



**HAL**  
open science

# Fragmentation de la molécule C<sub>60</sub> par impact d'ions légers étudiée en multicorrélation. Sections efficaces, spectroscopie d'électrons

Arnaud Rentenier

► **To cite this version:**

Arnaud Rentenier. Fragmentation de la molécule C<sub>60</sub> par impact d'ions légers étudiée en multicorrélation. Sections efficaces, spectroscopie d'électrons. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT: . tel-00006179

**HAL Id: tel-00006179**

**<https://theses.hal.science/tel-00006179v1>**

Submitted on 2 Jun 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.

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE  
ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET NANOPHYSIQUE

# THESE

PRÉSENTÉE

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
Spécialité : Physique des Collisions

PAR

**Arnaud RENTENIER**

## **FRAGMENTATION DE LA MOLECULE C<sub>60</sub> PAR IMPACT D'IONS LEGERS ETUDIEE EN MULTICORRELATION. SECTIONS EFFICACES, SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS**

Soutenue le 23 avril 2004 devant la commission d'examen :

M. Michel Farizon  
M. Bernd Huber.....rapporteur  
M. Pierre Labastie.....président  
M. Fernando Martín.....rapporteur  
M. Serge Martin  
M. Patrick Moretto-Capelle.....directeur de thèse



**REMERCIEMENTS** **7****CHAPITRE 1. INTRODUCTION** **11**

<b>1.1 HISTORIQUE</b>	<b>12</b>
<b>1.2 CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES</b>	<b>16</b>
<b>1.3 MECANISMES DE FRAGMENTATION DES FULLERENES INDUITE PAR COLLISION</b>	<b>19</b>
1.3.1 EVAPORATION	20
1.3.2 FISSION ASYMETRIQUE	22
<b>1.4 CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES DES FULLERENES</b>	<b>25</b>
1.4.1 GENERALITES	25
1.4.2 POTENTIELS D'IONISATION	25
1.4.3 ENERGIES D'ACTIVATION	27
1.4.3.1 Evaporation	27
1.4.3.2 Fission asymétrique et autres fullerènes	30
<b>1.5 SECTIONS EFFICACES</b>	<b>33</b>
1.5.1 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE COLLISION : MESURES EXPERIMENTALES	33
1.5.2 SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE CHARGE $\text{He}^{2+}$ - $\text{C}_{60}$	34
<b>1.6 EMISSION D'ELECTRONS : CAPTURE ET IONISATION</b>	<b>39</b>
1.6.1 CAPTURE	39
1.6.2 IONISATION	40
1.6.3 MECANISMES D'IONISATION : SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS	40
<b>1.7 OBJECTIFS DE LA THESE</b>	<b>48</b>

**CHAPITRE 2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL** **49**

<b>2.1 ACCELERATEUR ET LIGNE DE FAISCEAU</b>	<b>50</b>
<b>2.2 LA PRODUCTION DE <math>\text{C}_{60}</math>. MESURES DE SECTIONS EFFICACES.</b>	<b>55</b>
2.2.1 NORMALISATION EN SECTIONS EFFICACES	55
2.2.2 CONTROVERSE SUR LA MESURE DE LA DENSITE DU JET CIBLE	56
<b>2.3 CELLULES DE DETECTION</b>	<b>59</b>
2.3.1 LES CELLULES DE TEMPS DE VOL	59
2.3.1.1 Equations de base	59
2.3.1.2 Détection des ions	62
2.3.1.3 Détection des électrons	64
2.3.2 L'ANALYSEUR MIROIR CYLINDRIQUE	66
2.3.3 MODE DE FONCTIONNEMENT	69
2.3.4 EFFICACITES DE DETECTION ABSOLUES	73
<b>2.4 PRINCIPE DE MESURE</b>	<b>77</b>
<b>2.5 CORRECTION EN EFFICACITE DE DETECTION</b>	<b>84</b>

**CHAPITRE 3. L'ÉNERGIE DÉPOSÉE** **87**

<b>3.1 ENERGIE DEPOSEE PAR <math>\text{H}^+</math> DANS <math>\text{C}_{60}</math></b>	<b>88</b>
3.1.1 ENERGIE DEPOSEE ELECTRONIQUE : MODELE LINDHARD-WINTHER	88
3.1.2 ENERGIE DEPOSEE NUCLEAIRE	94
<b>3.2 EXTENSION A <math>\text{H}_2^+</math> ET <math>\text{H}_3^+</math>. CAS DE <math>\text{He}^{q=1,2+}</math></b>	<b>96</b>

<b>3.3 ENERGIE DEPOSEE COMME PARAMETRE COLLISIONNEL</b>	<b>98</b>
<b>CHAPITRE 4. SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE COLLISION</b>	<b>103</b>
<b>4.1 MESURES DE SECTIONS EFFICACES</b>	<b>105</b>
4.1.1 MESURES DE REFERENCE : NORMALISATION EN VALEUR ABSOLUE	105
4.1.2 MESURES EN CORRELATION	105
4.1.3 ESTIMATION DE L'ERREUR ABSOLUE	107
4.1.4 COMPARAISON AVEC LES MESURES D'AUTRES AUTEURS	107
<b>4.2 IONISATION ET CAPTURE</b>	<b>109</b>
4.2.1 SECTION EFFICACE TOTALE DE PRODUCTION DE FULLERENES	110
4.2.2 PRODUCTION DE $C_{60}^{q+}$ STABLE	110
4.2.3 PRODUCTION DES FULLERENES $C_{60-2n}^{q+}$	113
4.2.4 FORMATION DU $C_{60}^+$ STABLE : IONISATION ET CAPTURE	114
4.2.5 EVAPORATION DU $C_{60}^+$ : IONISATION ET CAPTURE DISSOCIATIVES	117
<b>4.3 EVAPORATION</b>	<b>120</b>
<b>4.4 FISSION ASYMETRIQUE</b>	<b>125</b>
4.4.1 FISSION ASYMETRIQUE TOTALE	126
4.4.2 FISSION « SUPER » ASYMETRIQUE	130
<b>4.5 MULTIFRAGMENTATION</b>	<b>135</b>
<b>4.6 COMPARAISON DES PROCESSUS</b>	<b>140</b>
<b>4.7 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES TOTALES</b>	<b>143</b>
<b>4.8 ECHANGE DE CHARGE <math>He^{2+} - C_{60}</math> : UNE COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE</b>	<b>145</b>
<b>CHAPITRE 5. SPECTROSCOPIE DES ÉLECTRONS</b>	<b>151</b>
<b>5.1 SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS DU <math>C_{60}</math></b>	<b>152</b>
5.1.1 PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	152
5.1.2 CARACTERISATION DES SPECTRES EXPERIMENTAUX : ENERGIE DU MAXIMUM, ENERGIE MOYENNE, LARGEUR A MI-HAUTEUR ET SECTION EFFICACE D'IONISATION	154
5.1.3 DISCUSSION ET INTERPRETATION	158
<b>5.2 SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS EN CORRELATION AVEC LES IONS DE RECU</b>	<b>166</b>
<b>5.3 DISTRIBUTION D'ENERGIE DES ELECTRONS ET ENERGIE INTERNE</b>	<b>173</b>
5.3.1 ENERGIE INTERNE	173
5.3.2 APPLICATION DE L'ENERGIE INTERNE	174
<b>CHAPITRE 6. MODES DE FRAGMENTATION</b>	<b>177</b>
<b>6.1 COMPARAISON DES MECANISMES DE FRAGMENTATION</b>	<b>178</b>
6.1.1 TAUX DE DISSOCIATION ASYMETRIQUE	178
6.1.2 DISTRIBUTION GLOBALE DE TAILLES	179
6.1.3 FISSION ASYMETRIQUE ET EVAPORATION	182
6.1.4 TAILLE MOYENNE GLOBALE	187
6.1.5 ENERGIES D'EXCITATION CARACTERISTIQUES	189
<b>6.2 FISSION ASYMETRIQUE : DISTRIBUTIONS EN TAILLE</b>	<b>190</b>
<b>6.3 MULTIFRAGMENTATION : DISTRIBUTIONS DE TAILLE ET MULTIPLICITE</b>	<b>226</b>

---

<b>6.4 ENERGIE CINETIQUE DES FRAGMENTS</b>	<b>233</b>
<b>6.5 FRAGMENTATION DU C<sub>60</sub> ET THEORIE DE LA PERCOLATION</b>	<b>254</b>
<b>6.6 ENERGIES D'ACTIVATION ET TEMPERATURE</b>	<b>261</b>
6.6.1 RAPPORTS DE BRANCHEMENT	261
6.6.2 METHODE D'ANALYSE	264
6.6.3 TEMPERATURE RELATIVE	265
6.6.4 ENERGIES D'ACTIVATION	268
6.6.5 EN CONCLUSION	273
<b>CHAPITRE 7. CONCLUSION</b>	<b>275</b>
<hr/>	
<b>ANNEXE : ÉQUILIBRE DE CHARGE</b>	<b>277</b>
<hr/>	
<b>INDEX DES FIGURES</b>	<b>283</b>
<hr/>	
<b>INDEX DES TABLEAUX</b>	<b>289</b>
<hr/>	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>291</b>
<hr/>	



# REMERCIEMENTS

---

Cher lecteur,

Pour ceux dont cette page sera peut-être la seule que vous lirez et comprendrez, je sais que vous avez toujours souhaité que je réussisse ; et même s'il est parfois difficile de soutenir ce que l'on ne comprend pas, vous avez pris part, d'une façon ou d'une autre, à l'achèvement de ce projet. Ce travail est aussi le vôtre, et je le partage avec vous.

Pour ceux qui ont pris une part plus qu'active en le rendant possible et en me poussant à améliorer mon travail, vous savez en partie ce que je vous dois, mais sans doute beaucoup moins ce que vous m'avez apporté : j'ai passé des moments chaleureux et formidables. Je vous en remercie et ne l'oublierai pas.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Pour tous les autres, je vous remercie de l'intérêt porté à mon travail et vous souhaite une bonne lecture.



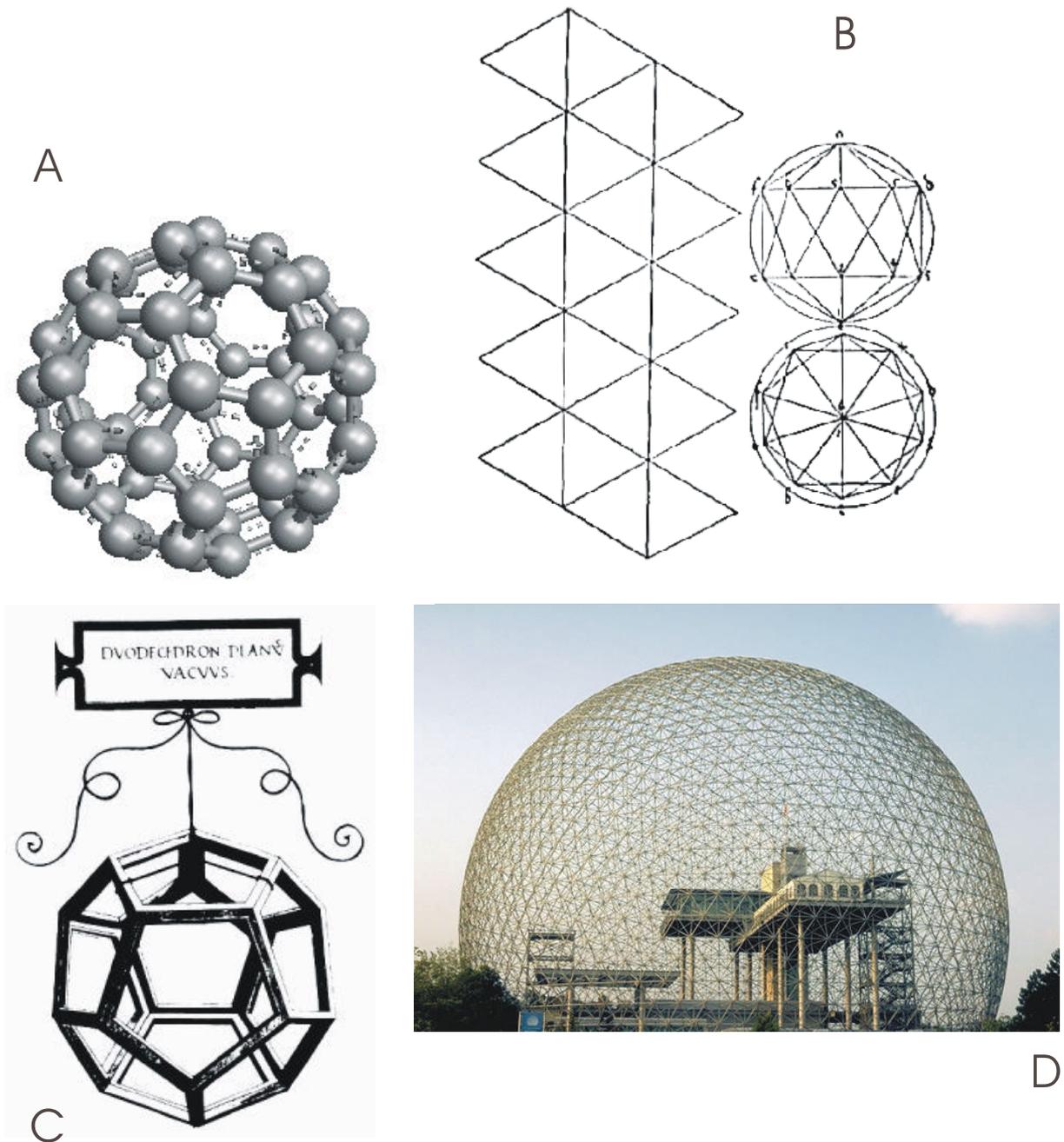
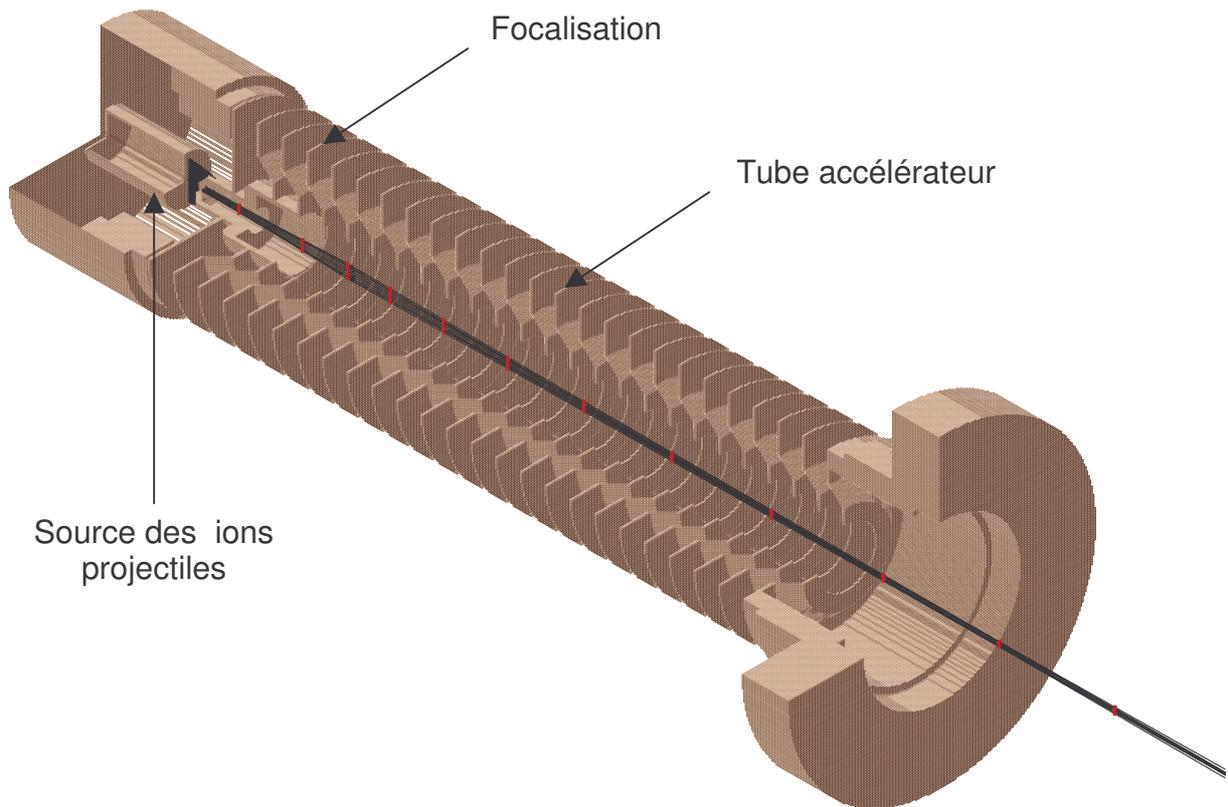


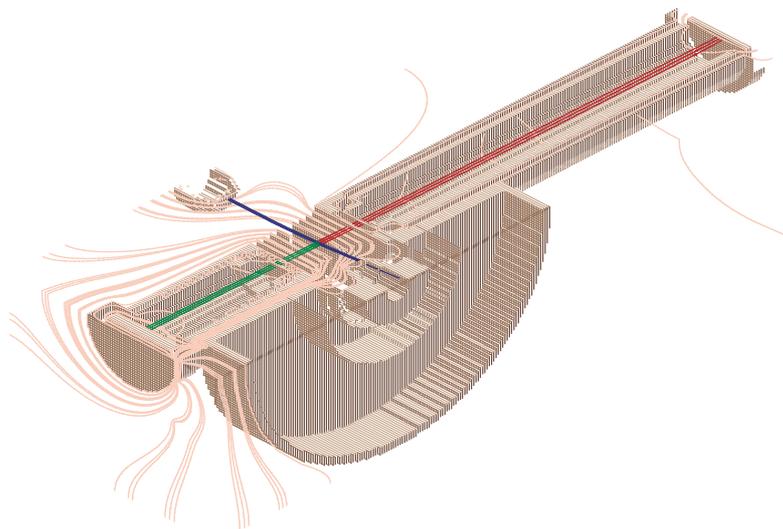
Figure 1 Exemples de structures géométriques proches du  $C_{60}$ .

