keV dont il a besoin pour pouvoir être détecté par des galettes de microcanaux. Nous ne pourrons donc pas détecter ce fragment neutre, par contre, grâce à la conservation de la quantité de mouvement, nous allons pouvoir déterminer ses caractéristiques cinématiques.

IV.1.a Des voies inséparables

Jusqu'alors, nous avons utilisé la conservation de la quantité de mouvement pour remonter au point de collision et améliorer notre résolution. Cette conservation de l'impulsion permet aussi de remonter au fragment non détecté. Cela se fait au prix d'une moins bonne résolution mais qui reste tout à fait raisonnable ($\Delta P/P = 15 \cdot 10^{-3}$ au lieu de $5 \cdot 10^{-3}$ lorsque tous les fragments sont détectés). Cela implique une zone de collision la plus petite possible et la connaissance des caractéristiques cinétiques de la cible. Lors de l'expérience, le faisceau d'ions Ni^{24+} de 8 MeV/u a une largeur FWHM de 0,9 mm et peut donc être considéré comme fin (cf. Chap III-§II-3.c). De plus, la cible étant un jet supersonique monocinétique (cf. Chap III-§II-4), on peut alors déterminer avec une erreur réduite les caractéristiques du centre de masse de la cible au moment de la collision : il se trouve au point $\begin{pmatrix} 0 \pm 2 \\ 1,5 \pm 0,45 \\ -0,9 \pm 0,6 \end{pmatrix}$ (en mm),

animé d'une vitesse $\begin{pmatrix} 0 \pm 10 \\ 677 \pm 145 \\ 0 \pm 10 \end{pmatrix}$ (en m/s). On peut alors déterminer les caractéristiques cinématiques du fragment oxygène neutre en détectant en coïncidence les deux fragments C^+ et O^+ (double coïncidence).

Toutefois la double coïncidence stricte (seulement deux fragments détectés) de C^+ et O^+ ne correspond pas seulement à la voie de fragmentation mettant en jeu le fragment oxygène neutre (voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$). Celle-ci inclut en effet aussi les ions non détectés des voies $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$, $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^{2+}$, $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^{3+}$, etc.... En effet, les galettes microcanaux ayant au maximum

une efficacité de détection de 60% (cf. Annexe A), certains ions O^{q+} ($q \geq 1$) ne seront pas détectés lors de la triple coïncidence, et apparaîtront alors comme une double coïncidence dont un des fragments est manquant. La contribution des ions O^{3+} et O^{4+} est négligeable, puisque nous avons vu dans le tableau V-A que la voie $C^+/O^+/O^{3+}$ représente 4% de la voie $C^+/O^+/O^+$ et la voie $C^+/O^+/O^{4+}$ en représente 1%. Par contre la voie $C^+/O^+/O^{2+}$ représente 40% de la voie $C^+/O^+/O^+$, et n'est donc pas directement négligeable. Cependant nous allons voir dans le paragraphe suivant que ces différentes voies de fragmentation ne libèrent pas la même énergie sur les fragments, ce qui permettra de vérifier si nous pouvons négliger leurs contributions ou non.

IV.1.b Des dynamiques séparables

α) Négliger certaines voies de fragmentation

Lorsqu'on choisit les événements où seuls un C^+ et un O^+ sont détectés, on sélectionne alors principalement quatre voies de fragmentation $C^+/O^+/O$, $C^+/O^+/O^+$, $C^+/O^+/O^{2+}$ et $C^+/O^+/O^{3+}$. Les trois dernières voies peuvent être mesurées en triple coïncidence, et être ainsi parfaitement identifiées avec leurs sections efficaces relatives déterminées.

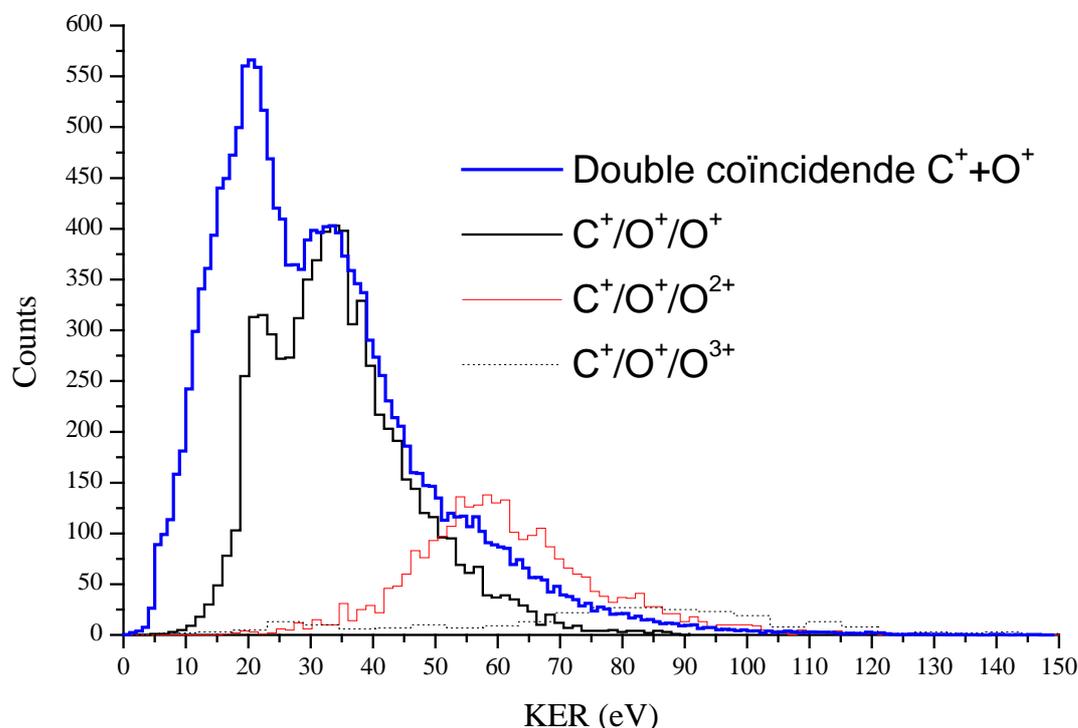


Figure V- 44 : Comparaison des KER de trois voies de fragmentation rigoureusement identifiées par triple coïncidence avec le KER obtenu pour la double coïncidence $C^+ + O^+$. Les intensités relatives des spectres de KER obtenues en triple coïncidence sont respectées. Le spectre de double coïncidence a son intensité ajustée sur le pic de 35 eV du KER de la voie $C^+/O^+/O^+$ par une division de son intensité par le facteur 5,8.

Le KER associé à chacune de ces voies est aussi mesuré. Le KER mesuré pour les événements avec un C^+ et un O^+ en double coïncidence sera donc une superposition des énergies libérées par ces trois voies de fragmentation à la voie $C^+/O^+/O$. Grâce au spectre de la figure V-44, nous pouvons considérer que tant que le spectre de KER ne dépasse pas 40 eV, les deux voies de fragmentation présentes dans la double coïncidence $C^+ + O^+$ sont principalement $C^+/O^+/O$ et $C^+/O^+/O^+$. Pour pouvoir comparer les spectres de double et de triple coïncidences, nous nous sommes arbitrairement ajustés sur le pic de 35 eV du spectre de KER de la voie $C^+/O^+/O^+$.

β). Séparer les deux dynamiques majoritaires

Si nous observons le diagramme de Newton reconstruit (les caractéristiques du O neutre ont été calculées) à partir de la double coïncidence $C^+ + O^+$ sans qu'un autre fragment ne soit détecté et tel que le $KER < 40$ eV, nous obtenons la figure V-45. Si l'on compare ce diagramme avec celui de la figure V-33, on y reconnaît le diagramme de Newton de la voie $C^+/O^+/O^+$, plus d'autres événements qui ne suivent pas cette dynamique. Ces autres événements sont donc associés à la voie $C^+/O^+/O$, et ne correspondent pas à une fragmentation concertée synchrone symétrique.

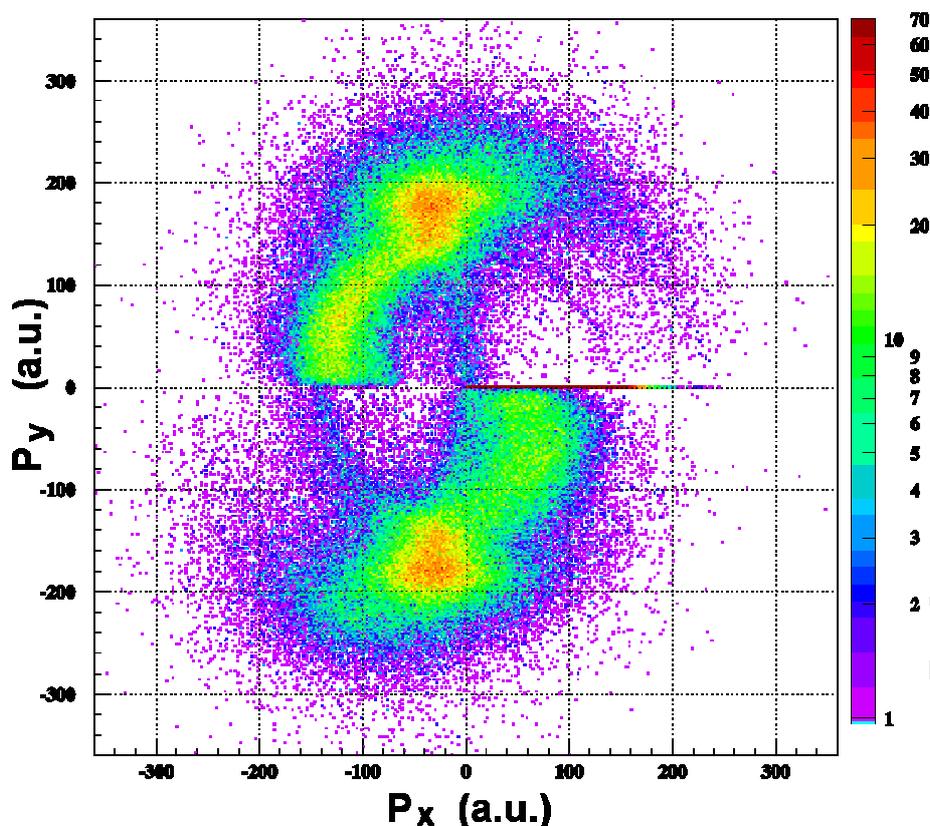


Figure V- 45 : Diagramme de Newton des événements correspondant à la détection d'un C^+ en coïncidence avec un O^+ . La dynamique du troisième fragment est déduite via la conservation de la quantité de mouvement. Le fragment C^+ est choisi comme axe de référence et le O^+ (deuxième fragment) comme vecteur coplanaire.

Pour séparer les deux voies et observer une différence de dynamique entre elles, on peut tracer la proportion d'énergie cinétique emportée par le deuxième fragment en fonction du KER (Fig. V-46) et comparer ce spectre à la figure V-38. La figure V-46 présente aussi les valeurs particulières de ϵ_2 :

- ü la limite de la fragmentation à deux corps : $\epsilon_2 = 63,63\%$;
- ü la répartition homogène sur les fragments : $\epsilon_2 = 33,33\%$;
- ü la fragmentation concertée synchronisée symétrique : $\epsilon_2 = 50\%$.

On observe nettement, une autre dynamique, située entre la dynamique à deux corps ($\epsilon_2 = 63,63\%$) et la fragmentation concertée synchronisée ($\epsilon_2 = 50\%$). Grâce à ce diagramme, nous pouvons séparer ces deux dynamiques, et donc isoler des événements issus de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O$ en choisissant ceux pour lesquels $\epsilon_2 > 53\%$.

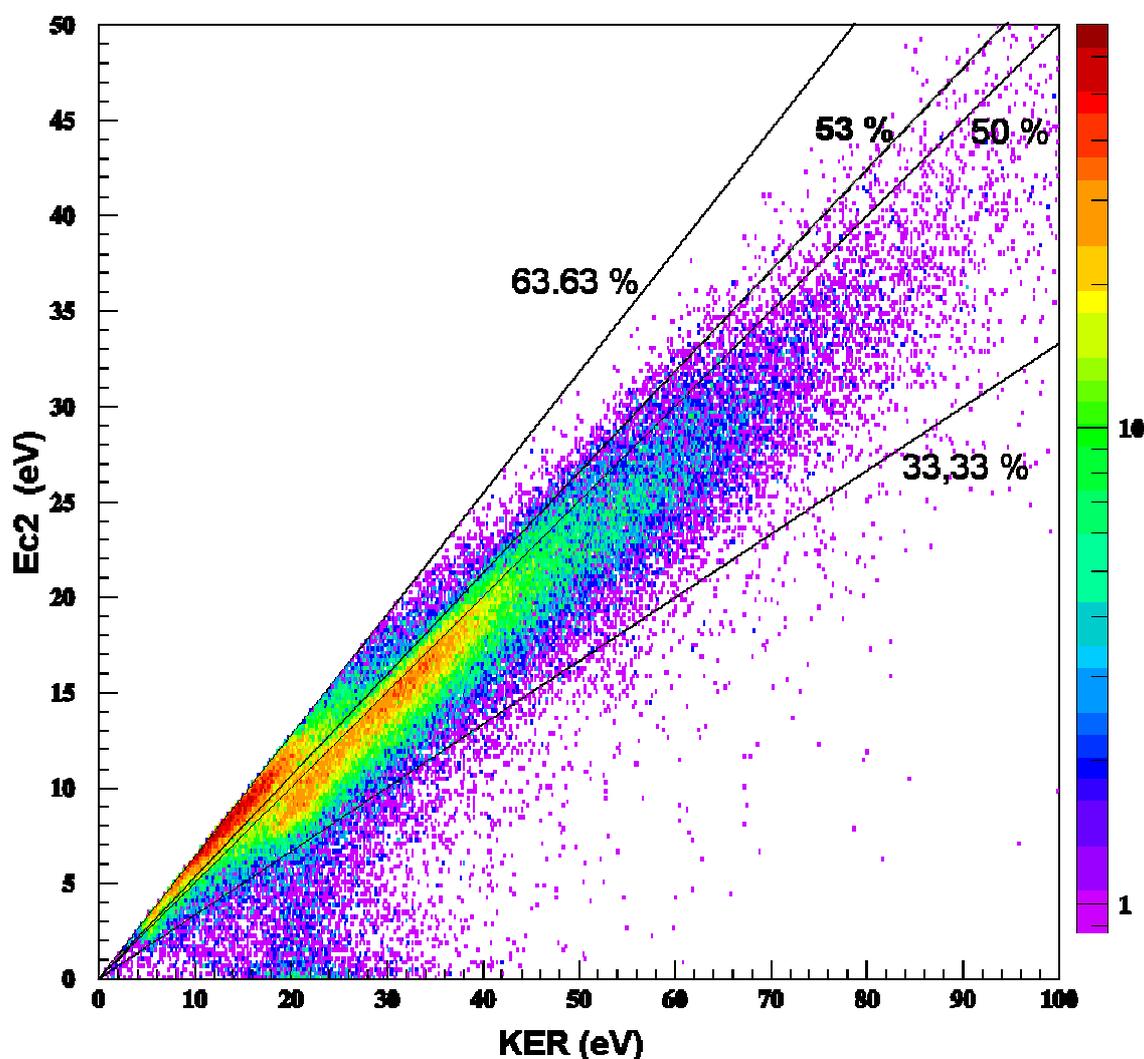


Figure V- 46 : Proportion du KER emportée par le fragment O^+ (ϵ_2) lors de la double coïncidence $C^+ + O^+$ dans le cas de la collision Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO_2 .

On peut également discriminer les deux voies grâce à une autre représentation. Nous avons vu précédemment les dépendances des ε_i avec θ (§III-2.b) qui sont caractéristiques de la dynamique de la fragmentation. La figure V-47 présente les dépendances des ε_i en fonction de θ dans le cas de la double coïncidence $C^+ + O^+$. Sur les spectres b) et c) de la figure V-47, on observe deux "îlots", l'un correspondant à une fragmentation concertée synchrone symétrique, l'autre à la voie de fragmentation $C^+ / O^+ / O$.

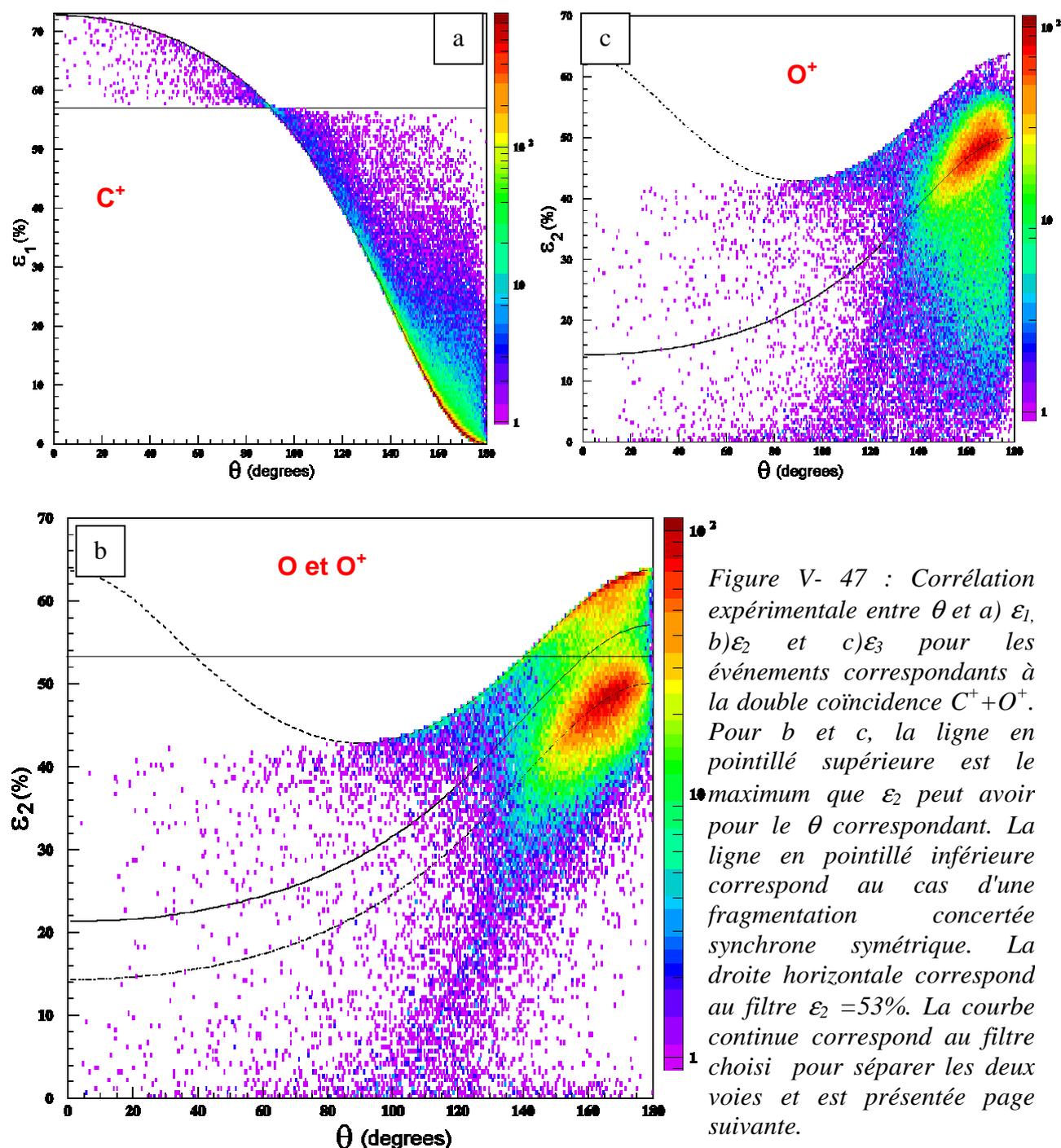


Figure V- 47 : Corrélation expérimentale entre θ et a) ε_1 , b) ε_2 et c) ε_3 pour les événements correspondant à la double coïncidence $C^+ + O^+$. Pour b et c, la ligne en pointillé supérieure est le maximum que ε_2 peut avoir pour le θ correspondant. La ligne en pointillé inférieure correspond au cas d'une fragmentation concertée synchrone symétrique. La droite horizontale correspond au filtre $\varepsilon_2 = 53\%$. La courbe continue correspond au filtre choisi pour séparer les deux voies et est présentée page suivante.

Discriminer les deux voies par une valeur fixe de $\varepsilon_2 = 53\%$ n'est pas des plus judicieux, car on voit très nettement que ce n'est pas suffisant pour séparer les îlots. C'est sur la figure V-47.b. que l'on distingue le mieux les deux "îlots", c'est donc elle qui va nous servir à discriminer les deux voies de fragmentation.

En utilisant la fonction mathématique caractéristique de la fragmentation concertée synchrone symétrique (relation 5.14), nous allons définir un filtre nous permettant de séparer les deux voies. Ainsi pour une double coïncidence C^+O^+ dont le $KER < 40$ eV,

$$\text{si } \varepsilon_2 > \frac{1}{\frac{16}{3}\cos^2(\theta/2)+2} + 7 \quad (5.18)$$

nous considérerons que nous sommes en présence de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O$ (Fig.V-47).

Maintenant que nous pouvons séparer les événements correspondants à la voie $C^+/O^+/O$, regardons d'un peu plus près la dynamique associée.

IV.2 Caractérisation de la dynamique de $C^+/O^+/O$

IV.2.a Diagramme de Dalitz des deux voies $C^+/O^+/O$ et $C^+/O^+/O^+$

La figure V-48 représente le diagramme de Dalitz de la double coïncidence C^+O^+ dont le KER est limité à 40 eV. On remarque très nettement la dynamique concertée synchrone symétrique, déjà rencontrée, au bas du diagramme. L'autre dynamique couvre un domaine allant de la valeur maximale que peut prendre ε_2 à la fragmentation concertée synchrone symétrique. Le cas où ε_2 est maximal correspond au cas d'une fragmentation à deux corps où le O^+ est émis en coïncidence avec l'ion moléculaire CO^+ . Les points du diagramme de Dalitz correspondant à la dynamique de la fragmentation de la voie $C^+/O^+/O$ suivent le bord du cercle inscrit dans le triangle équilatéral, ce qui signifie que les fragmentations sont colinéaires et que par conséquent l'énergie libérée par CO^+ varie en même temps que ε_2 . Nous étudierons plus tard ce point dans ce chapitre (cf. IV-3.c).

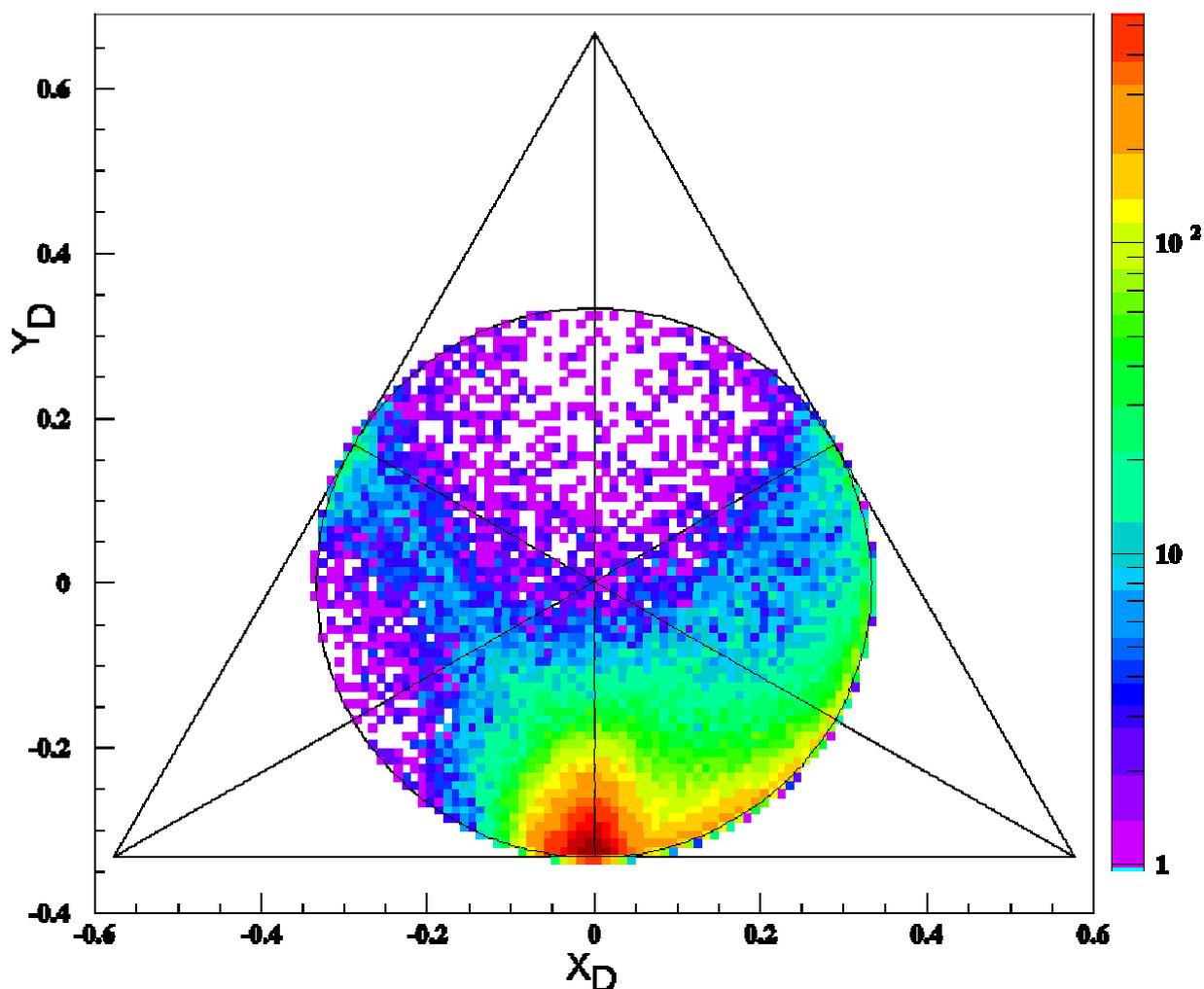


Figure V- 48 : Diagramme de Dalitz de la double coïncidence $C^+ + O^+$ dont le KER est limité à 40 eV.

IV.2.b Diagramme de Dalitz en fonction du KER

Au vu du diagramme de Dalitz (Fig.V-48), la dynamique de fragmentation de $C^+/O^+/O$ que nous cherchons à identifier peut être concertée asynchrone, concertée synchrone ou séquentielle. Si elle est majoritairement séquentielle la répartition de l'énergie cinétique sur les fragments issus de la fragmentation retardée ne doit pas dépendre du KER de la dissociation (nous avons remarqué cela figure V-38). Regardons donc comment évolue le diagramme de Dalitz en fonction du KER (Fig. V-49).

Pour les faibles énergies de KER, la dynamique de la fragmentation de $C^+/O^+/O$ ressemble à une fragmentation à deux corps, puis plus le KER augmente, plus cette dynamique prend un caractère concerté synchrone symétrique, pour finalement se perdre dans la voie de fragmentation $C^+/O^+/O^+$. Il semble donc que plus la voie de fragmentation $C^+/O^+/O$ libère de l'énergie cinétique, plus sa dynamique sera semblable à une dissociation de type concertée synchrone symétrique. Cette dépendance de la dynamique avec le caractère exothermique de la fragmentation est la signature d'une fragmentation concertée asynchrone,

où la dynamique de la première rupture de liaison influence la deuxième. Il y aurait rupture d'une des deux liaisons covalentes, libérant deux fragments, l'ion O^+ et l'ion moléculaire CO^+ . Puis ce dernier se fragmenterait plus ou moins vite selon l'énergie cinétique totale libérée au cours de la fragmentation.

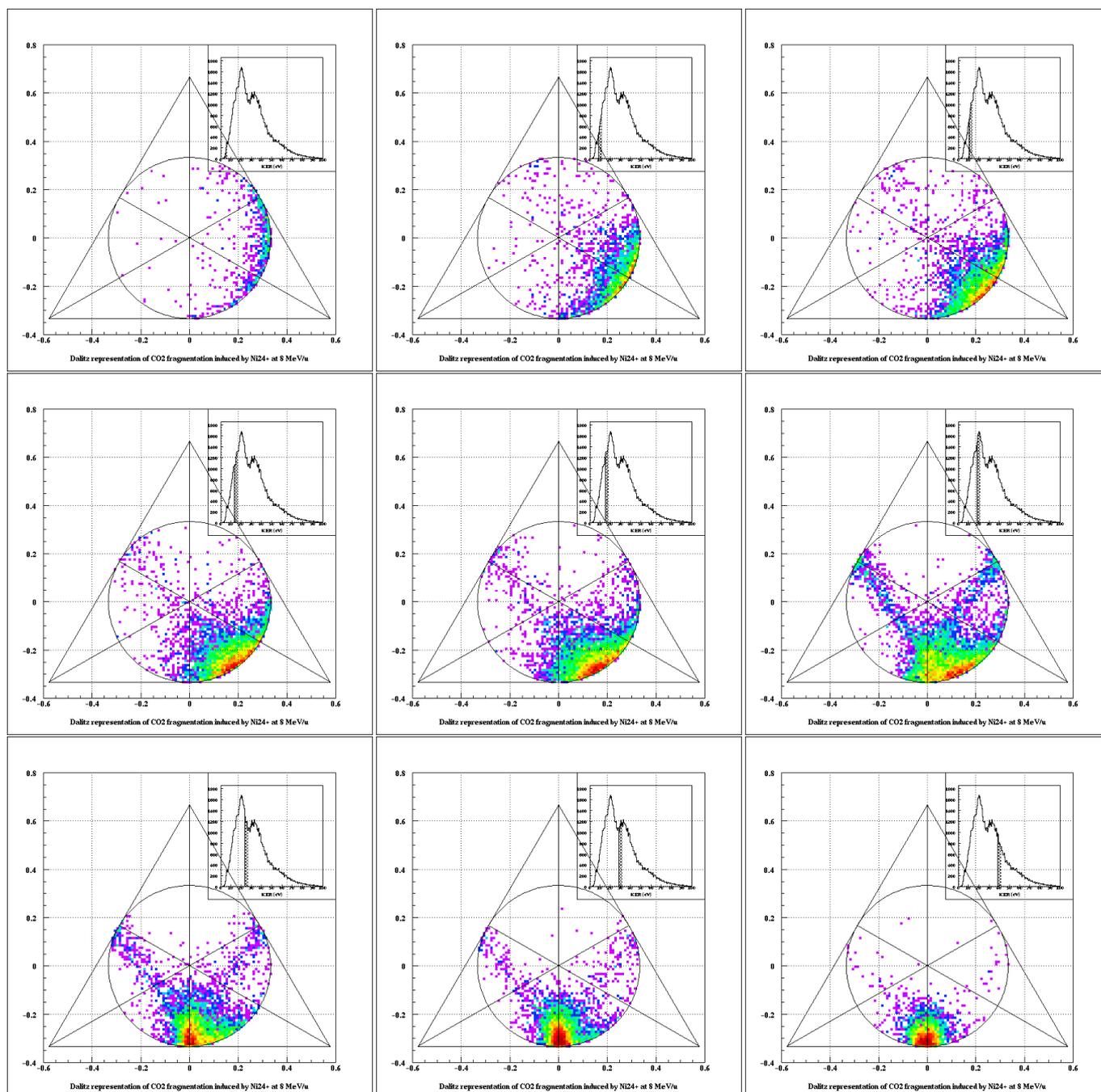


Figure V- 49 : Diagramme de Dalitz expérimental de la fragmentation de CO_2 selon les voies $C^+/O^+/O$ et $C^+/O^+/O^+$ pour différentes valeurs de KER représentée sur le spectre correspondant dans chaque partie en haut à droite.

Comme précédemment regardons l'évolution de la coordonnée x_D avec l'énergie cinétique libérée au cours de la fragmentation du fragment moléculaire transitoire (CO^+) (Fig.V-50).

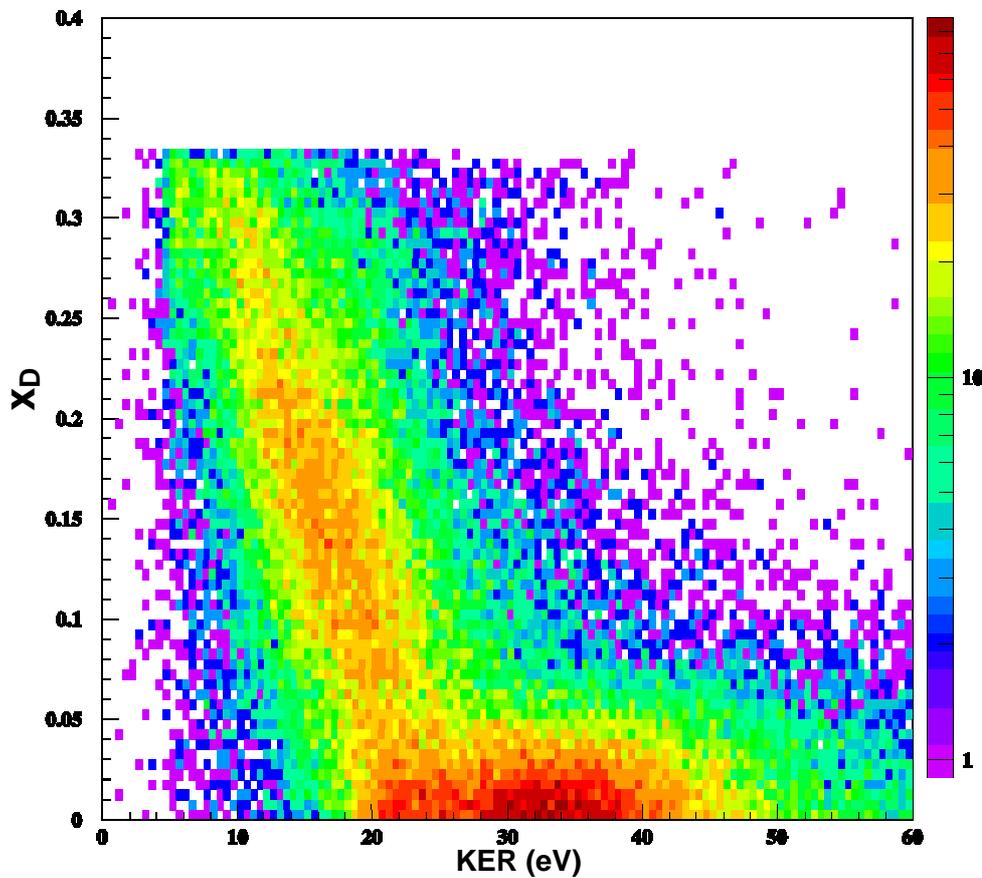


Figure V- 50 : Coordonnée réduite x_D en fonction de l'énergie libérée dans le centre de masse de CO^+ et CO^{2+} KER_{CM13} dans le cadre respectif des voies de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$ et $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ induite par des ions Ni^{24+} à 8 MeV/u.

Ce spectre est non filtré et comprend donc les deux voies de fragmentations $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$ et $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$. D'ailleurs on y retrouve une caractéristique de la voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$: la dynamique concertée synchrone symétrique ($x_D = 0$; $\text{KER} \approx 32$ eV) ; quant à la dynamique séquentielle elle est mieux révélée en considérant l'énergie libérée dans le centre de masse de CO^{2+} (structure verticale autour de $\text{KER}_{\text{CM13}} = 6,5$ eV). On rappelle que $x_D = (\epsilon_2 - \epsilon_3)/3^{1/2}$. On observe deux grandes caractéristiques de la dépendance de $(\epsilon_2 - \epsilon_3)$ avec le KER. Premièrement il existe un seuil de création de cette voie vers $\text{KER} \approx 5$ eV. Près de ce seuil, la valeur de ϵ_3 est minimale. Puis lorsque le KER augmente, la proportion d'énergie cinétique emportée par le fragment O prend de l'importance par rapport au fragment O^+ (x_D diminue). De plus, ce changement de proportion se fait linéairement avec le KER sans discontinuité jusqu'à un équilibre entre la proportion de KER emportée par le fragment O et celle emportée par le fragment O^+ ($x_D = 0$), cas caractéristique d'une fragmentation concertée synchrone symétrique. En suivant la continuité de la dépendance linéaire de x_D avec le KER, on peut

extrapoler le KER correspondant à la voie $C^+/O^+/O$ ayant une dynamique concertée symétrique synchrone, à une valeur d'environ 23 eV ; valeur inférieure au KER de la voie concertée symétrique synchrone $C^+/O^+/O^+$. Il semble donc que plus l'énergie libérée au cours de la réaction est grande (réaction exothermique), plus la dynamique de la voie de fragmentation $C^+/O^+/O$ prend un caractère concerté synchrone ; nous sommes donc en présence d'une dynamique concertée asynchrone.

IV.2.c Complémentarité entre O^+/CO^+ et $O^+/C^+/O$

D'après l'hypothèse émise précédemment, il est intéressant de comparer les KER des voies de fragmentation O^+/CO^+ et $C^+/O^+/O$ (Fig. V-51). Cette dernière voie est isolée par le critère (5.16).

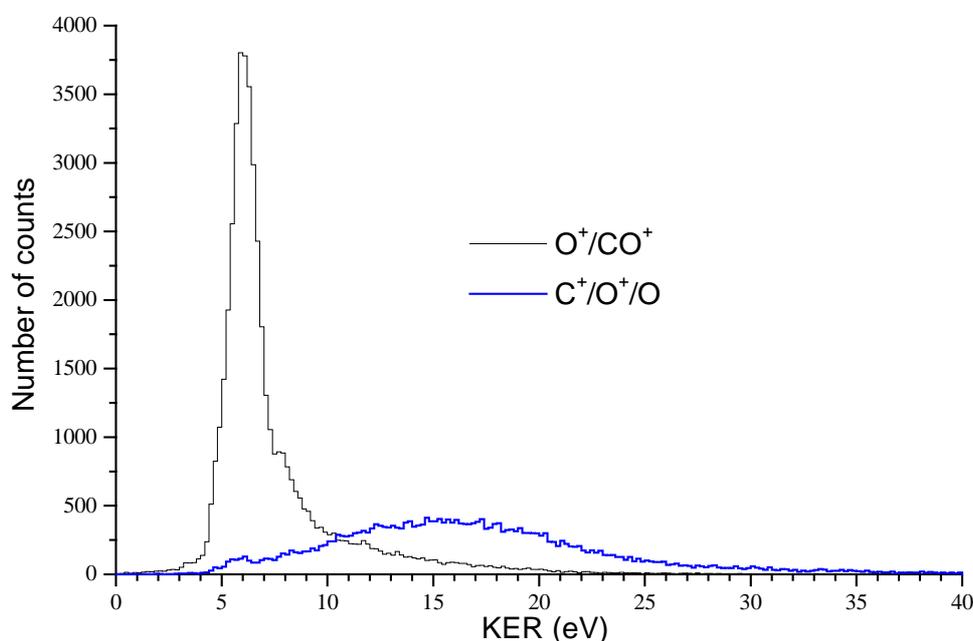


Figure V- 51 : Distributions expérimentales d'énergie cinétique totale (KER) pour la fragmentation partielle ($CO^+ + O^+$) ou totale ($C^+ + O^+ + O$)(en gras) du dication CO_2^{2+} . Les deux spectres étant obtenus en double coïncidence, leurs intensités relatives sont respectées.

L'étude des KERs des voies issues de CO_2^{2+} a déjà été effectuée par Masuoka *et al* (1996) au cours d'expériences de type PIPICO. Grâce aux calculs d'états électroniques de CO_2^{2+} (Fig. V-52), Masuoka *et al* ont pu mettre en relation les KER observés et les voies de fragmentation mises en jeu. La figure V-53 présente les résultats de ce calcul.

D'après ces calculs et la figure V-53, on doit commencer à observer une distribution de KER de CO^+/O^+ à partir de 2,11 eV. Puis cette distribution doit s'éteindre à 8,78 eV. Ces calculs ont été confirmés par l'auteur grâce à des mesures de KER par la méthode PIPICO. La distribution de KER que nous avons mesurée commence aussi vers 2 eV, mais il semble que la forte perturbation du projectile Ni^{24+} à 8 MeV/u ($k = 1,3$) ait peuplé des états de CO_2^{2+} bien

supérieur à $^3\Sigma_g^-$ puisque nous mesurons des KER de cette voie allant jusqu'à 20 eV. Pour ce qui est de la voie $C^+/O^+/O$, elle possède en effet un seuil vers 4 eV, et devient prépondérante vers 10,5 eV (il n'y a plus de contribution de O^+/CO^+ sur la figure V-53 au dessus d'un KER de 9 eV).

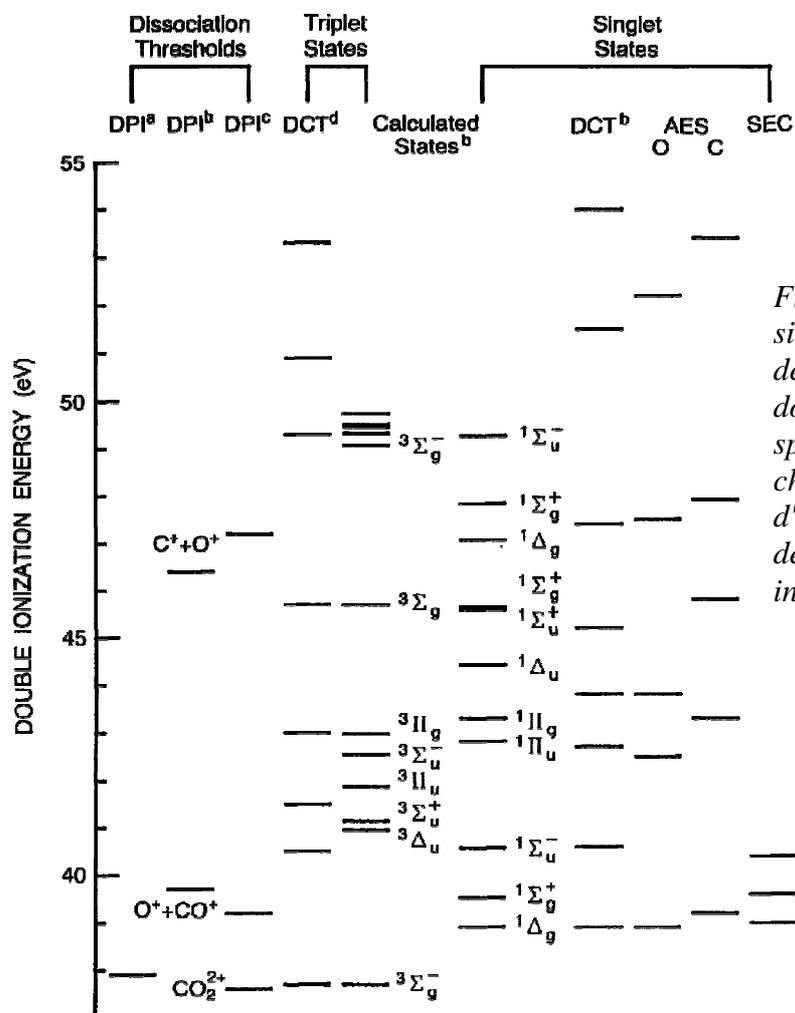


Figure V- 52 : Energies des états singulets et triplets de CO_2^{2+} ainsi que des seuils de dissociation. DPI pour double photoionisation, DCT pour spectroscopie de double transfert de charge, AES pour spectroscopie d'électrons Auger du carbone (C) ou de l'Oxygène (O). Les références sont incluses dans [Masuoka 94].

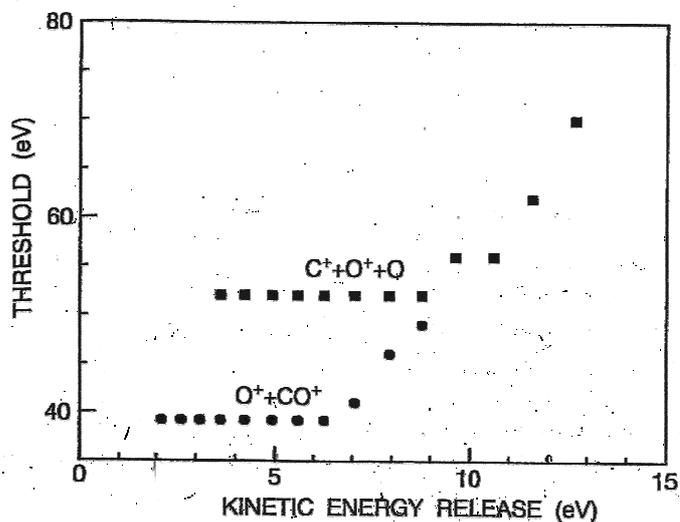


Figure V- 53 : Seuil des composantes de KER pris en compte dans la simulation pour la voie de fragmentation O^+/CO^+ (cercles pleins) et la voie $C^+/O^+/O$ (carrés pleins) [Masuoka 1996].

En regardant l'intensité des distributions de la figure V-51, on voit qu'il n'y a pas seulement des effets de seuil sur ces deux voies de fragmentation du dication CO_2^{2+} ; il semble qu'il y ait une véritable compétition entre CO^+/O^+ et $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$. Cette complémentarité énergétique fait disparaître la dissociation partielle (voie O^+/CO^+) au profit de la complète atomisation (voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$) lorsque l'énergie libérée par la fragmentation augmente.

La dynamique de la fragmentation de CO_2^{2+} semble fortement dépendre de son exothermicité. Pour de faibles valeurs de KER, le dication fragmente en deux corps, $\text{O}^+ + \text{CO}^+$. Puis lorsque la fragmentation totale libère plus d'énergie, la dynamique passe continûment d'une fragmentation à deux corps, à celle d'une fragmentation concertée asynchrone pour finalement arriver à une fragmentation concertée synchronisée symétrique. Il est possible de reproduire un tel comportement par le biais de potentiels harmoniques et coulombiens.

IV.3 Un modèle simple de la dynamique de la fragmentation

IV.3.a Présentation du modèle

Partant de la première étape de la fragmentation ($\text{CO}^+ + \text{O}^+$) que nous avons identifiée, nous avons cherché à comprendre comment la seconde étape peut lui être liée. Nous avons ainsi développé un modèle simple supposant :

- la rupture d'une seule liaison conduisant aux deux fragments CO^+ et O^+ ;
- la possibilité que cette première dissociation puisse augmenter l'énergie interne vibrationnelle du fragment CO^+ . Pour cela un potentiel harmonique (symbolisé par un ressort sur la figure V-54) lie les deux composants de CO^+ .

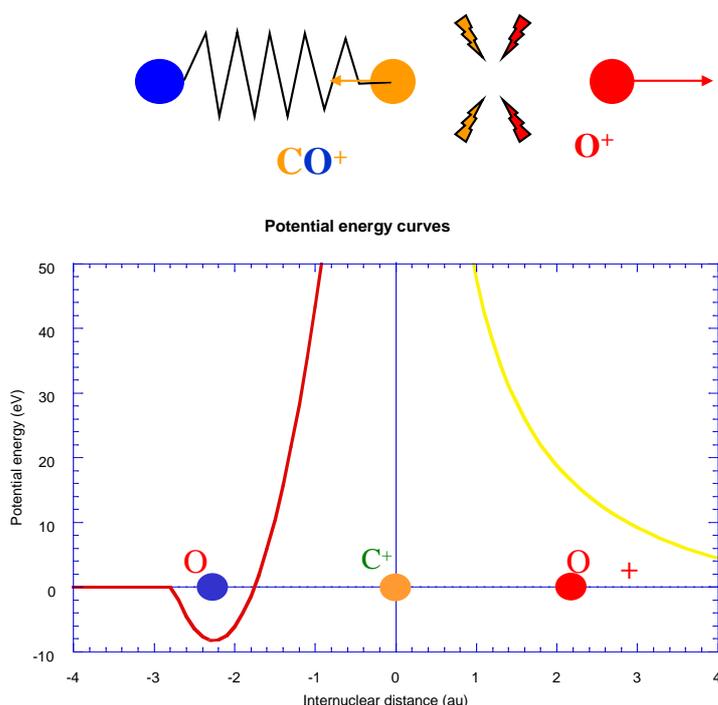


Figure V- 54 : Schéma de principe du calcul et courbes de potentiel employées pour caractériser la dynamique de la fragmentation du dication CO_2^{2+} .

La fragmentation induite par la rupture de la liaison entre O^+ et CO^+ est supposée coulombienne. Cette fragmentation va conduire à une diminution de la distance C^+-O due au recul de l'atome de carbone et ainsi augmenter l'énergie vibrationnelle interne du fragment CO^+ (assimilé à la compression d'un ressort). Si celle-ci reste inférieure à l'énergie de liaison, le dication se fragmente en deux parties : $CO^+ + O^+$. Il est clair que plus la première étape de la fragmentation sera exothermique (KER important), plus grande sera l'énergie interne du fragment moléculaire au point de conduire à la fragmentation de celui-ci.

Dans ce modèle, aucun paramètre n'est ajusté. Les courbes d'énergie potentielles sont obtenues d'une part par la répulsion coulombienne entre C^+ et O^+ , d'autre part par le spectre vibrationnel de la molécule de CO dans son état fondamental, ce qui permet de déduire la "raideur" du potentiel harmonique existant entre les noyaux ($\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$ (6425 Hz) $\Rightarrow k = 1,96 \text{ u.a.}$). La profondeur du puits harmonique entre le C et le O est égale à l'énergie de la liaison chimique C-O ($E_b = 8,33 \text{ eV}$). Quant à la distance internucléaire d'équilibre de CO^+ on la prend égale à la distance internucléaire de la molécule CO_2 ($R_{CO} = 2,26 \text{ au}$ (1,195 Å)).

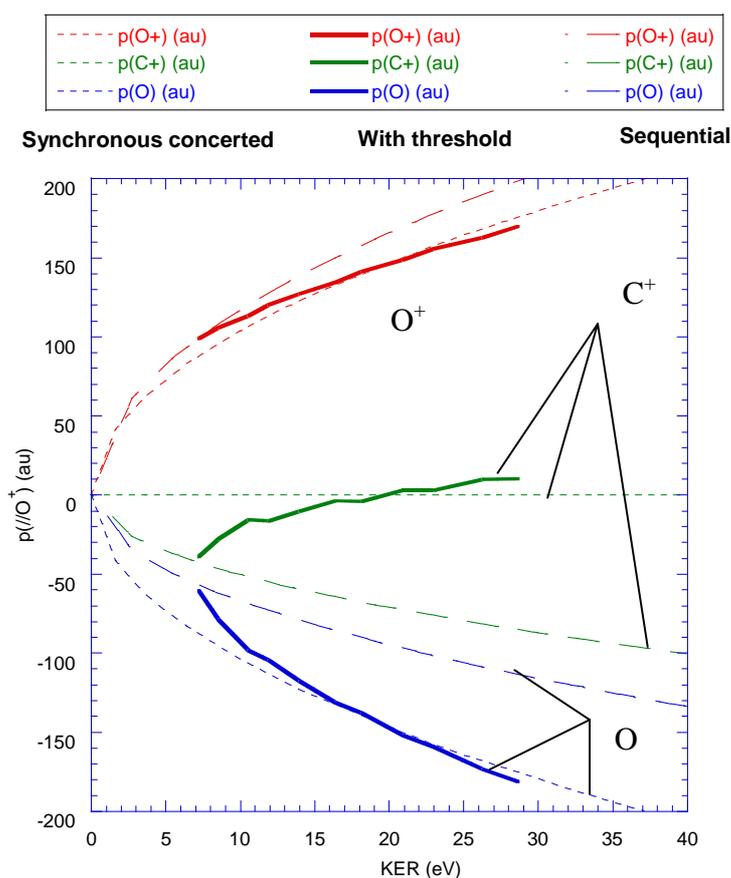


Figure V- 55: Composantes calculées des quantités de mouvement des fragments dans la direction d'émission du fragment O^+ en fonction de l'énergie cinétique totale (KER) dans le cas de la voie de fragmentation $C^+ + O^+ + O$ du dication CO_2^{2+} en supposant une fragmentation synchronisée concertée (tirets courts), une fragmentation séquentielle pure sans énergie cinétique dans le repère du centre de masse de CO^+ (tirets longs) ou une fragmentation concertée asynchrone résultant du modèle proposé (ligne continue).

Les équations du mouvement sont résolues par la méthode de Runge Kutta du quatrième ordre. Pour représenter les comportements des différentes dynamiques, on choisit de

se placer dans un diagramme de Newton dont l'axe de référence est défini par la quantité de mouvement du O^+ et le vecteur coplanaire celle du C^+ (Fig. V-13). On représente alors les composantes selon l'axe P_X des différentes quantités de mouvements (sur l'axe P_Y les composantes P_{1Y} et P_{2Y} s'annulent), pour trois différents types de fragmentation : une fragmentation concertée synchrone, une fragmentation purement séquentielle, et une fragmentation qui se produit lorsque l'énergie vibrationnelle de CO^+ dépasse l'énergie de la liaison C-O. La figure V-55 présente les résultats de ce calcul.

IV.3.b Comparaison à l'expérience

Pour savoir si ce modèle, qui en fait est une modélisation simple de la fragmentation par l'intermédiaire d'un mode de vibration asymétrique de la molécule, est capable de reproduire la dynamique de fragmentation observée, nous avons tracé les mêmes diagrammes expérimentaux que ceux présentant les résultats du modèle, de manière à pouvoir directement les comparer (Fig V-56).

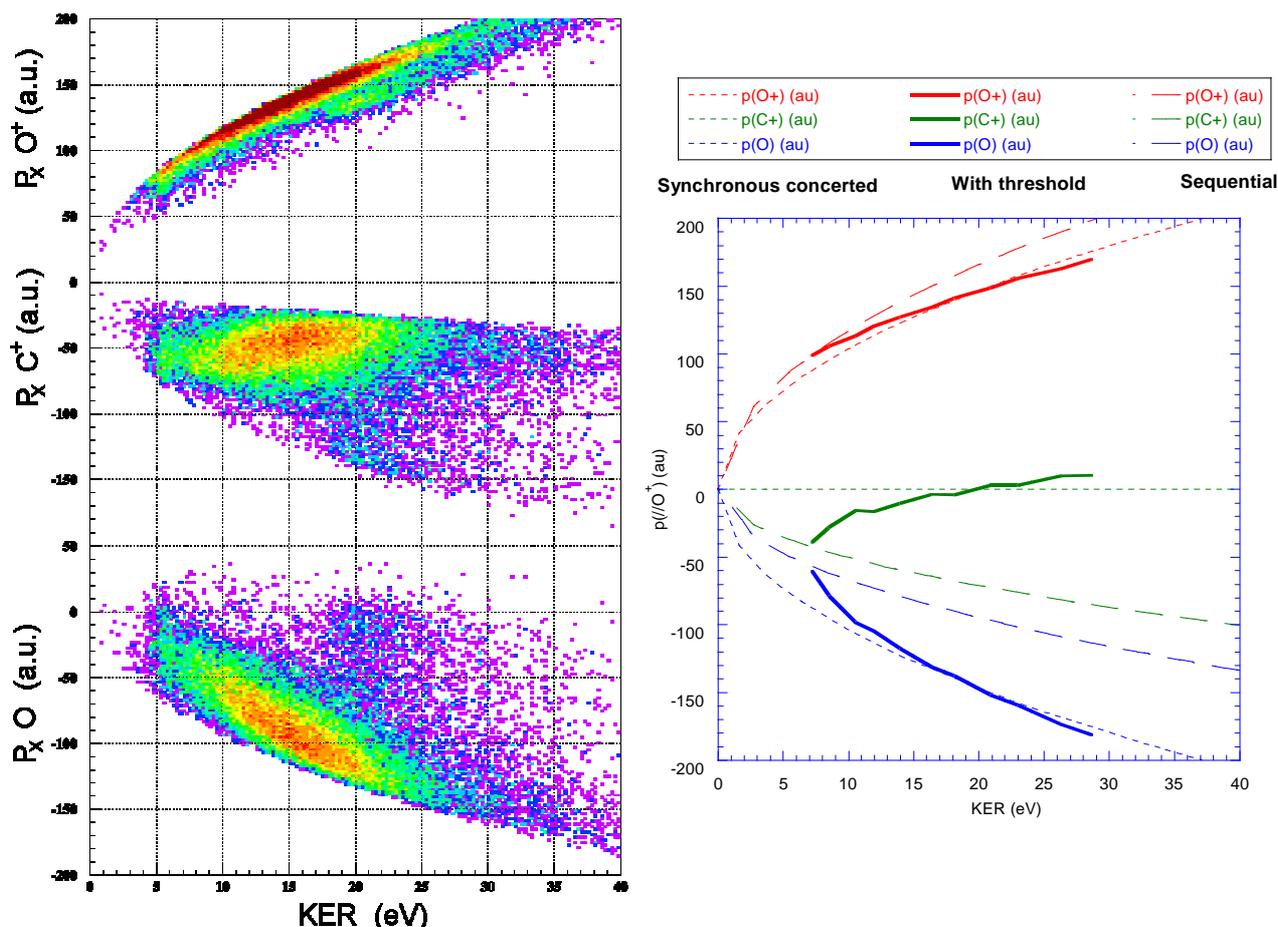


Figure V- 56 : Distributions des composantes selon l'axe P_X des quantités de mouvement des fragments en fonction du KER pour la voie de fragmentation $C^+/O^+/O$. Comparaison entre l'expérience et les résultats du modèle.

Un accord très satisfaisant est obtenu :

- ü l'effet de seuil est bien reproduit ;
- ü les évolutions avec le KER sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Pour tester notre modèle de fragmentation, il serait très intéressant de l'appliquer à la fragmentation d'une molécule qui ne serait pas linéaire, NO_2 par exemple (134° d'angle de liaison). En effet, dans ce cas, pour une même énergie libérée au cours de la première fragmentation, l'énergie interne transmise au fragment moléculaire transitoire NO^+ serait moindre.

Nous avons donc étudié au cours de ce chapitre les différents type de fragmentation qui peuvent être présents dans le cas de deux voies de fragmentation $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ et $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$. Nous avons ainsi pu montrer que la voie $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}^+$ est majoritairement produite par une fragmentation concertée synchrone symétrique, mais que selon les états peuplés au cours de la triple ionisation, une fragmentation de type séquentielle peut être mise en évidence. Par ailleurs, lors de la dissociation de CO_2 en $\text{C}^+/\text{O}^+/\text{O}$, nous avons montré qu'une fragmentation concertée asynchrone conduit en grande partie à cette voie, notamment en peuplant des niveaux vibrationnels de l'ion transitoire CO^+ grâce à l'énergie libérée au cours de la première dissociation entre O^+ et CO^+ .

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié les dynamiques de fragmentation de molécules diatomiques (CO) et triatomiques (CO₂) induites par impact d'ions multichargés. Notre étude fut principalement menée dans un régime de collision où l'ionisation de la cible est dominante, en utilisant différents ions projectiles rapides, allant du domaine perturbatif ($k=0,3$) à celui de forte interaction ($k = 2,1$). Cependant, quelques résultats ont également été présentés dans le cas de collisions de basse énergie du projectile, domaine où la capture d'électrons de la cible par le projectile est le processus dominant.

Pour mener à bien cette étude, nous avons mesuré les vecteurs quantités de mouvement initiaux de chacun des fragments par la technique de spectroscopie d'ions de recul. Cette dernière, *via* les mesures combinées de temps de vol et de localisation des ions détectés, permet de déduire les trois composantes du vecteur vitesse de chaque fragment. Nous avons donc adapté sur un spectromètre d'analyse de masse par temps de vol couplé à un jet supersonique, un détecteur multi-fragment basé sur une anode à ligne à retard. Cela a impliqué la mise en place de toute une chaîne d'acquisition multi-paramétrique et temps réel, ainsi que l'adaptation d'outils d'analyse informatique adaptés.

Le dispositif expérimental ainsi obtenu a fait l'objet d'une simulation qui a permis de mieux comprendre ses limitations. Nous avons alors identifié que les deux principaux facteurs limitant la résolution des mesures sont la taille finie de la zone de collision (1 mm³) et le pas de codage de 500 ps du codeur de temps. L'utilisation du référentiel du centre de masse a permis de s'affranchir de l'indétermination du point de collision, améliorant ainsi nettement la résolution des mesures (notamment $\Delta\text{KER} \approx 250$ meV pour un KER de 10 eV).

Grâce au nouveau dispositif expérimental, la mesure résolue des distributions d'énergie cinétique des fragments issus de la dissociation de la molécule diatomique CO, nous a permis pour la première fois de séparer et d'identifier les états électroniques excités du dication CO²⁺ peuplés par collisions avec un ion multichargé. La fragmentation doit ainsi être analysée grâce à la connaissance des surfaces de potentiel de l'ion moléculaire transitoire formé avant dissociation, pointant ainsi clairement les limitations du modèle de l'explosion coulombienne. De plus, grâce à cette spectroscopie moléculaire, nous avons mis en évidence l'influence du processus primaire de collision sur le peuplement des états électroniques de l'ion moléculaire transitoire. Ainsi, lorsqu'il concerne les électrons de valence de la cible, le processus de capture conduit à la population d'états moins excités de l'ion moléculaire produit que le processus d'ionisation à haute vitesse de collision.

Par ailleurs, l'influence de l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule par rapport à la direction du faisceau projectile incident sur les sections efficaces d'ionisation multiple a été étudiée. De manière à estimer les effets angulaires attendus dans le cas d'une

collision avec un projectile rapide et peu chargé (O^{7+} à 11,4 MeV/u), nous avons utilisé un modèle dit "géométrique", décrivant la molécule (CO) comme l'association de deux atomes (C et O). Les probabilités d'ionisation ont été calculées dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants et de la théorie CDW-EIS. L'expérience n'a pas montré un fort effet d'orientation, mais l'allure générale des distributions angulaires est trouvée en bon accord avec le modèle géométrique qui est en fait très dépendant de la forme des probabilités de simple ionisation des atomes en fonction du paramètre d'impact.

En utilisant différentes approches d'analyse, nous avons étudié la dynamique de la fragmentation de CO_2 . Il a été montré que l'ion moléculaire CO_2^{3+} se fragmente majoritairement en $C^+/O^+/O^+$ de façon concertée synchrone symétrique. Mais il semble que selon les états peuplés, cette voie de fragmentation puisse présenter d'autres caractères, dont un caractère séquentiel dans le cas d'un KER d'une vingtaine d'eV correspondant à la population d'états métastables de l'ion moléculaire CO^{2+} déjà mise en évidence au cours de différentes études. Enfin, il a été montré que la fragmentation de CO_2^{2+} en $C^+/O^+/O$ présente une fragmentation de type concertée asynchrone. Cette que cette voie de fragmentation est complémentaire de la voie à deux corps O^+/CO^+ . La compétition entre ces deux voies (dissociation partielle ou totale atomisation) semble régie par la valeur de l'énergie libérée par la dissociation. Un modèle simple tendrait à confirmer cette hypothèse.

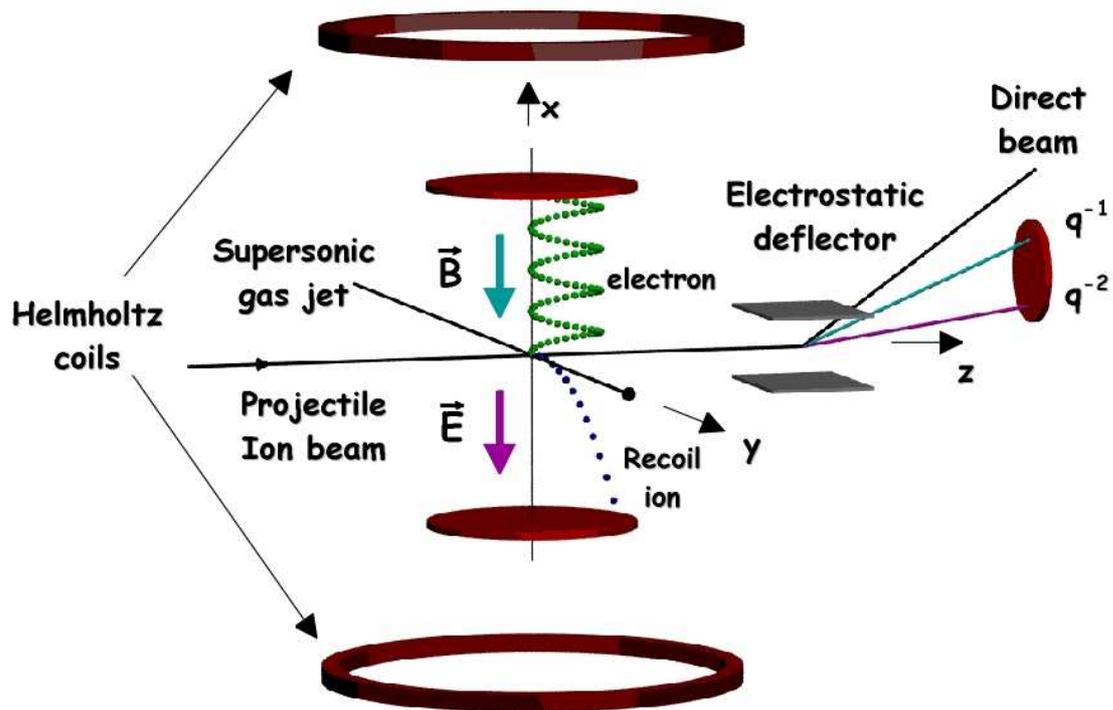
L'étape suivante de l'étude de la fragmentation de molécules induite par impact d'ions est la mesure en coïncidence des caractéristiques de toutes les espèces chargées présentes après la collision (ions atomiques, ions moléculaires et électrons), donnant ainsi accès à une vision plus complète de la fragmentation.

Utiliser des collisions avec des ions multichargés pour pouvoir faire la spectroscopie moléculaire, a l'avantage de pouvoir fortement ioniser les molécules étudiées ($Q > 5$) et les porter dans différents états excités. Mais contrairement au processus de photo-ionisation pour lequel l'énergie déposée dans la molécule est connue, l'énergie transférée au cours d'une collision ion-molécule n'est pas unique et dépend du paramètre d'impact. Ainsi en mesurant l'énergie cinétique des électrons émis dans le continuum en coïncidence on se rapproche d'un bilan énergétique complet. Ceci permettra d'identifier les états électroniques de l'ion moléculaire transitoire peuplés au cours de la collision, et de pouvoir faire ainsi une spectroscopie qui permettra de vérifier la validité des techniques de chimie quantique utilisées dans les calculs des surfaces de potentiel moléculaires. Là encore, la détection des électrons, ou plus précisément la mesure de leur angle d'émission par rapport à l'axe internucléaire de la molécule, sera importante car elle nous renseignera sur la symétrie des états observés. La mesure de l'émission électronique dans le repère de la molécule est aussi un atout précieux pour comprendre les corrélations qui existent lorsqu'une cible à deux centres est ionisée. Le cas de H_2 semble être d'ailleurs le sujet de nombreuses études prometteuses.

Le dispositif incluant la spectroscopie d'électrons en coïncidence avec celle des ions formés au cours de la collision existe au CIRIL depuis mai 2002, date à laquelle "le microscope dynamique" (Cf. Figure) [Ullrich 2003] a permis de caractériser complètement le processus de capture électronique d'un ion O^{6+} à 8,6 keV/u sur He au cours d'une expérience test [Laurent 2003]. Ceci laisse présager de futures expériences avec des projectiles de basse énergie par exemple, qui permettront de caractériser complètement le processus de fragmentation issu de la capture électronique en couche interne de CO (par un ion He^{2+}) qui a été observé tour à tour en spectroscopie de temps de vol des fragments [Folkerts 1997] et en spectroscopie d'électrons [Sobocinski 2001].

En ce qui concerne le domaine des molécules polyatomiques, il sera intéressant de confirmer ou non notre approche de la fragmentation concertée asynchrone de CO_2 , qui suppose que la première dissociation (O^+-CO^+) transfère de l'énergie potentielle dans l'ion moléculaire résiduel (CO^+) qui le fait éventuellement fragmenter à son tour. Pour cela, on peut étudier la dissociation d'une molécule non linéaire tel NO_2 qui présente un angle de liaison de 134° . Il est également possible de s'intéresser à la molécule triatomique non linéaire la plus étudiée pour ses implications radiobiologiques : l'eau. Une analyse de la dissociation de la molécule d'eau, analogue à celle effectuée sur la molécule CO_2 permettrait de mieux comprendre les effets d'un ion multichargé sur cette molécule présente dans tout système biologique.

Finalement, un autre domaine de perspectives s'offre à nous. Issue de l'étude des collision ion-atome, la technique de mesure de temps de vol couplée à de l'imagerie a été adaptée à l'étude des interaction ion-molécule avec succès, notamment grâce à l'introduction d'un détecteur à localisation multi-impact. Une telle technique pourra aussi être adaptée à l'étude de l'interaction ion-surface. En effet, lors de la pulvérisation d'une surface par un ion multichargé, le faible rendement de pulvérisation d'ions émis depuis la zone d'interaction (moins de 1% des particules émises dans le cas de surfaces métalliques sont chargés) autorise l'emploi de l'anode à ligne à retard pour les détecter. On pourra alors étudier la dynamique de la pulvérisation par impact d'ion multichargé qui permettra (peut être) d'approfondir notre compréhension des processus à l'origine de la mise en mouvement des atomes, conduisant à la création de défauts induits par pouvoir d'arrêt électronique. Un spectromètre électrostatique équipé d'un détecteur à anode à ligne à retard a été développé au CIRIL à cet effet. Il devrait fournir ses premiers résultats début 2004.



Dispositif expérimental au cours de la première utilisation du "microscope dynamique" du CIRIL lors de l'expérience O^{6+} à 8,6 keV/u + He [Laurent 2003].