Les structures géométriques hautement symétriques ont, depuis la Grèce Antique, fasciné les scientifiques, car ils y voyaient l'image de la perfection divine. Dès le XVI<sup>ème</sup> siècle, la structure d'icosaèdre tronqué du  $C_{60}$  était découverte, et n'a cessé depuis d'être étudié et réinventé.

**A.** Fullerène  $C_{60}$  (modélisé grâce à ArgusLab 3.5, <http://www.planaria-software.com/index.htm>). **B.** Plan de construction d'un polyèdre en 3D à partir de géométries simples et planes, tel que Albrecht Dürer l'explique dans son « Manuel du Peintre » (1525) : il détaillait ainsi la construction de tous les polyèdres imaginés jusque-là. **C.** Première représentation d'un icosaèdre tronqué due à Léonard De Vinci pour « De Divina Proportionne » du mathématicien italien Luca Pacioli, publié en 1509. **D.** Biosphère de Montréal : exemple architectural d'un dôme géodésique bâti à l'aide d'un réseau de triangles équilatéraux : technique et forme initiées par l'inventeur Buckminster Fuller, rappelant la structure des fullerènes.



**Figure 2 Simulation du tube accélérateur avec un faisceau de proton à 11 keV.**



**Figure 3 Simulation de la chambre de collision.**

Vert : trajectoire des électrons. Rouge : trajectoire des ions de recul. Rose : ligne d'équipotentiel. Bleu : faisceau projectile.

Les spectromètres par temps de vol des ions et des électrons sont respectivement à droite et à gauche. Le demi-cylindre est la face d'entrée de l'analyseur miroir cylindrique (cf. chapitre 2).

Les simulations du dispositif expérimental présentées sur cette page ont été réalisées grâce au logiciel SIMION.

# Chapitre 1. INTRODUCTION

---

La découverte de la structure en cage fermée de la molécule  $C_{60}$ , et surtout l'établissement d'un processus de synthèse simple et rentable, a suscité l'intérêt grandissant de cette molécule dans le monde scientifique lors de ces dix dernières années. Outre l'attrait d'un nouveau matériau à la symétrie fascinante, ce sont ces propriétés nombreuses et variées, et ce dans de nombreux champs scientifiques, qui ont attiré tant de chercheurs à se pencher sur son étude: les chimistes qui fabriquent de nouveaux composés afin d'obtenir des propriétés physiques spécifiques ; les géologues qui cherchent à comprendre l'origine de la shungite, pierre carbonée très ancienne contenant des fullerènes ; les biologistes, du fait de la non-toxicité des fullerènes pour l'organisme, l'utilisent comme outil de diagnostic, l'envisagent comme moyen de transport possible dans l'organisme, ou cherchent à l'employer en pharmacologie ; les physiciens des matériaux qui l'utilisent comme brique élémentaire de nanostructures dont les propriétés peuvent être contrôlées par dopage et inclusion ; les ingénieurs qui l'adoptent dans des systèmes de mesure optique ou l'incorporent dans des huiles de moteur comme additif anti-friction et anti-usure ; les astrophysiciens dont la découverte leur a permis d'améliorer la compréhension du rôle des grands agrégats carbonés dans le cycle galactique du carbone ...

En physique, l'intérêt du  $C_{60}$  est tout aussi grand : sa relative haute température supraconductrice (33 K) [1] ; sa haute symétrie ; sa stabilité remarquable ...

Ce rapide aperçu nous fait prendre conscience que le  $C_{60}$  est une molécule laissant le champ à de nombreuses investigations, et, par voie de conséquence, se trouve à la confluence d'un grand nombre de domaines scientifiques.

## 1.1 Historique

### *Les prémices*

La recherche de structures géométriques hautement symétriques a longtemps obsédé nos ancêtres qui y voyaient, influencés en cela par la vision grecque de notre univers, la simplicité de la perfection divine. Léonard de Vinci fut le premier à imaginer l'icosaèdre régulier tronqué, et ceci en tant que concept mathématique (figure 1C). A la même époque, Albrecht Dürer donna une méthode de construction des polyèdres en pliant les uns sur les autres des formes géométriques planes (triangle, losange, pentagone ...)(Figure 1B).

Plus récemment, ces concepts trouvèrent leur continuité dans la physique moléculaire. Dès les années 30, de nombreuses études théoriques prédisaient l'existence de molécules icosaédriques, le groupe moléculaire avec la symétrie la plus haute possible. En utilisant la méthode de Hückel, des chercheurs japonais puis russes, au début des années 70, calculaient la large bande électronique entre les niveaux HOMO et LUMO d'un hypothétique  $C_{60}$ , et donc sa possible grande stabilité.

### *La découverte*

La découverte expérimentale de la structure icosaédrique régulière si particulière au  $C_{60}$  est intervenue grâce à la coopération d'astrophysiciens et de spectroscopistes. En 1985, H. Kroto cherchait à identifier le spectre inhabituel infrarouge (IR) émis par de grands agrégats composés de carbone, que l'on savait être fabriqués par les étoiles géantes rouges. Suivant les idées d'A. Léger, il émit l'hypothèse de la présence de molécules hydrocarbonées dans l'espace interstellaire pour expliquer ces spectres. Dans le même temps, à l'Université Rice (Texas), le groupe de R. Smalley développait une technique de vaporisation laser afin de synthétiser toutes espèces d'agrégats, mais plus particulièrement des agrégats de carbone. Leurs travaux leur suggérèrent la possibilité de créer des molécules ou agrégats carbonés inhabituels. C'est donc tout naturellement que H. Kroto et R. Smalley collaborèrent pour synthétiser des molécules hydrocarbonées à partir du graphite et étudier leur spectre IR. Leur surprise fut grande de constater la présence systématique d'une molécule pouvant correspondre à 60 atomes de carbone. La synthèse systématique et l'abondance de cette molécule suggéraient une grande stabilité de cette dernière. Après de longs efforts et de nombreuses maquettes en papier, ils finirent par émettre une hypothèse novatrice : cette molécule était composée uniquement de carbone et avait la géométrie d'un icosaèdre. L'annonce de cette hypothèse souleva immédiatement de nombreuses interrogations, et aussi bien sûr de nombreuses réticences : il fallait une preuve irréfutable pour confirmer cette idée.

### *La synthèse*

La première condition dans la recherche de la structure du  $C_{60}$  était une production en quantité suffisante pour en faciliter l'étude.

En 1990, W. Krätschmer et al. [2, 3] mit au point une nouvelle méthode de production simple et efficace. Un arc électrique est généré entre deux électrodes de graphite dans une atmosphère d'hélium (~100 Torr). La suie résultant de l'évaporation des électrodes est ensuite récoltée et purifiée grâce à divers procédés chimiques, pour obtenir une poudre principalement constituée de  $C_{60}$ . Grâce à des études de diffraction d'électrons et de rayons X, il mit en évidence la présence d'une structure sphérique avec un réseau hexagonal. La preuve attendue était là : le  $C_{60}$  est une molécule sphérique basée sur une structure hexagonale.

Les procédés de synthèse et de purification très simples, élaborés par W. Krätschmer, permettaient à un seul manipulateur de fabriquer 100 mg de  $C_{60}$  sous forme solide (fullerite) par expérience.

Le développement de ces techniques entraîna rapidement des capacités de production de plusieurs grammes. Il devint alors de plus en plus facile de se procurer le matériau de base ; l'engouement pour les études expérimentales du  $C_{60}$  pouvait commencer.

### *Les premières expériences*

Dés les années 80, la technique de vaporisation laser d'une surface de graphite était déjà suffisamment maîtrisée pour produire de grands agrégats de carbone. La spectroscopie de masse permettait de caractériser ces productions. De nombreuses expériences importantes furent ainsi réalisées (dopage, photofragmentation, stabilité et réactivité chimique ...). Mais, il fallut attendre le début des années 90 et la production en « masse » spécifique du  $C_{60}$  (poudre d'une pureté de plus de 90%), pour voir les expérimentations se multiplier.

Dés 1988, O'Brien et al. [4] étudièrent le spectre de photofragmentation du  $C_{60}$ . Cette expérience permit la mise en évidence de voies de fragmentation produisant des molécules carbonées de taille paire dont la taille est très proche du  $C_{60}$  : ces molécules furent identifiées comme étant également des fullerènes (la cage de carbone est conservée). La structure fullerène apparaissait comme extrêmement stable. En 1990, la spectroscopie vibrationnelle Raman du  $C_{60}$  réalisée par Bethune et al. [5] (une des toutes premières) confirma les prédictions théoriques de l'époque. Les modes de vibration du  $C_{60}$  étaient maintenant connus.

Après des expériences d'excitation laser, D. Luffer et K. Schram [6] ont réalisé une étude sur l'ionisation du  $C_{60}$  par impact d'électrons. Dans cette première expérience, le spectre de masse a toutes les caractéristiques du  $C_{60}$  qui seront observées dans les études suivantes : prépondérance des  $C_{60}$  ionisés (signature de la grande stabilité de la molécule) et succession des pics  $C_{60-2m}$  d'intensité décroissante (maintenant appelée séquence évaporative).

Cette expérience coïncide avec l'explosion des études sur le  $C_{60}$ . Dans les années qui suivent, le nombre de publications sur le  $C_{60}$  ne va cesser d'augmenter. Ce qui est peut-être encore plus remarquable, c'est la diversité de ces études. En 1991, on note déjà plusieurs essais de formation d'endofullerène (piégeage d'un atome dans la cage fullerène, cf. Figure 4), d'excitation laser, d'ionisation retardée, de réactivité, de fragmentation ...

### *Une molécule qui a déjà sa place dans le futur*

La molécule a, depuis 10 ans, été énormément étudiée. Aussi, ces champs d'application n'ont cessé de s'élargir (cf. Figure 4).

Les études de réactivité et de formation d'endofullerène ont notamment intéressé la recherche médicale<sup>1</sup>.

En 1991, un jeune diplômé de l'Université de San Francisco, S. Friedman, a eu l'idée d'utiliser les fullerènes  $C_{60}$  pour la recherche médicamenteuse. Pour le jeune chercheur, la forme sphérique, l'intérieur vide, la petite taille, les cycles hexagonaux de carbone (similaire au benzène) sont autant d'atouts pour des applications pharmaceutiques. Un peu plus de dix ans plus tard, un fullerène inhibiteur de protéase HIV (virus du SIDA) (Figure 4) est en passe d'être testé en clinique, après avoir donné des résultats encourageants sur des animaux.

Dans le même temps, la société américaine *C Sixty* (<http://www.csixty.com/>) vient de développer deux médicaments à base de fullerène dont la commercialisation est prévue courant 2004 : le premier de ces médicaments est un anti-oxydant (le  $C_{60}$  est reconnu comme un puissant anti-oxydant) dont les applications seront dermatologiques et cosmétiques ; le second permettra de combattre les maladies neurodégénératives, et en particulier l'amyotrophie (maladie de Lou Gehrig) et la maladie de Parkinson. Les applications médicales ne sont pas seulement thérapeutiques.

En insérant des métaux (en particulier des lanthanides) dans les fullerènes (métallofullerènes), ces endofullerènes améliorent la qualité (contraste) de l'imagerie par résonance magnétique. Dans la même idée, les métallofullerènes sont susceptibles d'être utilisés comme traceurs (en radiographie) ou en radiothérapie (les métaux sont alors remplacés par des isotopes radioactifs). L'avantage est toujours d'éviter aux patients la toxicité des métaux enfermés dans la cage fullerène (molécule avérée non toxique au moins à faible dose).

L'ingénierie développe également des applications en utilisant des fullerènes.

---

<sup>1</sup> Pour de plus amples renseignements, le site Internet <http://www.sciencenews.org/20020713/bob10.asp> et les articles [7, 8] offrent une vue d'ensemble des possibilités.

Les possibles propriétés super-conductrices de certains endofullerènes (dopage avec des alcalins notamment) sont en effet évoquées [9], mais les expériences ne peuvent le prouver sans production de masse de telles espèces.

L'industrie automobile, pour anticiper la fin de l'ère du pétrole, maîtrise déjà la conception et les performances des moteurs à hydrogène. Le seul problème de ces voitures « à hydrogène » est le stockage du nouveau combustible, qui n'est pour l'instant pas assez fiable et trop encombrant. La recherche de nouvelles technologies est nécessaire. C'est dans ce cadre-là que des chercheurs tentent d'utiliser des nanotubes, mais également des fullerènes comme réservoir à hydrogène [10].

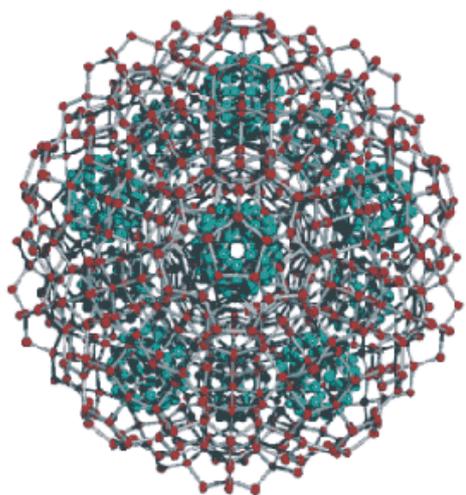
Les  $C_{60}$  sont également employés dans l'industrie des capteurs. On peut évoquer, par exemple, la détection et la mesure de la concentration d'oxygène grâce à des fullerènes irradiés par de la lumière (<http://www.mext.go.jp/english/news/1998/09/980905.htm>), pour des applications aérospatiales.

Enfin, l'utilisation de  $C_{60}$  dopée à l'hydrogène ou au potassium comme candidat à être des q-bits d'un ordinateur quantique a été récemment avancée [11]. Il a été démontré en effet qu'une couche de silicium dopée par une molécule contenant un atome de spin nucléaire 1/2 est un matériau plausible pour réaliser des calculs quantiques. Les endofullerènes d'H et de P permettraient une telle réalisation.

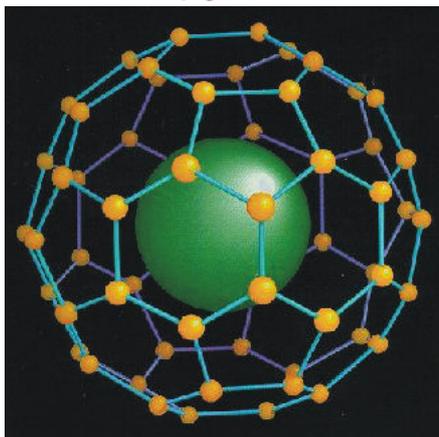
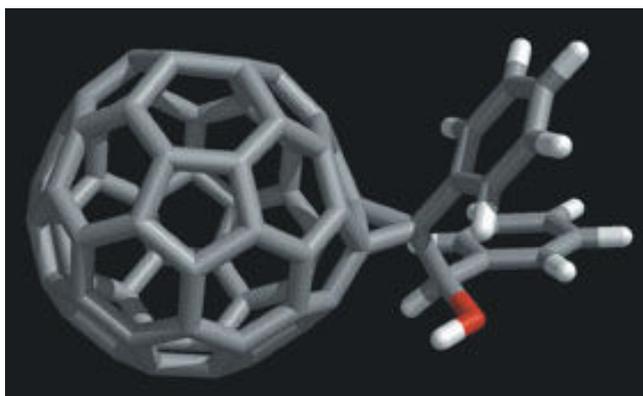
### ***Pour la petite histoire***

Le nom de fullerène a été donné par H. Kroto et R. Smalley en relation aux étonnantes structures architecturales du célèbre inventeur Buckminster Fuller (cf. figure 1d). Il inventa en effet un principe simple et peu coûteux de construction de dôme plus ou moins hémisphérique (couramment appelé dôme géodésique ou géode). Pour réaliser aisément ses structures et à un moindre coup, le principe consiste en un assemblage de triangles équilatéraux fabriqué à partir de tubulures d'acier. Cette méthode de construction s'est rapidement étendue à travers le monde (Japon, Canada, Etats-Unis, Angleterre, France ...), puisqu'elle permettait la construction de dômes, à l'esthétique très appréciée et aux dimensions souvent spectaculaires, de manière rapide, robuste et économique.

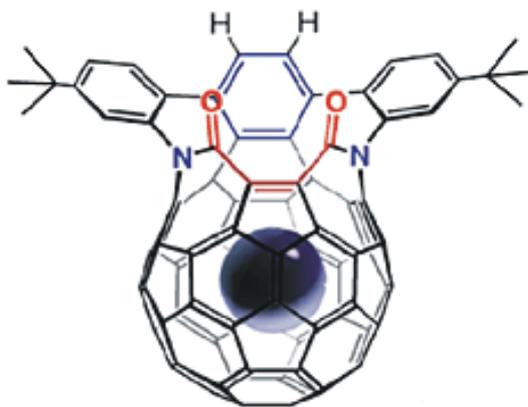
$C_{60}$  en solution dans de l'eau



$C_{60}$  utilisé comme médicament contre le SIDA



Endofullerène



Réactivité d'un  $C_{60}$  dopé

**Figure 4 Applications utilisant le  $C_{60}$ .**

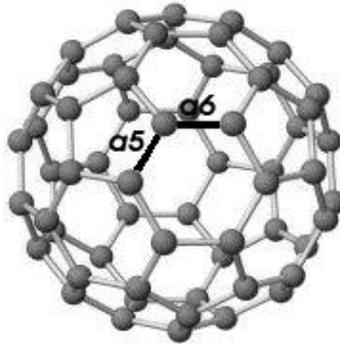
La majorité des applications envisage l'utilisation des dérivés du  $C_{60}$  soit sous une forme dopée (inclusion d'un atome ou d'une molécule dans la cage, on parle d'endofullerène), soit en ajoutant une molécule active à sa surface.

## 1.2 Caractéristiques géométriques

### *Structure*

Une des caractéristiques les plus remarquables du  $C_{60}$  est sa structure d'icosaèdre tronqué [12]. C'est une sphère où tous les atomes se répartissent sur la surface de cette sphère. La répartition des atomes dessine des hexagones (comme dans le cycle benzène) et des pentagones.

Dans cette structure, tous les sites des atomes de carbone sont équivalents. Les résultats de résonance magnétique nucléaire (RMN) [12] montrent en effet un seul et unique pic. La moyenne de la distance C-C est mesurée à 1,44 Å, valeur presque égale à celle du graphite (1,42 Å). On remarque aussi que chaque atome de carbone est relié à trois autres.



**Figure 5** Le fullerène  $C_{60}$  est constitué d'hexagones et de pentagones.

On distingue deux types de liaison : l'une entre un hexagone et un pentagone ( $a_5$ ) et l'autre entre deux hexagones ( $a_6$ ).

### *Hexagones et pentagones*

Comme on peut le voir sur la Figure 5 par exemple, la structure du  $C_{60}$  est composée à la fois d'hexagones et de pentagones. Le théorème d'Euler pour les polyèdres convexes nous permet de préciser cette structure :

$$f - a + s = 2$$

où  $f$  est le nombre de faces,  $a$  le nombre d'arêtes et  $s$  le nombre de sommets. Si  $p$  et  $h$  désignent respectivement le nombre de pentagones et d'hexagones, on a :

$$f = p + h$$

Comme chaque arête rencontre deux faces, on a :  $5p + 6h = 2a$ .

De même, chaque sommet est commun à 3 faces :  $5p + 6h = 3s$ .

Ce qui implique :  $2a = 3s \Rightarrow f - \frac{1}{3}a = 2$  et  $p = 6f - 2a$  ; on en déduit alors que :

$$p = 6\left(f - \frac{a}{3}\right) = 12$$

Ainsi, tous les fullerènes composés uniquement de pentagones et d'hexagones contiennent obligatoirement 12 pentagones. Dans le cas du  $C_{60}$ , on a  $s=60$ , donc :

$$h = \frac{1}{6}(3s - 5p) = 20$$

Nous avons ainsi 20 hexagones et 12 pentagones formant une structure de 50 arêtes et bien sûr 60 sommets. Chaque pentagone est entouré de 5 hexagones.

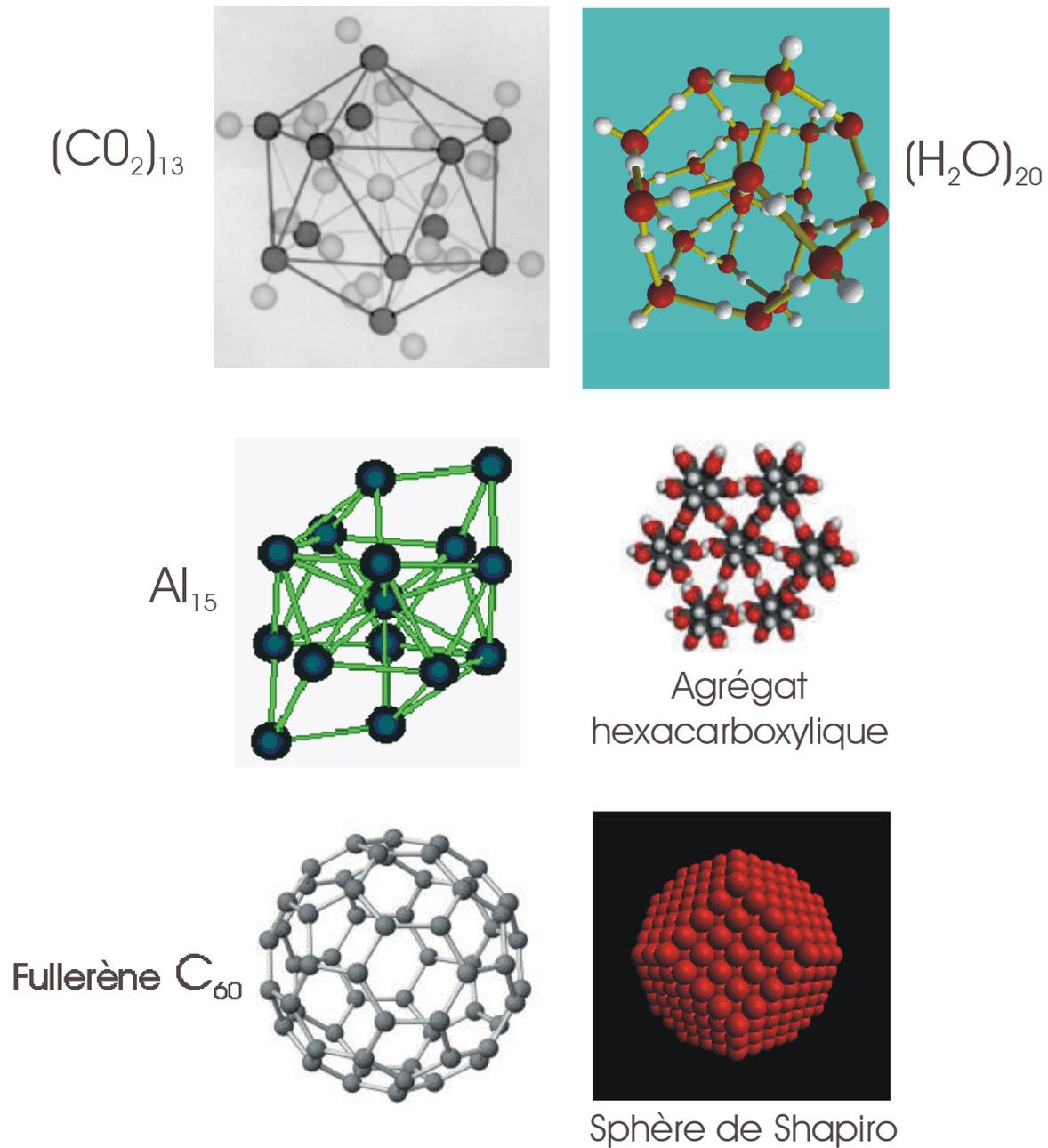
**Deux types de liaison très similaires**

Il existe deux types de liaisons C-C. La première, nommée  $a_5$  (Figure 5), est celle des pentagones ; c'est une liaison simple. La seconde ( $a_6$ , cf. Figure 5), seulement présente dans les hexagones, est une liaison double. La distance C-C pour ces deux liaisons est différente :  $a_5=1,46$  Å par RMN, 1,455 Å par diffusion de neutrons ;  $a_6=1,40$  Å par RMN, 1,391 Å par diffusion de neutrons ( $a_5-a_6 \simeq 0,06$  Å). On ne peut donc pas parler stricto sensu d'icosaèdre tronqué *régulier*, mais la faible différence entre les deux est souvent négligée ce qui amène à voir dans la littérature le terme d'icosaèdre tronqué régulier à propos du  $C_{60}$ .

Le Tableau 1 présente quelques-unes des caractéristiques géométriques du  $C_{60}$ .

Grandeur	Valeur
Groupe de symétrie	$I_h$
Nombre de symétries	120
Nombre de pentagones	12
Nombre d'hexagones	20
Distance C-C moyenne	1,44 Å
Distance C-C sur un pentagone	1,46 Å
Distance C-C sur un hexagone	1,40 Å
Diamètre moyen	$7,10 \pm 0,07$ Å
Diamètre externe	10,34 Å
Epaisseur de la couche électronique	3,35 Å
Volume	$1,87 \cdot 10^{-22}$ cm <sup>-3</sup>
Nombre de sites C distincts	1
Nombre de liaison C-C distincte	2

**Tableau 1 Constantes structurales du  $C_{60}$  [1] .**



**Figure 6 Exemples d'agrégats.**

Il existe différents types et structures d'agrégats. On peut distinguer les agrégats atomiques et les agrégats moléculaires ; les agrégats aux structures planes ou à trois dimensions. Le  $\text{C}_{60}$  possède la particularité d'être une sphère creuse, c'est-à-dire que tous les atomes sont répartis sur la surface de sa structure à 3D. Cette propriété est peu commune comme le montre les quelques exemples ci-dessus.

## 1.3 Mécanismes de fragmentation des fullerènes induite par collision

Nous l'avons brièvement vu dans l'historique, les premières études sur le  $C_{60}$  ont rapidement cherché à observer puis à comprendre les mécanismes de fragmentation. Les différents modes de fragmentation du  $C_{60}$  sont maintenant bien connus. Ils sont au nombre de quatre.

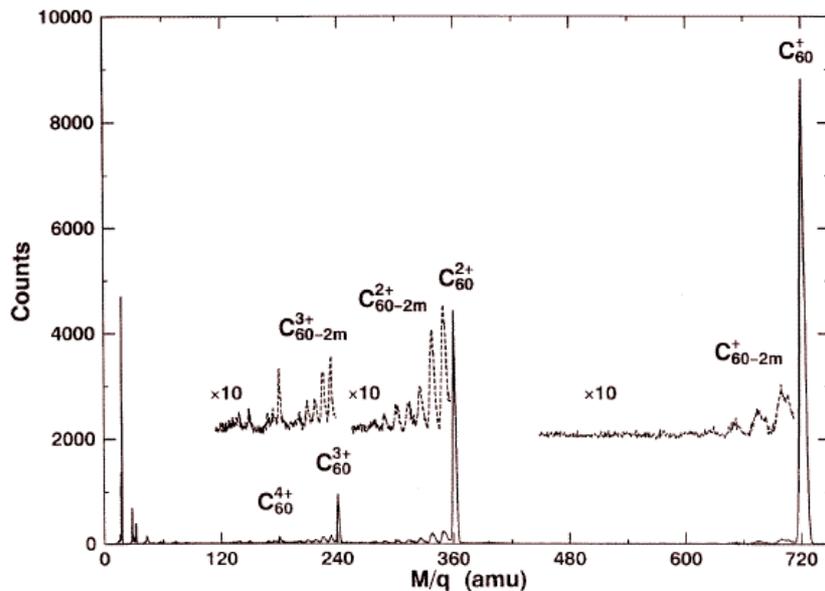
Dans l'expérience pionnière de photo-fragmentation du  $C_{60}$ , O'Brien et al. [4] ont observé une série de pics correspondant à des masses paires comprises entre 40 et 58 atomes de carbone. Les auteurs ont avancé la possibilité d'un mécanisme d'émission séquentielle de  $C_2^0$ . Les auteurs ont également observé la présence de petits agrégats de carbone.

En 1990, l'expérience de D. Luffer et K. Schram [6] d'ionisation du  $C_{60}$  par impact d'électrons a donné un spectre de masse où sont déjà présentes de nombreuses caractéristiques qui apparaissent maintenant générales : prépondérances des  $C_{60}$  ionisés, séquence d'ions pairs  $C_{60-2m}$  d'intensité décroissante.

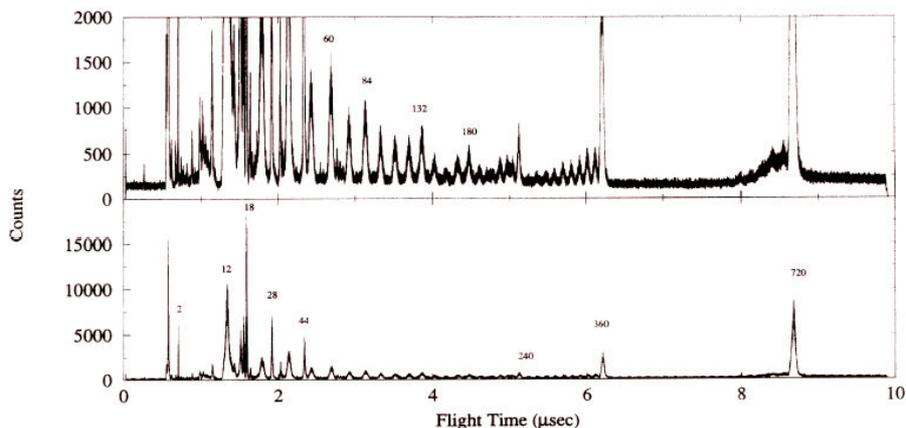
Le grand nombre d'expériences de collision du  $C_{60}$  réalisées avec des photons, des électrons, des atomes faiblement chargés ou des atomes multichargés confirmeront ces deux premières observations.