Références bibliographiques

- [Adoui 1999] L.Adoui, C.Caraby, A.Cassimi, D.Lelievre, J.P.Grandin and A.Dubois ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 32, p. 631, (1999)
- [Agostini 1979] P.Agostini, F.Fabre, G.Mainfray and G.Petite ; Phys. Rev. Lett., Vol. 42, p. 1127, (1979)
- [Ali 2001] I.Ali, R.D.DuBois, C.L.Cocke, S.Hagmann, C.R.Feeler and R.E.Olson ; Phys. Rev. A, Vol. 64, p. 22712, (2001)
- [Alnaser 2003] A.S.Alnaser, E.P.Benis, T.Osipov, A.Weich, C.Wyant, J.Stuhlman, E.Edgufry, Z.Chang, B.Shan and C.L.Cocke ; Abstract ICPEAC 2003 Stockholm, Sweden, (July 23-29, 2003)
- [Bahati 2001] E.M.Bahati, J.J.Jureta, H.Cherkani-Hassani and P.Defrance ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 34, p. L333, (2001)
- [Becker 1992] U.Becker, O.Hemmers, B.Langer, A.Menzel, R.Wehlitz and W.B.Peatman ; Phys. Rev. A, Vol. 45, p. R1295, (1992)
- [Becker 1994] J.Becker, K.Beckord, U.Werner and H.O.Lutz ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 337, p. 409, (1994)
- [Belic 1997] D.S.Belic, D.J.Yuy, A.Siari and P.Defrance ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 30, p. 5535, (1997)
- [Belkic 1979] Dz.Belkic, R.Gayet and A.Salin ; Physics Reports, Vol. 56 n°6, p. 279, (1979)
- [Ben-Itzhak 1993] I.Ben-Itzhak, S.G.Ginther and K.D.Carnes ; Phys. Rev. A, Vol. 47, p. 2827, (1993)
- [Ben-Itzhak 1995] I.Ben-Itzhak, S.G.Ginther, V.Krishnamurthi and K.D.Carnes ; Phys. Rev. A, Vol. 51, p. 391, (1995)
- [Benndorf 1999] M.Benndorf, W.B.Westerveld, J.van Eck, J. van derWeg and H.G.M.Heideman ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 32, p. 2503, (1999)
- [Bluhme 1999] H.Bluhme, N.P.Frandsen, F.M.Jacobsen, H.Knudsen, J.P.Merrison, R.Mitchell, K.Paludan and M.R.Poulsen ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 32, p. 5825, (1999)
- [Bonderup 1971] E.Bonderup and P.Hvelplund ; Phys. Rev. A, Vol. 4, p. 562, (1971)

- [Brinkmann 1999] U.Brinkmann, A.Reinköster, B.Siegmann, U.Werner, H.O.Lutz and R.Mann ; Physica Scripta, Vol. T80, p. 171, (1999)
- [Bryan 2000] W.A.Bryan, J.H.Sanderson, A.El-Zein, W.R.Newell, P.F.Taday and A.J.Langley ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 33, p. 745, (2000)
- [Campargue 1970] R.Campargue ; Thèse de doctorat de la Faculté des sciences de Paris, (1970)
- [Campargue 1984] R.Campargue ; J. Phys. Chem., Vol. 88, p. 4466, (1984)
- [Caraby 1997A] C.Caraby, A.Cassimi, L.Adoui and J.P.Grandin ; Phys. Rev. A, Vol. 55, p. 2450, (1997)
- [Caraby 1998] C.Caraby, L.Adoui, J.P.Grandin and A.Cassimi ; Eur. Phys. J. D, Vol. 2, p. 53, (1998)
- [Carpenter 1997] M.P.Carpenter, R.W.Dunford, D.S.Gemmell, T.Graber, R.V.F.Janssens, E.P.Kanter, J.A.Nolen Jr and Z. Vager ; Phys. Rev. A, Vol. 55, p. 2090, (1997)
- [Cassimi 1993] A.Cassimi, J.P.Grandin, L.H.Zhang, A.Gosselin, D.Hennecart, X.Husson, D.Lecler, A.Lepoutre and I.Lesteven-Vaisse ; Radiat. Eff. Def. Sol., Vol. 126, p. 21, (1993)
- [Cheng 1993] S.Cheng, C.L.Cocke, V.Frohne, E.Y.Kamber, J.H.McGuire and Y.Wang ; Phys. Rev. A, Vol. 47, p. 3923, (1993)
- [Clefs 1999] Clefs du CEA, Vol. 41, (été 1999)
- [Cocke 1979] C.L.Cocke ; Phys. Rev. A, Vol. 20, p. 749, (1979)
- [Constant 1996] E.Constant, H.Stapelfeldt and P.B.Corkum ; Phys. Rev. Lett., Vol. 76, p. 4140, (1996)
- [Cornaggia 1996] C.Cornaggia ; Phys. Rev. A, Vol. 54, p. R2555, (1996)
- [Cornaggia 1998] C.Cornaggia and Ph.Hering ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 31, p. L503, (1998)
- [Dalitz 1953] R.H.Dalitz ; Philos. Mag., Vol. 44, p. 1068, (1953)

- [Dorn 2001] A.Dörn, A.Kheifets, C.D.Schröter, B.Najjari, C.Höhr, R.Moshammer and J.Ullrich ; Phys. Rev. Lett., Vol. 86, p. 3755, (2001)
- [Dorner 1998] R.Dörner, H.Bräuning, O.Jagutzki, V.Mergel, M.Achler, R.Moshammer, J.M.Feagin, T.Osipov, A.Bräuning-Demian, L.Spielberger, J.H.McGuire, M.H.Prior, N.Berrah, J.D.Bozek, C.L.Cocke and H.Schmidt-Böcking ; Phys. Rev. Lett., Vol. 81, p. 5776, (1998)
- [Dujardin 1984] G.Dujardin, S.Leach, O.Dutuit, P.M.Guyon and M.Richard-Viard ; Chem. Phys., Vol. 88, p. 339, (1984)
- [Ellert 1999] Ch.Ellert and P. B.Corkum ; Phys. Rev. A, Vol. 59, p. R3170, (1999)
- [Fainstein 1991] P.D.Fainstein, V.H.Ponce and R.D.Rivarola ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 24, p. 3091, (1991)
- [Field 1993] Th.A.Field and J.H.D.Eland ; Chem. Phys. Lett., Vol. 211, p. 436, (1993)
- [Flechard 1999] X.Fléchard ; Thèse de doctorat de l'Université de Caen, (1999)
- [Folkerts 1996] H.O.Folkerts ; Thèse de doctorat de l'Université de Groningen (Pays-Bas), (1996)
- [Folkerts 1997] H.O.Folkerts, T.Schlatholter, R.Hoekstra and R.Morgenstern ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 30, p. 5849, (1997)
- [Franzen 1998] K.Y.Franzén ; Thèse de doctorat du Royal Institute of Technology de Stockholm, (1998)
- [Frasinski 1987] L.J.Frasinski, K.Codling, P.A.Hatherly, J.Barr, I.N.Ross and W.T.Toner ; Phys. Rev. Lett., Vol. 58, p. 2424, (1987)
- [Frasinski 1992] L.J.Frasinski, M.stankiewicz, P.A.Hatherly, G.M.Cross and K.Codling ; Phys. Rev. A, Vol. 46, p. R6789, (1992)
- [Geller 1981] R.Geller, B.Jacquot and P.Sortais ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 184, p. 293, (1981)
- [Germain 1989] Pierre Germain ; "Introduction aux accélérateurs de particules", CERN 89-07, Genève, (1989)
- [Gibson 1997] G.N.Gibson, M.Li, C.Guo and J.Neira ; Phys. Rev. Lett., Vol. 79, p. 2022, (1997)

- [Handke 1996] G.Handke, F.Tarantelli and L.S.Cederbaum ; Phys. Rev. Lett., Vol. 76, p. 896, (1996)
- [Hansteen 1975] J.H.Hansteen, O.M.Johansen and L.Kocbach ; At. Data Nucl. Data Tables, Vol. 15, p. 305, (1975)
- [Hatherly 1990] P.A.Hatherly, L.J.Frasinski, K.Codling, A.J.Langley and W Shaikh ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 23, p. L291, (1990)
- [Hatten 1997] D.L.Hatten, J.Zhu, J.Goldhar and W.T.Hill ; Laser Physics, Vol. 7, p. 1, (1997)
- [Heber 1995] O.Heber, G.Sampoll, B.B.Bandong, R.J.Maurer, R.L.Watson, I.Ben-Itzhak, J.M.Sanders, J.L.Shinpaugh and P.Richard ; Phys. Rev. A, Vol. 52, p. 4578, (1995)
- [Hering 1998] Ph.Hering and C.Cornaggia ; Phys. Rev. A, Vol. 57, p. 4572, (1998)
- [Hering 1999] Ph.Hering and C.Cornaggia ; Phys. Rev. A, Vol. 59, p. 2836, (1999)
- [Hitchcock 1988] A.P.Hitchcock, P.Lablanquie, P.Morin, E.Lizon, A.Lugrin, M.Simon, P.Thiry and I.Nenner ; Phys. Rev. A, Vol. 37, p. 2448, (1988)
- [Hogreve 1995] H.Hogreve ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 28, p. L263, (1995)
- [Hohenberg 1964] P.Hohenberg and W.Kohn ; Phys. Rev., Vol. 136, p. B864, (1964)
- [Hoops 2003] A.A.Hoops, J.R.Gascooke, A.E.Faulhaber, K.E.Kautzman and D.M.Neumark ; Chem. Phys. Lett., Vol. 374, p. 235, (2003)
- [Horvat 1995] V.Horvat, O.Heber, R.L.Watson, R.Parameswaran and J.M.Blackadar ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 99, p. 94, (1995)
- [Hyper_Phys] Rod Nave ; <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>, ()
- [Iwamae 2000] A.Iwamae, A.Hishikawa and K.Yamanouchi ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 33, p. 223, (2000)
- [Jagutzki 2002] O.Jagutzki, A.Cerezo, A.Czasch, R.Dorner, M.Hattass, M.Huang, V.Mergel, U.Sillmann, K.Ullmann-Pfleger, Th.Weber, H.Schmidt-Bocking and G.D.W.Smith ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 49, p. 2477, (2002)

- [Jardin 1995] P.Jardin ; Thèse de doctorat de l'Université de Caen, (1995)
- [Jardin 1996] P.Jardin, A.Cassimi, J.P.Grandin, D.Hennecart and J.P.Lemoigne ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 107, p. 41, (1996)
- [Kabachnik 1997] N.M.Kabachnik, V.N.Kondratyev, Z.Roller-Lutz and H.O.Lutz ; Phys. Rev. A, Vol. 56, p. 2848, (1997)
- [Kabachnik 1998] N.M.Kabachnik, V.N.Kondratyev, Z.Roller-Lutz and H.O.Lutz ; Phys. Rev. A, Vol. 57, p. 990, (1998)
- [Kaliman 2002] Z.Kaliman, N.Orlic, N.Kabachnik and H.O.Lutz ; Phys. Rev. A, Vol. 65, p. 12708, (2002)
- [Krishnamurthi 1996] V.Krishnamurthi, I.Ben-Itzhak and K.D.Carnes ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 29, p. 287, (1996)
- [Lablanquie 1989] P.Lablanquie, J.Delwiche, M.J.Hubin-franskin, I.Nenner, P.Morin, K.Ito, J.H.D.Eland, J.M.Robbe, G.Gandara, J.Fournier and P.G.Fournier ; Phys. Rev. A, Vol. 40, p. 5673, (1989)
- [Lafosse 2000] A.Lafosse, M.Lebech, J.C.Brenot, P.M.Guyon, O.Jagutzki, L.Spielberger, M.Vervloet, J.C.Houwer and D.Dowek ; Phys. Rev. Lett., Vol. 84, p. 5987, (2000)
- [Laurent 2003] G.Laurent, M.Tarisien, X.Flechard, P.Jardin, L.Guillaume, P.Sobocinski, L.Adoui, A.Bordenave-Montesquieu, D.Bordenave-Montesquieu, J.-Y.Chesnel, F.Fremont, D.Hennecart, E. Lienard , L.Maunoury, P.Moretto-Capelle and A.Cassimi ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 205, p. 546, (2003)
- [Lebech 2002] M.Lebech, J.C.Houwer, D.Dowek and R.R.Lucchese ; J. Chem. Phys., Vol. 117, p. 9248, (2002)
- [Lebech 2003] M.Lebech ; Thèse de doctorat de l'Université de Paris Sud (XI), (2003)
- [Leclair 1994] L.R.LeClair and J.W.McConkey ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 27, p. 4039, (1994)
- [Lee 1974] D.M.Lee, S.E.Sobottka and H.A.Thiessen ; Nucl. Instrum. Methods, Vol. 120, p. 153, (1974)
- [Lindhard 1953] J.Lindhard and M.Scharff ; Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk., Vol. 27, p. n°15, (1953)

- [Lindhard 1964] J.Lindhard and A.Winther ; Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk., Vol. 34, p. n°4, (1964)
- [Liu 2003] X.Liu, E.Eremina, H.Rottke, W.Sandner, A.Dreischuh, F.Lindner, F.Grasbon, G.G.Paulus, H.Walther, R.Moshhammer and J. Ullrich ; Abstract ICPEAC 2003 Stockholm, Sweden, (July 23-29, 2003)
- [Lucchese 2002] R.R.Lucchese, A.Lafosse, J.C.Brenot, P.M.Guyon, J.C.Houwer, M.Lebech, G.Raseev and D.Dowek ; Phys. Rev. A, Vol. 65, p. 20702, (2002)
- [Lundqvist 1995] M.Lundqvist, P.Baltzer, D.Edvardsson, L.Karlsson and B.Wannberg ; Phys. Rev. Lett., Vol. 75, p. 1058, (1995)
- [Martin 1995] F.Martin and A.Salin ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 28, p. 671, (1995)
- [Martin 1996] F.Martín and A.Salin ; Phys. Rev. A, Vol. 54, p. 3990, (1996)
- [Martín 1997] F.Martín and A.Salin ; Phys. Rev. Lett., Vol. 78, p. 750, (1997)
- [Masuoka 1994] T.Masuoka ; Phys. Rev. A, Vol. 50, p. 3886, (1994)
- [Masuoka 1996] T.Masuoka, E.Nakamura and A.Hiraya ; J. Chem. Phys., Vol. 104, p. 6200, (1996)
- [Mathur 1992] D.Mathur and J.H.D.Eland ; International Journal of Mass spectrometry and Ion Processes, Vol. 114, p. 123, (1992)
- [Mathur 1993] D.Mathur, E.Krishnakumar, K.Nagesha, V.R.Marathe, V.Krishnamurthi, F.A.Rajgara and U.T.Raheja ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 26, p. L141, (1993)
- [Maul 1997] Ch.Maul and K.H.Gericke ; International Reviews in Physical Chemistry, Vol. 16, p. n°1,1, (1997)
- [Maul 2000] Ch.Maul and K.H.Gericke ; J. Phys. Chem. A, Vol. 104, p. 2531, (2000)
- [McCarroll 1968] R.McCarroll and A.Salin ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 1, p. 163, (1968)
- [Moshhammer 1996] R.Moshhammer, M.Unverzagt, W.Schmitt, J.Ullrich and H.Schmidt-Bocking ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 108, p. 425, (1996)

- [Moshammer 2000] R.Moshammer, B.Feuerstein, W.Schmitt, A.Dorn, C.D.Schröter, J.Ullrich, H.Rottke, C.Trump, M.Wittmann, G.Korn, K.Hoffmann and W.Sandner ; Phys. Rev. Lett., Vol. 84, p. 447, (2000)
- [Mulliken 1966] R.S.Mulliken ; Nobel Lecture, (December 12, 1966)
- [Nenner 1995] I.Nenner and P.Morin ; "VUV and soft X-ray photoionization studies in atoms and molecules", U.Becker and D.A.Shirley eds, chap.9 , Plenum Publish, LONDON, (1995)
- [Nibarger 1999] J.P.Nibarger, M.Li, S.Menon and G.N. Gibson ; Phys. Rev. Lett., Vol. 83, p. 4975, (1999)
- [Normand 1986] D.Normand, C.Cornaggia and J.Morellec ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 19, p. 2881, (1986)
- [Normand 1993] D.Normand and C.Cornaggia ; Laser Physics, Vol. 3, p. 664, (1993)
- [Odland 1996] O.H.Odland, W.Mittig, A.Lepine-Szily, G.fremont, M.Chartier, M.MacCormick and J.M.Casandjian ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 378, p. 149, (1996)
- [Quaglia 2000] L.Quaglia and C.Cornaggia ; Phys. Rev. Lett., Vol. 84, p. 4565, (2000)
- [Quaglia 2002] L.Quaglia, M.Brewczyk and C.Cornaggia ; Phys. Rev. A, Vol. 65, p. 31404, (2002)
- [Rescigno 1999] T.N.Rescigno, D.A.Byrum, W.A.Isaacs and C.W.McCurdy ; Phys. Rev. A, Vol. 60, p. 2186, (1999)
- [Rottke 2002] H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn, W. Sandner, R. Moshammer, A. Dorn, C. D. Schröter, D. Fischer, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, P. Neumayer, J. Deipenwisch, C. Höhr, B.Feuerstein and J. Ullrich ; Phys. Rev. Lett., Vol. 89, p. 13001, (2002)
- [Russek 1970] A.Russek and J.Meli ; Physica (Amsterdam), Vol. 46, p. 222, (1970)
- [Saito 1996] N.Saito, F.Heiser, O.Hemmers, K.Wieliczek, J.Viefhaus and U.Becker ; Phys. Rev. A, Vol. 54, p. 2004, (1996)
- [Sampoll 1992] G.Sampoll, R.L.Watson, O.Heber, V.Horvat, K.Wohrer and M.Chabot ; Phys. Rev. A, Vol. 45, p. 2903, (1992)
- [Sanderson 1999] J.H.Sanderson, T.Nishide, H.Shiramaru, Y.Achiba and N.Kobayashi ; Phys. Rev. A, Vol. 59, p. 4817, (1999)

- [Schlachter 1983] A.S.Schlachter, J.W.Stearns, W.G.Graham, K.H.Berkner, R.V.Pyle and J.A.Tanis ; Phys. Rev. A, Vol. 27, p. 3372, (1983)
- [Schmidt 1994] M.Schmidt, D.Normand and C.Cornaggia ; Phys. Rev. A, Vol. 50, p. 5037, (1994)
- [Seideman 1995] T.Seideman, M.Yu.Ivanov and P.B.Corkum ; Phys. Rev. Lett., Vol. 75, p. 2819, (1995)
- [Siegmann 2000] B.Siegmann, U.Werner, R.Mann, N.M.Kabachnik and H.O.Lutz ; Phys. Rev. A, Vol. 62, p. 22718, (2000)
- [Siegmann 2001] B.Siegmann, U.Werner, R.Mann, Z.Kaliman, N.M.Kabachnik and H.O.Lutz ; Phys. Rev. A, Vol. 65, p. 10704, (2001)
- [Siegmann 2002] B.Siegmann, U.Werner, H.O.Lutz and R.Mann ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 35, p. 3755, (2002)
- [Sobocinski 2001] P.Sobocinski, J.Rangama, J-Y.Chesnel, M.Tarisien, L.Adoui, A.Cassimi, X.Husson and F.Fremont ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 34, p. L367, (2001)
- [Sortais 1985] P.Sortais ; Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, (1985)
- [Strasser 2001] D.Strasser, L.Lammich, S.Krohn, M.Lange, H.Kreckel, J.Levin, D.Schwalm, Z.Vager, R.Wester, A.Wolf and D.Zajfman ; Phys. Rev. Lett., Vol. 86, p. 779, (2001)
- [Strasser 2002] D.Strasser, L.Lammich, H.Kreckel, S.Krohn, M.Lange, A.Naaman, D.Schwalm, A.Wolf and D.Zajfman ; Phys. Rev. A, Vol. 66, p. 32719, (2002)
- [Suard 1981] M.Suard, B.Praud et L.Praud ; Eléments de chimie générale, éditions Flammarion, (1981)
- [Tarisien 1999] M.Tarisien, L.Adoui, F.Fremont and A.Cassimi ; Physica Scripta, Vol. T80, p. 182, (1999)
- [Tarisien 2000] M.Tarisien, L.Adoui, F.Fremont, D.Lelievre, L.Guillaume, J-Y.Chesnel, H.Zhang, A.Dubois, D.Mathur, S.Kumark, M.Krishnamurthy and A.Cassimi ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 33, p. L11, (2000)
- [Thompson 1997] D.B.Thompson, G.Dawber, N.Gulley, M.A.MacDonald and G.C.King ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 30, p. L147, (1997)
- [Tiany 1998A] C.Tiany and C.R.Vidal ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 31, p. 895, (1998)

- [Tiany 1998B] C.Tiany and C.R.Vidal ; Phys. Rev. A, Vol. 58, p. 3783, (1998)
- [Ullrich 2003] J.Ullrich, R.Moshhammer, A.Dorn, R.Dorner, L.Ph.H.Schmidt and H.Schmidt-Bocking ; Rep. Prog. Phys., Vol. 66, p. 1463, (2003)
- [Unverzagt 1996] M.Unverzagt, R.Moshhammer, W.Schmitt, R.E.Olson, P.Jardin, V.Mergel, J.Ullrich and H.Schmidt-Böcking ; Phys. Rev. Lett., Vol. 76, p. 1043, (1996)
- [Varghese 1989] S.L.Varghese, C.L.Cocke, S.Cheng, E.Y.Kamber and V.Frohne ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 40/41, p. 266, (1989)
- [Vernhet 1997] D.Vernhet, L.Adoui, J.P.Rozet, K.Wohrer, A.Chetioui, A.Cassimi, J.P.Grandin, J.M.Ramillon, M.Cornille and C.Stephan ; Phys. Rev. Lett., Vol. 79, p. 3625, (1997)
- [Walters 1971] D.L.Walters and C.P.Bhalla ; Phys. Rev. A, Vol. 3, p. 1919, (1971)
- [Watson 1996] R.L.Watson, G.Sampoll, V.Horvat and O.Heber ; Phys. Rev. A, Vol. 53, p. 1187, (1996)
- [Weber 2000] Th.Weber, M.Weckenbrock, A.Staudte, L.Spielberger, O.Jagutzki, V.Mergel, F.Afaneh, G.Urbach, M.Vollmer, H.Giessen and R.Dörner ; Phys. Rev. Lett., Vol. 84, p. 443, (2000)
- [Weber 2001] Th.Weber, O.Jagutzki, M.Hattass, A.Staudte, A.Nauert, L.Schmidt, M.H.Prior, A.L.Landers, A.Brauning-Demian, H.Brauning, C.L.Cocke, T.Osipov, I.Ali, R.Diez Muino, D.Rolles, F.J.Garcia de Abajo, C.S.Fadley, M.A.VanHove, A.Cassimi, H.Schmidt-Bocking and R.Dorner ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 34, p. 3669, (2001)
- [Weber 2003] Th.Weber, M.Weckenbrock, M.Balser, L.Schmidt, O.Jagutzki, W.Arnold, O.Hohn, M.Schoffler, E.Arenholz, T.Young, T.Osipov, L.Foucar, A.De Fanis, R.Diez Muino, H.Schmidt-Bocking, C.L.Cocke, M.H.Prior and R.Dorner ; Phys. Rev. Lett., Vol. 90, p. 153003, (2003)
- [Werner 1995] U.Werner, K.Beckord, J.Becker and H.O.Lutz ; Phys. Rev. Lett., Vol. 74, p. 1962, (1995)
- [Werner 1997A] U.Werner, N.M.Kabachnik, V.N.Kondratyev and H.O.Lutz ; Phys. Rev. Lett., Vol. 79, p. 1662, (1997)
- [Werner 1997B] U.Werner, J.Becker, T.Farr and H.O.Lutz ; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 124, p. 298, (1997)
- [Wiese 1997] L.M.Wiese, O.Yenen, B.Thaden and D.H.Jaecks ; Phys. Rev. Lett., Vol. 79, p. 4982, (1997)

- [Willey 1955] W.C.Wiley and I.H.McLaren ; Rev. Sci. Instrum., Vol. 26, p. 1150, (1955)
- [Wohrer 1992] K.Wohrer, G.Sampoll, R.L.Watson, M.Chabot, O.Heber and V.Horvat ; Phys. Rev. A, Vol. 46, p. 3929, (1992)
- [Wohrer 1993] K.Wohrer and R.L.Watson ; Phys. Rev. A, Vol. 48, p. 4784, (1993)
- [Wood 1997] C.J.Wood, R.E.Olson, W.Schmitt, R.Moshhammer and J.Ullrich ; Phys. Rev. A, Vol. 56, p. 3746, (1997)
- [Wood 1999] C.J.Wood and R.E.Olson ; Phys. Rev. A, Vol. 59, p. 1317, (1999)
- [Zajfman 1990] D.Zajfman, G.Both, E.P.Kanter and Z.Vager ; Phys. Rev. A, Vol. 41, p. 2482, (1990)
- [Zon 2000] B.A.Zon ; Eur. Phys. J. D, Vol. 8, p. 377, (2000)
- [Zuo 1995] T.Zuo and A.D.Bandrauk ; Phys. Rev. A, Vol. 52, p. R2511, (1995)

ANNEXE A : LE DETECTEUR A LOCALISATION

Pour mener à bien l'étude de la fragmentation moléculaire induite par perte d'électrons, nous devons détecter les ions produits au cours de la collision entre un ion projectile et la cible moléculaire. Cependant, détecter directement une charge électrique de l'ordre de la charge élémentaire (les ions) est impossible (on sait tout au plus mesurer directement des charges de l'ordre pico coulomb). Il faut donc employer un amplificateur de charges. Pour cela nous utilisons des galettes à microcanaux ou MCP (pour Micro Channel Plates). Ces amplificateurs de charges ont l'avantage d'émettre une gerbe d'électrons localisée à l'endroit du point d'impact de l'ion incident à mesurer sur le détecteur. Il suffit alors de détecter d'où est émise cette charge amplifiée, pour déterminer où sur la galette à microcanaux, l'ion incident a été détecté. A cet effet, nous utilisons une anode à ligne à retard. C'est l'assemblage de ces deux éléments qui constitue le détecteur à localisation utilisé (Fig. A-1).

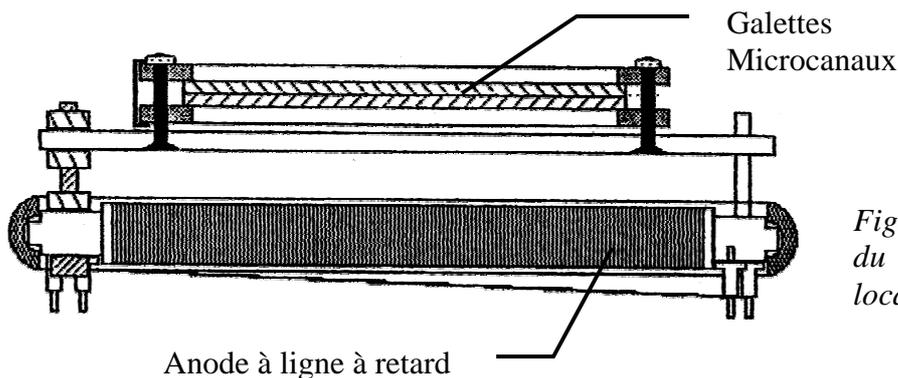


Figure A- 1 : Schéma du détecteur à localisation

I Les galettes à microcanaux

I.1 Principe d'une galette

Une galette à microcanaux est un réseau de multiplicateurs tubulaires d'électrons placés en parallèle. Elle se présente sous forme d'une plaque de verre à forte teneur en plomb constituée par la juxtaposition de microcanaux élémentaires (Fig. A-2). Après assemblage, la galette subit un traitement physico-chimique qui transforme la surface interne des microcanaux individuels en une couche à haute résistivité dont le coefficient d'émission secondaire est supérieur à 1. Une métallisation des deux faces de la galette assure la mise en parallèle électrique des microcanaux [Wiza 1979].

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les 2 faces de la galette, chaque microcanal devient un multiplicateur tubulaire d'électrons. La surface interne de chaque canal

constitue une dynode continue, analogue électriquement à la structure de dynodes discrètes d'un photomultiplicateur conventionnel. La surface interne remplit également la fonction de diviseur résistif de tension. Une particule incidente (ion, électron, photon X, ...) qui pénètre dans un canal par la face avant portée au potentiel le plus bas du détecteur, est accélérée par le champ électrique et frappe la paroi en provoquant l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont à leur tour accélérés par le champ électrique induit par la différence de potentiel entre les faces avant et arrière de la galette et déclenchent une nouvelle émission. Chaque particule incidente engendre donc un phénomène d'avalanche qui produit en sortie des canaux une charge électrique contenant jusqu'à 10^5 électrons (Fig. A-2)

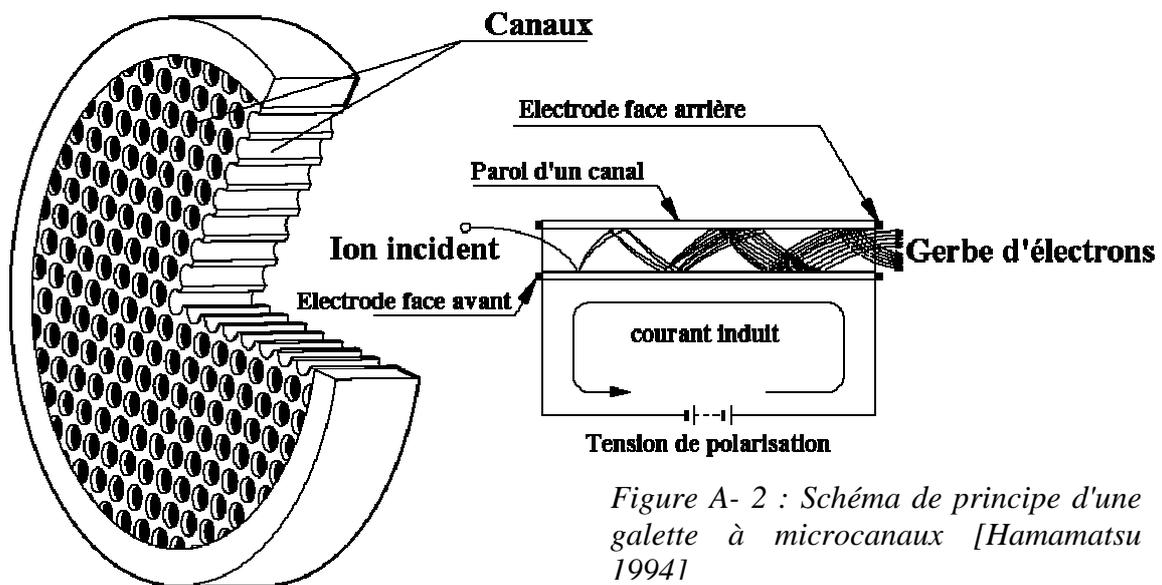


Figure A- 2 : Schéma de principe d'une galette à microcanaux [Hamamatsu 1994]

I.2 Caractéristiques des MCP

I.2.a *Caractéristiques mécaniques*

Une MCP est généralement de forme circulaire ou rectangulaire. Ses performances dépendent étroitement des caractéristiques géométriques des microcanaux telles que leur longueur, leur diamètre ou leur inclinaison. Pour favoriser la collision entre la particule incidente et la paroi, les canaux sont inclinés par rapport à la normale du plan des galettes. Cette inclinaison est généralement de l'ordre de 8° . Les galettes que nous avons utilisées ont un diamètre de 86,6 mm. Les canaux ont un diamètre de $25 \mu\text{m}$ et les centres des canaux sont espacés de $32 \mu\text{m}$. L'épaisseur de la galette est de 1,02 mm.

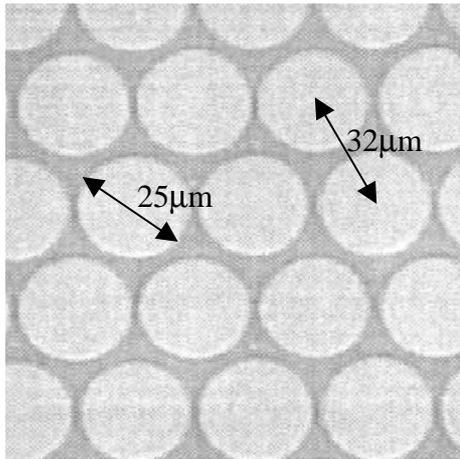


Figure A- 3 : Photomicrographie de galettes à microcanaux

1.2.b Gain des galettes

Le gain des galettes est un paramètre sensible car il définit l'amplitude des signaux qui seront à traiter. Ainsi plus le gain de la galette variera d'un ion détecté à l'autre, plus la distribution d'amplitudes à traiter sera large. Or traiter une large dynamique d'amplitudes de signaux n'est pas une chose aisée. Par exemple cela pose un gros problème de détermination de seuil sur un discriminateur : qui est le signal, qui est le bruit? Il va donc falloir utiliser les galettes de manière à ce qu'elles aient un gain maximum (pour que le rapport signal sur bruit soit le plus grand possible) et une dispersion minimale de ce dernier (de l'ordre de 60%).

La continuité de dynodes que représente un canal permet de nombreuses trajectoires électroniques, engendrant une indétermination du nombre d'étages multiplicateurs, donc du gain. En outre pour une tension de polarisation donnée, les trajectoires électroniques varient en fonction des dimensions du canal. Ainsi le gain de chaque canal est une fonction complexe de la tension de polarisation, du rapport $\alpha = L/D$ où L est la longueur du canal et D son diamètre [Guest 1971]. Les galettes utilisées dans cette étude ont un rapport $\alpha = 40$.

Sur la figure A-4, si l'on regarde pour un α fixé le tracé du gain en fonction de la tension de polarisation nous pouvons distinguer trois zones :

région de faible gain : le gain varie exponentiellement avec la tension ;

région de gain intermédiaire : des phénomènes de saturation viennent perturber la multiplication électronique dans les canaux, tout en restant circonscrits au canal activé ;

région de fort gain ou gain saturé : les perturbations responsables de la saturation d'un canal s'étendent également aux canaux voisins. Le gain varie alors linéairement avec la tension.

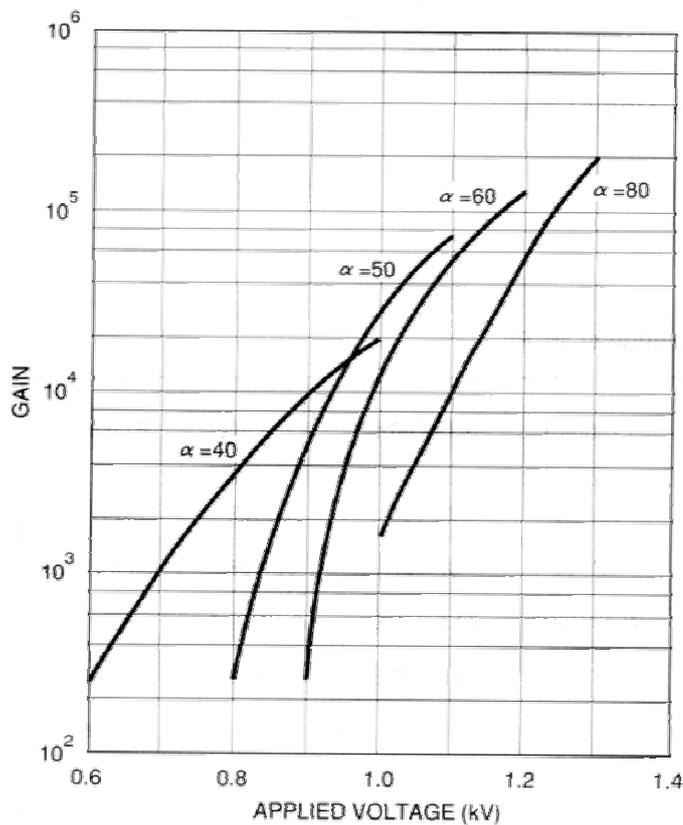


Figure A- 4 :
Caractéristiques du gain de galettes microcanaux en fonction de la polarisation appliquée pour différentes valeurs de

Le phénomène de saturation limite l'émission hors du canal, des électrons créés, limitant ainsi la charge disponible en sortie. Il y a deux types de saturation, celle créée par la charge d'espace négative (les électrons) et celle créée par la charge positive des parois.

Lorsqu'en fin de canal se déplace un nuage électronique, la charge qu'il représente tend à repousser les nouveaux électrons arrachés à la paroi (modification locale du champ électrique). La charge d'espace repousse donc les électrons vers la paroi. Ceci se traduit par une plus faible dispersion de l'amplitude des impulsions, dont la distribution présente alors un pic. Nous sommes alors en mode saturé [Wiza 1979].

D'un autre côté les charges positives créées sur la paroi lorsque les électrons ont été arrachés tendent à retenir les nouveaux électrons émis. Cette saturation créée par la charge des parois apparaît lorsque le courant de conduction circulant dans les parois (et neutralisant ainsi ces dernières) n'est plus largement supérieur au courant de sortie formé par les électrons. Après une avalanche, il faut compter un temps de l'ordre de la milliseconde pour régénérer un canal [Lotty 1971].

Un autre phénomène se produit lorsque la polarisation est très élevée : les réactions ioniques. Il est très difficile de pomper tout le gaz résiduel qui est adsorbé par les parois d'un microcanal. Aussi avec un vide de 10⁻⁶ mbar il faut éviter de polariser une galette à plus de 1 kV [Armentrout 1985], sinon le passage du nuage électronique à proximité du gaz adsorbé par la paroi peut l'ioniser. Les ions formés vont alors remonter le canal et créer une nouvelle avalanche en percutant la paroi. Il apparaît alors un train d'impulsions en sortie de galette. L'utilisation de canaux inclinés tend à limiter ces réactions ioniques car les ions sont piégés

par les parois avant d'avoir acquis une énergie suffisante pour libérer des électrons secondaires.

Le mode de fonctionnement qui convient le mieux pour faire des mesures de temps est le mode saturé. Nous appliquerons donc une tension de polarisation maximum, sans toutefois déclencher les réactions ioniques.

1.2.c Assemblage de galettes - montage en chevron et en Z

Une solution existe pour augmenter le gain du multiplicateur de charges sans toutefois appliquer une polarisation favorisant les réactions ioniques ; mettre en série deux galettes. Ces galettes sont assemblées en chevron limitant ainsi les réactions ioniques et permettant d'avoir une fluctuation de gain ΔG réduite [Green 1975].

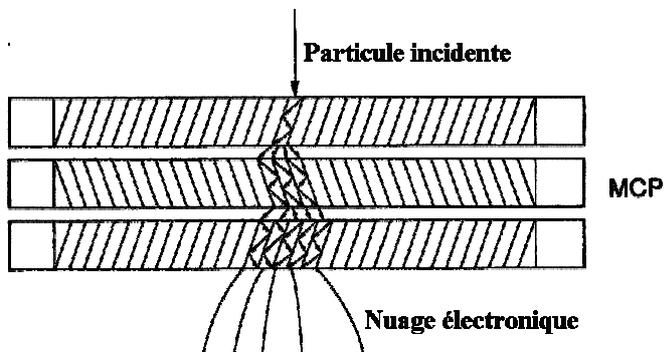


Figure A- 5 : Schéma d'un assemblage de 3 MCP en Z

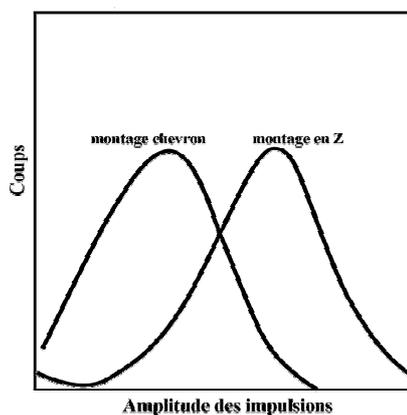


Figure A- 7: Distribution des amplitudes libérées par un assemblage de 2 et 3 galettes.

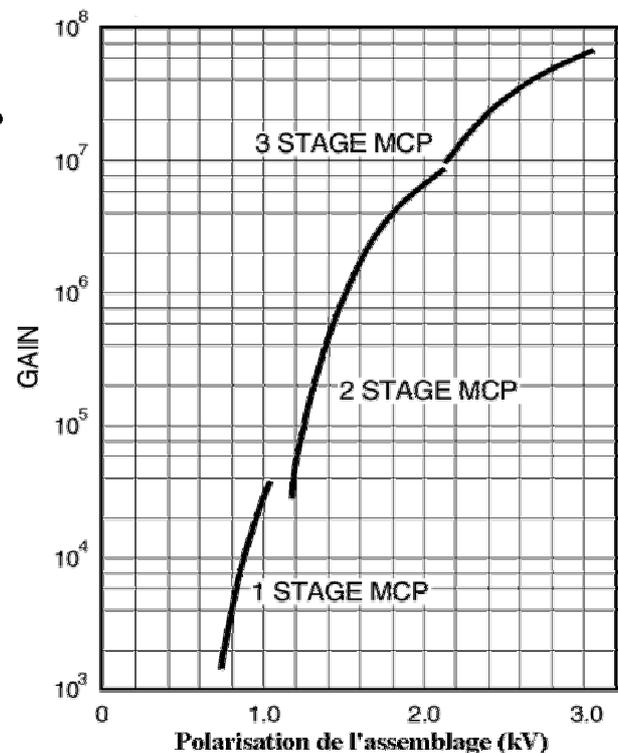


Figure A- 6 : Caractéristiques du gain d'assemblage de galettes microcanaux

Le gain étant fonction du nombre de canaux touchés en entrée de deuxième galette, des études ont été faites pour essayer de stabiliser ce nombre de canaux irradiés en regardant entre autre l'influence de la tension entre la face de sortie de la première galette et la face d'entrée de la seconde (avec l'idée de focaliser la gerbe d'électrons issue de la première galette) [Wiza 1977]. L'interposition entre les deux galettes d'une grille conductrice a été

proposée pour diminuer la fluctuation de gain relative ($\Delta G/G$) de moitié, sans toutefois donner d'explication définitive sur ce résultat spectaculaire [Henkel 1978]. Une autre méthode permettant d'atteindre un gain élevé et de faible dispersion consiste à associer une troisième galette au montage chevron (Fig. A-5). On a alors un montage en Z. Un tel montage permet d'atteindre un gain voisin de 10^8 (Fig. A-6) avec un $\Delta G/G \approx 60\%$ (Fig. A-7), ce qui est un bon compromis [Armentrout 1985].