La Figure 7 montre deux exemples de spectres de temps de vol pour des collisions atome- $C_{60}$ . L'ensemble des types d'ions produits lors d'une collision d'un atome monochargé avec le  $C_{60}$  est visible. Quatre modes de fragmentation ont été identifiés :

- *Ionisation-capture* : production de fullerènes  $C_{60}$  chargés :  $X^+ + C_{60} \rightarrow X^+ + C_{60}^{q+} + q\bar{e}$   
 $X^+ + C_{60} \rightarrow X^0 + C_{60}^{q+} + (q-1)\bar{e}$
- *Evaporation* : formation de fullerène uniquement pair  $C_{60-2n}^{q+}$ , d'intensité décroissante à mesure que la taille diminue ; le mécanisme supposé et admis pour le moment est l'émission successive de  $C_2^0$  :  $C_{60}^{q+} \rightarrow C_{58}^{q+} + C_2^0 \rightarrow C_{56}^{q+} + 2C_2^0 \rightarrow \dots \rightarrow C_{60-2n}^{q+} + nC_2^0$ .
- *Fission asymétrique* : très proche de l'évaporation, ce processus correspond à la fragmentation d'un fullerène chargé en un fullerène chargé plus petit et un petit fragment chargé :  $C_{60}^{q+} \rightarrow C_{60-2m}^{q+} + \sum C_n^{1,2+} + pC_2^0$ .
- *Multifragmentation* : contrairement aux deux premiers mécanismes de dissociation, dans celui-ci, il n'y a pas conservation de la structure fullerène dans un des ions produits ; le  $C_{60}$  se dissocie en petits fragments chargés  $C_p^{q=1,2+}$  :  $C_{60} \rightarrow \sum C_p^{q=1,2+} + \sum \bar{e}$ .



1.  $H^+ + C_{60}$  à 400 keV [13]



2.  $Xe^{35+} + C_{60}$  à 625 MeV [14]

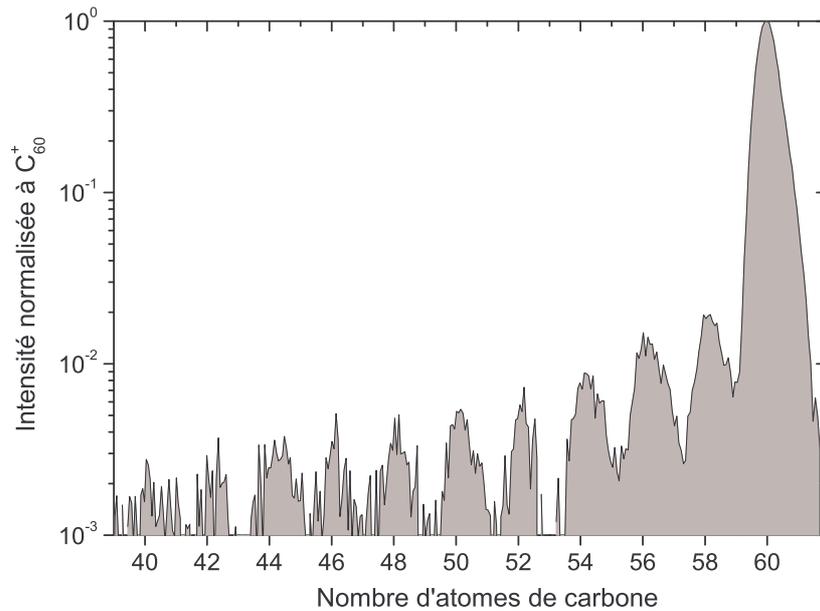
Figure 7 Spectres totaux de collisions atome- $C_{60}$ .

On distingue quatre types de mécanisme collisionnel : ionisation ( $C_{60}^{q+}$ ), évaporation/fission asymétrique ( $C_{60-2n}^{q+}$ ) et multifragmentation ( $C_p^{q=1,2+}$ ).

### 1.3.1 Evaporation

Le terme évaporation désigne le mécanisme de formation de fullerènes pairs, séparés par une masse de 2 atomes de carbone, et dont l'intensité décroît exponentiellement avec la baisse de leur taille (cf. Figure 7 et Figure 8). Cette observation expérimentale est le premier indice qui est avancé pour une émission séquentielle de  $C_2^0$ .

Cependant, cette nature séquentielle de l'évaporation n'a pas été mise directement en évidence expérimentalement : il n'existe aucune expérience de corrélation atomes neutres-ions dans la fragmentation du  $C_{60}$ . Sans détection effective des neutres, il est difficile d'exclure les émissions d'autres neutres :  $C^0+C^0$ ,  $C_4^0$ ,  $C_2^0+C_2^0$ ,  $C_6^0$  ... etc ...



**Figure 8 Exemple de l'évaporation du  $C_{60}^+$ .**

Système :  $H_2^+$  à 120 keV.

On remarque la décroissance exponentielle de l'intensité des fullerènes pairs produits.

O'Brien et al. [4] ont observé, dans l'évaporation du  $C_{60}^+$ , que la prépondérance des petits fragments augmente séquentiellement à mesure que l'intensité du laser monte. L'évaporation du  $C_{60}^+$  apparaît alors comme une émission successive de  $C_2$  neutre.

Egalement dans une expérience de photo-fragmentation (laser XUV), K.R. Lykke [15] a étudié la fragmentation du  $C_{60}$  et du  $C_{70}$ . Grâce à un système de post-ionisation des fragments émis après une première excitation laser, il a été possible d'observer les neutres, mais sans possibilité d'effectuer une analyse quantitative des différentes émissions. La présence de  $C_2^0$  est observée comme la plus importante, mais avec une quantité non négligeable de  $C_3^0$ ,  $C^0$  et  $C_4^0$  (par ordre de prépondérance). Si la présence prépondérante de  $C^0$  et  $C_3^0$  est avérée dans la fragmentation des petits agrégats de carbone [16, 17] et peut donc leur être associée, on ne peut pas exclure une corrélation du  $C_4^0$  avec l'évaporation du  $C_{60}$ , même si la voie préférentielle semble être l'émission de  $C_2^0$ .

Scheier et al. [18] ont mesuré les courants des fullerènes multichargés (de la charge 1 à 3) produits par évaporation par impact d'électrons. Ces mesures sont présentées par les auteurs comme des preuves expérimentales de l'émission successive de  $C_2$  neutre. En utilisant un dispositif expérimental à deux zones de vol libre, ils ont observé que la formation de l'ion  $C_{56}^{2+}$  à partir du parent  $C_{60}^{2+}$  était le résultat soit de l'éjection séquentielle ou simultanée de 2  $C_2^0$  ou l'émission d'un  $C_4^0$ . La comparaison de ces mesures avec une simulation de type RRKM, qui nécessite la connaissance des énergies d'activation, a été réalisée. Malgré la variation des énergies d'activation, les calculs supposant une émission successive de  $C_2^0$  sont les seuls à reproduire correctement les résultats expérimentaux. Sans exclure la possibilité d'une émission d'un  $C_4^0$ , cette étude montre que l'émission séquentielle est le processus dominant.

Plusieurs simulations sur la dynamique moléculaire de fragmentation du  $C_{60}$  [19-21] ont montré la prépondérance de l'émission du dimère de carbone neutre. C.H. Xu et G.E. Scuseria [19] ont observé à maintes reprises, pendant le même calcul, l'émission successive de  $C_2$  neutre avec fermeture de la cage pour l'agrégat enfant. Les auteurs précisent que l'émission d'unité de carbone plus grande a également été observée, mais pour des excitations plus élevées et dans des cas où la cage de l'agrégat produit présente de larges « trous » et ne se referme plus. Serra et al. [20] ont étudié la cinématique de la fragmentation en chauffant le  $C_{60}$  jusqu'à 5000 K et pour trois taux de chauffage : les voies de fragmentation observées ont été dominées par l'émission de  $C^0$  et de  $C_2^0$  qui est la voie prépondérante pour les taux les plus bas en accord avec des résultats expérimentaux. Marcos et al. [21] ont validé

l'hypothèse de l'évaporation de dimère de carbone en mesurant l'énergie d'activation qui s'est avérée cohérente avec l'expérience. Ils ont également montré l'importance de la quantité du taux de transfert d'énergie vers le  $C_{60}$  qui commande une fragmentation en deux étapes (transformation structurale puis fragmentation) pour les plus faibles taux et une fragmentation en une étape pour les plus forts (fragmentation sans changement structurel du  $C_{60}$ ).

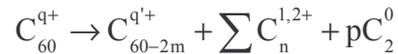
Les calculs [22-24] et mesures [25] de barrière d'activation montrent également la prépondérance de ce phénomène pour des états de charge initiaux allant jusqu'à 4.

Il existe donc un important faisceau de présomption sur la prépondérance de l'émission successive de  $C_2$  neutre, qui est un fait largement admis [26]. Cependant, l'émission de neutres de taille plus importante n'est pas exclue.

### 1.3.2 Fission asymétrique

La fission asymétrique ne peut être découverte que grâce à des expériences en corrélation des ions de recul. La Figure 9 montre des spectres de corrélation entre deux fragments chargés (1,2 et 3b) : l'abscisse est le temps de vol du premier ion détecté, les ordonnées sont le temps de vol du deuxième ion détecté. Une tâche de couleur signale une corrélation, c'est-à-dire une émission de fragments issus de la même collision.

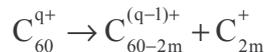
On remarque deux types de tâches : des tâches rondes (Figure 9-3(a) et (c)), qui sont des corrélations entre petites molécules de carbone ( $C_n^+$ ,  $n < 16$ ), c'est-à-dire de la multifragmentation, et des tâches linéaires (ou ovales parfois). Ce second type de tâches correspond à des corrélations entre fullerènes multichargés ( $C_{60-2m}^{q+}$ ,  $m=0-9$  et  $q=2-4$ ) et petits agrégats de carbone monochargés :



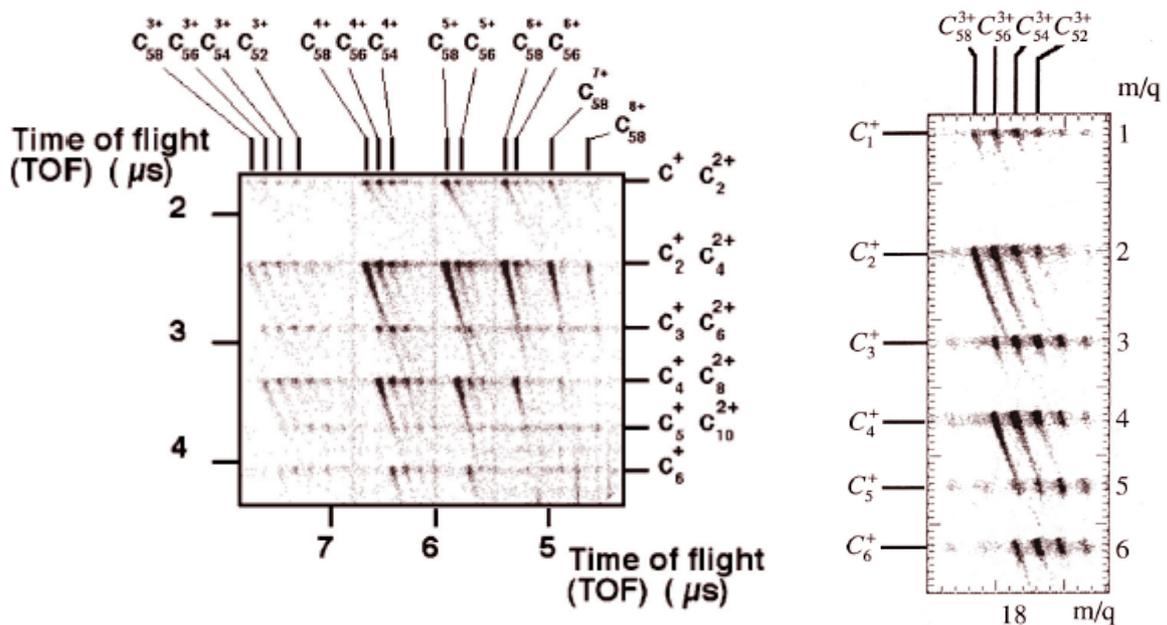
Cette réaction est appelée *fission asymétrique*. On parlera de fission asymétrique pour toute corrélation entre un fullerène et un petit fragment chargé. L'état de charge initial est fondamental dans cette dissociation : pour  $q \leq 4$ , un seul petit fragment chargé est émis [25, 27, 28] ; à partir de  $q=5$ , l'émission de deux petits fragments chargés et d'un seul doublement chargé a été mise en évidence [27, 29]. Cette dissociation est en compétition avec l'évaporation à partir d'un état de charge initiale 2. Jusqu'à présent, ce mécanisme reste globalement peu étudié.

Dans la réaction notée ci-dessus, les neutres sont supposés être en grande majorité des  $C_2^0$  émis séquentiellement. L'émission de gros neutres reste toutefois envisageable. Il n'a pour l'instant pas été montré si la fragmentation par fission asymétrique est une émission séquentielle, comme cela est admis pour l'évaporation, ou bien une émission simultanée avec les neutres : la question reste ouverte.

Le cas particulier de la fission « super » asymétrique, où seul un petit fragment chargé est émis :

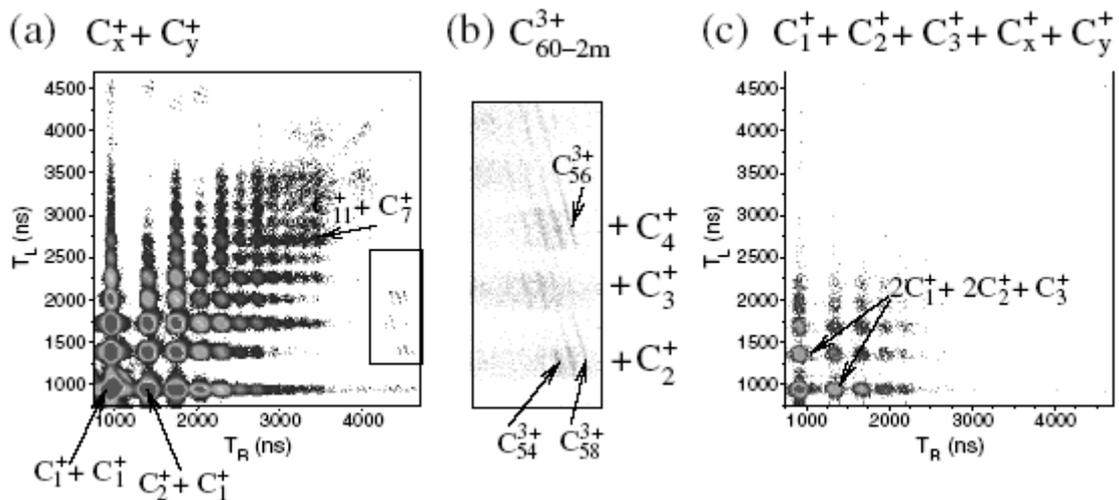


a été étudié de nombreuses fois [28-33]. Trois voies de cette réaction ont été mises à jour : émission d'un  $C_2^+$  ( $m=1$ ), d'un  $C_4^+$  ( $m=2$ ), et d'un  $C_6^+$  ( $m=3$ ). L'évolution de ces trois voies en fonction de la charge  $q$  et de la vitesse fera l'objet d'une étude approfondie et quantitative dans un chapitre de cette thèse. Il n'existe pour l'instant aucune donnée ou étude de ce type sur cette réaction.