C'est cette solution de trois galettes que nous avons adoptée.

1.2.d Efficacité de détection

Pour être détectée, une particule doit entrer dans un canal et ainsi produire une avalanche. Donc une première limitation sera la surface que représentent les canaux sur la face de la galette. Communément cette surface est de l'ordre de 60%. Par conséquent, l'efficacité de détection sera au mieux de 60%.

Le mécanisme à l'origine de la multiplication électronique est l'émission secondaire d'électrons provenant de la paroi du canal de la galette. Or l'initiation de ce processus dépend de la nature et de l'énergie de la particule qui vient frapper la paroi.

Des mesures d'efficacité de détection [Oberheide 1997] [Straub 1999] ainsi que des modèles très satisfaisants [Fraser 2002] ont montré entre autre les points suivants :

ü plus un projectile est léger et/ou énergétique, plus il sera facilement détecté (Fig. A-8).

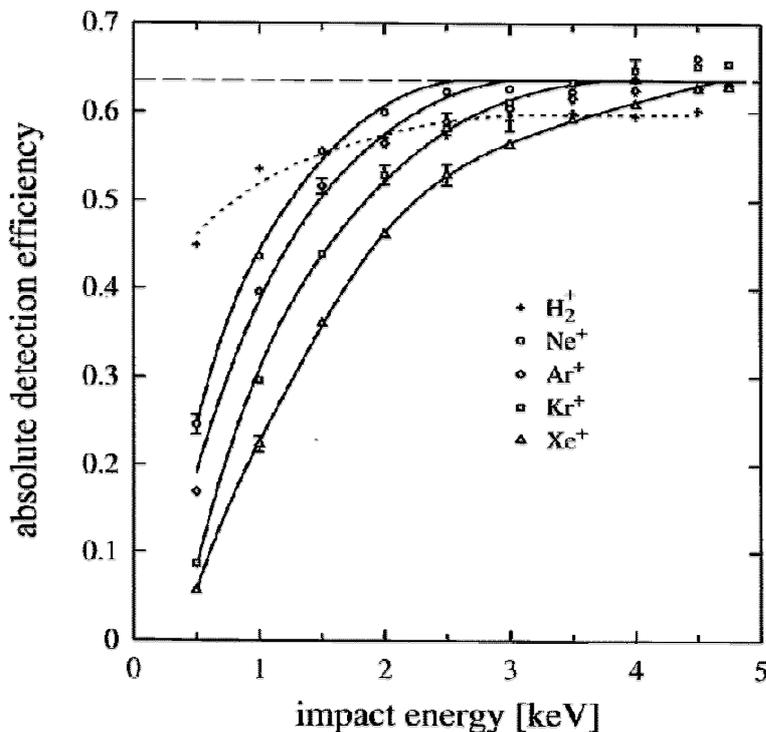


Figure A- 8 : Efficacité de détection des MCP pour différents ions projectiles. Les MCP utilisées sont du type G12-36ST/15/T de Philips Photonics. Elles ont un $\alpha = 40$ et sont polarisées à 850 V/galette [Oberheide 1997]

Les ions que nous voulons mesurer sont principalement des ions Carbone et Oxygène. Une énergie d'environ 2keV est donc nécessaire à une bonne détection. Le rôle de la post accélération de 2500V lors des expériences, est de donner cette énergie suffisante aux ions.

ù l'efficacité de détection absolue des MCP dépend principalement de la première émission d'électrons secondaires, c'est à dire de l'interaction entre la particule à détecter et la paroi du canal dans lequel il entre. En effet, changer la polarisation de la galette modifie l'amplitude des signaux (Fig. A-9), mais pas l'efficacité absolue de détection [Straub 1999]. C'est l'électronique associée et particulièrement les seuils des discriminateurs qui font perdre des événements.

Le constructeur des galettes suggère une tension de fonctionnement comprise entre 700V et 1000V par galette pour avoir un signal sur bruit suffisant. La figure A-9 présente les signaux issus du détecteur utilisé pour différentes tensions de polarisation des galettes. On voit très nettement qu'il vaut mieux travailler avec une tension de polarisation de 1000 V/galette, puisque le rapport signal/ bruit est environ 2 fois supérieur, mais surtout les signaux peuvent être directement traité par un discriminateur à fraction constante, sans passer par un amplificateur. Par ailleurs, à cette tension de 1000 V/galette, le signal galette ne présente pas les "répliques" occasionnées par les réactions ioniques.

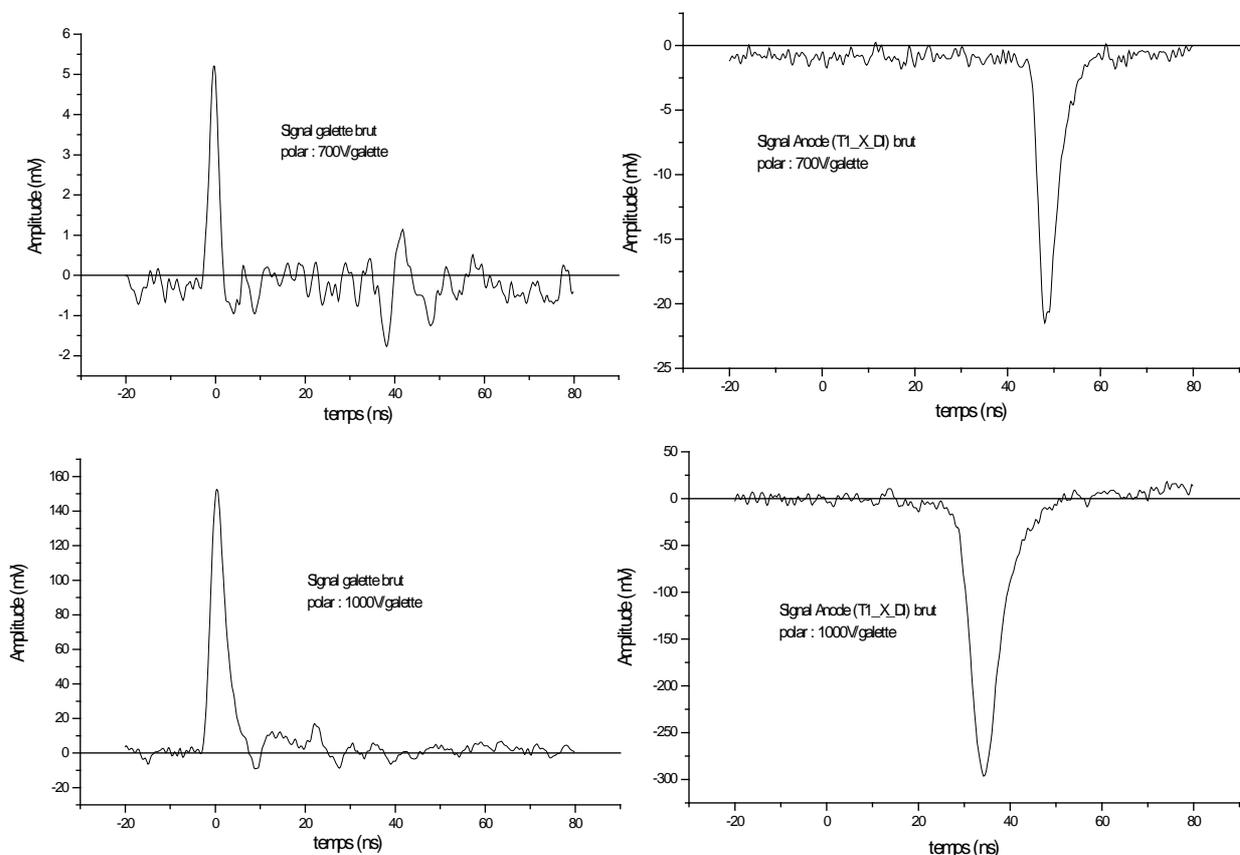


Figure A- 9 : Exemple de signaux bruts (non amplifiés) issus du détecteur pour deux tensions de polarisation différentes : 700V/galette et 1000V/galette. A gauche, sont représentés les signaux galette, à droite les signaux anode.

I.3 Mise en place de la polarisation des galettes

I.3.a *Problématique*

Le constructeur des galettes utilisées de 80 mm de diamètre préconise une polarisation située entre 700 V et 1000 V par galette. On a alors les caractéristiques électriques suivantes :

Tension de polarisation (V)	Courant de charge (μA)	$\frac{\text{Tension}}{\text{Courant}}$ ($\text{M}\Omega$)	Gain
700	61	11,5	$5 \cdot 10^2$
1000	88	11,3	$1,1 \cdot 10^4$

On remarque que la résistance des galettes varie un peu en fonction de la tension de polarisation. Nous pouvons alors supposer que la résistance équivalente des trois galettes en série sera de l'ordre de : 34 $\text{M}\Omega$

Remarque : nous ne traitons ici que des courants de polarisation et nullement d'impédances rencontrées par les signaux hautes fréquences.

Comme le spectromètre nécessite un empilement de potentiels électriques, il est agréable de pouvoir imposer les potentiels que l'on veut sur les faces de l'assemblage de galettes. Pour cela, plutôt que d'utiliser un pont résistif, nous préférons utiliser deux alimentations de tension.

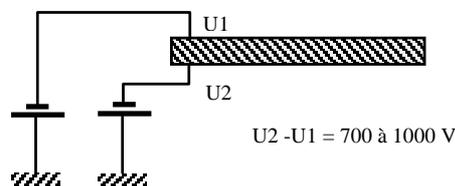


Figure A- 10 : Configuration de polarisation des galettes souhaitée.

Le problème de la configuration de la figure A-10 est que le courant de l'une des alimentations va traverser la résistance interne de l'autre, créant ainsi une tension que l'alimentation n'arrive pas à réguler.

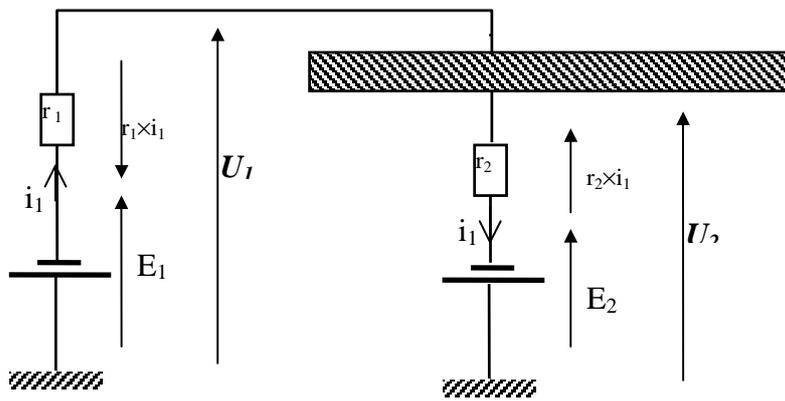


Figure A- 11 : Problème rencontré lorsque deux alimentations sont montées en série pour polariser les galettes.

L'alimentation 2 que nous possédons règle U_2 en jouant sur la force électromotrice E_2 (Fig A-11).

$$U_2 = E_2 + r_2 \times i_1$$

Mais l'alimentation ne peut changer la polarité de E_2 . La régulation ne pourra plus être maintenue dès que

$$E_2 < 0$$

$$E_2 + r_2 \times i_1 < r_2 \times i_1$$

$$U_2 < r_2 \times i_1$$

Il va donc falloir trouver un moyen de canaliser les courants pour conserver la polarisation souhaitée ; c'est à dire faire un SHUNT adapté.

1.3.b Le shunt

La dérivation ou "shunt" est une résistance placée entre la face arrière du montage galettes et la masse. Elle permet au courant de boucler le circuit sans passer à travers l'une ou l'autre des alimentations en sens inverse. Reste à déterminer la valeur de la résistance R servant de "Shunt".

Soient r_1 la résistance interne du générateur de tension 1 imposant la tension U_1 ,

r_2 la résistance interne du générateur de tension 2 imposant la tension U_2 ,

R_g la résistance totale de l'assemblage de galettes à microcanaux,

R_s la résistance de la dérivation (Shunt).

D'après la figure A-12, nous avons les relations suivantes :

$$U_2 = R_s (i_1 + i_2) \quad \text{et} \quad U_1 - U_2 = R_g i_1$$

d'où :

$$i_2 = \frac{U_2}{R_s} - i_1 = \frac{U_2}{R_s} - \frac{U_1 - U_2}{R_g}$$

Nous devons obéir à deux exigences :

ü le courant débité par l'alimentation de tension ne doit pas excéder une valeur i_{\max} qui correspond à la puissance maximale que l'alimentation peut fournir ;

ü il ne faut pas que la résistance de la dérivation soit trop grande, sinon le courant i_2 traversera le générateur dans le mauvais sens, ce qui se traduit par i_2 négatif (selon les conventions de la figure A-12).

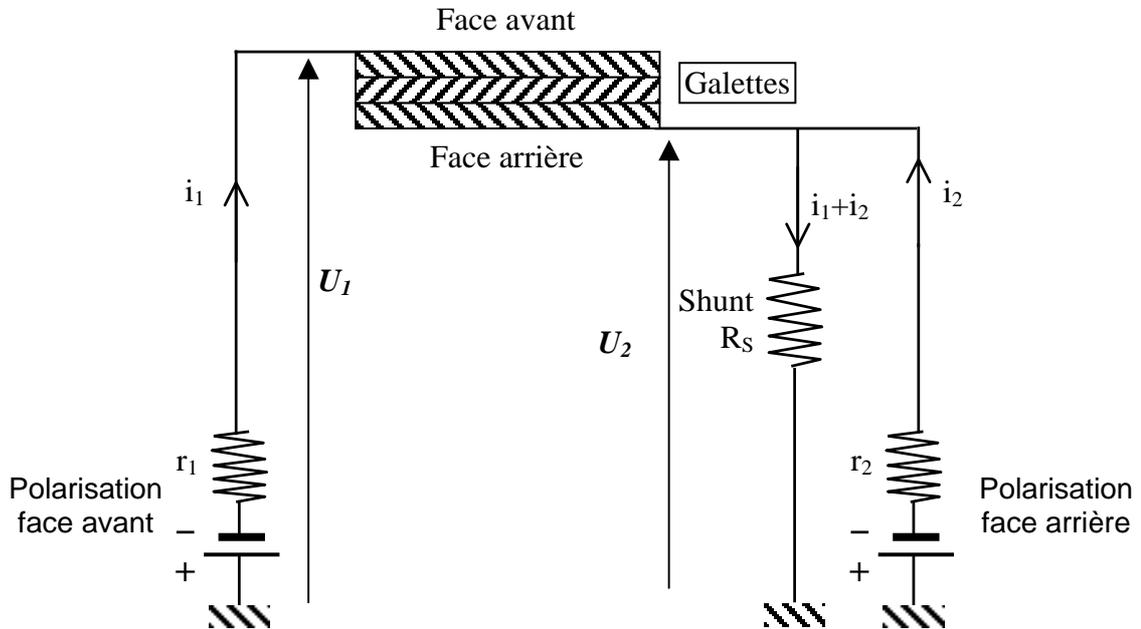


Figure A- 12 : Schéma du circuit de polarisation des MCP

$$0 < i_2 < i_{2\max}$$

$$0 < \frac{U_2}{R_S} \frac{U_1 - U_2}{R_g} < i_{2\max}$$

$$\frac{U_1 - U_2}{R_g} < \frac{U_2}{R_S} < i_{2\max} + \frac{U_1 - U_2}{R_g}$$

$$\frac{R_g}{U_1 - U_2} > \frac{R_S}{U_2} > \frac{R_g}{R_g i_{2\max} + (U_1 - U_2)}$$

La condition sur la valeur de la résistance R_S est donc :

$$\boxed{R_g \left(\frac{U_2}{U_1 - U_2} \right) > R_S > R_g \left(\frac{U_2}{R_g i_{2\max} + (U_1 - U_2)} \right)}$$

Application numérique :

$$U_1 = -2600 \text{ V}$$

$$U_2 = -300 \text{ V}$$

$$i_{2\max} = -10^{-4} \text{ A } (<0 \text{ car } U_2 < 0 ; \text{ selon les conventions de la Figure A-12})$$

$$R_g = 3 \times 11.3 \approx 34 \text{ M}\Omega \Rightarrow 4.4 \text{ M}\Omega > R_S > 1.8 \text{ M}\Omega$$

Pour cette fourchette de valeurs de résistances de shunt, le contrôle des potentiels appliqués sera assuré.

II L'anode à ligne à retard

II.1 Détecter la gerbe d'électrons

Lorsqu'une particule incidente entre dans l'un des canaux de la face avant de l'assemblage de galettes, il déclenche sur la face arrière une gerbe d'électrons. Ce sont ces électrons qu'il va falloir localiser. Plusieurs solutions existent :

ü utiliser un réseau de petites anodes discrètes, formant un damier qui collectera les charges émises. La répartition des charges sur les "cases" de la multianode indiquera la position de la gerbe d'électrons [Martin 2000] [Richter 1984]. La multianode (Fig. A-13) permet de localiser deux ions arrivés au même moment mais pas au même endroit (anode multihit). Or comme chaque case est une anode indépendante, il faut une chaîne d'acquisition complète pour chaque pixel. Ce qui impose une électronique très lourde et coûteuse, limitant ainsi la taille et la résolution de la multianode.

Une solution communément adoptée pour limiter le nombre de voie d'une multianode 2D est de faire une matrice de coïncidences, où chaque pixel est composé de l'association d'un couple d'anode décrivant chacune une dimension de la surface de détection (x et y). L'exemple type étant le détecteur multi-fils où chaque anode représente une abscisse [Timothy 1979].

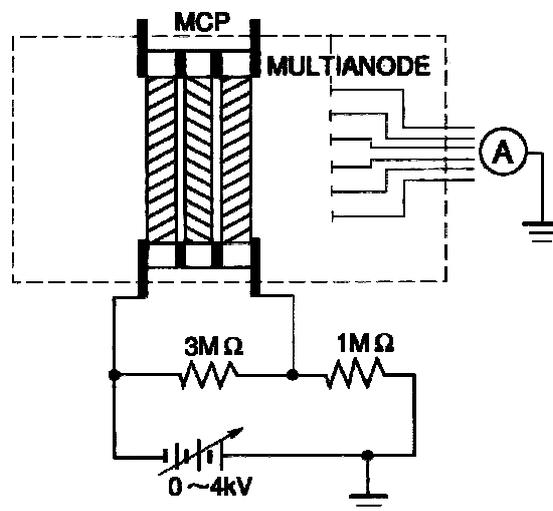


Figure A- 13:
Exemple de
montage de MCP
couplés à une
multianode.

ü utiliser une anode aux formes géométriques particulières dont la surface offerte à la collection des charges varie en fonction de la position. C'est le principe d'une anode dite WSA (Wedge and Strip Anode) développée dans les années 80 [Siegmond 1984] [Schwarz 1985]. Ce type de collecteur de charges est en fait composé d'un ensemble de trois anodes aux dessins particuliers situés dans un même plan (Fig. A-14). Selon la répartition de la charge sur ces trois anodes, on peut en déduire les coordonnées x et y du point d'émission de la gerbe électronique. Ce type d'anode permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de

0,3 mm. Une limitation de cette anode est le temps qui est mis pour collecter les charges et les mesurer. L'emploi de circuit intégrateur rallongent les signaux observés jusqu'à quelques microsecondes. Ce type d'anode possède un temps mort de l'ordre de la microseconde et interdit donc une détection multi-impact (multihits) ;

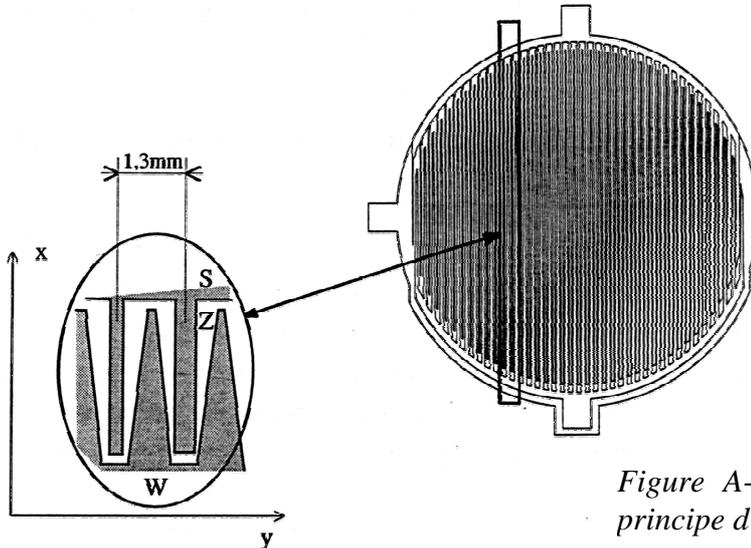


Figure A- 14 : Schéma de principe d'une anode WSA.

ü utiliser une anode résistive. L'anode est cette fois-ci continue, mais on va utiliser la résistivité uniforme du matériau qui la compose pour connaître l'endroit où s'est déposée la gerbe d'électrons [Lampton 1979] [Chauvet 1987] [Jardin 1995]. En combinant quatre points de mesure (Fig. A-15), on peut atteindre une résolution de 60 μm . Cependant, comme on mesure des charges, le temps mort du détecteur est encore de l'ordre de la microseconde ;

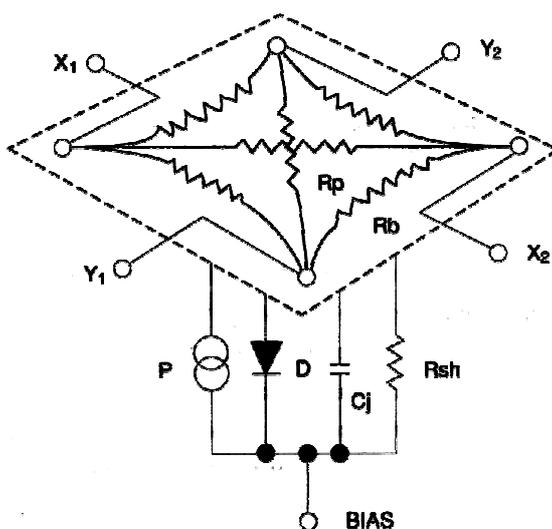


Figure A- 15 : Représentation électrique d'un montage de MCP couplé à une anode résistive

- P : CURRENT GENERATOR
- D : IDEAL DIODE
- Cj : JUNCTION CAPACITANCE
- Rsh : SHUNT RESISTANCE
- Rp : POSITIONING RESISTANCE
- Rb : PERIPHERAL RESISTANCE FOR COMPENSATION

ü utiliser un écran à phosphore et une caméra CCD. Ce dispositif utilise la photoluminescence du phosphore lorsqu'il est soumis à l'impact d'électrons. Ainsi un écran de phosphore est placé derrière l'assemblage de galettes, créant un point lumineux à l'endroit de l'impact de la gerbe d'électrons. Cette lumière émise est ensuite détectée par une caméra CCD qui détermine alors la position de l'ion incident [Kella 1993]. Le temps mort vient essentiellement de la lecture de la caméra CCD, dont les plus performantes peuvent avoir une vitesse d'acquisition allant jusqu'à 1 kHz.

On peut aussi utiliser un compromis entre multidétection, résolution et coût : l'anode à ligne à retard.

II.2 Principe de l'Anode à Ligne à Retard

Cette anode repose sur la constance de la vitesse de propagation d'un signal dans un conducteur. Ainsi lorsque la gerbe d'électrons se dépose sur un conducteur, elle crée un courant qui se propage dans toutes les directions qui lui sont offertes. Si ce conducteur est un fil, le courant créé se propage dans les deux sens de la direction du fil (Fig. A-16).

Il suffit alors de mesurer le temps mis par le signal pour atteindre chaque extrémité du fil pour en déduire la position où il a été créé sur le conducteur.

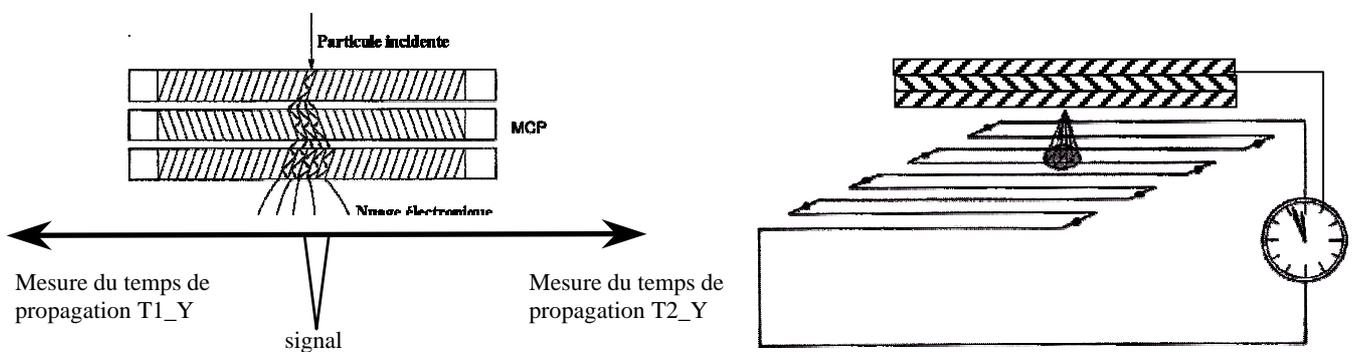


Figure A- 16 : Schémas de principe d'une anode à ligne à retard

Pour connaître l'abscisse de détection il suffit simplement de mesurer deux temps $T1_Y$ et $T2_Y$, on en déduit alors l'abscisse Y :

$$Y = \frac{V_{axial}}{2} \times (T1_Y - T2_Y)$$

où V_{axial} est la vitesse de propagation du signal suivant l'axe considéré (ici l'axe Y).

Les performances de l'anode sont liées à celle de l'électronique qui va assurer la mesure des temps de propagation. La résolution de l'anode possède une borne inférieure due à la structure

de la galette à microcanaux (fig. A-3) (qui ne sera jamais atteinte), mais la mesure spatiale est en fait principalement limitée par la résolution de la mesure temporelle (Chap.III §III).

II.3 Anode Roentdek

II.3.a *Présentation*

Le CIRIL a acheté au cours de l'année 1997 un prototype du détecteur vendu par la société allemande Roentdek (Fig. A-17). Ce détecteur est composé d'un assemblage de trois galettes à microcanaux rondes de 80 mm de diamètre, couplé à une anode à ligne à retard d'environ 101 mm × 101 mm × 20 mm. Cette anode 2D est en fait composée de deux enroulements perpendiculaires (un enroulement pour chaque dimension).

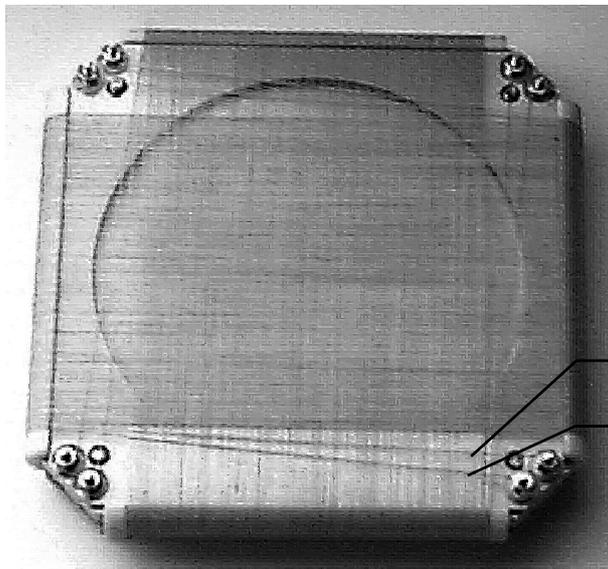


Figure A- 17 : Photographie de l'anode à ligne à retard Roentdek

Fil SIGNAL

Fil REFERENCE

II.3.b *Affranchissement du bruit*

Chaque enroulement n'est pas composé d'un fil conducteur, mais de deux en parallèle. Ce système permet par différenciation de s'affranchir des bruits captés par l'antenne que forme l'enroulement du fil conducteur, ainsi que des éventuelles diaphonies. Entre les deux fils parallèles existe une tension de 50 V. Lorsque la gerbe d'électrons arrive à proximité de l'anode, elle va préférentiellement être captée par le fil polarisé de 50 V de plus que son voisin. Le signal électrons est alors situé sur un seul des deux fils. Ce fil, le plus polarisé, est appelé SIGNAL, l'autre fil est appelé REFERENCE (Fig. A-18). Le bruit électromagnétique va induire indifféremment les mêmes signaux bruit sur les deux fils à la fois. Il suffit donc de

soustraire REFERENCE à SIGNAL pour n'obtenir au final que le signal issu de la gerbe d'électrons.

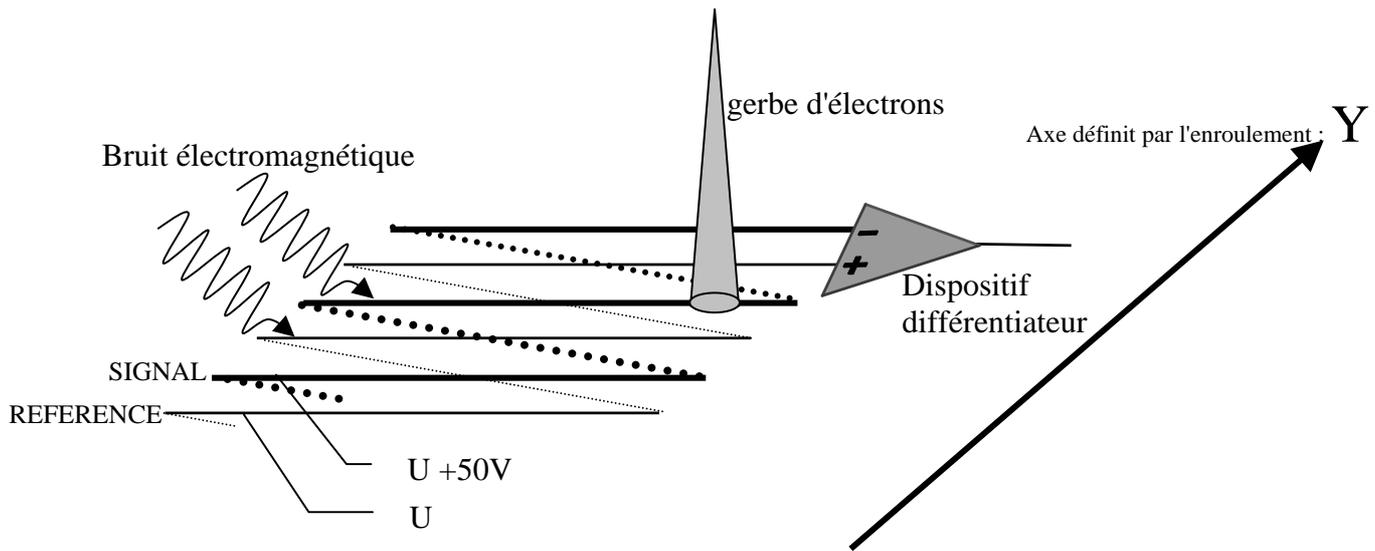


Figure A- 18 : Principe de la méthode d'affranchissement du bruit de l'anode à ligne à retard

II.3.c Vitesse axiale

Le fait d'avoir un enroulement sur un axe (OY ou OZ) plutôt qu'un fil linéaire permet de "ralentir" le signal suivant cet axe, en dilatant le temps que l'impulsion électrique met pour le parcourir (Fig. A-19). La vitesse de propagation selon l'axe V_{axial} est donc plus lente que la vitesse de propagation dans le fil conducteur V_{signal} .

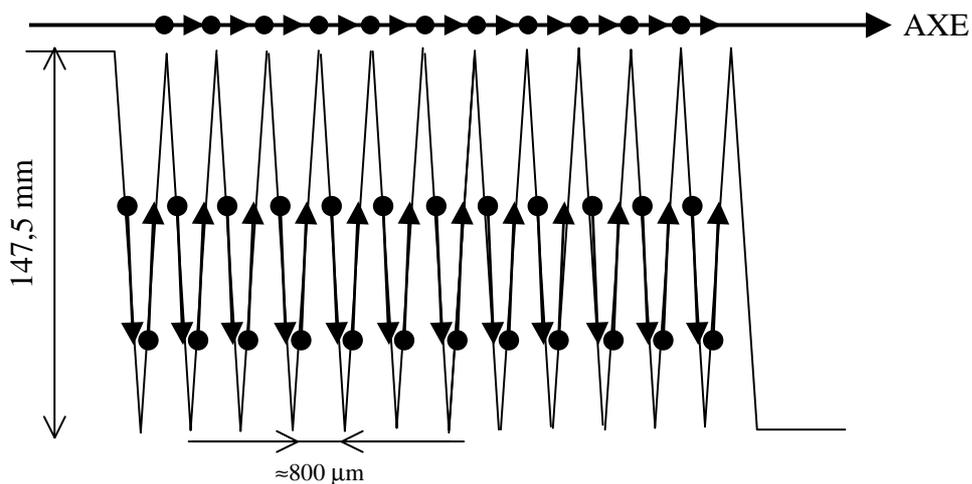


Figure A- 19 : Propagation du signal suivant l'axe et propagation réelle du signal dans le fil conducteur.

Pour parcourir $0,8 \pm 0,1$ mm en axial, le signal parcourt en fait une longueur de fil de $2 \times (116 + \pi \times 10) \text{ mm} = 295 \pm 4$ mm.

d'où:
$$V_{\text{axial}} = \frac{0,8 \pm 0,1}{295 \pm 4} \approx 2,7 \cdot 10^{-3} \pm 14\% V_{\text{signal}}.$$

A titre de comparaison dans un câble coaxiale d'une impédance de 50Ω , la vitesse de propagation est de $\approx 200\,000$ km/s, ce qui donne une vitesse axiale de 540 ± 76 km/s.

II.3.d Résolution spatiale

Nous allons regarder comment un nuage électronique issu de l'arrière d'une galette engendre un signal électrique sur l'anode. Toute cette étude a pour but de fixer les ordres de grandeurs (selon les publications, les temps caractéristiques rencontrés varient jusqu'à un ordre de grandeur).

Une fausse idée que l'on peut avoir sur la résolution spatiale est qu'elle est limitée par le pas des fils sur un axe ($0,8\text{mm}$). Ainsi une gerbe d'électrons tomberait sur un pas ou sur l'autre de l'axe de l'anode. Ceci serait vrai si la tension entre la face arrière de l'assemblage galette et l'anode était de l'ordre de 4 kV (Fig. A-20). C'est ce qui est employé pour des montages utilisant des écrans à phosphore [Hamamatsu 1994] où les gerbes d'électrons ont des diamètres de l'ordre $40\mu\text{m}$. En ce qui concerne l'anode que nous employons, la tension entre la face arrière de l'assemblage galette et l'anode est de $550\text{--}600\text{ V}$. Dans ces conditions, la gerbe d'électrons est beaucoup moins focalisée et "arrose" plusieurs spires de l'enroulement (Fig. A-20).

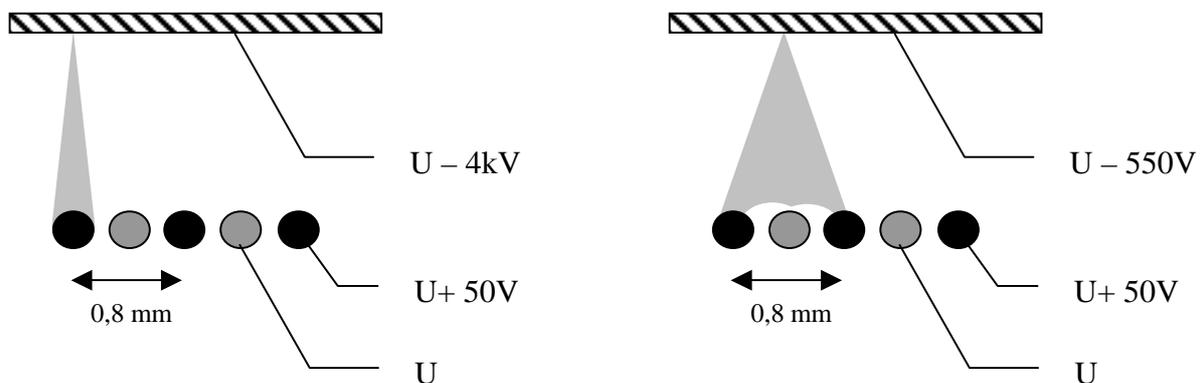


Figure A- 20 : Schéma de principe de l'arrivée du nuage électronique sur l'anode pour deux types de polarisation.

Il a été mesuré [Guest 1971] que les électrons en sortie de galette similaire à celles employées ont majoritairement des énergies inférieures à 200 eV (distribution exponentielle décroissante jusqu'à 300 eV –Fig. A-21).

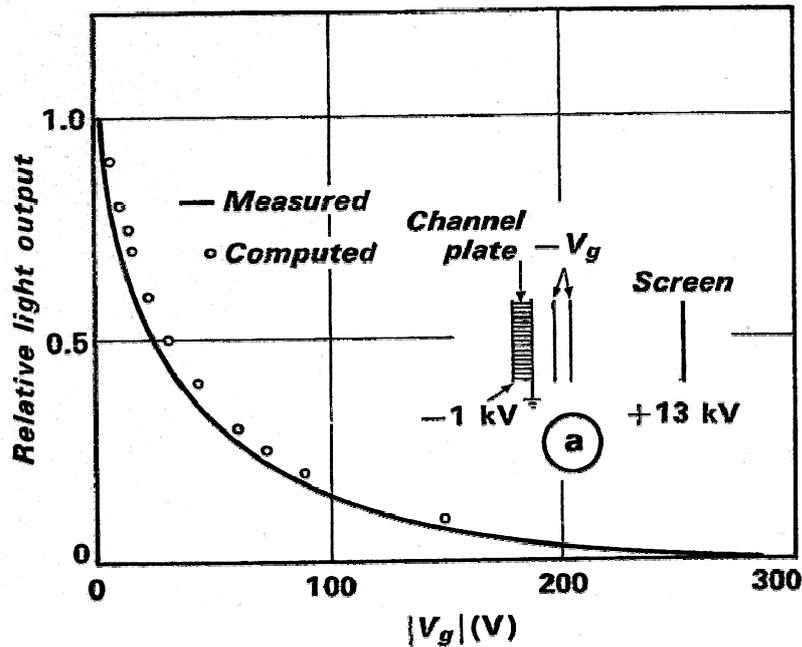


Figure A- 21 : Distribution des énergies des électrons émis par une galette microcanaux. Le dispositif expérimental est apposé au graphique. Le modèle simulant les cascades électroniques [Guest 1971] est en accord avec les mesures expérimentales.

Or la trajectoire des électrons quittant une galette diverge d'autant plus que leurs énergies sont significatives devant la tension engendrant le champ électrique dans lequel ils se trouvent. Ainsi une tension de 600 V ne focalisera pas beaucoup des électrons d'une centaine d'eV, la gerbe sera donc large (Fig. A-23).

Une simulation de la répartition radiale de la gerbe d'électrons pour différentes tensions (face arrière-anode) est représenté figure A-22 [Deconihout 1993].

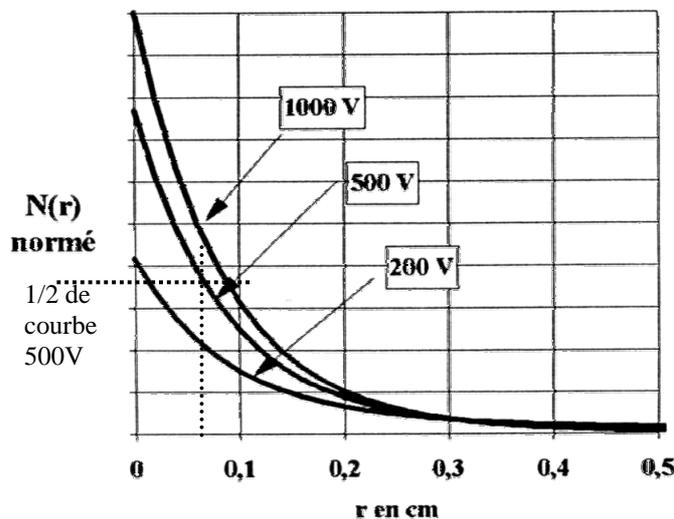


Figure A- 22 : Evolution de la répartition radiale du nuage électronique avec la tension Face arrière - Anode. La distance face arrière anode est de $d_{GA} = 20$ mm. Nos conditions expérimentales se rapprochent de la courbe 500V

Le détecteur employé au CIRIL a une distance entre la galette et l'anode $d_{GA}=7,5$ mm. La tension entre anode et galette U est de 600 V. En appliquant ces paramètres à la courbe précédente (Fig. A-22), on en déduit une estimation du rayon du nuage électronique du détecteur employé au CIRIL (Fig. A-23).

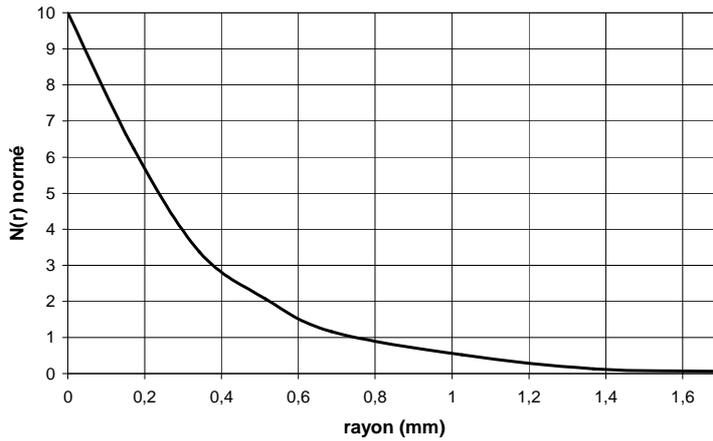


Figure A- 23 : Estimation du rayon du nuage électronique issu de la galette arrivant sur l'anode.
Distance Galette –Anode : 7.5 mm
Tension Galette-Anode : 600 V

L'ordre de grandeur du diamètre de la gerbe d'électrons est donc le millimètre (< mm).

II.3.e Temps d'arrivée.

Les électrons sont émis de la galette avec des énergies cinétiques (E_c) allant de 0 à 200 eV. Ils n'arriveront donc pas tous en même temps sur l'anode. Le temps pour aller de la face arrière de la galette à l'anode est de (ChapII. §I-2.b):

$$T_{GA} = \frac{\sqrt{m_e} d_{GA}}{e U} \left(-\sqrt{2E_c} + \sqrt{2E_c + 2eU} \right)$$

Où m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron.

La dispersion en temps d'arrivée due au temps de vol dans le champ électrique (potentiel U) est estimée par:

$$\Delta T = T_{GA}(E_c=200\text{eV}) - T_{GA}(E_c=0\text{eV})$$

$$\Delta T = \frac{\sqrt{m_e} d_{GA}}{e U} \left(\sqrt{2U} + \sqrt{2E_{C\max}(\text{eV})} - \sqrt{2E_{C\max}(\text{eV}) + 2U} \right)$$

Application numérique :

$$d_{GA} = 7,5 \text{ mm}$$

$$U = 600 \text{ V}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$E_{C\max} = 200 \text{ eV}$$

$$\Delta T \approx 0,5 \text{ ns}$$

La durée de l'arrivée du paquet d'électrons sur l'anode est donc de l'ordre de la demie nanoseconde. Les premiers électrons du nuage atteignant l'anode commencent leur migration, et ont parcouru une centaine de millimètres lorsque les derniers électrons du nuage arrivent sur l'anode. Au moment où les derniers électrons ont atteint l'anode, les premiers arrivés sont

au niveau d'un pas adjacent de l'enroulement. C'est pourquoi si l'on regarde les signaux anodes on ne peut discerner les pas sur lesquels sont tombés les électrons (Fig. A-24):

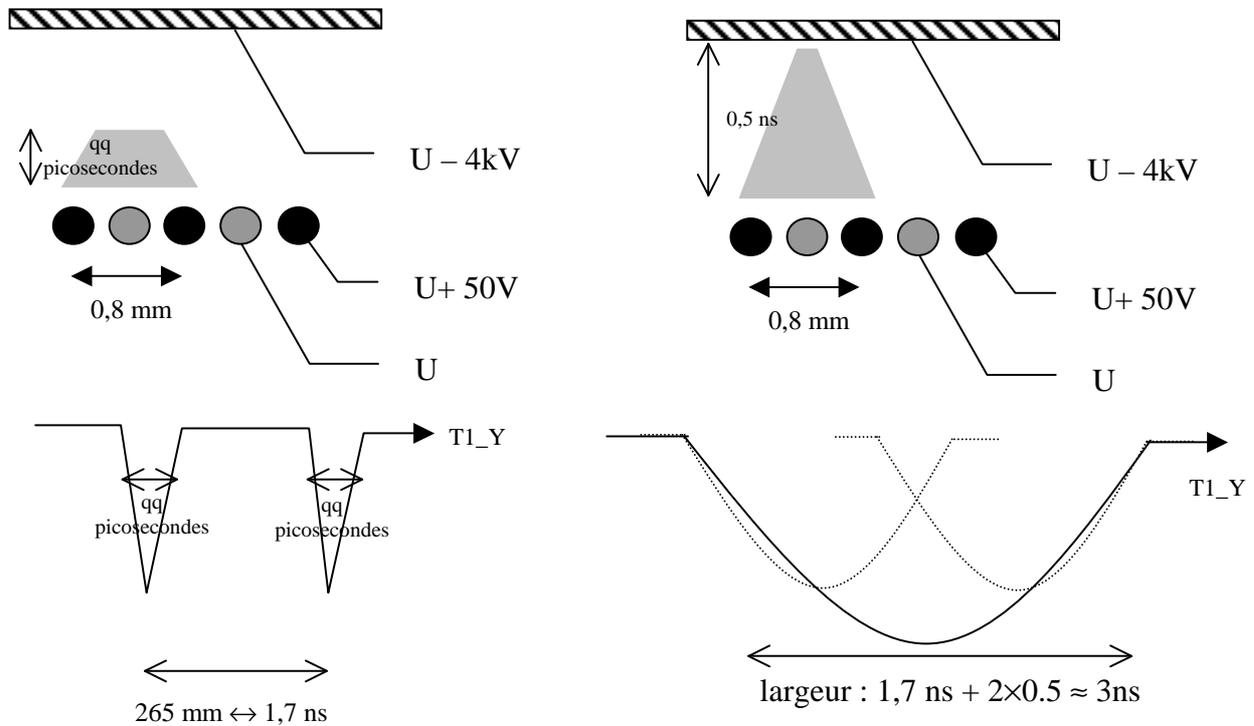


Figure A- 24 : Schéma de principe de l'arrivée du nuage électronique sur l'anode pour un nuage de très courte durée (à gauche) et de durée plus réaliste (droite). Les impulsions électriques en résultant sur l'anode sont représentées sous chaque cas.

Le signal d'arrivée du nuage électronique est donc une composition de plusieurs pas de l'anode. Les charges du nuage électronique vont donc se répartir sur 2 ou 3 pas de l'anode. Les signaux de chaque pas sont ensuite sommés temporellement par leur vitesse constante de propagation. C'est pourquoi on a une meilleure résolution que le pas de l'axe considéré, parce que le signal anode est le barycentre du dépôt de charge sur les fils. Donc meilleur sera le pas de codage du codeur temporel, meilleure sera la résolution du détecteur.

III Les signaux détecteur

III.1 Le signal galette

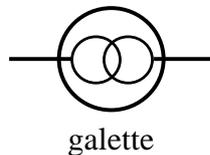
Nous voulons mesurer les temps mis par les ions pour parcourir la distance qui sépare le point de collision faisceau-cible et le détecteur. Il nous faut donc un signal issu du détecteur qui ne dépende pas de la position où a été détecté l'ion incident. Pour cela nous prélevons le

signal issu directement de l'assemblage de galettes à microcanaux puisque la réponse de l'anode dépend de la dite position.

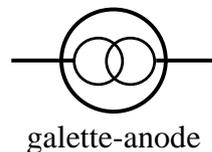
Dans ce qui suit, nous allons appliquer les règles des schémas équivalents des petits signaux en ne prenant en compte que les signaux de hautes fréquences (courants et tensions), faisant abstraction des courants et tensions continus de polarisation. On rappelle que dans le cas des schémas équivalents de petits signaux, les générateurs de tensions idéaux n'affectent pas les signaux et sont donc "transparents". Les générateurs de courant ont des résistances internes infinies et ne peuvent donc pas être traversés. Seules les résistances, les capacités, et les générateurs de courants vont intervenir. Cependant, pour permettre au lecteur de se repérer facilement par rapport au détecteur, nous laisserons les symboles des générateurs de tensions continues, il faudra juste avoir à l'esprit que le signal haute fréquence (matérialisé par des flèches) le traversera sans être altéré.

III.1.a Représentation électrique du détecteur

Comme nous avons pu le voir précédemment, une galette à microcanaux produit en son sein une gerbe d'électrons et possède une résistance très grande (la dizaine de $M\Omega$) entre ses deux faces. Elle possède donc les deux caractéristiques d'un générateur de courant idéal et pourra donc électriquement être représenté comme tel. L'assemblage de trois galettes en série peut aussi être représenté par un générateur de courant idéal :



Par ailleurs, la gerbe d'électrons est accélérée entre la face arrière de l'assemblage galettes et l'anode, ce qui accélère le mouvement de la charge libérée (augmentant le courant instantané). Comme il n'y a pas de connexions entre la face arrière et l'anode, la résistance entre ces deux éléments est infinie. Nous sommes donc en présence d'un second générateur de courant :



On peut alors remplacer l'assemblage de galettes de la figure A-12 par son équivalent électrique, auquel on ajoute aussi l'équivalent électrique de l'anode (avec son circuit de polarisation) et obtenir ainsi le schéma de la figure A-25. Les flèches de la figure A-25 indiquent les sens de propagation des pulses signaux et non les courants continus de polarisation comme dans le cas de la figure A-12. Ce sont ces courants impulsionnels qu'il nous faut mesurer.

r_1 et r_2 , sont respectivement les résistances internes des générateurs de tension de polarisation de la face avant et de la face arrière de l'assemblage galettes, r_3 est la résistance interne de l'alimentation de tension assurant la polarisation de l'anode.

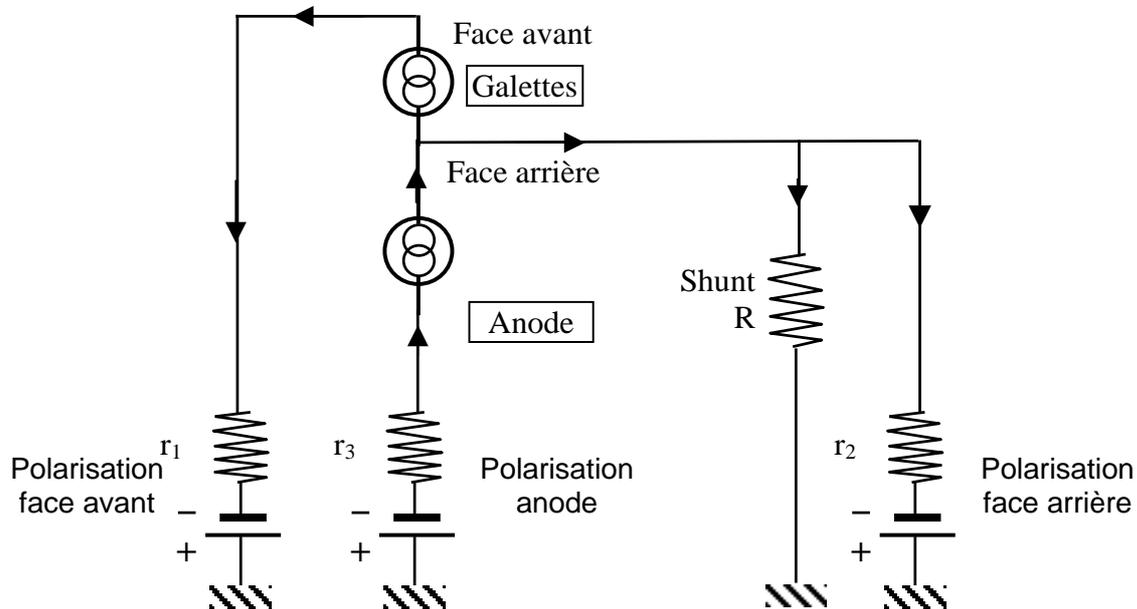


Figure A- 25: Représentation électrique d'un assemblage de galettes avec son anode. Les circuits de polarisation sont aussi représentés bien que dans le cas de signaux haute fréquence les générateurs de tension idéaux soient transparents. Les flèches représentent la propagation des signaux haute fréquence créés par le détecteur (et non les courants continus de polarisation).

III.1.b Découpler polarisation et signaux galettes

La gamme de fréquences des signaux que nous avons à traiter est comprise entre 100 et 700 MHz (des temps de montée jusqu'à 360 ps ont été mesurés [Wiza 1979]). Si nous laissons le dispositif comme le représente la figure A-25, nous ne pouvons prélever aucun des signaux de quelques millivolts portés aux hauts potentiels de polarisation de l'ordre du kV. Pour prélever ces pulses, il va falloir utiliser des condensateurs de découplage. En effet l'impédance d'une capacité dépend de la fréquence f du signal qu'on lui applique :

$$Z_{\text{capa}} = \frac{1}{2\pi C f}$$

Ainsi pour un potentiel de polarisation où $f \approx 0\text{Hz}$ on aura $Z_{\text{capa}} \approx \infty \Omega$

Et si on emploie une capacité de 1nF pour un signal de 200MHz $Z_{\text{capa}} = 0.8 \Omega$

On va donc disposer ces condensateurs de découplage pour prélever les signaux galette et anode (Fig. A-26). Les condensateurs de 1nF seuls ne suffisent pas, car la majeure partie du

signal se perd par les très faibles résistances internes des générateurs de tensions. Il faut donc limiter ces "fuites" en interposant les barrières que sont les résistances de $1\text{ M}\Omega$. (Fig. A-26).

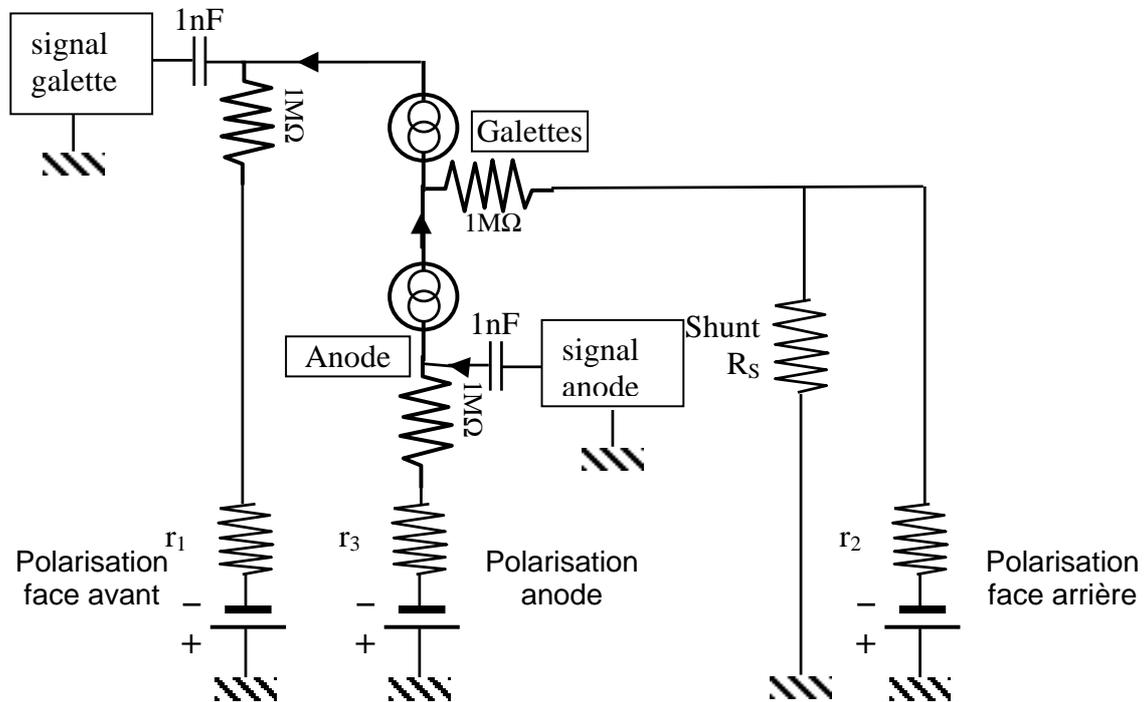


Figure A- 26 : Dispositif implémenté des condensateurs de découplage et des résistances de "guidage du signal". Tous les signaux HF passent principalement par les condensateurs de découplage.

III.1.c Prise et transport du signal

Pour transporter nos signaux du détecteur jusqu'à l'électronique de traitement nous allons utiliser des câbles coaxiaux adaptés $50\ \Omega$. Il va donc falloir, dès le prélèvement du signal, attaquer la ligne de transmission en $50\ \Omega$ pour éviter tout problème de réflexion. Pour cela nous allons mettre une résistance $50\ \Omega$ en parallèle de l'impédance d'entrée du câble (Fig. A-27):



Figure A- 27 : Adaptation de la ligne de transport entre le détecteur et les amplificateurs.

Cette résistance de 50Ω possède aussi l'avantage de transformer un pulse de courant en un pulse de tension.

Il faudra veiller alors sur tout le parcours des signaux, que l'impédance vue par le signal soit toujours la même. Sinon il se produira la même chose que dans le cas d'une onde lumineuse soumise à un saut d'indice de milieu : une réflexion du signal.

Pour vérifier cela, nous utilisons un montage qui fait office de réflectromètre. Nous avons utilisé un pulseur (Lecroy IP-2) qui fournit des signaux du même ordre de grandeur (temporelle) que ceux délivrés par une galette, et un oscilloscope ayant une forte impédance d'entrée ($1M\Omega$) (Fig. A-28).

La polarité de la réflexion mesurée renseigne sur la valeur du changement d'impédance rencontré : une réflexion de même polarité que le signal incident signifie que le signal a rencontré une impédance plus grande que celle de la ligne ($>50 \Omega$), si la polarité de la réflexion est inversée, c'est que l'impédance rencontrée par le signal est plus petite que celle de la ligne ($<50 \Omega$). Sur la figure A-28, le signal pulseur passe à $t = 0$ ns. A $t = 30$ ns la réflexion de bout de ligne est enregistrée par l'oscilloscope. Nous avons donc un câble de 15 ns de long. La polarité de la réflexion est la même que celle du signal source : l'impédance rencontrée était donc $> 50 \Omega$. En effet lorsque la ligne est ouverte, l'impédance en bout de ligne est infinie. On détecte aussi le signal qui a été réfléchi sur l'entrée du pulseur et qui est allé se réfléchir ensuite sur le bout de la ligne. Ce signal est de polarité inversée (positive), c'est donc que l'impédance en entrée du pulseur est inférieure à 50Ω .

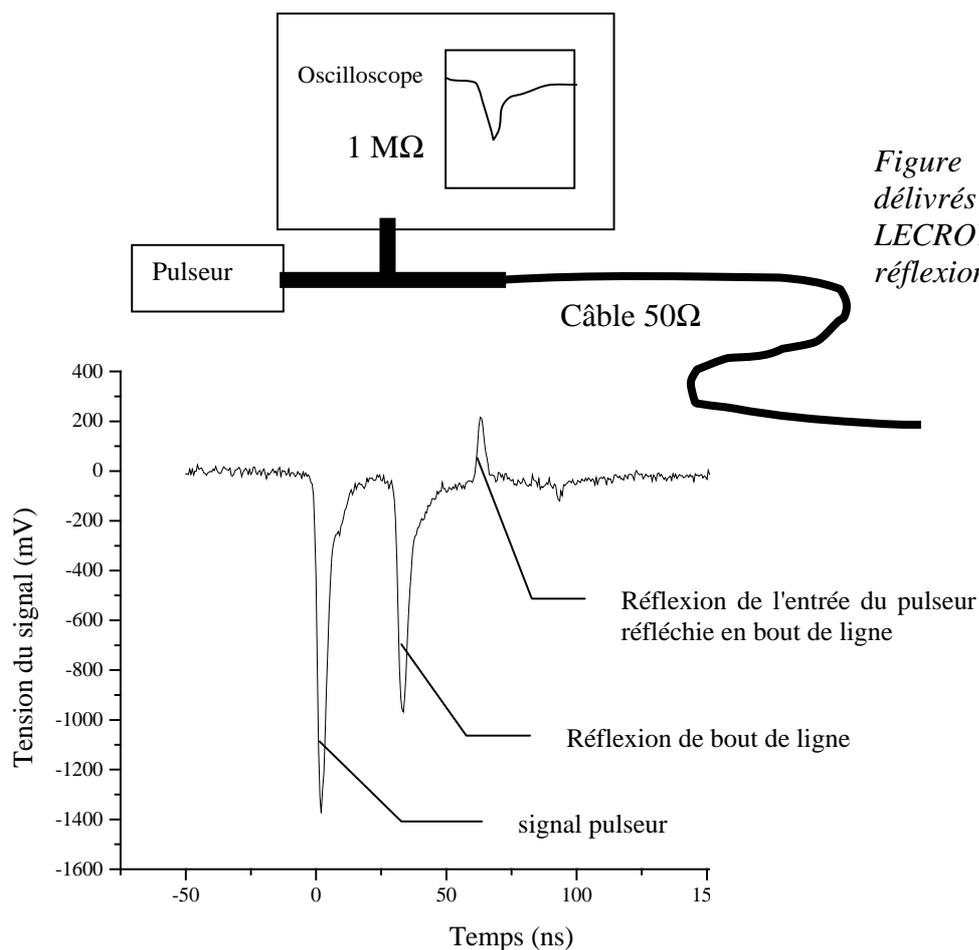


Figure A- 28: Signaux délivrés par le pulseur LECROY IP-2 et les réflexions détectées.

En utilisant ce réflectromètre, nous pouvons détecter les défauts d'adaptation d'impédance sur la ligne de transport du signal entre le détecteur et l'amplificateur. Nous avons particulièrement contrôlé les passages de bride qui sont des endroits très sensibles. Pour éviter tout problème de réflexion, nous avons utilisé une bride adaptée $50\ \Omega$ développée par le GANIL pour le détecteur INDRA.

Malgré toutes ces précautions le signal recueilli dans ces conditions n'est pas encore aussi beau qu'espéré. Si l'on regarde le schéma électrique du montage (Fig. A-29), on s'aperçoit que les courants créés par l'assemblage galette (représenté par la flèche \rightarrow) ne peuvent boucler leur circuit qu'en passant par la polarisation face arrière et la résistance de $1\ \text{M}\Omega$ ainsi que *via* les diverses capacités parasites que forment les parois mécaniques et les différentes parties conductrices du détecteur. Le courant débité par le générateur anode-galette (représenté par la flèche \rightarrow) doit lui aussi boucler par le générateur assurant la polarisation arrière en passant par le $1\ \text{M}\Omega$.

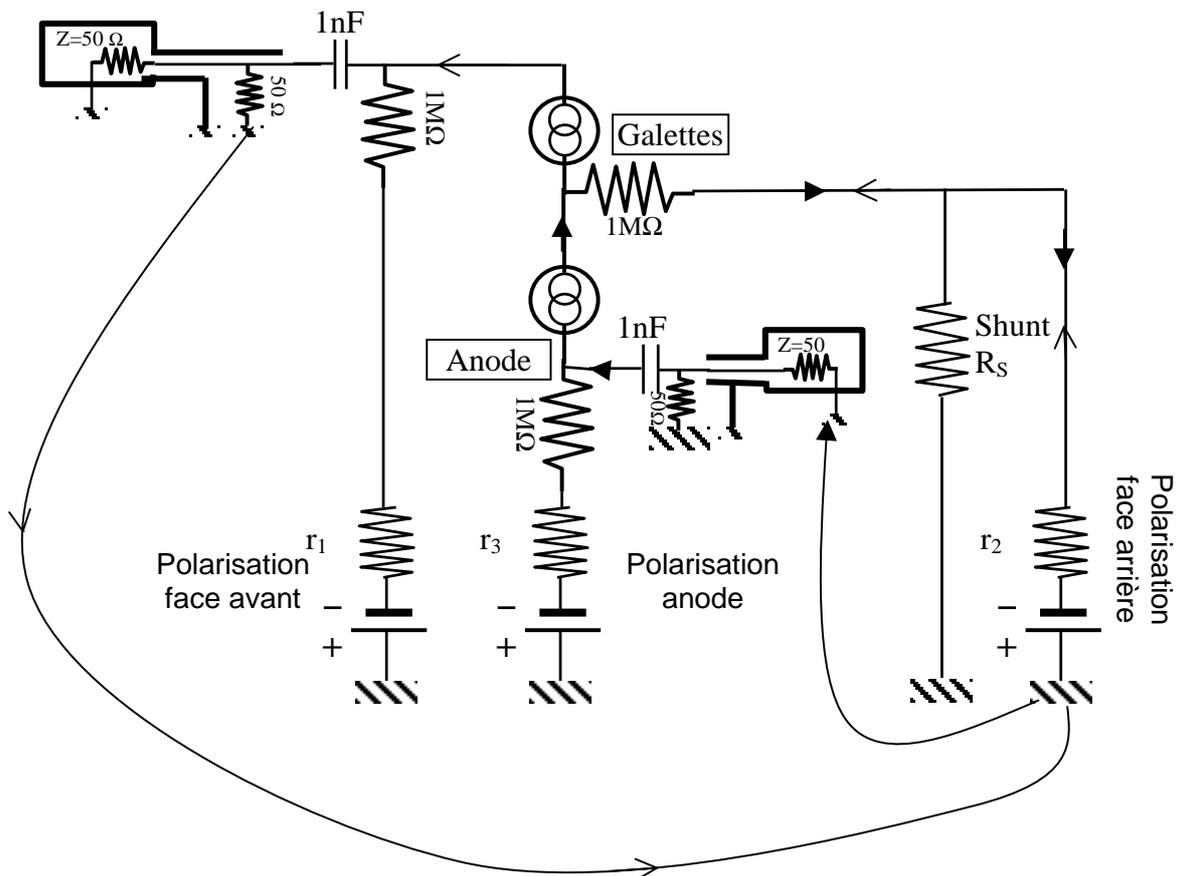


Figure A- 29 : Mise en évidence d'un problème de bouclage de circuit.

Les deux signaux (anode et galette) doivent passer à travers $1\ \text{M}\Omega$ pour pouvoir boucler leur circuit. Cette très forte impédance favorisera leur passage *via* les chemins incontrôlés formé par les capacités parasites.

Pour pouvoir acheminer ces courants et boucler ainsi les circuits dans de bonnes conditions, on peut par exemple relier la face arrière des galettes à la masse (pour les signaux haute fréquence) *via* un condensateur de découplage. Pour cela on connecte une capacité de 10nF entre la face arrière de l'assemblage galette et la masse. Comme le recommande Alain Charoy [Charoy 1992], il faudra veiller à ce que les connecteurs de masse soient les plus larges possible et que les masses signaux soient directement reliées entre elles (fig. A-30) car le fonctionnement avec les masses en mode commun (même masse pour tous les courants, toutes les tensions présentes –Jauges, pompes, polarisation, signaux détecteurs, etc...) détériore fortement les signaux hautes fréquences.

Le montage final que nous utilisons pour capter les signaux sur le détecteur est alors (Fig. A-30):

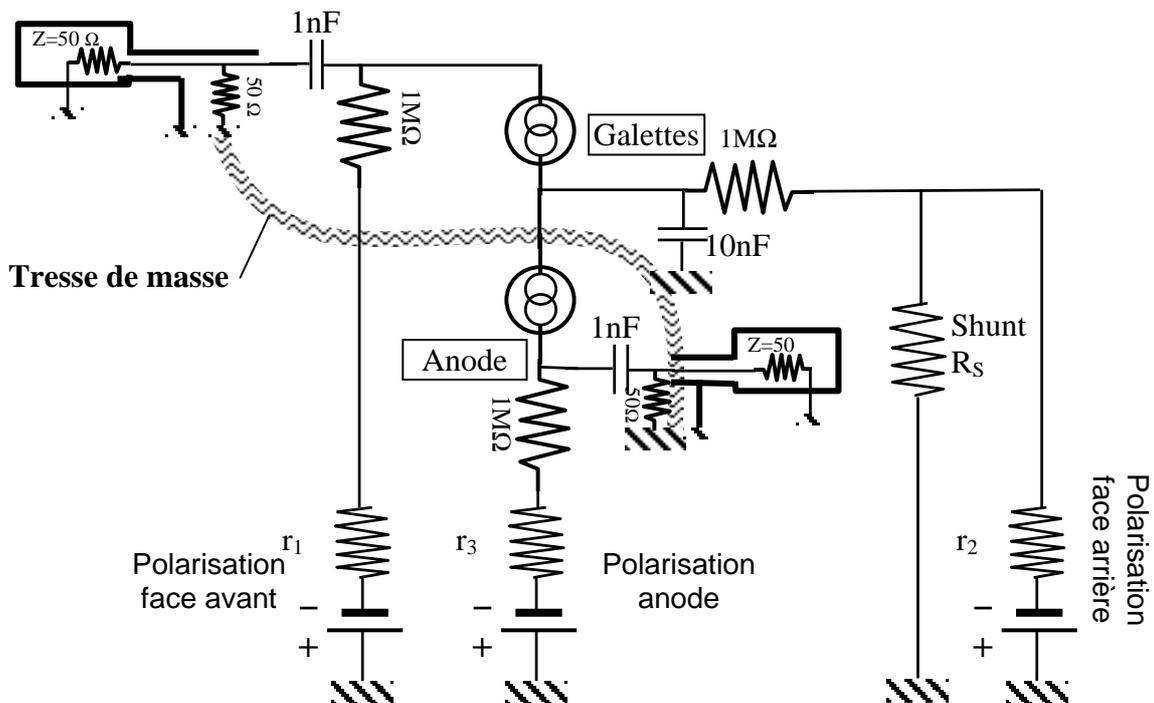


Figure A- 30 : Montage utilisé lors des expériences.

III.2 Le système de différentiation

Nous avons vu précédemment qu'un axe de l'anode à ligne à retard est constitué de deux enroulements parallèles, un enroulement SIGNAL et un enroulement REFERENCE (§II-3.b.). Ces deux enroulements sont utilisés par différentiation pour éliminer le bruit électromagnétique capté par les plans de fil. Seul le fil SIGNAL contient la charge déposée par les électrons, alors que les deux fils contiennent le bruit. Ainsi, en soustrayant le signal REFERENCE au signal SIGNAL, seul le véritable signal provenant de la gerbe d'électrons demeure. Pour faire la soustraction de ces signaux, deux méthodes sont possibles.

III.2.a *Les amplis différentiels*

Roentdek vend un détecteur équipé d'une boîte de 8 amplificateurs différentiels DLA800 placés derrière un circuit de découplage. Un détecteur nécessite 4 amplificateurs : 2 par dimension. Ces amplificateurs ne sont pas prévus pour fonctionner sous vide, imposant ainsi le passage de 8 signaux portés à de hautes tensions par la bride (Fig. A-31) . D'autre part nous possédons un assemblage à trois galettes à microcanaux. Cela représente une dynamique de signal très grande (de quelques mV à 200 mV). Mais avec des signaux d'entrée de 100 mV, ces amplificateurs saturent, déformant ainsi les signaux. Or pour un bon fonctionnement des discriminateurs à fraction constante (Chap.II §V-1.c.) il est primordial de toujours avoir la même forme du signal pour toutes les mesures.

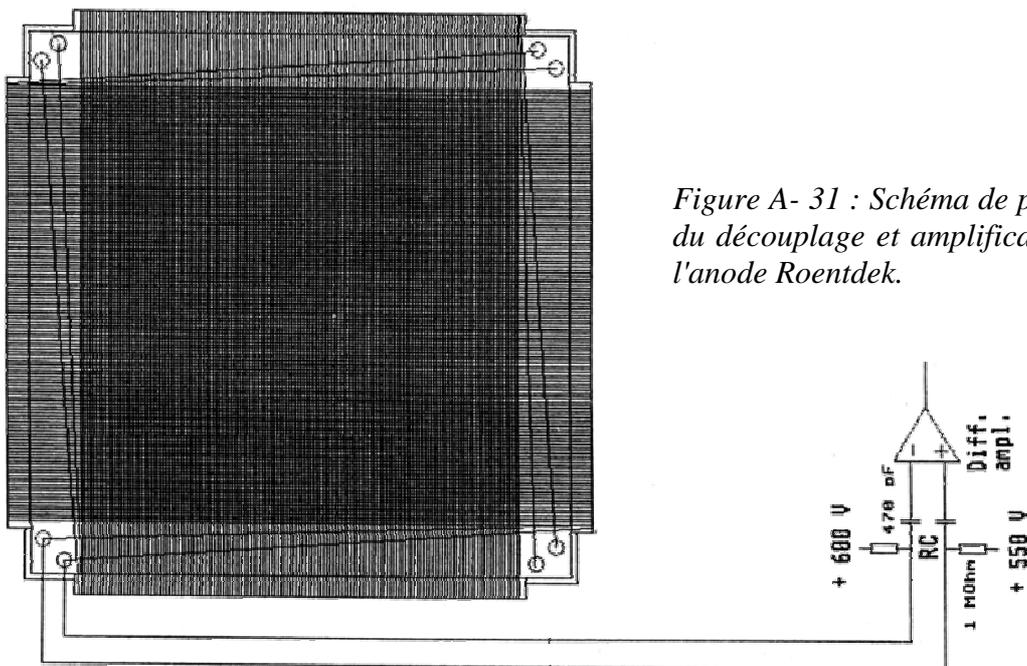
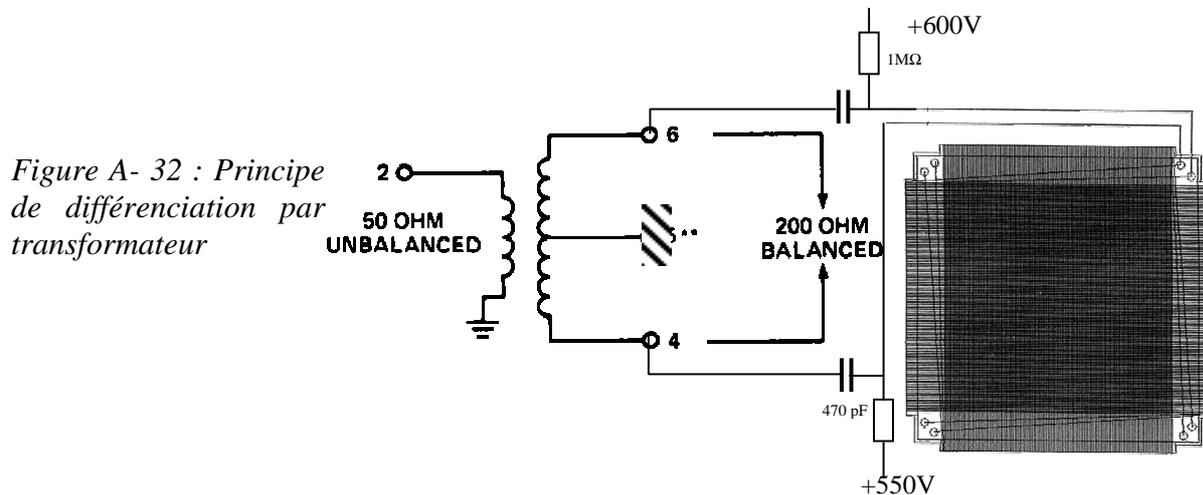


Figure A- 31 : Schéma de principe du découplage et amplification de l'anode Roentdek.