1.  $\text{Xe}^{25+} + \text{C}_{60}$  à 100 keV [29]

2.  $\text{Ar}^{8+} + \text{C}_{60}$  à 56 keV [25]



3.  $\text{Ar}^{2+} + \text{C}_{60}$  à 300 keV [34]

Figure 9 Figures de corrélation entre ions de recul pour des collisions atome- $\text{C}_{60}$ .

1, 2 et 3(a) = spectres de corrélation à deux fragments ; 3(b) = agrandissement de la région marquée en 3(a) ; 3(c) = exemple de corrélations à 5 ions.

Chaque tâche signale une corrélation. Les tâches allongées (figures 1,2 et 3b), entre des fullerènes multichargés et des petits fragments, correspondent à une réaction de fission asymétrique. Les tâches rondes (figure 3a et 3c) correspondent à la multifragmentation.

Le mécanisme pour la fission asymétrique le plus simple à envisager est une émission directe du petit agrégat chargé, suivi d'une répulsion coulombienne entre le fullerène résiduel et ce petit agrégat : on parle alors de fission directe. Cependant, d'autres mécanismes ont été imaginés.

Historiquement, le mécanisme dit « unzipping » est proposé par O'Brien et al. [4]. Ce mécanisme suppose la possibilité que de larges chaînes de carbone ( $n=4,6,8,10 \dots$ ) se détachent d'un fullerène  $C_{60}$ . Ce mécanisme serait à l'origine de la présence des fullerènes chargés du type  $C_{60-2m}$ . DeMuro et al. [35] formalise cette fragmentation en montrant qu'elle consiste en une séparation d'une chaîne linéaire de carbone laissant un trou dans le fullerène restant. Si le trou est petit, le fullerène enfant se réarrange. Ce mécanisme a été écarté comme processus concurrent de l'évaporation (émission séquentielle de  $C_2^0$ , voir plus haut). Cependant, il a été repris comme origine de la fission asymétrique. Lorsque la chaîne de carbone se détache, une charge du  $C_{60}$  parent migre le long de cette chaîne, formant un agrégat de carbone ionisé.

L'équipe d'Innsbruck de P. Scheier et S. Matt soutiennent un autre mécanisme. Grâce à un spectromètre à deux zones de dérive, cette équipe a réalisé de nombreuses mesures du KER (*kinetic energy release*) de différentes réactions de fission asymétrique : émissions de  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  et  $C_6^+$  [26, 36, 37]. De ces mesures de KER, en supposant que l'énergie cinétique des ions résulte uniquement de la répulsion coulombienne et en prenant en compte des effets d'écran de la charge [26], l'équipe a déterminé les distances inter-charge de chacune de ces réactions [37]. Ces distances se sont révélées deux fois plus grandes que le rayon du  $C_{60}$ . Les auteurs ont alors supposé que le petit fragment émis ne perdait une charge qu'après séparation avec le fullerène. En d'autres termes, le petit fragment émis est neutre au début de la réaction, puis un échange de charge a lieu avec le fullerène restant, ionisant ainsi le petit fragment. On parle alors d'un processus à trois étapes :

1. Emission d'un neutre pair dont la taille peut être supérieure à 2 atomes de C (ce n'est plus de l'évaporation).
2. Transfert d'un électron du petit fragment vers la fullerène enfant (à des distances de l'ordre de deux fois le rayon du  $C_{60}$ ).
3. Répulsion coulombienne entre les deux fragments chargés.

Les auteurs ont dénommé ce processus ACT pour *Auto-Charge Transfer*.

Le principal inconvénient de ce mécanisme est de supposer l'émission de neutre différent de  $C_2^0$  alors qu'il est établi que ce processus est très largement prépondérant (cf. évaporation §1.3.1). Ainsi, selon l'ACT, l'émission de  $C_4^0$  ou  $C_6^0$  serait presque systématiquement suivi d'un transfert d'électron, ce qui ne serait pas le cas pour  $C_2^0$  (mécanisme d'évaporation oblige). Cette différence supposée de comportement entre les agrégats de carbone vis à vis d'un transfert de charge doit être expliqué.

De plus, la deuxième étape de ce mécanisme nécessite l'existence d'un point de croisement à une distance raisonnable. Cederquist et al. [38] ont calculé les potentiels intermoléculaires des systèmes  $C_{58}^{(q-1)+}+C_2^+$  et  $C_{58}^{(q-1)+}+C_2^0$ , en considérant des sphères conductrices. Un seul croisement a été observé pour  $q=3$ , mais à une distance d'interaction plus grande que la distance critique de transfert d'électron et à une énergie potentielle plus grande que l'énergie totale. D'après ce modèle, le mécanisme ACT n'apparaît donc pas probable quel que soit l'état de charge.

Enfin, Tomita et al. [39] sont peu favorables au mécanisme ACT, et préfèrent la fission directe, particulièrement pour les grands états de charge.

Pour l'heure, ce mécanisme ne peut être exclu, mais il ne peut être considéré comme l'unique mécanisme lié à la fission asymétrique.

Comme on le verra dans le détail par la suite, l'intensité relative entre ces différents modes de fragmentation évolue avec la nature du projectile mais pas uniquement. Par exemple, un ion multichargé induira essentiellement de l'ionisation, un peu d'évaporation et de fission asymétrique, mais pratiquement pas de multifragmentation ; d'un autre côté, les taux de production avec un proton seront quasiment identiques pour les vitesses de collision 1,26 et 2,28 u.a. La compréhension de ces phénomènes n'est pas immédiate et les paramètres les contrôlant ne sont pas seulement la nature et la vitesse du projectile.

## 1.4 Caractéristiques énergétiques des fullerènes

Les investigations théoriques sur les énergies caractéristiques du fullerène  $C_{60}$  sont nombreuses. Dans cette partie, je m'intéresserais uniquement aux potentiels d'ionisation du  $C_{60}$  mais aussi des fullerènes plus petits, et aux barrières d'activation, grandeurs très controversées.

Les potentiels d'ionisation sont les caractéristiques énergétiques les mieux connus du  $C_{60}$ . Peu d'expériences existent, mais les très nombreux calculs cohérents permettent de déterminer avec une quasi-certitude au dixième d'eV près la valeur des quatre premiers potentiels d'ionisation du  $C_{60}$ .

Pour les barrières d'activation, leur connaissance est toute autre. Nous verrons que seule l'évaporation a été fortement étudiée et que la valeur de son énergie d'activation n'a cessé d'évoluer pendant une dizaine d'années. Néanmoins, un consensus semble maintenant établi depuis 2001.

### 1.4.1 Généralités

De nombreuses études ont été consacrées au calcul des énergies totales et/ou capacités calorifiques du  $C_{60}$ . Toutes ces études ont montré la stabilité particulière du  $C_{60}$  par rapport aux fullerènes de taille voisine.

Seifert et al. [40] ont déterminé théoriquement les énergies de liaison et les deux premiers potentiels d'ionisation des fullerènes de taille  $C_N = C_{20}$  à  $C_{180}$ ; les potentiels d'ionisation se sont avérés très proches des données expérimentales. Les résultats de ce travail ont alors permis de révéler des lois en  $1/N$  pour les énergies de liaison et  $1/N^{1/2}$  pour les deux premiers potentiels d'ionisation. Le  $C_{60}$  dévie légèrement de ces lois en se montrant plus stable que les fullerènes de taille voisine.

Zhang et al. [41] ont, quant à eux, calculé la chaleur de formation des fullerènes de taille  $C_{20}$  à  $C_{90}$ . Le  $C_{60}$  et dans une moindre mesure le  $C_{70}$  présentent des chaleurs de formation plus élevées que les autres fullerènes de taille équivalente, et surtout s'écartent de la dépendance générale constatée avec l'ensemble des fullerènes étudiées : ce fait est une signature de la stabilité remarquable du  $C_{60}$ . Les auteurs ont également déterminé les températures de fragmentation de ces fullerènes : celle du  $C_{60}$  est nettement au-dessus de l'ensemble des fullerènes de taille inférieure.

Le travail le plus complet réalisé sur les énergies totales du  $C_{60}$  est celui de Díaz-Tendero et al. [22]. Par un calcul B3LYP, les énergies totales de plusieurs isomères des fullerènes, de taille allant de 60 à 50 atomes et de charge 0 à 2, ont été déterminées. Le  $C_{60}$  est évident le fullerène le plus stable. Grâce à ces calculs, ils ont déterminé les énergies d'activation et les potentiels d'ionisation de ces fullerènes.

### 1.4.2 Potentiels d'ionisation

Les potentiels d'ionisation sont de toutes les caractéristiques spectroscopiques du  $C_{60}$  celles qui sont les mieux connus et les plus consensuelles. Le Tableau 2 donne une revue des résultats obtenus aussi bien théoriques qu'expérimentales.

Les calculs théoriques donnent majoritairement des valeurs inférieures aux valeurs expérimentales, spécialement lorsque la charge augmente. Le premier potentiel d'ionisation varie peu autour de 7,6 eV quelle que soit la méthode expérimentale ou théorique. Pour les potentiels supérieurs, la cohérence est présente au sein des calculs théoriques ( $PI_2 \sim 10,5$  eV,  $PI_3 \sim 13,9$  eV,  $PI_4 \sim 17,1$  eV) et des mesures expérimentales ( $PI_2 \sim 11,3 \pm 1,0$  eV,  $PI_3 \sim 16,0 \pm 1,0$  eV,  $PI_4 \sim 19 \pm 5$  eV), mais un écart allant de 1 eV à 2 eV existe entre les deux approches. La cohérence des valeurs théoriques est remarquable au vu du nombre de méthodes utilisées.

Du côté expérimental, les deux expériences de photoélectron [42] et de photo-ionisation [43] sont les plus précises mais n'ont pas été menées pour des ionisations supérieures à 2 électrons. La méthode de Javahery [44], analyse de l'échange de charge entre le  $C_{60}^{3+}$  et plusieurs molécules aux caractéristiques bien connues, est la plus indirecte. Il fut également le premier à remarquer la dépendance linéaire des potentiels d'ionisation du  $C_{60}$  (cf. Figure 10), et utilisa cette propriété pour proposer une valeur du quatrième potentiel d'ionisation. Les mesures de Wörgötter, les plus complètes jusqu'à présent, sont en très bon accord avec les résultats précités. Les mesures de Sai-Baba, réalisées avec la même technique, sont plus cohérentes avec les valeurs théoriques.

Charge	0	1	2	3	4	Méthode
THÉORIE						
Seifert [40]	8,5	11,7	14,6	18,0		SCF-LDA
	7,8	11,3	14,4	17,8		DF-TB
Boltalina [45]	7,75					DF-TB
Zimmerman [46]	7,61					
Baštuĝ [47]	6,80	10,16	13,67	16,92	20,07	DFS
Yannouléas [48]	7,40	10,31	13,28	16,25	19,22	KS-LDA
Thumm [49]	7,17	10,59	13,98	17,37	20,73	DFS
Díaz-Tendero	7,14	10,37				B3LYP
EXPÉRIENCES						
Yoo [42]	7,57±0,01					PES
Steger [43]	7,54±0,04	11,46±0,05				PI
Lifshitz		12,25±0,50	17,00±0,75			
Javahery [44]			15,6±0,5	~19,5*		SIFT
Sai Baba	8,1±0,5	10,3±1,0	14,8±1,0			EI
Wörgötter [50]	7,6±0,5	11,4±0,5	16,6±1,0	19,2±5,0	29,2±8,0	EI
FORMULES : $W + \frac{27,2}{R_0}(q+1)$						
Afrosimov [51] W = 3,5 eV R <sub>0</sub> = 6,8 Å	7,5	11,5	15,5	19,5	23,5	Fit de Javahery
Martin [29] W = 3,69 eV R <sub>0</sub> = 8,34 Å	6,95	10,22	13,48	16,74	20,00	B3LYP
Générale [1] W = 3,77 eV R <sub>0</sub> = 7,12 Å	7,59	11,41	15,23	19,05	22,87	

**Tableau 2 Potentiels d'ionisation du C<sub>60</sub> (en eV).**

Sigle : SCF = Self Consistent Field, LDA= Local Density Approximation, DF = Density Functionnal theory, TB = Tight Binding, KS = Kohn-Sham, DFS = base Dirac-Fock-Slater, PES = PhotoElectron Spectroscopy, PI = PhotoIonisation, EI = Electron impact Ionization, SIFT = Selected Ion Flow Tube (\* : estimé en prenant les valeurs de [43] et en interpolant).

En 1996, Afrosimov et al. [52] réalisent une interpolation linéaire des valeurs de potentiel d'ionisation connus à ce moment là. Il propose d'interpréter la formule

$$PI_i = W + \frac{27,2}{R_0} i$$

où W est le travail de sortie d'un électron du C<sub>60</sub> à l'état solide, R<sub>0</sub> le diamètre du C<sub>60</sub>. Il obtient des valeurs respectives de 3,5 eV, proche du graphite, et 6,8 Å, valeur légèrement inférieure au diamètre mesuré du C<sub>60</sub> (Tableau 1). Plus tard, une interpolation, se basant uniquement sur les résultats expérimentaux présentés ici et prenant comme R<sub>0</sub> le diamètre moyen mesuré du C<sub>60</sub>, est construite ; c'est cette formule qui est depuis généralement considérée comme la référence.

Plus récemment, Martin et al. [29], suite à un calcul type DFT, a proposé une formule des potentiels d'ionisation pour toute espèce de fullerène paire de C<sub>52</sub> à C<sub>60</sub> pour des charges comprises entre 1 et 5 :

$$PI(C_{60-2n}^{q+}) = W + \left( \frac{60}{R_0 \sqrt{60 - 2n}} \right) q$$

Les valeurs obtenues sont très proches de l'ensemble des valeurs théoriques et en sont une interpolation correcte. On constate que le rayon du  $C_{60}$  est dans ce cas beaucoup plus important puisqu'il monte à 8,34 Å, valeur plus cohérente avec la taille du nuage électronique de la molécule.

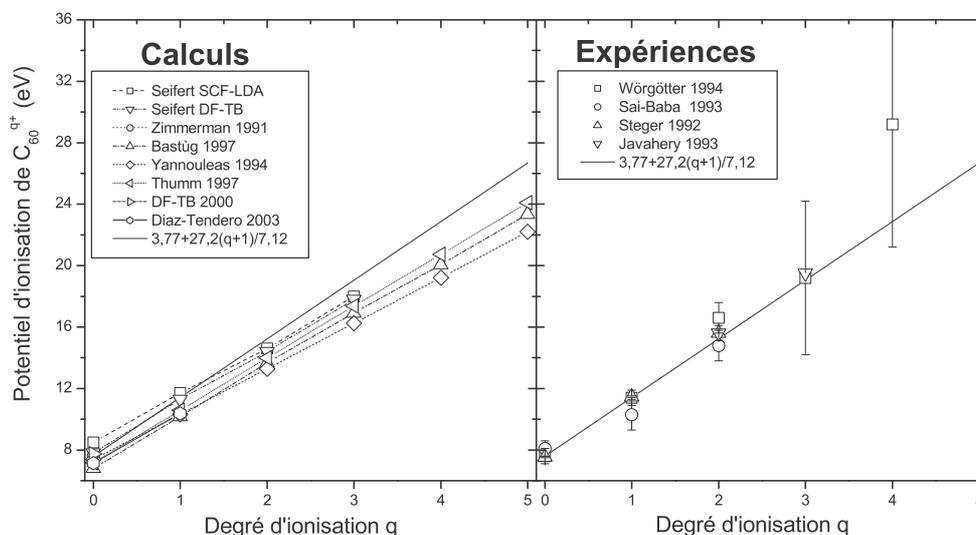


Figure 10 Comparaison théorie-expérience des potentiels d'ionisation du  $C_{60}$ .

### 1.4.3 Energies d'activation

La connaissance des énergies d'activation<sup>2</sup> est un enjeu important pour l'analyse et la compréhension de la prédominance des voies de fragmentation.

#### 1.4.3.1 Evaporation

Dès le phénomène d'évaporation découvert, les premières études pour déterminer les énergies d'activation furent entreprises. Les études ont exclusivement porté sur l'évaporation du  $C_{60}$  neutre et monochargé, aussi bien expérimentalement que théoriquement. Les autres états de charge n'ont été que très peu étudiés [25]. Cet état de fait s'explique par le grand écart qui a existé tout au long des années 90 entre les résultats expérimentaux et théoriques [53]. Les énergies d'activation expérimentales étaient inférieures (~5 eV) d'un facteur 2 par rapport aux données théoriques (~11 eV). Aucun consensus n'était obtenu sur cette valeur et il était nécessaire de continuer les investigations.

L'ensemble des résultats théoriques montrait une grande cohérence malgré la variété des méthodes employées (voir les quelques exemples donnés Tableau 3). Il restait alors aux expérimentateurs à découvrir l'origine des écarts existant.

Une origine possible des différences entre valeurs théoriques et expérimentales est leur signification physique. La plupart des calculs donne l'énergie électronique de dissociation (niveau vibrationnelle = 0), alors que les résultats expérimentaux se réfèrent à  $D_0$  la profondeur du puits. Une autre origine est liée à l'interprétation des résultats expérimentaux.

L'évolution avec le temps de la population d'une espèce s'écrit :

$$\frac{dN}{dt} = \sum_i k_i N_i - \sum_j k_j N_j \quad (1.1)$$

où  $i$  représente l'ensemble des espèces parentes et  $j$  l'ensemble des espèces enfants, et  $k[s^{-1}]$  est le taux de peuplement. Après avoir identifié les différentes voies de peuplement, la difficulté est de déterminer les taux de peuplement  $k$  pour chacun des processus. Ce taux dépend de l'énergie interne de l'espèce initiale et de l'énergie d'activation de la voie en question.

Partant de ce principe, trois méthodes ont été principalement employées pour déterminer l'énergie d'activation pour l'évaporation du  $C_{60}$ .

<sup>2</sup> Le vocabulaire établi veut que l'on parle d'énergie d'activation à propos de l'évaporation et de *barrière de fission* pour la fission asymétrique.

### Méthode de mesure du KER

L'interprétation des résultats expérimentaux passe donc par le choix d'un formalisme pour le taux de peuplement  $k$ . Le plus utilisé et le plus simple est de prendre une formule de type Arrhénus [53-55] :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = A \exp(-\gamma)$$

où  $A$  est une fréquence,  $E_a$  est l'énergie d'activation de la voie considérée,  $T$  la température canonique du bain thermique avec lequel l'agrégat parent est en équilibre ( $\gamma$  est appelé facteur de Gspann). Il est à noter que, bien qu'étant l'expression la plus simple, Klots [56] et Andersen [57] ont obtenu le même type de formule par deux formalismes différents. Le résultat de Klots est le plus remarquable puisqu'il prend en compte l'entropie.

Dans le formalisme de Klots (*finite heat bath theory*), la température canonique est liée à la température de transition d'état  $T^\#$  par la relation :

$$T = T^\# \frac{\exp\left(\frac{\gamma}{C-1}\right) - 1}{\frac{\gamma}{C-1}}$$

où  $k_B C$  est la capacité calorifique vibrationnelle du parent ( $C=3n-6$  par le théorème d'équipartition).

Toujours d'après Klots, la distribution  $f(\varepsilon)$  du KER (*kinetic energy release*) de la réaction dépend de  $T^\#$  :

$$f(\varepsilon) = a\varepsilon^\ell \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T^\#}\right) \Rightarrow T^\# = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{(1+\ell)k_B}$$

où  $\ell$  est un paramètre de fit de la distribution. Grâce à la détermination expérimentale de la valeur moyenne du KER de la réaction, on peut donc déterminer  $T^\#$ . Or, l'énergie d'activation s'exprime :

$$E_a = k_B T \gamma = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{(1+\ell)k_B} \gamma (C-1) \left[ \exp\left(\frac{\gamma}{C-1}\right) - 1 \right]$$

La difficulté de cette méthode réside donc dans la détermination de  $\gamma$  :

$$\gamma = \ln\left(\frac{A}{k(T)}\right) = \ln(A t_{\text{dissociation}})$$

et donc du pré-facteur de la réaction  $A$ . De nombreuses tentatives ont été faites pour déterminer ce facteur mais les écarts entre les différentes mesures sont énormes ( $1,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  à  $2,8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [58]). C'est ce manque de convergence sur cette valeur qui est la cause des écarts entre nombre de valeurs expérimentales et la théorie. Les plus récentes études [59, 60] montrent toute fois un consensus autour de la valeur de  $5 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$  ce qui donne une valeur de  $\gamma$  de 33,8 pour  $t=10 \mu\text{s}$ .

Les résultats de cette méthode uniquement employée pour l'évaporation d'un  $C_{60}^+$  sont désignés par le sigle FHB+KER dans le Tableau 3.

### Simulations

Le deuxième grand type d'analyse utilisée est la simulation. Elle vise à modéliser la désexcitation du  $C_{60}$  après la collision (résolution de l'équation 1.1) en prenant comme paramètre l'énergie d'activation et l'énergie d'excitation de la molécule pour retrouver les intensités expérimentales des voies de fragmentation observées.

Les modélisations utilisées du paramètre  $k$  sont généralement soit de type Arrhénus (la plus répandue), soit de type RRK (pour Rice-Ramsberger-Kassel), soit du type *Phase Space Theory* (Théorie de l'Espace des Phases, noté PST par la suite). L'ensemble de ces théories sont des théories statistiques : après collision, à cause de l'énergie déposée, le système explore une partie de l'espace des phases. Ces théories ne sont valables que si les temps de vibration et d'isomérisation sont très inférieurs aux temps de dissociation.

La *théorie RRK* (et RRKM qui en est une sophistication) est basée sur la notion d'état de transition, qui est un état limite entre les états des réactants et des produits. De manière générale, la difficulté de cette théorie tient dans la localisation de cet état de transition. Le taux de peuplement s'exprime comme le rapport entre la densité d'état final et la densité d'état initial. L'expression la plus simple est la suivante, qui voit l'agrégat comme un ensemble d'oscillateurs :

$$k_{\text{RRK}}(E, m) = A \left( 1 - \frac{E_a(m)}{E} \right)^{3m-7}$$

où  $m$  est le nombre d'atomes du fullerène considéré et  $E$  l'énergie d'excitation.  $3m-7$  est le nombre de degrés de liberté interne du système.  $A$  est appelé pré-facteur, théoriquement, il est en théorie égal au produit de la fréquence de vibration typique du système<sup>3</sup> et du facteur de dégénérescence : comme nous allons le voir sa valeur pose problème dans le cas du  $C_{60}$ . L'intérêt de cette formulation est de montrer simplement l'impossibilité de fragmenter si  $E < E_a$  ( $k$  est alors négatif (sic) : il n'y a pas de fragmentation) : c'est la notion même de barrière de fission à franchir pour créer un nouvel état.

Lorsque  $m$  est grand ou que  $E_a \ll E$ , l'expression RRK est équivalente à :

$$k_{\text{RRK}} \underset{\substack{m \rightarrow \infty \\ \text{ou} \\ E_a \ll E}}{\approx} A \left( 1 - (3m-7) \frac{E_a}{E} \right)$$

L'agrégat est alors défini dans un ensemble microcanonique dont la température est  $k_B T = \frac{E}{3m-6}$  :

$$k_{\text{RRK}} \approx A \left( 1 - \frac{E_a}{k_B T} \right)$$

qui est le développement limité d'une exponentielle. On obtient ainsi une *loi d'Arrhénius* :

$$k_{\text{Arrhénius}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

La *théorie de l'espace des phases* est basée sur le principe de microréversibilité ( $k_{\text{fusion}} = k_{\text{fission}}$ ) introduit par Weisskopf dans le cadre de la fragmentation des noyaux atomiques. Le taux de peuplement prend alors la forme suivante :

$$k_{\text{PST}} = \sigma_{\text{géo}} v^3 \frac{3m-7}{E} 8\pi\mu \left( 1 - \frac{E_a}{E} \right)^{3m-7}$$

où  $\sigma_{\text{géo}}$  est la section efficace géométrique de l'agrégat,  $\mu$  est la masse réduite du système,  $v$  est la fréquence vibrationnelle moyenne de la molécule parent.

D'un point de vue générale, la théorie PST est la plus satisfaisante pour modéliser l'évaporation d'un agrégat ; la théorie RRK montre une tendance à la sous-estimation du processus. Cependant, et nous le verrons plus en détail, le principal problème est la détermination du pré-facteur, qui sous-entend, en théorie, la prise en compte de tous les isomères possibles ce qui s'avère en général très complexe. C'est la formulation de type Arrhénius qui est la plus généralement usitée.

Après le choix du formalisme, la principale difficulté dans la réussite de ces simulations est de correctement déterminer toutes les voies de dissociation en jeu. Dans la désexcitation du  $C_{60}$  et du  $C_{60}^+$ , plusieurs processus sont en compétition : évaporation, fission asymétrique, ionisation retardée, refroidissement radiatif. Le refroidissement radiatif ne devient important que pour des temps de dissociation de quelques microsecondes<sup>4</sup> [60] et les faibles excitations (température basse) [62] ; il est très souvent négligeable. Seuls, Nakai et al. [63] l'ont considéré dans les résultats présentés (notation

<sup>3</sup> Fréquence de vibration du  $C_{60} = 2,7 \cdot 10^{13}$  Hz [61] .

<sup>4</sup> Généralement, les temps de dissociation dans les expériences citées ne dépassent pas la microseconde.

RC pour *radiative cooling* Tableau 3). Les paramètres de l'ionisation retardée (pré-facteur et potentiel d'ionisation) sont bien connus et ne présentent aucune difficulté et incertitude majeures.

Les valeurs obtenues par cette méthode sont notées RRK ou Arrhénius dans le Tableau 3.

### ***Etude de la décroissance des espèces avec le temps***

Une autre technique consiste à étudier la décroissance avec le temps de la population de l'espèce étudiée suite à une excitation particulière [62, 64]. La décroissance de l'intensité d'une espèce au cours du temps suit la loi suivante :

$$I(t) = I(0)t^{-p}$$

Hansen et al [64] ont montré que, en ne considérant que deux processus en compétition (évaporation et émission retardée) la constante  $p$  s'écrit en fonction du potentiel d'ionisation et de l'énergie d'activation pour l'évaporation :

$$p \approx \frac{PI}{E_a}$$

C'est ainsi qu'a été déterminée la valeur de l'énergie d'activation de l'évaporation du  $C_{60}$  neutre  $11,9 \pm 1,9$  eV, qui est aujourd'hui considérée comme la référence.

### ***Les résultats***

Le Tableau 3 présente les valeurs des énergies d'activation pour l'évaporation d'un  $C_{60}$  déterminées selon les différentes méthodes exposées ici. Ces valeurs sont parmi les plus récentes et établissent un consensus dans la communauté scientifique actuelle.

q	0	1	2-4	Méthode
Eckhoff [65]	11,8/11,5			HF-CFT/HF-DT
Boese [24]	10,8	10,2±0,1		DFT-MP2
Boese [24]	11,8	11,3		BPW91
Boese [24]	12,4	11,7		B3LYP
Diáz-Tendero [22]	11,37	10,64	10,19 <sup>c</sup>	B3LYP
Hansen [64]	11,9±1,9			
Matt [55]		10,3		FHB+KER
Matt [55]	11,6 <sup>+0,6</sup> <sub>-1,3</sub>	11,6 <sup>+0,6</sup> <sub>-1,3</sub>	11,6 <sup>+0,6</sup> <sub>-1,3</sub>	FHB+KER
Opitz [66]		11,9	11,9 <sup>a</sup>	RRK+FHB
Matt [53]	10,5±0,2 <sup>b</sup>	10,0±0,2		FHB+KER, revue
Reinköster [54]		11,6		Arrhénius
Tomita [62]		9,8±0,1		
Nakai [63]		9,5		RRK+RC

**Tableau 3 Valeurs d'énergies d'activation (en eV) pour l'évaporation d'un  $C_2^0$  à partir d'un  $C_{60}^{q+}$  parmi les plus récentes.**

La valeur de Hansen et Echt [64] pour  $q=0$  est maintenant considérée comme une référence. Aucun consensus n'existe pour les autres états de charge. Une revue plus complète pour les valeurs à  $q=1$  pourra être trouvée dans [53].

$a$  = l'énergie d'activation est considérée comme constante avec  $q$  ;  $b$  = déterminé grâce au cycle thermodynamique ;  $c$  = pour  $q=2$ .

Pour l'évaporation du  $C_{60}$  chargée une fois, les récentes renormalisations des résultats expérimentaux (suivant le facteur de Gspann qui est maintenant admis [53]) dégagent nettement la valeur  $10,0 \pm 0,2$  eV de l'ensemble des résultats.

### **1.4.3.2 Fission asymétrique et autres fullerènes**

L'étude des énergies d'activation<sup>5</sup> pour les réactions de fission asymétrique est moins avancée. Expérimentalement, un ensemble de valeurs absolues a été déterminé, et ce par la méthode RRK, pour un état de charge initiale de 4 et des tailles allant de 52 à 60 ([25] et Figure 11).

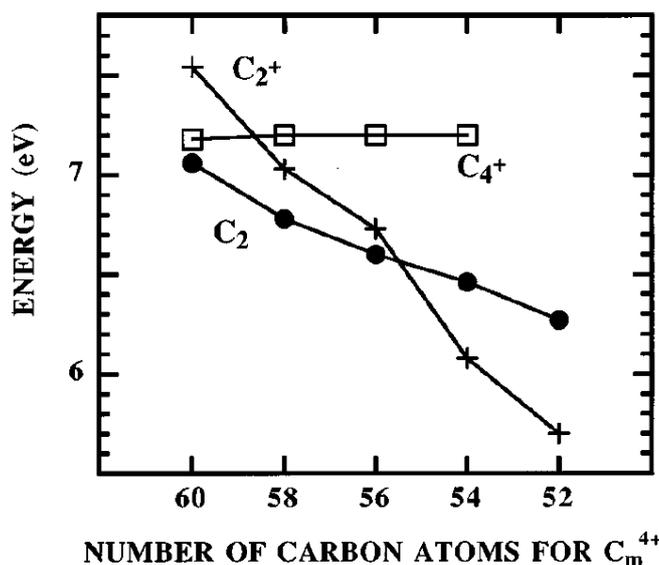


Figure 11 Energies d'activation en fonction du nombre d'atomes de carbone m de l'ion parent chargé 4 fois [25].

Légende : ● : évaporation [67] ; □ : éjection d'un C<sub>4</sub><sup>+</sup> ; + : éjection d'un C<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Théoriquement, l'étude la plus poussée [22] est arrivée jusqu'au calcul des énergies de dissociation pour l'éjection d'un C<sub>2</sub><sup>+</sup> et C<sub>2</sub><sup>2+</sup> jusqu'à un état de charge initial de 2 (Tableau 4). La méthode employée est un calcul B3LYP pour les énergies totales des constituants. Les énergies de dissociation se définissent par la différence entre les énergies totales du niveau initial et celles du niveau final :

$$E_d = E_f - E_i = [E(C_{m-2n}^{(q-r)+}) + E(C_2^{r+})] - E(C_m^{q+})$$

où  $E(C_m^{q+})$  est l'énergie totale du fullerène parent,  $E(C_{m-2n}^{(q-r)+})$  celle du fullerène enfant, et  $E(C_2^{r+})$  celle du dimère de carbone émis.