III.2.b Les transformateurs

Une façon de faciliter les choses est d'employer des composants passifs sur l'anode et de faire la différenciation grâce à des transformateurs hautes fréquences (Fig. A-32). Cette différenciation passive [Williams 1989] permet d'avoir une large gamme de signaux qui, dans notre cas n'ont même pas besoin d'être amplifiés pour être traités.



Les transformateurs TP-104 de AMP Company sont utilisés. Ils sont très compacts et ont les caractéristiques électriques adéquates. Les capacités et les transformateurs sont directement positionnés sur l'anode dans le vide, ne nécessitant ainsi que la sortie de 4 signaux basse tension vers l'extérieur.

IV Caractérisation du détecteur

IV.1 Dispositif expérimental

Pour tester le détecteur il faut une source d'ions du même ordre d'énergie que ceux que l'on veut détecter au cours des expériences. Utiliser des sources radioactives comme l'Américium 241 qui émet des α (He^{2+}) de 5 MeV ainsi que des gammas d'une centaine de keV pose problème car des particules de cette énergie n'interagissent pas de la même manière avec les galettes micro canaux que des ions aux énergies de l'ordre du keV.

Une solution est d'utiliser une jauge Bayard Alpert. En effet pour mesurer le gaz résiduel d'une chambre sous vide, ces jauges ionisent les molécules de gaz présentes, et collectent les ions formés. Le nombre d'ions collectés est alors directement proportionnel à la pression résiduelle dans l'enceinte. Nous avons donc branché une alimentation en courant variable sur le filament de la jauge de manière à contrôler le nombre d'ions produits (qui varie avec le courant injecté dans le filament). La jauge est ensuite placée dans une enceinte sous vide (10^{-7} mbars), face au détecteur à tester (Fig. A-33).

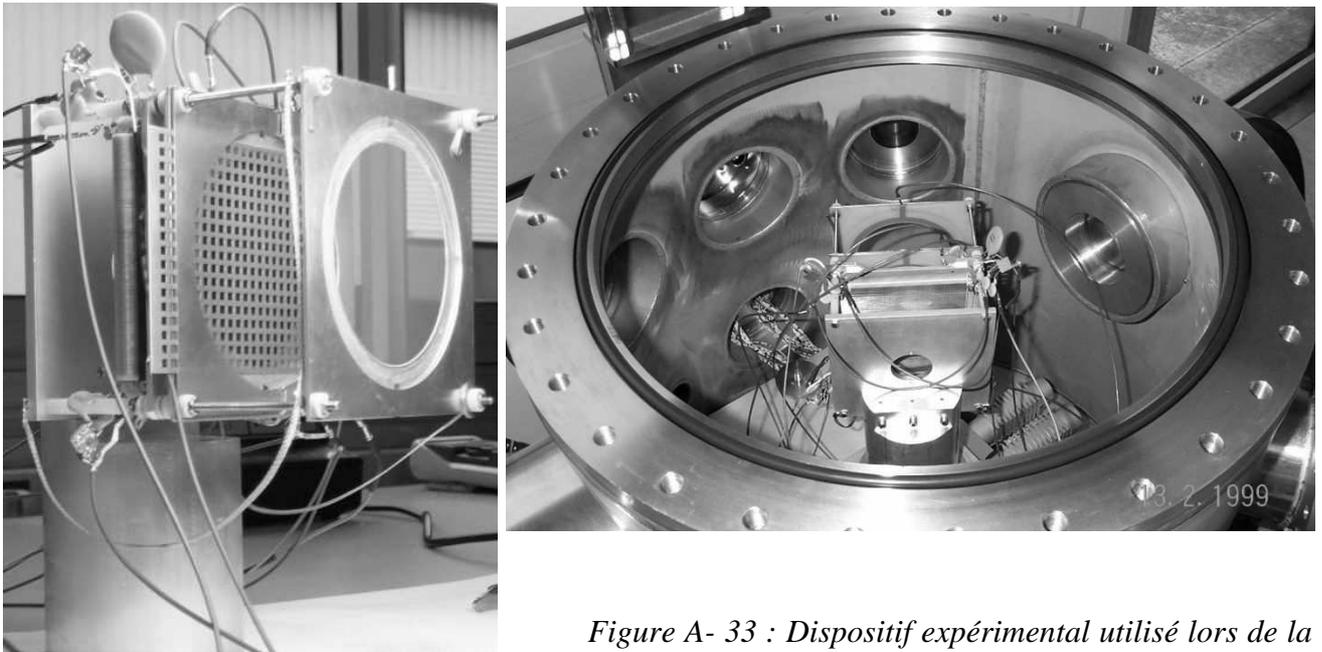
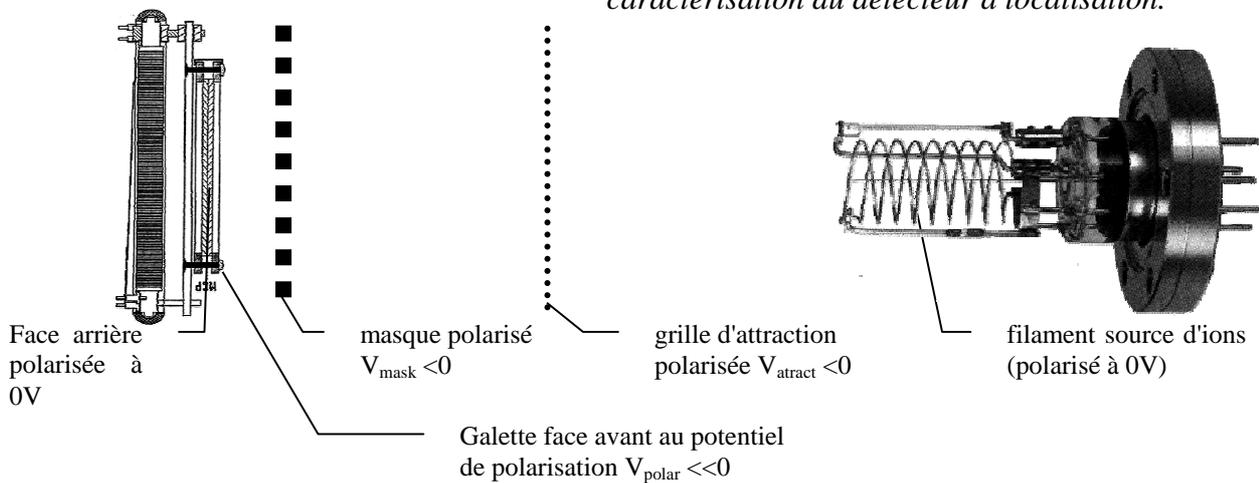


Figure A- 33 : Dispositif expérimental utilisé lors de la caractérisation du détecteur à localisation.



Une grille est placée entre la source d'ions et le détecteur, et polarisée ($V_{\text{atrac}} = -1\text{V}$) pour attirer les ions produits vers ce dernier. Un masque polarisé à la tension $V_{\text{mask}} = -1\text{V}$ est placé entre la grille d'attraction et le détecteur (Fig. A-33).

IV.2 Etalonnage canal-longueur

IV.2.a *Mesure du temps de propagation*

Pour déterminer la position sur un axe du point d'impact de l'ion sur le détecteur nous mesurons les temps de propagation du signal de l'anode sur chaque extrémités (deux temps $T1_X$ et $T2_X$ pour l'axe X) (Fig. A-34).

Soit V_{axial} la vitesse de propagation du signal selon l'axe X.

$$(X - (-L/2)) = V_{\text{axial}} T_1.$$

$$(L/2 - X) = V_{\text{axial}} T_2$$

$$L = V_{\text{axial}} (T_1 + T_2)$$

$$T_2 = \frac{L/2 - X}{V_{\text{axial}}}$$

$$T_1 = \frac{(X + L/2)}{V_{\text{axial}}}$$

$$T_1 - T_2 = \frac{2X}{V_{\text{axial}}}$$

$$X = \frac{V_{\text{axial}}}{2} \times (T_1 - T_2)$$

Il faut donc déterminer cette vitesse de propagation axiale pour traduire les temps de propagation en distances.

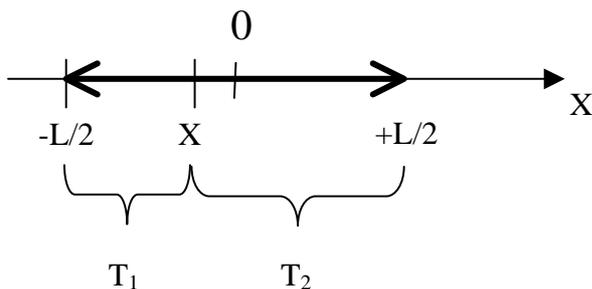


Figure A- 34 : Principe de la constante de temps de propagation du signal dans l'anode à ligne à retard.

La façon la plus simple est de directement mesurer cette vitesse de propagation axial en regardant le temps mis par un signal pour parcourir l'anode. En utilisant le schéma de la figure A-35, on détermine un temps de propagation $T_1 + T_2 = 81,8 \pm 0,3$ ns. La longueur de l'anode suivant l'axe est $L = 91 \pm 0,25$ mm.

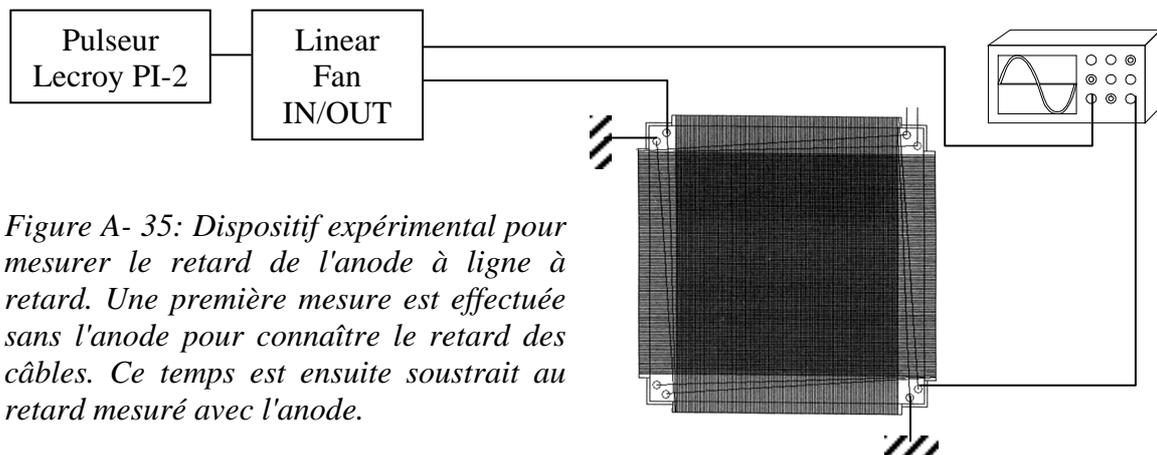


Figure A- 35: Dispositif expérimental pour mesurer le retard de l'anode à ligne à retard. Une première mesure est effectuée sans l'anode pour connaître le retard des câbles. Ce temps est ensuite soustrait au retard mesuré avec l'anode.

$$\text{D'où } V_{\text{axial}} = \frac{L}{T_1 + T_2} = \frac{91 \pm 0,25 \text{ mm}}{81,8 \pm 0,3 \text{ ns}} = 1112 \pm 7 \text{ km/s}$$

$$\begin{aligned} \text{Le facteur de conversion canal-distance est alors obtenu par } \frac{V_{\text{axial}}}{2} &= \frac{1}{2} \frac{1112 \pm 7 \cdot 10^6 \text{ mm}}{2 \cdot 10^9 \text{ canaux}} \\ &= 0,278 \pm 0,002 \text{ mm/canal} \end{aligned}$$

Cette méthode est simple et très précise (de l'ordre de 1% de précision). Cependant elle ne fournit aucune information sur les éventuelles déformations du détecteur.

IV.2.b Correspondance directe canal-longueur

Une façon plus directe, mais plus difficile à mettre en œuvre, est de visualiser une distance connue en canaux, puis de faire la correspondance canal-longueur.

Pour ceci on utilise le dispositif de la figure A-33. Un masque est placé entre le détecteur et une jauge Bayard Alpert. Cette dernière produit des ions qui passeront au travers du masque, produisant une image sur le détecteur. Cette image connue permettra de convertir les canaux issus du codeur en distances réelles. La figure A-36 présente l'image du détecteur. Ces images sont projetées sur une dimension de manière à mieux les analyser (Fig. A-37) et en déduire le facteur de conversion Canal-Longueur que nous nommerons conv_c_1.

ü De la projection de l'image de la galette entière (Fig.A-37.a), on déduit que le diamètre de la zone active du détecteur (limité par les anneaux de maintien en céramique) selon l'axe Y ($81,25 \pm 0.2$ mm) est représentée par 291 ± 2 canaux. (cf. ChapIII. §II.1)

$$\text{conv_c_1} = \frac{81,25 \pm 0.2}{291 \pm 2} = 0.279 \pm 1 \% = 0.279 \pm 0.003 \text{ mm/canal}$$

ü De la projection de l'image des carrés on en déduit que 3 mm sont représentés par 14 ± 1 canaux (Fig. A-37.b)

$$\text{conv_c_1} = \frac{3 \pm 0.25}{14 \pm 1} = 0.214 \pm 13.5 \% = 0.21 \pm 0.04 \text{ mm/canal}$$

ü De la projection du centre des interstices entre 13 carrés qui sont alors des minima sur les figures A-37, on en déduit que $65 \pm 0,25$ mm (les interstices font 2mm de large, les carrés 3 mm) sont représentés par 234 ± 2 canaux.

$$\text{conv_c_1} = \frac{65 \pm 0,25}{234 \pm 2} = 0,278 \pm 1,3 \% = 0,278 \pm 0,004 \text{ mm/canal}$$

Nous retiendrons le facteur de conversion **0.279 ± 0.003 mm/canal**.

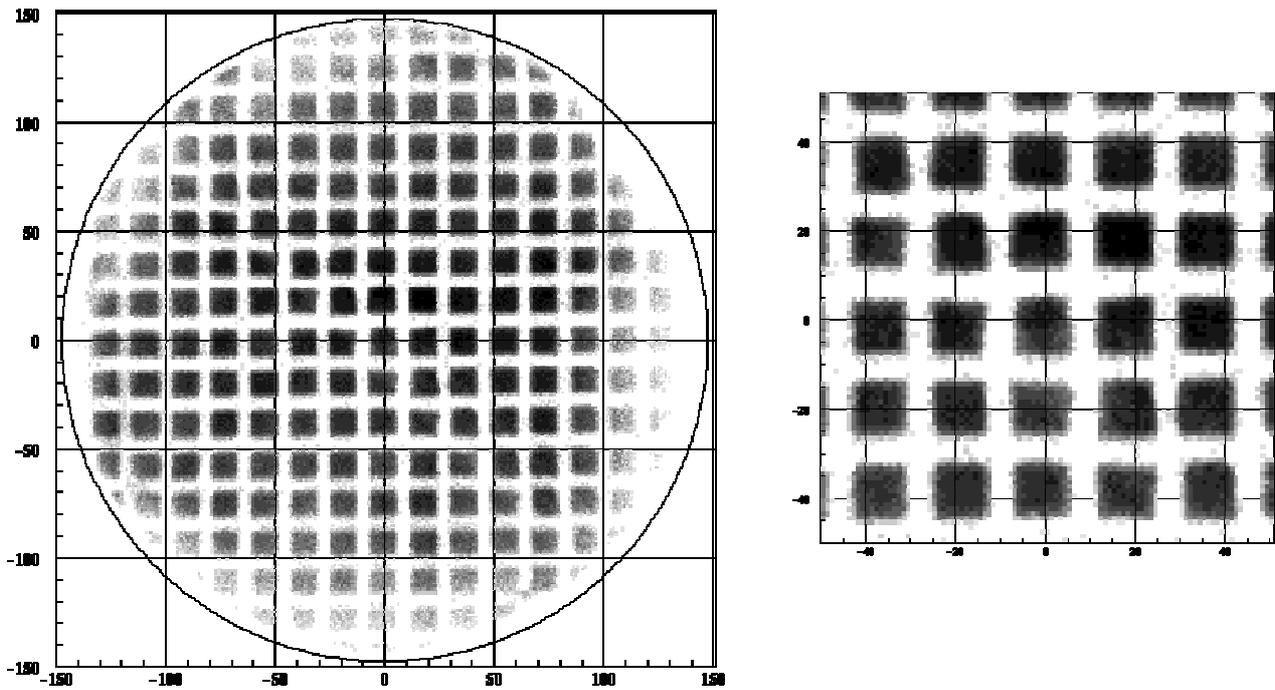
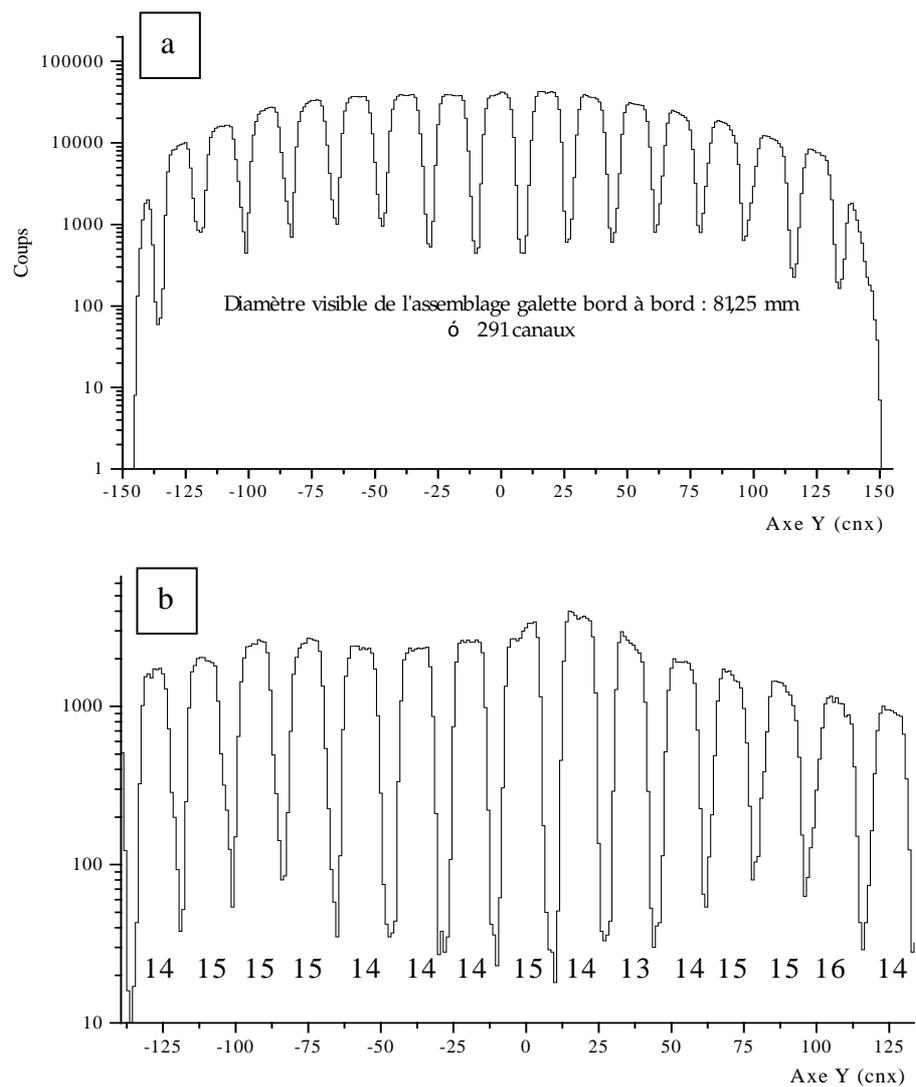


Figure A- 36 : Image du masque sur l'anode a ligne à retard.

Figure A- 37:
 Projection sur l'axe Y
 de l'image du masque.
 La figure a) est une
 projection globale sur
 l'axe Y (intégration sur
 tous les X). La figure b)
 est une projection sur
 l'axe Y d'une bande de
 valeurs de X. Les
 numéros de la figure
 du bas correspondent
 au nombre de canaux
 définissant chaque
 carré de 3 mm de côté.



IV.3 Temps mort du détecteur

IV.3.a Borne minimale

Si on considère qu'il n'y a aucune limitation due à l'électronique en aval, le temps mort du détecteur sera uniquement du à la largeur temporelle du signal. Ainsi les signaux galettes font 2.5 ns de largeur a mi-hauteur et les signaux anode 6 ns (Fig. A-38).

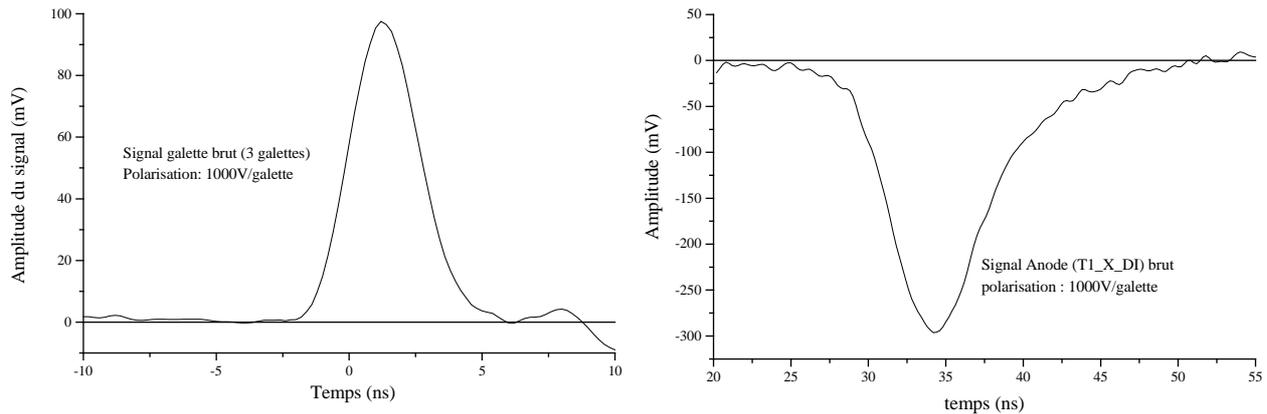


Figure A- 38 : Signaux bruts (sans amplification) issu du détecteur dont les MCP sont polarisées avec 1000V/galettes. Le signal galettes (à gauche) a une largeur de 2.5 ns, et le signal anode (à droite) à une largeur de 6 ns.

Les signaux anodes étant les plus longs du détecteur, ils limitent le temps de réaction de ce dernier. Pour pouvoir être discriminés, deux signaux consécutifs doivent être distants d'au moins leur largeur, donc le temps mort intrinsèque du détecteur est de 6 ns. Mais nous allons voir que ce n'est pas ce facteur qui nous limite actuellement.

IV.3.b Observation du temps mort du détecteur

Le détecteur ne peut détecter deux particules arrivant au même instant, au même endroit. Mais comment évolue l'efficacité de détection lorsque ce n'est plus exactement au même instant, et plus vraiment au même endroit. Pour le savoir, regardons le spectre bidimensionnel de la distance séparant deux fragments consécutifs ($Y_2 - Y_1$) en fonction du temps séparant leur détection. Ce spectre est représenté figure A-39 et correspond à l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO_2 .

On observe très nettement la détérioration de l'information position lorsque les temps d'arrivée de deux ions successifs sur le détecteur se rapprochent. Premièrement il n'y a pas de couple de fragments détectés avant que 12 ns ne les séparent. Il faut attendre environ 80 ns (le temps de propagation d'un signal d'un bout à l'autre de la ligne à retard) pour ne plus avoir de

dépendance. La zone de temps intermédiaire nécessiterait un traitement particulier des signaux afin de reconstruire les événements [Jagutzki 2002]. Nous ne l'avons pas fait dans le cadre de ce travail. Le temps mort du détecteur peut donc être estimé à 80 ns, en dessous la détection du deuxième fragment dépend de sa position.

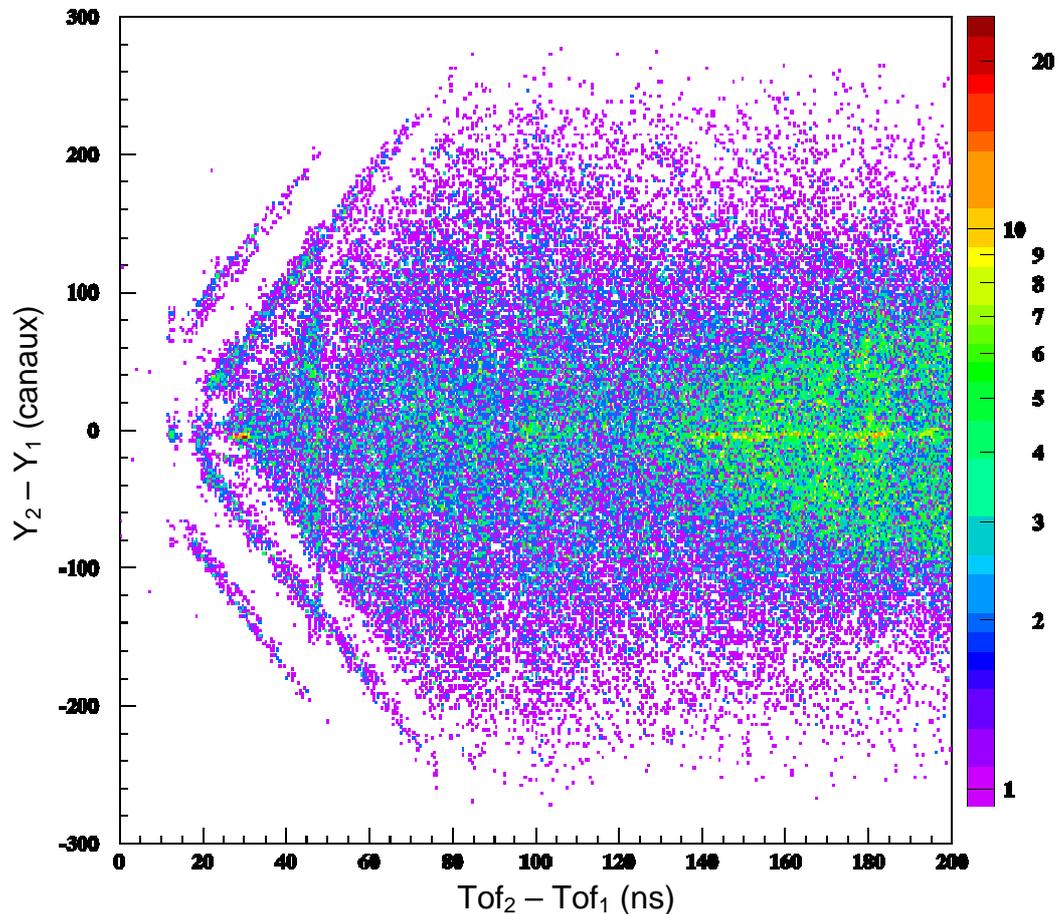


Figure A- 39 : Visualisation de la dépendance du temps mort du détecteur avec la position de l'ion détecté. Cas de l'expérience Ni^{24+} à 8 MeV/u sur CO_2 .

Cette dépendance avec la position est due à la sélection des événements que l'on fait. On ne sélectionne que les événements où on a le même nombre de coups galette que anode (4 signaux anodes ayant détecté les même nombre de fragments). Or tant qu'il est possible que des signaux issus de la détection d'un ion précédent parcourent l'anode, si un autre ion est détecté cela peut entraîner une confusion des signaux et une annulation de l'événement. Grâce à la figure A-39, on a bien confirmation qu'en attendant que les signaux soient sorti de l'anode (en 80 ns maximum), il n'y a plus de problème.

Références Bibliographique :

- [Armentrout] C.J.Armentrout ; Rev. Sci. Instrum., Vol. 56, p. 1179, (1985)
- [Charoy 1992] A.Charoy ; Parasites et perturbations des électroniques - compatibilité électromagnétique, Tome 1, Dunod, ISBN : 2100014382, (1992)
- [Chauvet 1987] G.Chauvet, A.Brenac, R.Baptist ; Rev. Sci. Instrum., Vol. 58, p. 197, (1987)
- [Deconihout 1993] B.Deconihout ; Thèse de doctorat de l'Université de Rouen, (1993)
- [Fraser 2002] G.W.Fraser ; International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 215, p. 13, (2002)
- [Green 1975] M.I.Green, P.F.Kenealy and G.B.Beard ; Nucl. Instrum.Methods, Vol. 126, p. 175, (1975)
- [Guest 1971] A.J.Guest ; Acta Electronica, Vol. 14, p. 79, (1971)
- [Hamamatsu 1994] Hamamatsu Photonics K.K. ; Technical Information cat., Vol. TPMH1094E01, (1994)
- [Henkel 1978] P.R.Henkel, R.L.Roy and J.L.Wiza ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. NS-25, p. 548, (1978)
- [Jagutzki 2002] O.Jagutzki, A.Cerezo, A.Czasch, R.Dorner, M.Hattass, M.Huang, V.Mergel, U.Sillmann, K.Ullmann-Pfleger, Th.Weber, H.Schmidt-Bocking and G.D.W.Smith ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 49, p. 2477, (2002)
- [Jardin 1995] P.Jardin ; Thèse de doctorat de l'Université de Caen, (1995)
- [Kella 1993] D.Kella, M.Algranati, H.Feldman, O.Heber, H.Kovner, E.Malkin, E.Miklazky, R.Naaman, D.Zajfman, J.Zajfman, and Z.Vager ; Nucl. Instrum. Methods A, Vol. 329, p. 440, (1993)
- [Lampton 1979] M.Lampton and C.Carlson ; Rev. Sci. Instrum., Vol. 50, p. 1093, (1979)

-
- [Loty 1971] C.Loty ; Acta Electronica, Vol. 14, p. 107, (1971)
- [Martin 2000] S.Martin, L.Chen, A.Denis, R.Bredy, J.Bernard and J.Désésquelles ; Phys. Rev. A, Vol. 62, p. 22707, (2000)
- [Oberheide 1997] J.Oberheide, P.Wihelms and M.Zimmer ; Meas. Sci. Technol., Vol. 8, p. 351, (1997)
- [Richter 1984] L.J.Richter, B.A.Gurney, J.S.Villarrubia and W.Ho ; Chem. Phys. Lett., Vol. 111, p. 185, (1984)
- [Schwarz 1985] H.E.Schwarz and J.S.Lapington ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. NS-32, p. 433, (1985)
- [Siegmund 1984] O.H.W. Siegmund, R.F.Malina, K.Coburn and D.Werthimer ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. NS-31, p. 776, (1984)
- [Thimothy 1979] J.G.Thimothy, G.H.Mount and R.L.Bybee ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. NS-28, p. 689, (1981)
- [Williams 1989] M.B.Williams, E.Sobottka ; IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 36, p. 227, (1989)
- [Wiza 1977] J.L.Wiza, P.R.Henkel and R.L.Roy ; Rev. Sci. Instrum., Vol. 48, p. 1217, (1977)
- [Wiza 1979] J.L.Wiza ; Nucl. Instrum.Methods, Vol. 162, p. 587, (1979)

ANNEXE B : L'APPROXIMATION CDW-EIS

Le but de cette annexe est d'expliquer comment ont été calculés les probabilités $P(b)$ du modèle Géométrique par la méthode dites Continuum Distorted Wave – Eikonal Initial State (CDW-EIS). Nous rappellerons dans un premier temps les notions de base nécessaires pour la présentation de la méthode.

I Présentation du problème de la collision

Nous nous limiterons à un problème à 3 corps où le projectile P interagit avec un électron e d'un atome cible de noyau T.

L'électron de ce système est décrit par une fonction d'onde ψ^+ qui vérifie quelque soit t, l'équation de Schrödinger (écrite en unités atomique, $\hbar=1$) :

$$(H - i \frac{d}{dt}) \psi^+ = 0 \quad \forall t$$

où H est l'hamiltonien du système.

Nous ne considérons que la fonction d'onde avec les conditions asymptotiques de sortie correctes (d'où son nom d'onde sortante), qui correspond à un électron sortant de l'atome cible lorsque $t \rightarrow +\infty$.

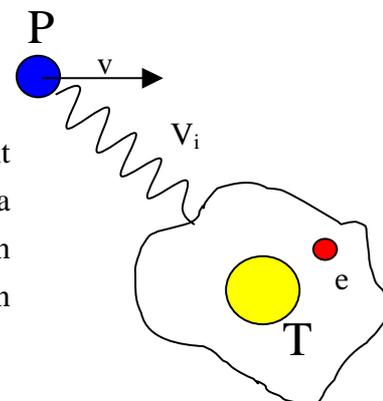
L'évolution de l'électron cible est régit par l'hamiltonien du système H défini quelque soit le temps t, mais qui peut être décomposé à deux instants différents particuliers :

Ø Avant l'interaction

$$H = H_i + V_i$$

H_i hamiltonien de l'électron associé à la cible.

V_i potentiel perturbatif (interaction projectile-cible (P-T) avant collision) défini en tout instant et qui tend vers 0 avec la distance Projectile-Target plus vite qu'un potentiel coulombien (ceci pour des raisons de convergence de calculs) [Dewangan 1985]



Ø Après l'interaction

$$H = H_f + V_f$$

H_f est l'hamiltonien de l'électron relatif à l'état dans lequel il se trouve après l'interaction (s'il y a eu excitation où ionisation, l'électron est toujours associé à la cible i.e. $H_i = H_f$, sinon (i.e. capture) $H_f =$ hamiltonien de l'électron sur le noyau projectile).

V_f est un potentiel perturbatif (interaction projectile-cible après collision) qui tend vers 0 avec la distance Projectile Cible (Target) plus vite qu'un potentiel coulombien (ceci encore pour des raisons de convergence de calculs)

$$H = H_i + V_i \quad \text{quand } t \rightarrow -\infty$$

$$H = H_f + V_f \quad \text{quand } t \rightarrow +\infty$$

Le problème est que nous ne connaissons pas la fonction d'onde *exacte* ψ^+ qui définit l'électron avant, pendant et après l'interaction. Nous ne connaissons que ses comportements asymptotiques lorsque le projectile est très loin de la cible (aux $t = -\infty$ et $t = +\infty$).

C'est pourquoi nous allons estimer ψ^+ au premier ordre avec une fonction Φ_i telle que :

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \psi^+ = \Phi_i^+ .$$

et

$$\left(H_i - i \frac{d}{dt} \right) \Phi_i^+ = 0 \quad \forall t$$

Φ_i^+ est la fonction avec laquelle on prépare le système atomique.

L'objectif étant de mesurer le système dans un état final définit, on définit $\{\psi_f^{n-}\}$, une base d'états finals de l'électron après la collision. Cette base est constituée des états que l'on cherche à mesurer et obéit à :

$$\left(H_f - i \frac{d}{dt} \right) \psi_f^{n-} = 0$$

On peut alors écrire que l'état initial, avec le temps peut évoluer vers un état final exprimé sur la base des états finals :

$$\Phi_i^+ \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \sum_n a_n \psi_f^{n-}$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} |\Phi_i^+\rangle = \sum_n a_n |\psi_f^{n-}\rangle$$

où le symbole \sum indique qu'on somme sur n états discrets ou du continuum.