Les résultats du calcul très complet des énergies de dissociation sont présentés Tableau 4. La voie où la différence d'énergie est la plus petite est toujours l'émission d'un C<sub>2</sub><sup>0</sup>. Les énergies d'activation se définissent par rapport à l'énergie de dissociation en y ajoutant le KER (*kinetic energy release*) de la réaction :

$$E_a = E_f - E_i + KER = E_d + KER$$

Comme le KER est toujours le plus petit dans le cas de l'émission d'un neutre, l'émission d'un C<sub>2</sub><sup>0</sup> est donc la voie prépondérante.

Pour les fullerènes autres que le C<sub>60</sub>, l'évaporation a été estimée pour des tailles comprises entre 46 et 102 [62, 68, 69]. La Figure 12 montre trois de ces études systématiques. On remarque avant tout sans surprise la plus haute stabilité du C<sub>60</sub>, et du C<sub>70</sub>. Les énergies d'activation baissent continûment entre C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub>, la valeur la plus basse étant atteinte pour C<sub>62</sub>. On peut également noter les énergies plus hautes pour C<sub>56</sub> et C<sub>50</sub> alors que tous les autres fullerènes présentent une valeur quasi constante.

Les énergies d'activation pour l'évaporation des fullerènes de taille proche du C<sub>60</sub> sont maintenant bien établies pour les neutres et les cations. Les états de charge supérieurs n'ont été que très peu ou pas étudié. Pour la fission asymétrique, tout reste encore à faire : les énergies d'activation ne sont pratiquement pas connues.

<sup>5</sup> Dans ce cas précis, on parle aussi de barrière de fission mais les deux expressions sont équivalentes.

Parent	Channel	B3LYP/6-31G(d)
<b>Neutral</b>		
C <sub>60</sub>	C <sub>58</sub> + C <sub>2</sub>	11.37*
C <sub>58</sub>	C <sub>56</sub> + C <sub>2</sub>	8.12*
C <sub>56</sub>	C <sub>54</sub> + C <sub>2</sub>	8.48*
C <sub>54</sub>	C <sub>52</sub> + C <sub>2</sub>	8.44*
C <sub>52</sub>	C <sub>50</sub> + C <sub>2</sub>	7.88*
<b>Cation</b>		
C <sub>60</sub> <sup>+</sup>	C <sub>58</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub>	10.64*
	C <sub>58</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	16.08
C <sub>58</sub> <sup>+</sup>	C <sub>56</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub>	8.35*
	C <sub>56</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13.56
C <sub>56</sub> <sup>+</sup>	C <sub>54</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub>	8.43*
	C <sub>54</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13.68
C <sub>54</sub> <sup>+</sup>	C <sub>52</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub>	8.38*
	C <sub>52</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13.69
C <sub>52</sub> <sup>+</sup>	C <sub>50</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub>	8.08*
	C <sub>50</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13.19
<b>Dication</b>		
C <sub>60</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>58</sub> <sup>2+</sup> + C <sub>2</sub>	10.19*
	C <sub>58</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.13
	C <sub>58</sub> + C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	28.96
C <sub>58</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>56</sub> <sup>2+</sup> + C <sub>2</sub>	8.46*
	C <sub>56</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.30
	C <sub>56</sub> + C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	26.90
C <sub>56</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>54</sub> <sup>2+</sup> + C <sub>2</sub>	8.55*
	C <sub>54</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.27
	C <sub>54</sub> + C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	26.91
C <sub>54</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>52</sub> <sup>2+</sup> + C <sub>2</sub>	7.96*
	C <sub>52</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.10
	C <sub>52</sub> + C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	26.81
C <sub>52</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>50</sub> <sup>2+</sup> + C <sub>2</sub>	8.57*
	C <sub>50</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.21
	C <sub>50</sub> + C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	26.72

Tableau 4 Energies de dissociation (en eV) des C<sub>n</sub><sup>q+</sup> (q=0-2, n=52-60) [22] .

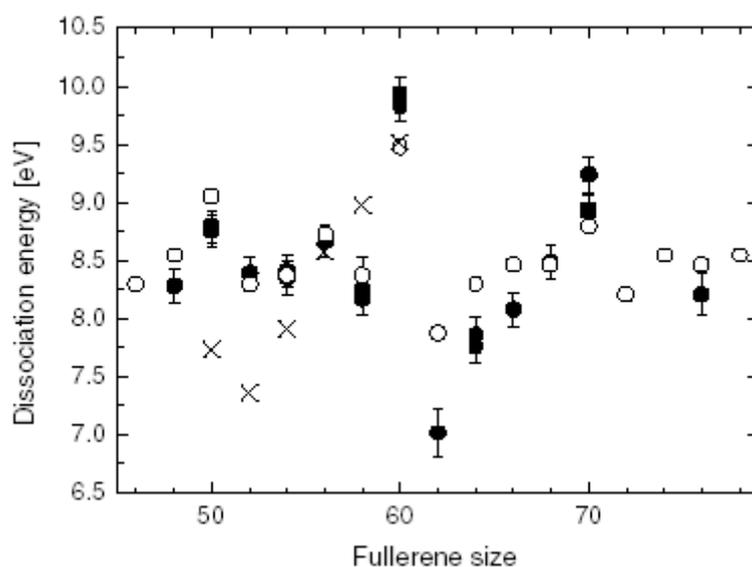


Figure 12 Evolution de l'énergie d'activation pour l'évaporation des fullerènes C<sub>n</sub><sup>+</sup> en fonction de leur taille (46 ≤ n ≤ 78) [62] .

## 1.5 Sections efficaces

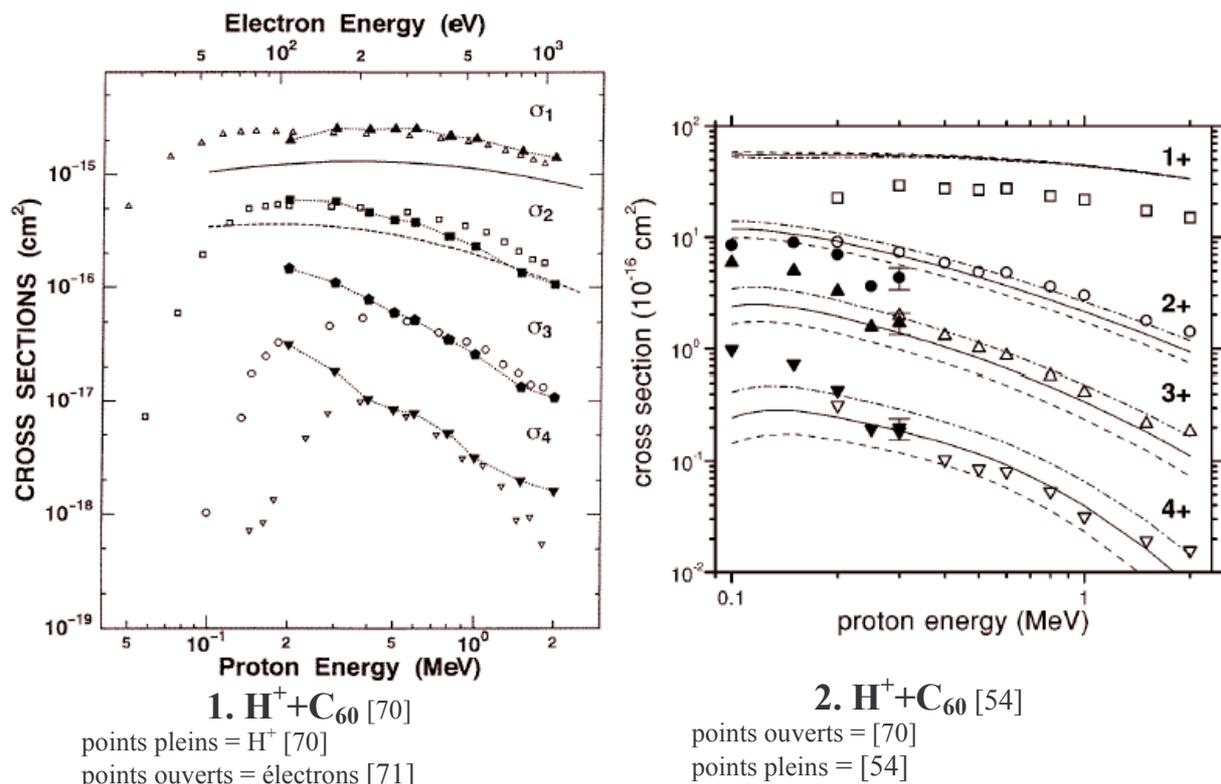
Un des travaux de cette thèse a consisté en la mesure des sections efficaces absolues du  $C_{60}$  en collision avec des ions monochargés. Ces mesures ont concerné tous les processus d'interaction (ionisation/capture, évaporation, fission asymétrique et multifragmentation).

### 1.5.1 Sections efficaces absolues de collision : mesures expérimentales

Il existe pour le moment peu de mesures de ce type sur le  $C_{60}$ . De plus, seule la production de fullerènes ( $C_{60-2n}$ ,  $n \geq 0$ ) chargés a été mesurée au cours des quelques études publiées. Il n'existe donc aucune mesure spécifique sur l'ionisation, la capture, l'évaporation, la fission asymétrique et la multifragmentation.

Deux études ont porté sur la collision proton- $C_{60}$ . En 1998, Tsuchida et al. [70] (Figure 13.1) ont mesuré les sections efficaces absolues de production des fullerènes chargés jusqu'à la charge 4. La gamme de vitesse explorée est comprise entre 200 et 2000 keV ( $v=2,83-8,94$  u.a.). Ces mesures ont été étendues à des vitesses de collision un peu plus basses (100-300 keV,  $v=2,0-3,46$  u.a.) par Reinköster et al. [54] (Figure 13.2) en normalisant ses mesures relatives aux précédentes.

Ces deux études ont montré que la production de fullerènes chargés baissait sur la gamme de vitesse explorée. Il est également apparu que cette les fullerènes étaient d'autant plus abondants que la charge portée est petite.



**Figure 13 Mesures expérimentales des sections efficaces de production de fullerènes.**

Les sections efficaces des deux figures sont sommées sur la masse des fullerènes et présentées par état de charge.

Les autres mesures disponibles dans la littérature concernent les collisions par impact d'électrons. Trois études ont été réalisées. En 1996, Matt et al. [71] ont publié, pour la première fois, des sections efficaces de production de fullerènes. Tarnowski et al. [72] ont uniquement mesuré la production de  $C_{60}^+$  par impact d'électron : cette mesure - réalisée par une méthode différente - s'est

révélée rigoureusement égale à celle de Matt et al. [71]. Enfin, Itoh et al. [73] ont également mesuré des sections efficaces de production de fullerènes (de charge 1 à 3), des mesures qui ont confirmé les données de Matt et al. [71].

La comparaison entre les mesures par impact d'électrons et de protons est possible à grandes vitesses (approximation de Born I). Tsuchida et al. [70] ont effectué cette comparaison (Figure 13.1) en utilisant les mesures de Mall et al. [71] : sur les gammes de vitesse de collision les plus grandes, les sections efficaces de proton et d'électron ont exactement les mêmes valeurs. On remarque aussi que la vitesse de validité de la comparaison augmente avec l'état de charge.

### 1.5.2 Sections efficaces d'échange de charge $\text{He}^{2+}-\text{C}_{60}$

Ce système particulier est le seul à ce jour, sur le  $\text{C}_{60}$ , pour lequel il existe des résultats théoriques de sections efficaces (d'échange de charge dans ce cas précis).

#### *Expérience*

Afrosimov et al. [52, 74, 75] ont réalisé des mesures relatives de section efficace pour les différents processus collisionnels entre  $\text{He}^{2+}$  et  $\text{C}_{60}$ , sur la gamme de vitesse 6-90 keV. La particularité de cette expérience est la détection en corrélation des ions de recul et de l'état de charge du projectile après la collision. Grâce à ce dispositif, certains mécanismes de collision ont pu être identifiés.

La simple capture et le transfert-ionisation (formation de  $\text{He}^+$ ) sont apparus corrélés principalement à des  $\text{C}_{60}^{q+}$  ( $q=1,2,3$ ), c'est-à-dire aux collisions énergétiquement les plus douces.

La double capture (formation de  $\text{He}^0$ ) est, quant à elle, corrélée majoritairement aux processus de fragmentation (évaporation/fission asymétrique, multifragmentation). Pour les auteurs [74], cette observation est cohérente avec une double capture électronique. En effet, pour éviter une autoionisation Auger de l' $\text{He}^0$  formé, au moins un des deux électrons doit être capturé dans un des niveaux électroniques les plus bas (par exemple la configuration  $(1s,2l)$ ). Pour que cela soit possible, une grande partie de l'énergie potentielle du système quasi-moléculaire  $[\text{He}^{2+}-\text{C}_{60}]$  est alors transférée au  $\text{C}_{60}^{2+}$  formée. Cette excitation serait suffisante pour engendrer ionisation et fragmentation de l'ion de recul. Les auteurs évoquent également la possibilité d'une double capture d'électrons internes  $\sigma$  du fullerène comme un facteur déstabilisateur.

La Figure 14 montre quelques-unes des mesures de sections efficaces relatives réalisées par Afrosimov et al. [52, 74, 75].

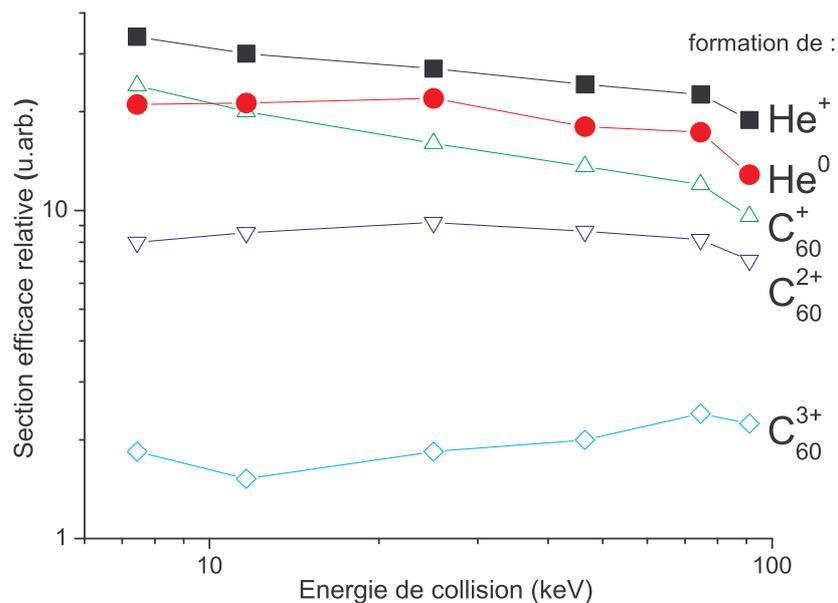


Figure 14 Sections efficaces expérimentales du système  $\text{He}^{2+} - \text{C}_{60}$  [52, 74, 75].

### *Investigation théorique*

Un calcul théorique a été mené par Ruiz et al. [76] pour déterminer les sections efficaces de simple et double capture pour cette collision. Ce calcul est basé sur un modèle à électrons indépendants avec lequel est évalué un diagramme des niveaux des quasi-molécules formées par le projectile et le C<sub>60</sub> cible. Ce type de calcul avait déjà été utilisé par les mêmes auteurs pour la collision H<sup>+</sup>-Na<sub>20</sub> [77].

Le C<sub>60</sub> est simulé par un modèle sphérique de jellium modifié à partir de [78]. Une sphère creuse rigide avec une charge positive est considérée :

$$\rho_+(r) = \begin{cases} \rho_0, R_c - \frac{\Delta R}{2} \leq r \leq R_c - \frac{\Delta R}{2} \\ 0, \text{ailleurs} \end{cases}$$

où  $R_c=3,35 \text{ \AA}$  est le rayon du C<sub>60</sub>,  $\Delta R$  est l'épaisseur de la sphère. Cette épaisseur est déterminée en imposant une charge neutre pour un nombre donné d'électrons de valence. Le paramètre densité  $r_s$ , lié à  $\rho_0$  par l'expression

$$r_s = \left( \frac{4}{3} \pi \rho_0 \right)^{-\frac{1}{3}}$$

est égale à 1,2 u.a. [78], ce qui donne une valeur de  $\Delta R=1,57 \text{ u.a.}=0,785 \text{ \AA}$ .