Soit Φ_f l'état final de l'électron. Si on veut mesurer l'état final m (canal m), on s'intéressera au cas :

$$\Phi_f = \psi_f^{m-}$$

Et donc la probabilité d'arriver sur un canal final m après la collision est :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \left| \langle \Phi_f | \Phi_i^+ \rangle \right|^2 = \left| \sum_n a_n \langle \psi_f^{m-} | \psi_f^{n-} \rangle \right|^2 = |a_m|^2$$

$$P_m = \left| \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle \right|^2 = |a_m|^2$$

Remarque : La fonction d'onde finale est choisie comme étant entrante (- en exposant) pour respecter la loi de diffusion de Rutherford dont la probabilité varie avec le paramètre d'impact. Si Φ_i^+ et $\Phi_{\bar{f}}$ étaient deux ondes sortantes, l'addition de leurs phases ferait que $\langle \Phi_i^+ | \Phi_i^+ \rangle$ ne serait plus en accord avec la loi de diffusion (dépendance du paramètre d'impact) [Corchs 1992].

II Calcul de la probabilité de réaction

On veut calculer la probabilité de passer d'un état initial Φ_i^+ à un état final $\Phi_{\bar{f}}$. Pour cela les données suivantes sont nécessaires :

$$\ddot{u} \Phi_{\bar{f}} \Phi_i^+, \quad \ddot{u} H_f, H_i \quad \ddot{u} V_f, V_i \quad \ddot{u} P_n = \left| \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle \right|^2$$

Pour faire le calcul (et mettre des valeurs aux bornes d'intégration), on développe l'expression:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle = \lim_{t \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle dt + \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle$$

Ø En $t \rightarrow +\infty$ la projection de l'état initial sur l'état final n'a d'autre choix que d'être nulle si l'état n'a pas changé durant la collision, ou l'unité si cet état quantique s'est modifié (c'est à dire si la collision était élastique ou non entre l'ion et l'atome cible – simple diffusion). D'où:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle = \delta_{if}$$

Ø Par ailleurs,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \langle \Phi_{\bar{f}} | \Phi_i^+ \rangle dt = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left[\int_{-\infty}^t \left\langle \frac{d}{dt} \Phi_{\bar{f}} \middle| \Phi_i^+ \right\rangle dt + \int_{-\infty}^t \left\langle \Phi_{\bar{f}} \middle| \frac{d}{dt} \Phi_i^+ \right\rangle dt \right]$$

D'après Schrödinger: $\frac{d}{dt} | \Phi_i^+ \rangle = -i H | \Phi_i^+ \rangle$

$\frac{d}{dt} \langle \Phi_{\bar{f}} | = i H \langle \Phi_{\bar{f}} |$ pour $t \rightarrow +\infty$ car $V_f \rightarrow 0$ plus fortement qu'un potentiel coulombien

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \langle \Phi_f^- | \Phi_i^+ \rangle dt = \lim_{t \rightarrow +\infty} (-i) \left[\int_{-\infty}^t \left\langle -i \frac{d}{dt} \Phi_f^- \middle| \Phi_i^+ \right\rangle dt + \int_{-\infty}^t \langle \Phi_f^- | H \Phi_i^+ \rangle dt \right]$$

Sachant que H est Hermitique on obtient finalement

$$= \lim_{t \rightarrow +\infty} (-i) \int_{-\infty}^t \langle V_f \Phi_f^- | \Phi_i^+ \rangle dt$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \langle \Phi_f^- | \Phi_i^+ \rangle dt = \lim_{t \rightarrow +\infty} (-i) \int_{-\infty}^t \langle \Phi_f^- | V_f^\dagger | \Phi_i^+ \rangle dt$$

Tout le savoir-faire est donc dans le choix des fonctions d'onde Φ_i^+ et Φ_f^- et des potentiels perturbatifs associés, pour décrire correctement la collision.

III Première approximation de Born : exemple pédagogique de la capture

III.1 Méthode du paramètre d'impact- Approximation Eikonale

La méthode du paramètre d'impact consiste à décrire le mouvement des noyaux cible et projectile (qui sont lourds) classiquement, alors que l'électron actif, lui, est décrit d'une manière quantique.

Le mouvement classique du projectile (qui n'est pas forcément rectiligne) permet d'associer temps et distance entre les noyaux (projectile P et cible T). Le paramètre d'impact permet donc d'introduire le temps dans notre hamiltonien via R la distance internucléaire.

Il est démontré [Mc Carroll 1968] que cette approche semi-classique est équivalent à un traitement quantique dans l'approximation dite "Eikonale". L'approximation Eikonale ne peut être faite que si :

$$|\vec{k}_i| \gg 1 \quad \text{i.e. } V_i \gg 1 \quad (\text{en u.a.})$$

$$|\vec{k}_i| \approx |\vec{k}_f|$$

$$\text{Angle de diffusion du projectile } \theta = \cos^{-1}(\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f) \ll 1$$

(\vec{k}_i et \vec{k}_f respectivement les moments du projectile initial et final.)

En un mot l'approximation n'est valable que si le projectile a un régime de haute vitesse, ainsi ce dernier ne "ressent" presque pas l'interaction.

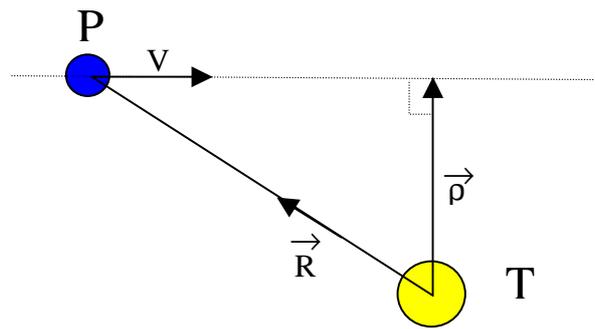
Dans notre approximation (i.e. méthode du paramètre d'impact), le projectile est donc ponctuel et décrit une trajectoire classique, avec une vitesse \vec{V} constante au cours du temps (il a donc une trajectoire rectiligne - approximation Eikonal). La distance R séparant le noyau cible (T) du noyau projectile (P) est alors :

$$\vec{R} = \vec{\rho} + \vec{V} t$$

$$\vec{V} \cdot \vec{R} = \vec{V} \cdot \vec{V} t = V^2 t$$

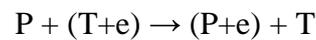
$$R = \sqrt{\rho^2 + V^2 t^2}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{V^2 t}{R}$$



Où ρ est le paramètre d'impact.

La réaction de collision considérée est une capture électronique.



Dans l'approximation du paramètre d'impact, l'hamiltonien de l'électron est :

$$H = H_0 + V_T + V_P + V_{TP}$$

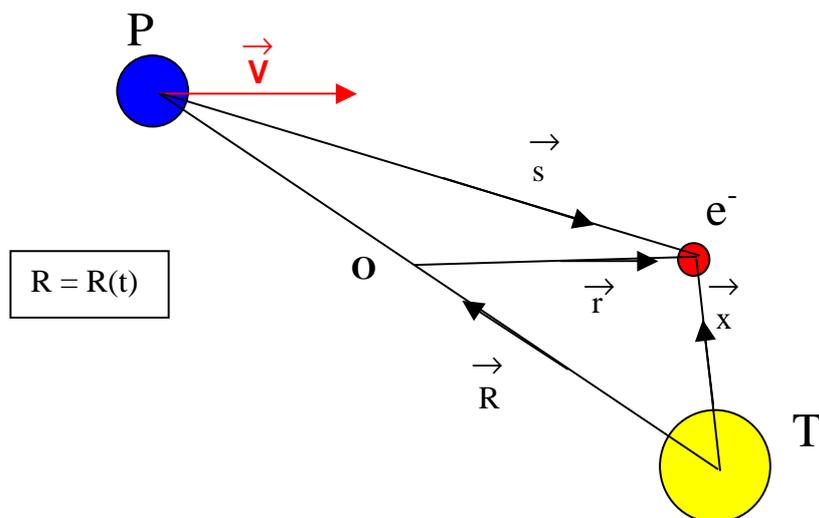
Où H_0 : partie cinétique de l'hamiltonien = $-\frac{1}{2}\nabla_r^2$

V_T : interaction électron-noyau (Target) = $-\frac{Z_T}{x}$

V_P : interactions électron-noyau (Projectile) = $-\frac{Z_P}{s}$

V_{TP} : interactions noyau (Target)-noyau (Projectile) = $\frac{Z_P Z_T}{R}$

r est la position de l'électron par rapport au milieu du segment projectile-cible.)



III.2 Approche "naturelle"

III.2.a *Hamiltoniens et fonctions d'ondes*

Les seules choses que l'on sache sont :

∅ bien avant la collision l'électron est lié au noyau cible et le projectile est très loin, si bien qu'il n'est perçu que comme une perturbation. D'où un Hamiltonien initial:

$$H_i = H_0 + V_T$$

et le terme perturbatif

$$V_i = V_P + V_{TP}$$

La fonction d'onde ϕ_i de l'électron dans l'atome cible est solution de cet hamiltonien:

$$\left(H_i - i \frac{d}{dt} \right) \phi_i = 0$$

∅ De même, bien après la capture, l'électron sera lié au projectile, d'où un Hamiltonien final:

$$H_f = H_0 + V_P$$

et le terme perturbatif

$$V_f = V_T + V_{TP}$$

La fonction d'onde ϕ_f (l'électron sur le noyau projectile) est solution de

$$\left(H_f - i \frac{d}{dt} \right) \phi_f = 0$$

On peut alors définir les fonctions d'ondes solutions de ces équations (qui sont celles d'une particule dans un potentiel scalaire indépendant du temps):

$$\phi_i(\vec{x}) = \xi_i(\vec{x}) \cdot \exp(-i\varepsilon_i t)$$

Où ε_i est l'énergie de liaison de l'électron (dans l'atome).

On peut remarquer que l'on est dans le référentiel de la cible (T) (fonction dépendante de la coordonnée \vec{x}), mais pour traiter la collision il peut être préférable de se placer dans le référentiel du centre de l'axe internucléaire (en fonction de \vec{r} donc). En mécanique ondulatoire faire une translation revient à multiplier la fonction d'onde par une onde plane plus l'exponentiel de l'énergie cinétique. Le projectile se déplaçant à la vitesse \vec{v} et la cible étant au repos dans le référentiel du laboratoire, si on se place sur le centre de l'axe internucléaire, dans ce nouveau repère, le projectile et la cible se déplacent à la même vitesse ($\vec{v}/2$) mais dans les directions opposées. On a alors:

$$\phi_i(\vec{r}) = \xi_i(\vec{x}) \cdot \exp(-i\varepsilon_i t) \exp(-i \frac{\vec{v}}{2} \cdot \vec{r} - i E_{c\epsilon} t^2)$$

où E_{c_e} est l'énergie cinétique de l'électron i.e. $\frac{1}{2} \left(\frac{v}{2}\right)^2$

$$\phi_i(\vec{r}) = \xi_i(\vec{x}) \cdot \exp(-i\varepsilon_i t) \exp(-i\frac{\vec{v}}{2} \cdot \vec{r} - i\frac{v^2}{8} t^2)$$

De même, après la capture l'électron sera lié au projectile se déplaçant dans l'autre sens d'où

$$\phi_f(\vec{r}) = \xi_f(\vec{s}) \cdot \exp(-i\varepsilon_f t) \exp(+i\frac{\vec{v}}{2} \cdot \vec{r} - i\frac{v^2}{8} t^2)$$

On remarque que les coordonnées \vec{s} et \vec{x} sont reliées à \vec{r} et qu'on peut donc tout exprimer en fonction de \vec{r} et du temps t

III.2.b Approximations Asymptotiques

L'approximation que l'on peut faire est de dire qu'à longues distances entre le projectile et l'atome cible, l'électron et le noyau cible en $t=-\infty$ ou le noyau projectile et l'électron après capture en $t=+\infty$ sont confondus. i.e. :

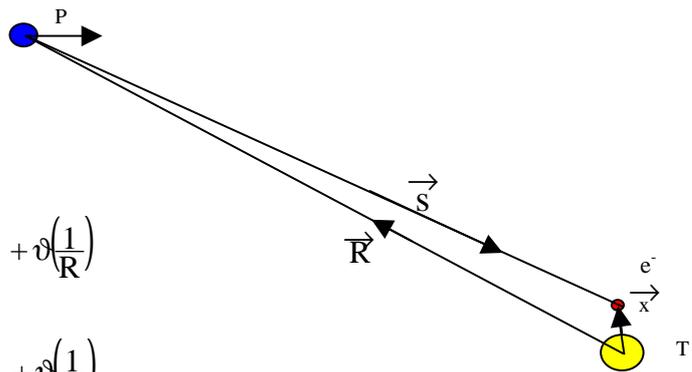
$$R \approx s \text{ en } t \rightarrow -\infty$$

$$R \approx x \text{ en } t \rightarrow +\infty$$

On peut alors réécrire les perturbations asymptotiques d'une autre manière :

$$V_i = V_P + V_{TP} = -\frac{Z_P}{s} + \frac{Z_P Z_T}{R} = \frac{Z_P (Z_T - 1)}{R} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right)$$

$$V_f = V_T + V_{TP} = -\frac{Z_T}{x} + \frac{Z_P Z_T}{R} = \frac{Z_T (Z_P - 1)}{R} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right)$$



Nous venons donc d'écrire que notre potentiel perturbatif est de type coulombien (potentiel variant en $1/R$). Or nous avons dit précédemment (§I.) que si notre perturbation est coulombienne, les séries ne vont pas converger [Dewangan 1985]. Il faut donc reprendre le raisonnement.

III.3 Approche correcte

Dans l'approche précédente, nous avons vu que nous pouvions faire des approximations asymptotiques concernant V_P , V_T , et V_{TP} . Gardons ces approximations et écrivons l'hamiltonien :

$$\text{à } t = -\infty \quad H = H_0 + V_T + \frac{Z_P (Z_T - 1)}{R} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right)$$

$$\text{Soit encore} \quad H = H_i + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right)$$

Dans ce cas $\vartheta\left(\frac{1}{R}\right)$ représente bien une perturbation de courte portée (décroît plus vite que $1/R$), et l'hamiltonien asymptotique devient :

$$H_i = H_0 + V_T + \frac{Z_P(Z_T-1)}{R}$$

La forme de H_i fait que Φ_i^+ va être une solution analytique plus compliquée que simplement celle associée aux états liés ϕ_i^+ ($\phi_i^+ \sim H_0 + V_T$). Mais cette solution est calculable.

Ainsi, l'équation de Schrödinger nous dit que Φ_i^+ doit respecter :

$$\left(H_0 + V_T + \frac{Z_P(Z_T-1)}{R} - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_i^+ = 0$$

De même à $t = +\infty$

$$H = H_0 + V_P + \frac{Z_T(Z_P-1)}{R} + \vartheta\left(\frac{1}{R}\right)$$

$$H = H_f + \vartheta\left(\frac{1}{R}\right)$$

Avec $H_f = H_0 + V_P + \frac{Z_T(Z_P-1)}{R}$

et donc Φ_f^- doit respecter

$$\left(H_0 + V_P + \frac{Z_T(Z_P-1)}{R} - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \Phi_f^- = 0$$

III.3.a Phase Eikonale

Si nous considérons l'expression suivante :

$$\phi_i^+ = \exp\left(i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR - V^2t)\right)$$

$$\frac{d\phi_i^+}{dt} = \exp\left[i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR - V^2t)\right] \times \left(i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \times \frac{1}{VR - V^2t} \times \left(V \frac{dR}{dt} - V^2 \right) \right)$$

$$\frac{d\phi_i^+}{dt} = \exp\left[i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR - V^2t)\right] \times (-i) \frac{Z_P(Z_T-1)}{R}$$

et donc :

$$i \frac{d\phi_i^+}{dt} = \phi_i^+ \times \frac{Z_P(Z_T-1)}{R}$$

$$\left[\frac{Z_P(Z_T-1)}{R} - i \frac{d}{dt} \right] \phi_i^+ = 0$$

φ_i^+ de par son expression est une phase (sa norme est 1) qui, lorsqu'elle subit une dérivation sur le temps, fait apparaître le terme que nous avons introduit dans l'hamiltonien de l'état stationnaire de l'électron sur le noyau cible.

De la même manière,

$$\varphi_i^- = \exp \left[i \frac{Z_T(Z_P-1)}{V} \ln(VR+V^2t) \right]$$

nous donne

$$\begin{aligned} i \frac{d\varphi_i^-}{dt} &= \varphi_i^- \times \frac{Z_T(Z_P-1)}{R} \\ \left[\frac{Z_T(Z_P-1)}{R} - i \frac{d}{dt} \right] \varphi_i^- &= 0 \end{aligned}$$

III.3.b Solutions Φ_i^+ et Φ_f

Si nous reprenons les solutions d'états stationnaires obtenues en III-2. en y appliquant les phases φ_i^- et φ_i^+ :

$$(H - i \frac{d}{dt}) \varphi_i \varphi_i^+ = H \varphi_i \varphi_i^+ - i \frac{d}{dt} (\varphi_i \varphi_i^+) = (H \varphi_i) \varphi_i^+ - i \varphi_i^+ \frac{d}{dt} \varphi_i - i \varphi_i \frac{d}{dt} \varphi_i^+$$

soit au final :

$$(H - i \frac{d}{dt}) \varphi_i \varphi_i^+ = \left(-\frac{Z_P}{s} + \frac{Z_P}{R} \right) \varphi_i \varphi_i^+$$

ü Si l'approximation $R \approx s$ en $t \rightarrow -\infty$ est appliquée, alors :

$$(H - i \frac{d}{dt}) \varphi_i \varphi_i^+ = \left(-\frac{Z_P}{s} + \frac{Z_P}{R} \right) \varphi_i \varphi_i^+ \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} (H_i - i \frac{d}{dt}) \varphi_i \varphi_i^+ = 0$$

$\varphi_i \varphi_i^+$ vérifie donc l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien H_i .

$$\Phi_i^+ = \varphi_i \varphi_i^+ = \varphi_i \exp \left(i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR-V^2t) \right)$$

et la perturbation s'identifie à :

$$V_i = Z_p \frac{s-R}{sR}$$

Elle converge vers 0 en R^{-2} lorsque $t \rightarrow +\infty$.

ü De même lorsque $t \rightarrow +\infty$ ($R \approx x$) on obtient que $\varphi_f \varphi_f^-$ est la solution associée à H_f

$$\Phi_f^- = \varphi_f \varphi_f^- = \varphi_f \exp \left(i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR+V^2t) \right)$$

et la perturbation s'identifie à :

$$V_f = Z_T \frac{x-R}{xR}$$

III.4 Calcul de la probabilité de capture

D'après le §I

$$\begin{aligned} P_n &= |a_{if}|^2 = \left| \lim_{t \rightarrow +\infty} (-i) \int_{-\infty}^t \langle \Phi_{\bar{f}} | V_f^\dagger | \Phi_i^+ \rangle dt' + \delta_{if} \right|^2 \\ &= \left| (-i) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | Z_T \frac{x-R}{x.R} | \Phi_i^+ \rangle dt' \right|^2 + \delta_{if} \\ &= \left| (-i) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Phi_{\bar{f}} | Z_T \frac{x - \sqrt{\rho^2 + V^2 t^2}}{x \cdot \sqrt{\rho^2 + V^2 t^2}} | \Phi_i^+ \rangle dt' \right|^2 + \delta_{if} \end{aligned}$$

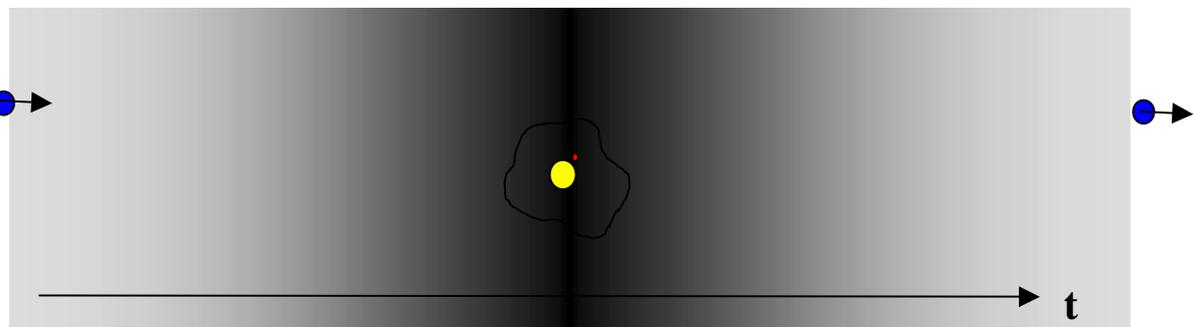
avec :

$$\Phi_i^+ = \phi_i \exp \left(i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR - V^2 t) \right)$$

$$\Phi_{\bar{f}}^- = \phi_{\bar{f}} \exp \left(i \frac{Z_P(Z_T-1)}{V} \ln(VR + V^2 t) \right)$$

$$R = \sqrt{\rho^2 + V^2 t^2}$$

Ceci est donc une probabilité calculée selon la première approximation de Born. C'est une méthode de calcul qui donne de bons résultats sur les grandes distances, car les potentiels utilisés décrivent bien les interactions se produisant bien avant et bien après la collision. On peut donc décrire un comportement asymptotique de la collision, le comportement général, les grandes tendances.



Mais si on essaye de décrire des comportements plus fins, cette méthode est insuffisante. Il y a une perte d'information les interactions présentes dans le voisinage de la cible, au moment de la collision.

Ainsi par exemple le pic de Thomas n'est pas du tout décrit par ce modèle. Ce pic est une subite augmentation de la probabilité de capture pour une vitesse de projectile donnée. Il est dû à un effet de diffusion de l'électron ionisé sur le noyau projectile. Cet effet de "catapulte" permet alors à l'électron, sous un certain angle, d'être émis dans la direction du projectile, et donc d'être capturé par ce dernier. Ce processus très local, qui se produit au voisinage du noyau est complètement occulté par la première approximation de Born.

Il faut donc introduire un autre terme dans nos hamiltoniens asymptotiques pour se rapprocher un peu plus près de la collision. C'est ce que fait l'approximation CDW (Continuum Distorted Wave).

IV Les Ondes distordues

IV.1 Présentation de la méthode des Ondes distordues

Cette méthode s'appuie sur le principe que nous avons utilisé précédemment : introduire une partie de la distorsion engendrée par le projectile directement dans la fonction d'onde, puis faire un développement perturbatif de l'hamiltonien.

Pour cela nous allons définir les potentiels de distorsion W_i et W_f tels que

$$\begin{aligned} H &= H_i + V_i = H_i + W_i + w_i = H_i^d + w_i \\ H &= H_f + V_f = H_f + W_f + w_f = H_f^d + w_f \end{aligned}$$

Ainsi que les fonctions d'ondes distordues χ_i^+ et χ_f^- solutions des équations de Schrödinger suivantes:

$$\begin{aligned} \left(H_i + W_i - i \frac{d}{dt} \right) \chi_i^+ &= \left(H_i^d - i \frac{d}{dt} \right) \chi_i^+ = 0 \\ \left(H_f + W_f - i \frac{d}{dt} \right) \chi_f^- &= \left(H_f^d - i \frac{d}{dt} \right) \chi_f^- = 0 \end{aligned}$$

Dans la première approximation de Born, nous avons associé à ϕ_i ou ϕ_f (la fonction d'onde de l'électron lié à un noyau en mouvement) les potentiels à grande portée (potentiel coulombien entre les deux noyaux et le projectile-électron en initial ou Target-électron en final) par le biais d'une phase Coulombienne. On va donc garder cette façon de faire et ajouter les différentes interactions à la fonction d'onde de l'électron lié à un des noyaux.

On pourra alors écrire

$$\chi_i^+(r,t) = \phi_i \cdot \xi_i^+(r,t)$$

$$\chi_f^-(r,t) = \phi_f \cdot \xi_f^-(r,t)$$

Mais toujours avec nos conditions de longues distances (Φ_i^+ et Φ_i^- , fonctions de première approximation de Born):

$$\chi_i^+(r,t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \Phi_i^+$$

$$\chi_f^-(r,t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} \Phi_i^-$$

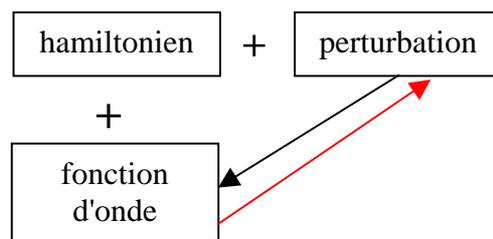
Dans l'équation de Schrödinger :

$$(H - i \frac{d}{dt}) \chi_i^+ = (H_i^d + w_i - i \frac{d}{dt}) \chi_i^+ = 0$$

$$(H_i^d - i \frac{d}{dt}) \chi_i^+ = -w_i \chi_i^+$$

avec $(H_i - i \frac{d}{dt}) \phi_i = 0$.

Selon la forme de la fonction ξ_i^+ (et ξ_f^-) que l'on va choisir, il va en découler une perturbation w_i associée. En effet, il est plus facile de travailler directement sur les fonctions d'onde que sur l'Hamiltonien. Ainsi la démarche n'est plus : "On définit l'hamiltonien et la perturbation, puis on cherche les solutions ", mais "On a un hamiltonien, on applique telle forme de solution, et on a alors telle perturbation". La perturbation est définie comme l'interaction résiduelle qui fait que la solution postulée n'est qu'une solution approchée.

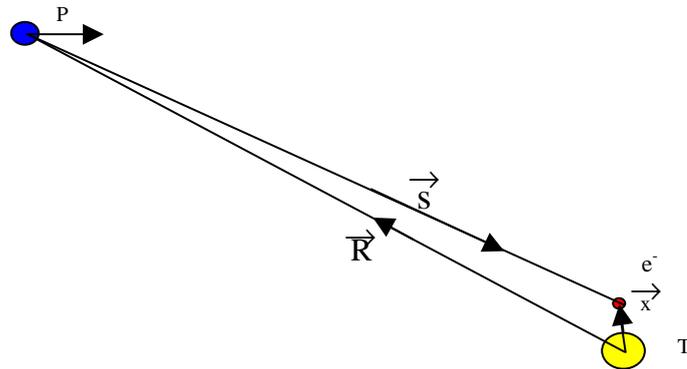


IV.2 L'approximation Symétrique Eikonale (SE)

Lors de l'étude de la première approximation de Born, nous avons considéré un potentiel à longue distance entre le projectile et la cible (R très grand).

$$V_i = V_P + V_{TP} = -\frac{Z_P}{s} + \frac{Z_P Z_T}{R} = \frac{Z_P (Z_T - 1)}{R} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right)$$

Pour se rapprocher du centre d'interaction nous n'allons plus confondre R et s dans les expression des potentiels.



ü Etat initial

Si nous posons notre solution χ_i^+ dans l'équation de Schrödinger

$$\phi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_s^2 - \frac{Z_P}{s} + \frac{Z_P Z_T}{R} - i \frac{\partial}{\partial t} + i \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_s \right) \mathfrak{f}_i^+ = \phi_i \left(\vec{\nabla}_x \ln \phi_i(x) \cdot \vec{\nabla}_s \mathfrak{f}_i^+ \right)$$

Nous pouvons appliquer une phase Eikonal qui tiens compte de \vec{R} et \vec{s} .

$$\mathfrak{f}_i^+ = \exp \left(i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR - v^2 t) - i \frac{Z_P}{v} \ln(v s + \vec{v} \cdot \vec{s}) \right)$$

On aura alors comme perturbation:

$$w_i \chi_i^+ = \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla_s^2 \mathfrak{f}_i^+ + \vec{\nabla}_x \ln \phi_i(x) \cdot \vec{\nabla}_s \mathfrak{f}_i^+ \right)$$

ü Etat final.

Nous allons utiliser le même type de phase Eikonal pour l'état final.

$$\mathfrak{f}_f^- = \exp \left(-i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR + v^2 t) + i \frac{Z_T}{v} \ln(vx + \vec{v} \cdot \vec{x}) \right)$$

x peut être exprimé en fonction de R et s

La perturbation est alors :

$$w_f \chi_f^- = \phi_f \left(\frac{1}{2} \nabla_x^2 \mathfrak{f}_f^- + \vec{\nabla}_s \ln \phi_f(s) \cdot \vec{\nabla}_x \mathfrak{f}_f^- \right)$$

Cette méthode de poser une phase Eikonal en état initial et en état final est appelée le modèle Symétrique Eikonal (SE). L'avantage des phases Eikonal est qu'elles sont normalisées. Par contre, elles ne reproduisent bien l'expérience que dans le cas d'une excitation (la phase final est la même que la phase initiale).

IV.3 Modèle CDW.

IV.3.a *Présentation*

Le problème de la première approximation de Born est que cette vision ne fonctionne pas à courte distance projectile-cible. En effet, dans cette approximation l'électron est lié à un seul centre à la fois (soit la cible (T), soit le Projectile). Plus le deuxième centre est loin de celui où est lié l'électron et plus cette approximation est bonne. Inversement, plus les deux centres sont proches moins l'approximation est bonne, car la perturbation subie par l'électron est de plus en plus forte et modifie profondément la fonction d'onde. Ce n'est plus une perturbation au sens d'une faible modification..

Cheshire [Cheshire 1964] présenta une manière d'introduire les effets quantiques du deuxième centre. Pour cela il suppose que (dans le cas de la capture) :

Ø Avant la capture l'électron appartient à la fois à un état lié de la cible (T), et à un état du continuum du projectile (P).

Ø Après la capture, l'électron appartient à la fois à un état lié du projectile, et à un état du continuum de la cible.

Ø Les deux noyaux évoluent dans le continuum l'un de l'autre.

On peut faire de même pour le cas de l'ionisation.

IV.3.b *Les états du continuum*

Les états d'une particule dans un potentiels $V(r)$ sont représentés par des fonctions d'ondes ϕ vérifiant l'équation aux valeurs propres:

$$(H_0 + V(r)) \phi_i = E \phi_i$$

Les états liés de la particule sont de carré sommable. Ce sont des états stationnaires pour lesquels la densité de probabilité de présence $|\phi|^2$ n'a de valeurs notables que dans une région limitée de l'espace. Les états liés rappellent en quelque sorte les mouvements classiques où la particule oscille dans le puits de potentiel, sans jamais en sortir, c'est à dire ceux d'énergie E négative.

Si maintenant E est positive, les états de la particule ne sont plus quantifiés, mais continus, la particule sort du puits, se plaçant alors dans le continuum du potentiel.

Pour un potentiel de type coulombien $V(r) = q_1 q_2 / r$, une solution de l'équation aux valeurs propres exprimée en coordonnées paraboliques est:

$$\begin{aligned} \xi &= r+z & \eta &= r-z & \varphi &= \arctan(y/x) \\ \phi(\xi, \eta, \varphi) &= \exp\left[i \frac{k}{2}(\xi - \eta)\right] {}_1F_1\left(-i \frac{q_1 q_2}{v}; 1; i k \eta\right) \end{aligned}$$

avec $\nu = k \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}$

et ${}_1F_1$ fonction Hypergéométrique confluyente. Elle peut s'exprimer dans le cas où nous considérons des projectiles de grande vitesse ($ik\eta$ imaginaire pur d'argument $+\pi/2$) par :

$${}_1F_1(a;1; ik\eta) \approx \frac{\Gamma(1)}{\Gamma(1-a)} |ik\eta|^{-a} \exp(ia \frac{\pi}{2}) + \frac{\Gamma(1)}{\Gamma(a)} |ik\eta|^{a-1} \exp[i(a-1) \frac{\pi}{2}] \exp(ik\eta)$$

car $|ik\eta|$ est grand.

IV.3.c Expression des fonctions d'onde dans le modèle CDW.

Dans son état initial, l'électron est lié à la cible et est en même temps dans le continuum du projectile. On peut alors proposer :

$$\mathfrak{f}_i^+ = \exp(i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR-v^2t)) N(\frac{Z_P}{v}) {}_1F_1(i \frac{Z_P}{v}; 1; i\nu s + i \vec{v} \cdot \vec{s})$$

avec $N(x)$ fonction de normalisation : $N(x) = \exp(\pi x/2) \Gamma(1-ix)$

Notre perturbation est alors

$$w_i \chi_i^+ = \phi_i \left(\vec{\nabla}_x \ln \phi_i(x) \cdot \vec{\nabla}_s \mathfrak{f}_i^+ \right)$$

Remarque : L'interaction Noyau-Noyau est toujours présente par le biais d'une phase. Ce qui ne changera rien aux sections efficaces totales, mais changera les sections efficaces différentielles.

Dans son état final, l'électron est lié au projectile et évolue dans le continuum de la cible.

$$\mathfrak{f}_f^- = \exp(-i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR+v^2t)) N^*(\frac{Z_T}{v}) {}_1F_1(-i \frac{Z_T}{v}; 1; -i\nu x - i \vec{v} \cdot \vec{x})$$

La perturbation est alors :

$$w_f \chi_f^- = \phi_f \left(\vec{\nabla}_s \ln \phi_f(s) \cdot \vec{\nabla}_x \mathfrak{f}_f^- \right)$$

Le problème du CDW est que la fonction d'onde initiale n'est pas correctement normalisée [Crothers 1982], et que cette dernière dépend de l'énergie d'impact. Cette mauvaise normalisation tend à surestimer les sections efficaces ; en particulier pour l'ionisation.

On a donc d'un côté un modèle SE qui décrit bien le système dans son état initial, mais qui a des faiblesses dans son état final, et de l'autre, le CDW qui a une faiblesse dans la description de l'état initial du système. Il suffit alors de faire un mélange des deux.

IV.4 Le Modèle CDW-EIS dans le cadre de la capture.

Dans ce modèle, nous allons décrire l'état initial du système de façon Eikonal (par une phase coulombienne) : Eikonal Initial State. Quant à l'état final, lui, il sera décrit par une onde Continuum Distorted Wave.

Ainsi dans le cas de la capture :

$$\chi_i^+(\vec{r}, t) = \phi_i \cdot \exp\left(i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR - v^2 t) - i \frac{Z_P}{v} \ln(vs + \vec{v} \cdot \vec{s})\right)$$

et
$$w_i \chi_i^+ = \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla_s^2 \xi_i^+ + \vec{\nabla}_x \ln \phi_i(x) \cdot \vec{\nabla}_s \xi_i^+ \right)$$

$$\chi_f^-(\vec{r}, t) = \phi_f \exp\left(-i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR + v^2 t)\right) N^*\left(\frac{Z_T}{v}\right) {}_1F_1\left(-i \frac{Z_T}{v}; 1; -ivx - i \vec{v} \cdot \vec{x}\right)$$

et
$$w_f \chi_f^- = \phi_f \left(\vec{\nabla}_s \ln \phi_f(s) \cdot \vec{\nabla}_x \xi_f^- \right)$$

On en déduit la probabilité de capture :

$$P_n = |a_{if}|^2 = \left| \lim_{t \rightarrow +\infty} (-i) \int_{-\infty}^t \langle \chi_f^- | w_f^\dagger | \chi_i^+ \rangle dt \right|^2$$

V Etude de la simple ionisation par CDW-EIS.

Reprenons pas à pas les différentes étapes que nous avons étudié dans le cas de la capture.

V.1 Etat initial

Avant l'interaction, l'électron est lié à la cible, avec le projectile qui approche. On est donc exactement dans le cas précédent de la capture; c'est le même début. On peut donc appliquer la fonction d'onde Eikonal :

$$\chi_i^+(\vec{r}, t) = \phi_i \cdot \exp\left(i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR - v^2 t) - i \frac{Z_P}{v} \ln(vs + \vec{v} \cdot \vec{s})\right)$$

V.2 Etat final

Après l'interaction, l'électron est éjecté dans le continuum de la cible avec un moment \vec{k} (et une énergie cinétique E_k). Mais l'électron est aussi dans le continuum du projectile (Modèle CDW). On va donc avoir une fonction d'onde à deux continums (sans fonction d'électron lié au projectile).

V.2.a Fonction de l'électron dans le continuum de la cible

Si on reprend les expression du IV-3.b, les états du continuum associés à la cible dans notre repère centré sur le milieu de l'axe internucléaire sont :

$$\phi_f^{\text{cont}} = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} - i E_k t - \frac{1}{2} i \vec{v} \cdot \vec{r} - \frac{1}{8} i v^2 t) N^* \left(\frac{Z_T}{k} \right) {}_1F_1 \left(-i \frac{Z_T}{k}; 1; -ikx - i\vec{k} \cdot \vec{x} \right)$$

V.2.b Fonction d'onde de l'état final

D'où la fonction d'onde final (En ajoutant le continuum de projectile de masse M_p et de vitesse \vec{v})

$$\chi_f^-(\vec{r}, t) = \phi_f^{\text{cont}} \exp(-i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR + v^2 t)) N^* \left(\frac{Z_P}{M_{PV}} \right) {}_1F_1 \left(-i \frac{Z_P}{M_{PV}}; 1; -iM_P v s - iM_P \vec{v} \cdot \vec{s} \right)$$

On a alors la perturbation :

$$w_f \chi_f^- = \phi_f^{\text{cont}} \left(\vec{\nabla}_x \ln {}_1F_1 \left(-i \frac{Z_T}{k}; 1; -ikx - i\vec{k} \cdot \vec{x} \right) \cdot \vec{\nabla}_s \chi_f^- \right)$$

V.3 Probabilité de simple Ionisation .

Comme toujours la probabilité est donnée par :

$$P_n = |a_{if}|^2 = \left| \lim_{t \rightarrow +\infty} (-i) \int_{-\infty}^t \langle \chi_f^- | w_f^\dagger | \chi_i^+ \rangle dt \right|^2$$

avec

$$\chi_i^+(\vec{r}, t) = \xi_i(\vec{x}) \cdot \exp(-i\varepsilon_i t) \exp(-i \frac{v}{2} \cdot \vec{r} - i \frac{v^2}{8} t^2) \cdot \exp(i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR - v^2 t) - i \frac{Z_P}{v} \ln(vs + \vec{v} \cdot \vec{s}))$$

$$w_f |\chi_f^- \rangle = [(2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} - i E_k t - \frac{1}{2} i \vec{v} \cdot \vec{r} - \frac{1}{8} i v^2 t) N^* \left(\frac{Z_T}{k} \right) {}_1F_1 \left(-i \frac{Z_T}{k}; 1; -ikx - i\vec{k} \cdot \vec{x} \right) \\ [\vec{\nabla}_x \ln {}_1F_1 \left(-i \frac{Z_T}{k}; 1; -ikx - i\vec{k} \cdot \vec{x} \right) \cdot \vec{\nabla}_s (\exp(-i \frac{Z_P Z_T}{v} \ln(vR + v^2 t)) N^* \left(\frac{Z_P}{M_{PV}} \right) \\ {}_1F_1 \left(-i \frac{Z_P}{M_{PV}}; 1; -iM_P v s - iM_P \vec{v} \cdot \vec{s} \right))]]$$

Le paramètre d'impact va jouer au travers de \vec{r} (et \vec{s}) car \vec{r} est défini à partir de $R = \sqrt{\rho^2 + V^2 t^2}$.

La probabilité de simple ionisation dépend bien

- de la cible : Z_T, ε_i
- du projectile : Z_P, M_P, v
- de l'état dans lequel on veut porter l'électron : \vec{k}, E_k
- du paramètre d'impact : R, \vec{r}, \vec{s} .

Dans le modèle géométrique nous utiliserons des cibles atomiques. Mais si l'on désire considérer la cible d'une façon plus moléculaire, en employant une combinaison linéaire des états électroniques des deux atomes affectés d'énergies de liaison différentes (ϵ_i), il faudra recalculer toutes les probabilités, ce qui peut prendre un certain temps. Ceci pourra être fait au cours d'une prochaine collaboration franco-argentine.

Références Bibliographiques :

- [Dewangan 1985] D.P.Dewangan and J.Eichler ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 18 p. L65, (1985)
- [Corchs 1992] S.E.Corchs, L.J.Dube, J.M.Maidagan, R.D.Rivarola and A.Salin ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 25, p. 2027, (1992)
- [Crothers 1982] D S F Crothers ; J. Phys. B: At. Mol. Phys., Vol. 15, p. 2061, (1982)
- [Cheshire 1964] I.M.Cheshire ; Proc. Phys. Soc., Vol. 84, p. 89, (1964)

ANNEXE C : MESURES DE DISTRIBUTIONS DE KER

L'ensemble des distributions de KER pour toutes les voies de fragmentation et les différents ions projectile utilisés est présenté dans cette annexe. Bien que la contribution des différents états électroniques de la molécule transitoire soit toujours présente, une comparaison des résultats obtenus au modèle de l'explosion coulombienne est présentée. Si celui-ci est clairement mis en défaut afin d'analyser la dynamique de la fragmentation, son utilisation peut s'avérer plus adaptée dans le cas des hauts états de charge des ions moléculaires pour lesquels moins d'électrons participent à l'écrantage et la déconvolution en termes d'états excités impossible au vu de la grande densité d'états accessibles.

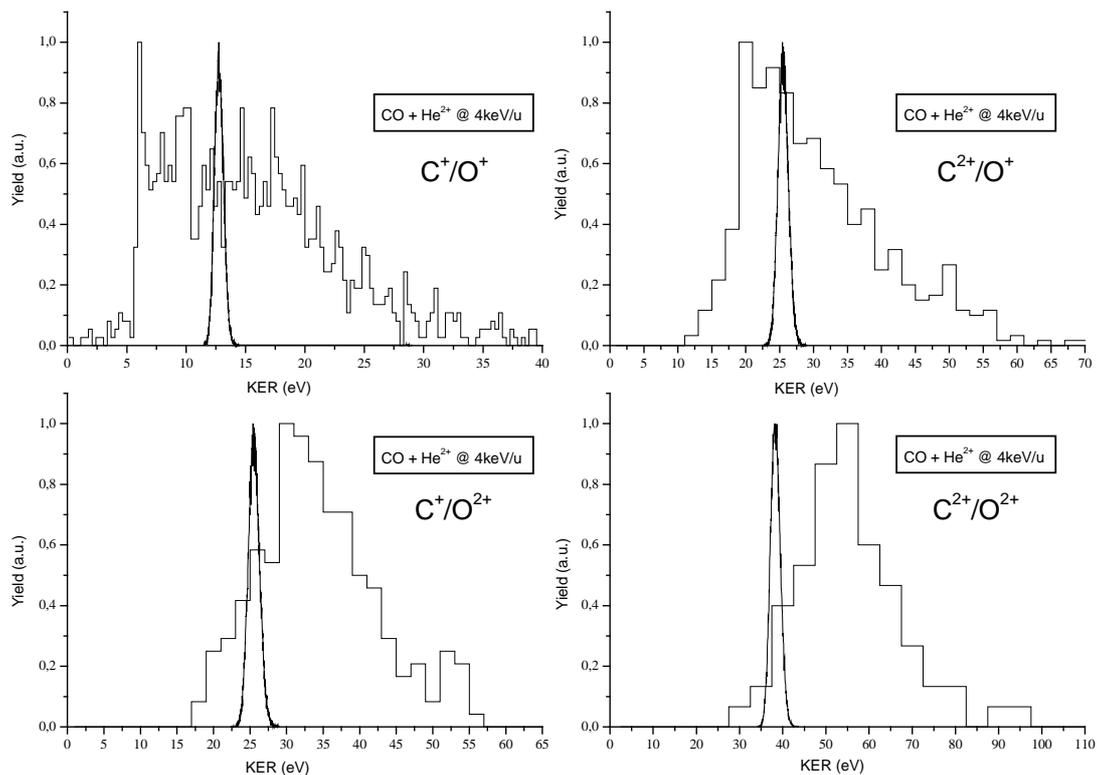


Figure C-1 : Distributions de KER de voies de fragmentation de CO induites par des ions He^{2+} à 4 keV/u. La distribution gaussienne correspond au résultat du modèle de l'explosion coulombienne.

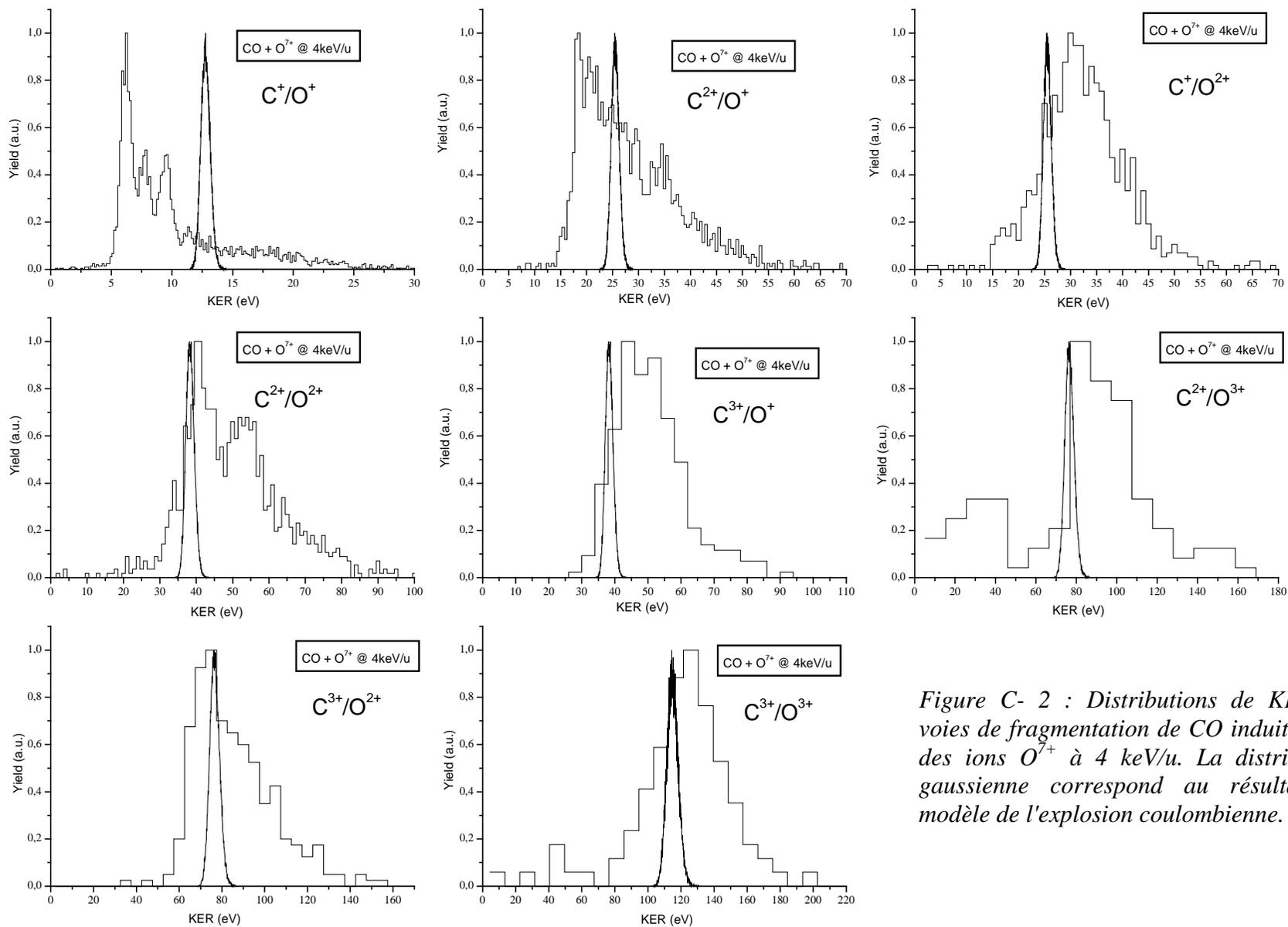


Figure C- 2 : Distributions de KER de voies de fragmentation de CO induites par des ions O^{7+} à 4 keV/u. La distribution gaussienne correspond au résultat du modèle de l'explosion coulombienne.

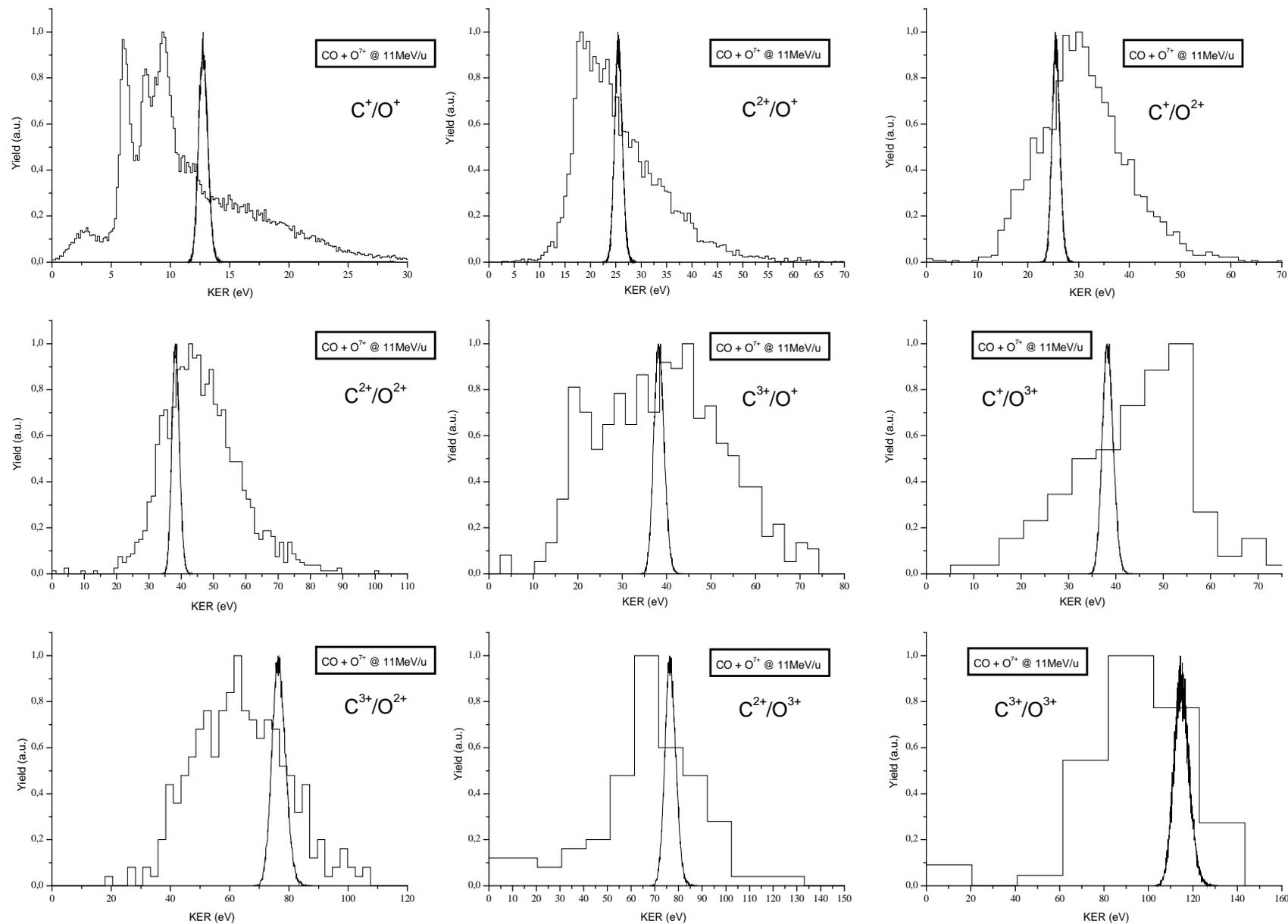
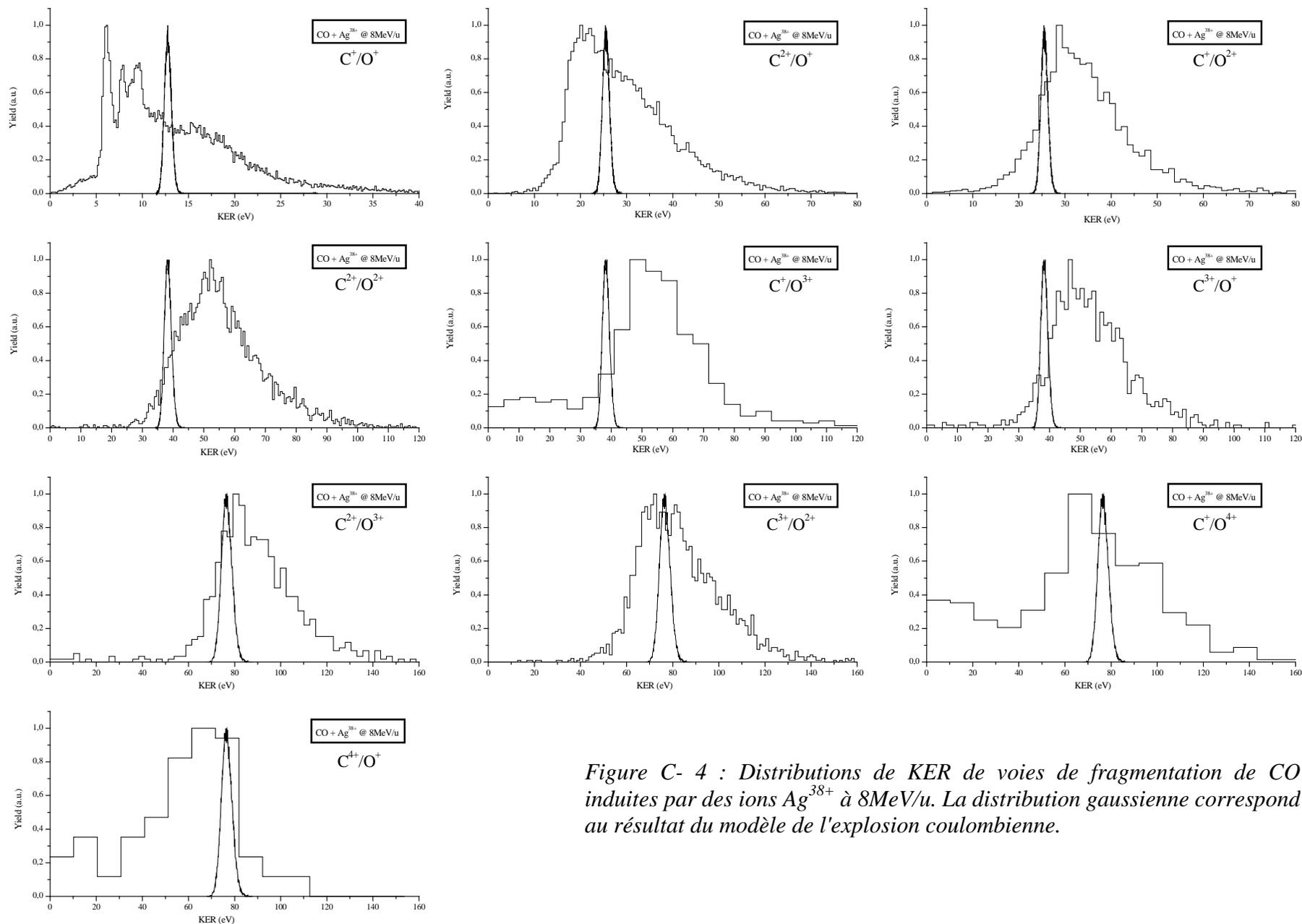


Figure C-3 : Distributions de KER de voies de fragmentation de CO induites par des ions O^{7+} à 11MeV/u. La distribution gaussienne correspond au résultat du modèle de l'explosion coulombienne.



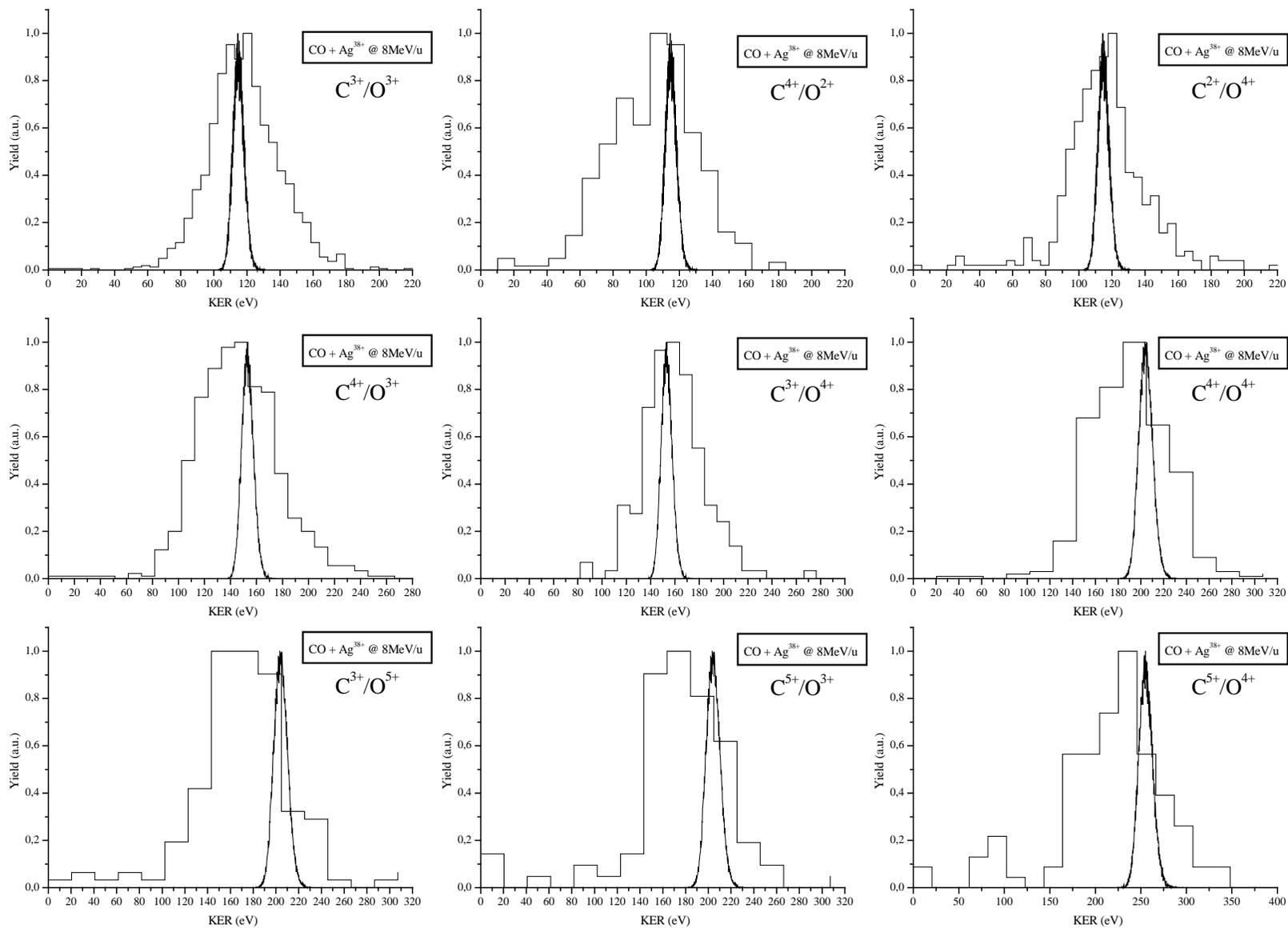


Figure C-5 : Distributions de KER de voies de fragmentation de CO induites par des ions Ag^{38+} à 8MeV/u (suite).

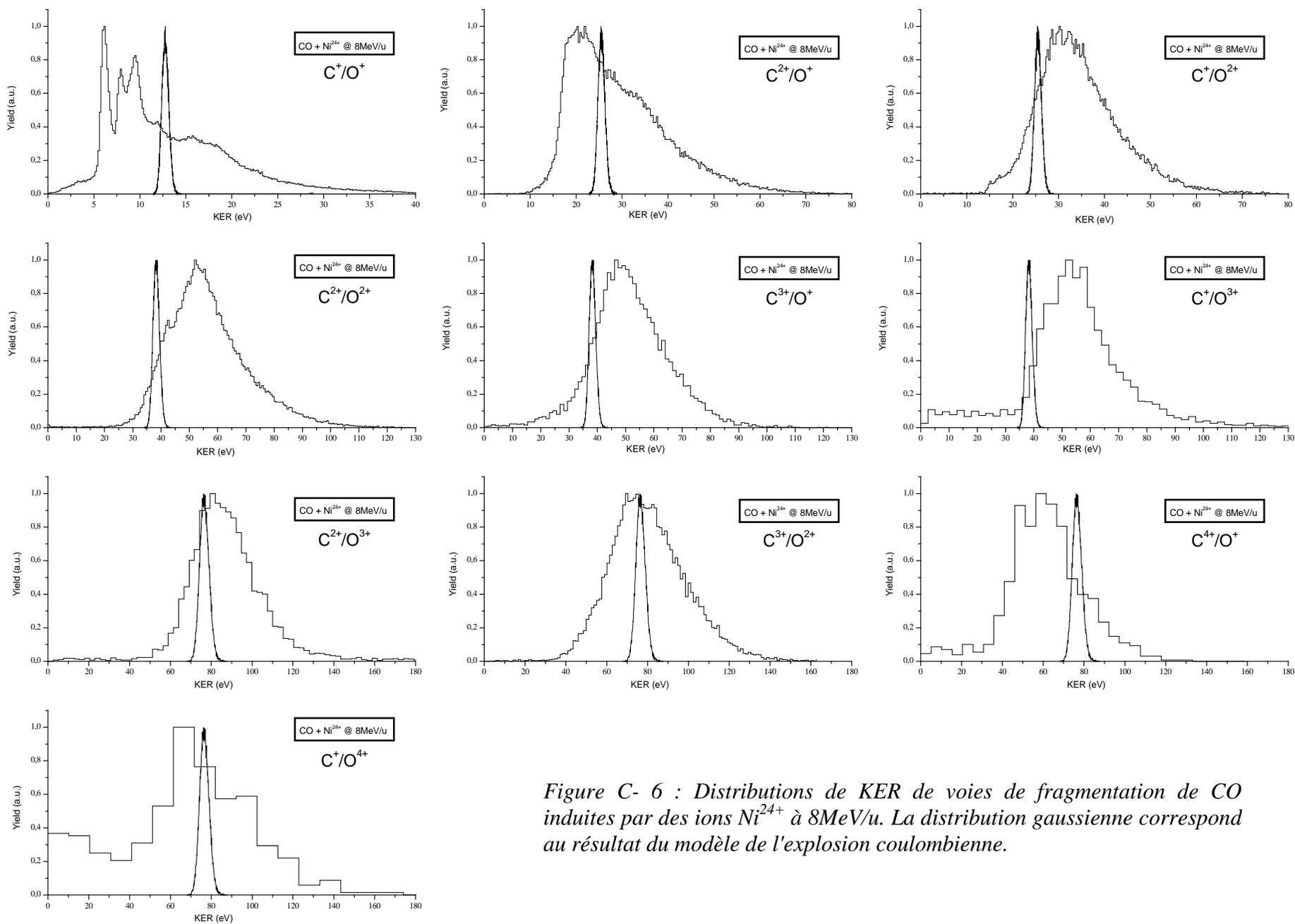


Figure C- 6 : Distributions de KER de voies de fragmentation de CO induites par des ions Ni^{24+} à 8MeV/u. La distribution gaussienne correspond au résultat du modèle de l'explosion coulombienne.

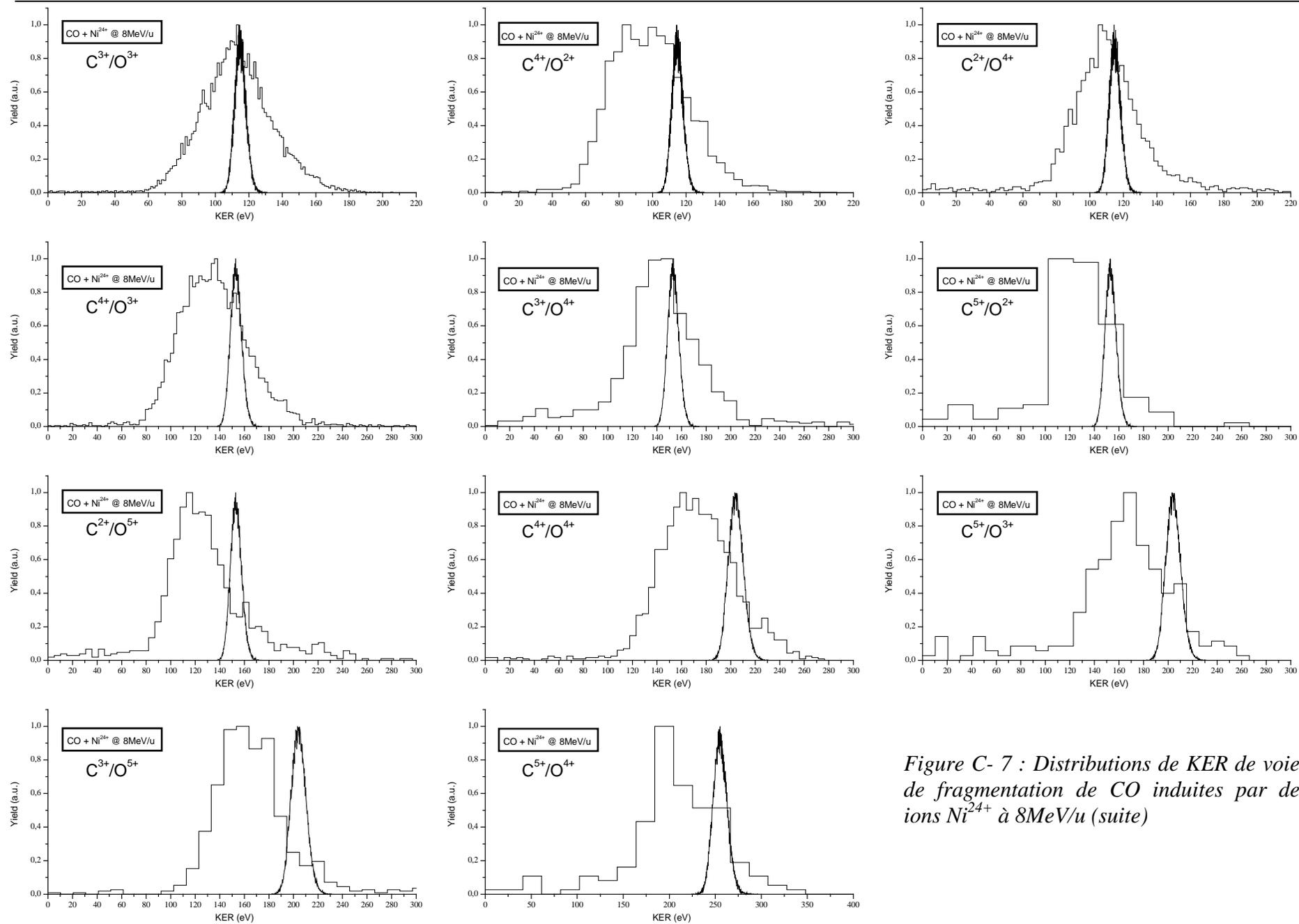


Figure C- 7 : Distributions de KER de voies de fragmentation de CO induites par des ions Ni^{24+} à 8MeV/u (suite)

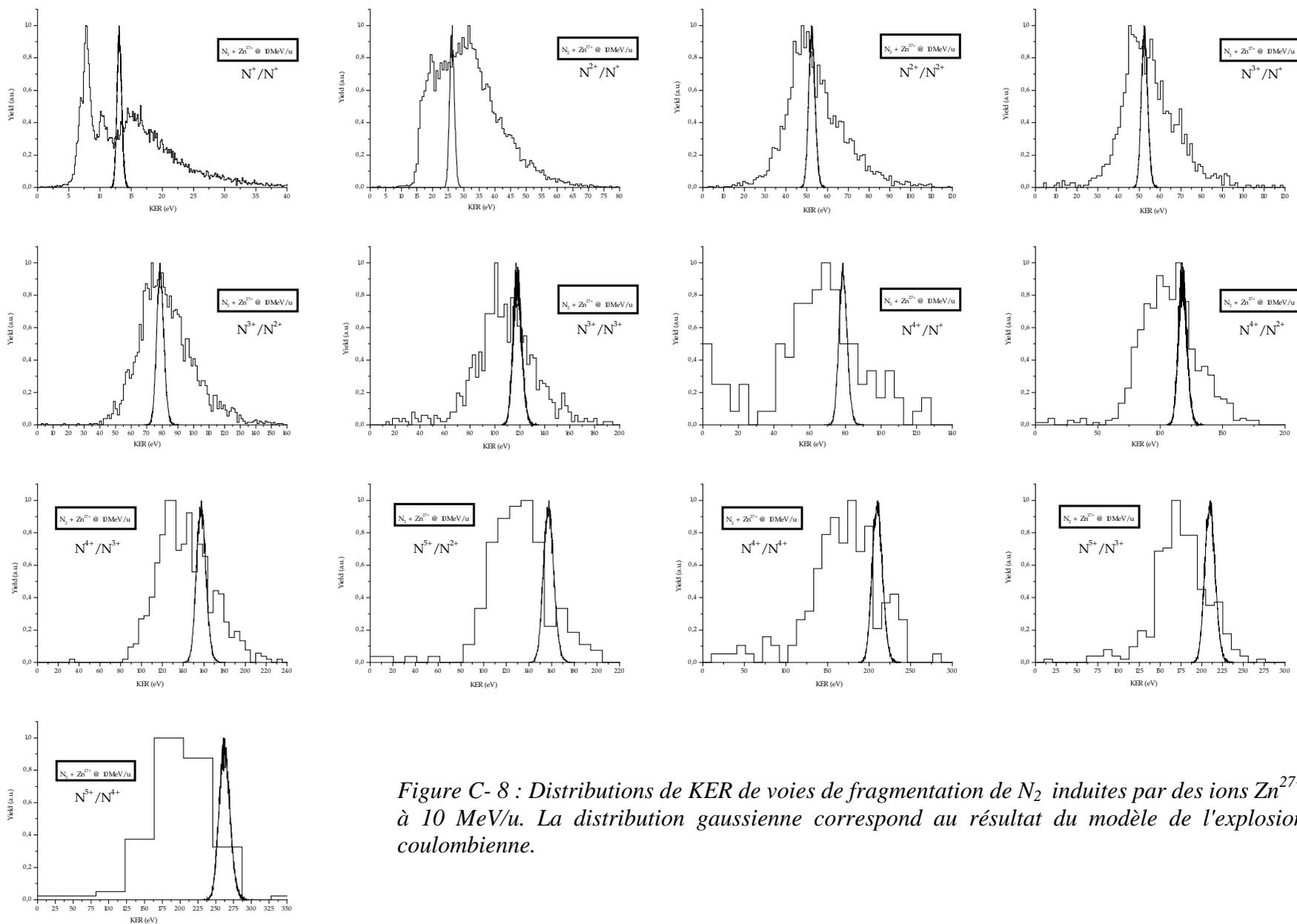


Figure C- 8 : Distributions de KER de voies de fragmentation de N_2 induites par des ions Zn^{27+} à 10 MeV/u. La distribution gaussienne correspond au résultat du modèle de l'explosion coulombienne.

<p>TITRE : Dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impacte d'ion multichargé</p>
<p>RESUME : Ce manuscrit présente une étude de la dynamique de la fragmentation de molécules diatomiques (CO) et triatomiques (CO₂) induite par impact d'ions multichargés rapides, dans un régime de vitesse de collision où l'ionisation de la cible est le processus dominant. Réalisée au GANIL, cette étude a nécessité la mise en œuvre une technique dite de "Spectroscopie d'Impulsion d'Ions de Recul" consistant en l'association d'un spectromètre de masse par temps de vol et d'un détecteur à localisation multi-impact basé sur une anode à ligne à retard. La mesure à haute résolution des distributions d'énergie cinétique (KER) des fragments issus de la dissociation de la molécule CO a permis de séparer et d'identifier les états électroniques excités du dication (CO)²⁺ peuplés lors de la collision, confirmant ainsi les limitations du modèle de l'explosion coulombienne. Le rôle de l'orientation de l'axe intermoléculaire de la molécule CO par rapport à la direction du faisceau projectile incident sur les sections efficaces a été mesuré et comparé aux prédictions d'un modèle géométrique. Enfin, différents comportements de la dynamique plus complexe de la fragmentation de la molécule CO₂ ont été mis en évidence. Notamment, la triple ionisation de CO₂ conduit majoritairement à une fragmentation concertée synchrone. Néanmoins, un comportement minoritaire a pu être observé et identifié comme associé à une fragmentation séquentielle impliquant un état métastable de l'ion moléculaire (CO)²⁺. Par contre, la fragmentation de l'ion moléculaire (CO₂)²⁺ présente un caractère de type concerté asynchrone interprété à l'aide d'un modèle simple, mettant en jeu un mode de vibration asymétrique de la molécule.</p>
<p>TITLE : Multicharged Ion-induced simple molecule fragmentation dynamics</p>
<p>ABSTRACT : The aim of this work is to study the dynamics of swift multicharged ion-induced fragmentation of diatomic (CO) and triatomic (CO₂) molecules. Performed at the GANIL facility, this study used the Recoil Ion Momentum Spectroscopy technique (RIMS), which consists of time-of-flight mass spectrometer, coupled with a multi-hit capability position sensitive detector (delay line anode). The high-resolution measurement of the kinetic energy distribution released (KER) during the CO fragmentation points out the limitation of the Coulomb Explosion Model, revealing, for example, the dication CO²⁺ electronic state contribution in the case of C⁺/O⁺ fragmentation pathway. Furthermore, the multi-ionization cross section dependence with the orientation of the internuclear axis of CO is compared with a geometrical model calculation. Finally, different behaviours are observed for the dissociation dynamics of a triatomic molecule (CO₂). While triple ionization leads mainly to a synchronous concerted fragmentation dynamics, a weak fraction of dissociating molecule follows a sequential dynamics involving CO²⁺ metastable states. In the case of double ionization, (CO₂)²⁺ dication dissociation dynamics is asynchronous concerted and has been interpreted using a simple model involving an asymmetrical vibration of the molecule.</p>
<p>DISCIPLINE : Milieux dilués et optique fondamentale</p>
<p>MOTS-CLES : GANIL / spectroscopie d'impulsion d'ions de recul / Fragmentation molécule diatomique, triatomique / KER / Diagramme de Dalitz / fragmentation concertée synchrone / fragmentation concertée asynchrone / fragmentation séquentielle / Etats électroniques moléculaires CO²⁺</p>
<p>LABORATOIRE : Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL) CIRIL-GANIL, BP 5133, 14070 Caen cedex 5</p>