Afin de considérer les cœurs des atomes de carbone, un pseudo-potential est ajouté dans la sphère de jellium :

$$V_{ps}(r) = \begin{cases} -V_0, R_c - \frac{\Delta R}{2} \leq r \leq R_c - \frac{\Delta R}{2} \\ 0, \text{ailleurs} \end{cases}$$

Le potentiel du jellium ainsi modifié s'écrit :

$$V_{jel}(\vec{r}) = - \int \frac{\rho_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ps}(\vec{r})$$

Dans ce modèle, deux paramètres sont utilisés comme des variables ajustables :  $r_s$  et  $V_0$ . Dans les calculs réalisés,  $V_0=0,58 \text{ u.a.}$  a été choisie afin que le plus haut niveau occupé soit proche du potentiel d'ionisation expérimental ( $7,54 \pm 0,04 \text{ eV}$  [43] et Introduction).

Le potentiel effectif total de l'agrégat C<sub>60</sub> prend alors la forme suivante :

$$V_c(\vec{r}) = V_{jel}(\vec{r}) + V_H(\rho_c(\vec{r})) + V_{xc}(\rho_c(\vec{r}))$$

où  $\rho_c$  est la densité électronique de l'état fondamental,  $V_H$  le potentiel Hartree, et  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange.  $\rho_c$  est déterminé par un calcul DFT-LDA<sup>6</sup>. Le terme d'échange dans LDA n'a pas un comportement asymptotique réaliste : pour corriger ce défaut, une correction SIC (*Self-Interaction Correction*) est appliquée.

Les orbitales occupées  $\pi$  et  $\sigma$  ont été déterminées par l'intermédiaire de ce modèle. Les orbitales  $\pi$  ainsi déterminées sont très proches des valeurs réelles [79]. Ce n'est pas le cas des orbitales  $\sigma$  : le modèle de jellium est effectivement adapté à la description des électrons délocalisés mais pas les électrons localisés.

Tous les électrons du C<sub>60</sub> subissent l'influence du même potentiel moyen. L'utilisation d'un modèle à électron indépendant est raisonnable. L'hamiltonien total, envisagé pour décrire la collision ion-C<sub>60</sub>, est alors écrit comme la somme d'hamiltoniens effectifs à un électron :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$$

avec :

<sup>6</sup> Density Functional Theory-Local Density Approximation.

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta + V_p(|\vec{r} - \vec{R}|) + V_c(\vec{r})$$

où  $\vec{R}$  est le vecteur position du projectile et  $V_p$  son potentiel coulombien :  $V_p = -\frac{Z_p}{|\vec{r} - \vec{R}|}$ .

Dans les calculs, le projectile suit une trajectoire linéaire et les électrons sont traités quantiquement. Le calcul passe par la résolution de  $N$  équations de Schrödinger dépendantes du temps à un électron :

$$\hat{h}\Psi_i(\vec{r}, t) = i \frac{d}{dt} \Psi_i(\vec{r}, t)$$

Comme condition initiale, chaque électron est supposé dans une orbitale déterminée par le modèle du jellium. Cette résolution est répétée pour différents paramètres d'impact.

La probabilité de transition dans une configuration finale particulière ( $f_1, \dots, f_N$ ) est donnée par :

$$P_{f_1, \dots, f_N} = \left| \langle \Psi_1 \dots \Psi_N, t = +\infty | f_1 \dots f_N \rangle \right|^2$$

Cette probabilité est appelée probabilité exclusive [77]. Expérimentalement, il n'est pas possible de déterminer les états de chaque électron à la fin de la collision : seuls les états de charge finaux de (certains) produits de la collision sont accessibles. Il est donc nécessaire d'évaluer des *probabilités inclusives*, qui sont la somme des probabilités exclusives aboutissant au même état de charge final. La probabilité inclusive de trouver  $q$  des  $N$  électrons dans la sous-configuration ( $f_1, \dots, f_q$ ), et les  $N-q$  autres électrons dans n'importe quels autres états est :

$$P_{f_1, \dots, f_q} = \sum_{f_{q+1} < \dots < f_N} P_{f_1, \dots, f_N}, q < N$$

De la même manière, la probabilité inclusive de trouver  $q$  orbitales occupées et  $L-q$  trous, s'exprime en fonction des probabilités exclusives :

$$P_{f_1, \dots, f_q}^{f_{q+1}, \dots, f_L} = P_{f_1, \dots, f_q} - \sum_{f_{q+1}} P_{f_1, \dots, f_q, f_{q+1}} + \sum_{f_{q+1} < f_{q+2}} P_{f_1, \dots, f_q} + (-1)^{L-q} P_{f_1, \dots, f_q, f_{q+1}, \dots, f_L}$$

où les orbitales occupées sont les indices et les orbitales vides les exposants.

Une fois les probabilités de transition déterminées, les sections efficaces correspondantes sont mesurées grâce à la formule :

$$\sigma = 2\pi \int_{R_c}^{+\infty} bP(b)db$$

où  $b$  est le paramètre d'impact et  $R_c$  le diamètre du fullerène (cf. plus haut).

Comme nous le voyons avec la formule des sections efficaces, la limitation principale liée à l'emploi du modèle de jellium est l'impossibilité de décrire la collision à l'intérieur de la cible. Ce type de calcul est ainsi entaché d'une incertitude intrinsèque, proportionnelle à la section efficace géométrique de la cible. Pour notre cas précis, les auteurs ont approché cette erreur par :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2} \pi R_c^2 P_c$$

où  $P_c$  est la probabilité de transition au voisinage de la surface du  $C_{60}$ , pour la réaction considérée. Une autre conséquence de cette limitation est que cette méthode n'est valide que pour des réactions (dans notre cas le transfert d'électrons) ayant lieu suffisamment loin de la surface, c'est-à-dire où la section efficace est beaucoup plus grande que l'erreur.

Les courbes de potentiel calculées par la méthode détaillée ci-avant pour la collision  $He^{2+} + C_{60}$  sont montrées Figure 15. Le processus dominant de transfert électronique apparaît être vers les états  $n=2$  de  $He^+$ . Les états  $n=1$  et  $n>2$  de  $He^+$  sont trop éloignés en énergie pour jouer un rôle non négligeable. Les états du  $C_{60}$  concernés par la réaction, c'est-à-dire fortement couplés aux voies de capture, sont les états 2s, 2p, 2d, 2f et 2g, et plus particulièrement les états 2d et 2f. De plus, les courbes d'énergies associées aux voies de capture présentent des croisements évités avec l'état 2f à la distance  $R \approx 20$  u.a. = 10 Å.

Ces deux constatations valident le modèle utilisé :

- les états 2d et 2f (mais aussi 2s, 2p et 2g) sont des états  $\pi$  ; or nous avons précisé que le modèle du jellium ne décrivait correctement que les états  $\pi$ .
- la distance d'interaction (10 Å) est très éloignée de la surface du  $C_{60}$  (3,35 Å) : le modèle, valide uniquement pour des réactions loin de la surface de la cible, est donc valable pour ce système.

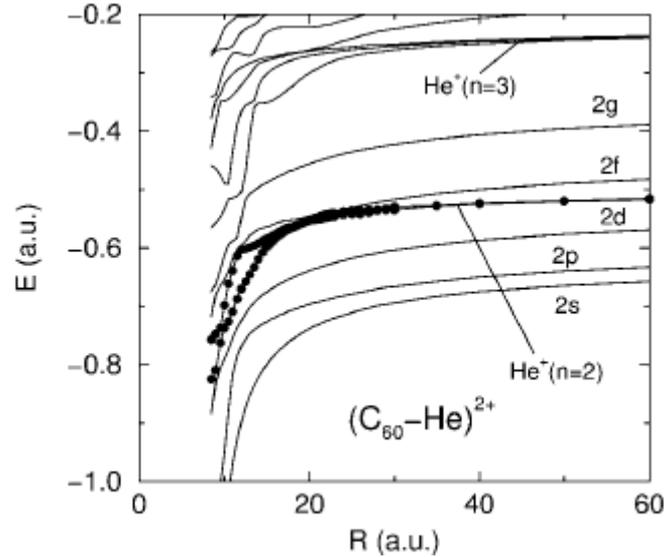


Figure 15 Courbes d'énergie potentielle des états adiabatiques du système  $(C_{60} - He)^{2+}$ .

Légende : lignes pleines = orbitales occupées  $\pi$  du  $C_{60}$  ; point ronds = orbitales  $\xi_1$  et  $\xi_2$  de  $He^+(n=2)$  vides au début de la collision.

R est la distance par rapport au centre du  $C_{60}$ . Courbes tirées de [76] .

La double capture, telle que décrite par le modèle induit la formation d'un  $He^0$  avec deux électrons dans les deux orbitales excitées de  $n=2$ . Cette configuration présente une forte corrélation électronique conduisant à une autoionisation quasi-systématique (réaction 4.15). Ce cas de figure n'est pas décrit par l'approximation de l'électron indépendant qui néglige les interactions électroniques. La détermination de la section efficace d'un tel processus n'est donc pas adaptée pour ce modèle. Cependant, les auteurs estiment que cette approximation est raisonnable. En effet, les états mono-électroniques peuvent servir de base aux états doublement excités vrais. Dans la mesure où les états mono-électroniques sont suffisamment nombreux (base suffisamment « complète »), la somme des contributions sur les états doublement excités est à peu près équivalente à la somme sur les états mono-électroniques.

La modélisation ne décrit pas l'évolution du  $C_{60}$  après la collision. Ainsi, la section efficace de simple (double) capture correspond à des processus de simple (double) capture *pure*, c'est-à-dire uniquement du point de vue du projectile. Si  $\xi_1$  et  $\xi_2$  désignent les deux états de  $n=2$  de  $He^{2+}$ , la probabilité totale de simple capture se définit par :

$$P_{He^+(n=2)} = 2 \left( P_{\xi_1}^{\xi_1 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2} + P_{\xi_2}^{\bar{\xi}_2 \xi_1 \bar{\xi}_1} \right)$$

et la probabilité de double capture :

$$P_{He^0} = P_{\xi_1 \bar{\xi}_1}^{\xi_2 \bar{\xi}_2} + P_{\xi_2 \bar{\xi}_2}^{\xi_1 \bar{\xi}_1} + 2P_{\xi_1 \bar{\xi}_2}^{\bar{\xi}_1 \xi_2} + 2P_{\xi_1 \bar{\xi}_2}^{\bar{\xi}_1 \xi_2}$$

où, par exemple,  $P_{\xi_1}^{\bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2}$  est la probabilité de trouver un électron de spin  $m_s=+1/2$  dans l'état  $\xi_1$ . Les facteurs 2 apparaissent à cause de la dégénérescence du spin : la capture d'un électron  $m_s=+1/2$  et  $m_s=-1/2$  est équivalente :  $P_{\xi_1}^{\bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2} = P_{\xi_1}^{\xi_1 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2}$ .

La Figure 16 montre le résultat du calcul. L'évolution du  $C_{60}$  n'est pas prise en compte par la modélisation : ces sections efficaces sont donc indépendantes du devenir de la cible ionisée (stable ou fragmenté). Nous verrons dans le chapitre 4 que cette différence est essentielle dans la comparaison théorie expérience.

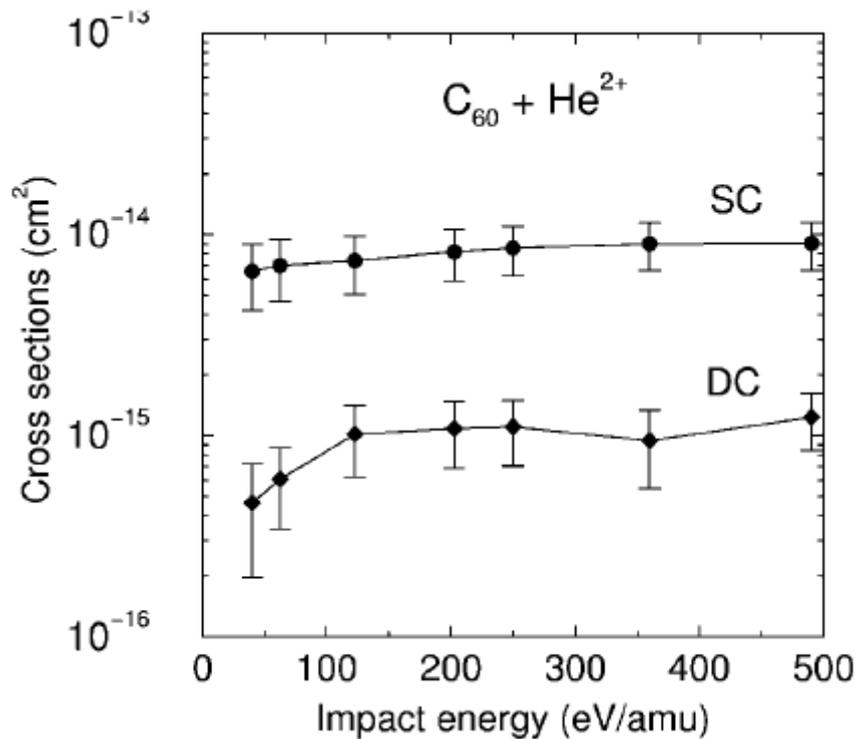


Figure 16 Sections efficaces théoriques de simple (SC) et double (DC) échange de charge de  $\text{He}^{2+} + \text{C}_{60}$  [76].

Cette présentation des différentes données de sections efficaces disponibles sur le  $\text{C}_{60}$  se veut succincte, car je reviendrai très longuement sur chacun de ces points et sur chacune de ces mesures dans le chapitre 4. Nous discuterons notamment des évolutions des différents processus d'interaction grâce à ces sections efficaces.

## 1.6 Emission d'électrons : capture et ionisation

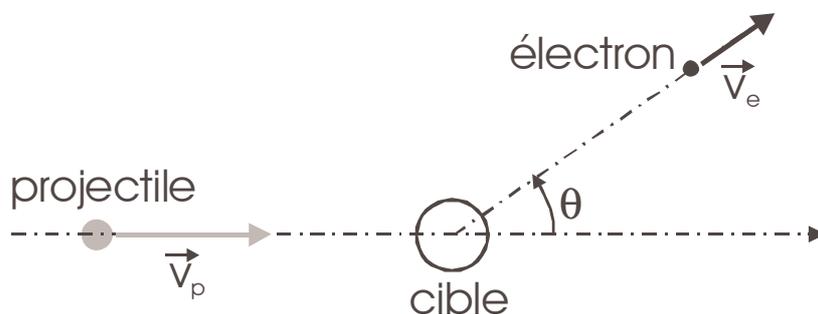
Dans le cadre de ce travail de thèse, les processus d'émission électronique par le  $C_{60}$  ont fait l'objet d'une étude spécifique. Afin de situer ce travail dans un contexte plus général, je me propose ici de présenter une revue succincte des principaux mécanismes d'émission électronique. Ces mécanismes ont tous été révélés par des collisions atome-atome. Nous verrons, alors, plus spécifiquement où en est l'étude de l'émission électronique des agrégats et où se situe notre travail dans ce cadre là.

Les processus d'émission électronique sont d'une importance essentielle dans la compréhension de la fragmentation des molécules. L'instabilité coulombienne créée par les processus d'ionisation et de capture favorise la fragmentation. L'énergie nécessaire à l'ionisation et surtout celle emportée par les électrons est généralement non négligeable lorsqu'une analyse énergétique de la fragmentation est envisagée.

Deux types de processus contribuent à l'émission d'électrons d'une cible neutre par un projectile chargé :

- 1) Transfert d'un ou plusieurs électrons entre la cible et le projectile ; deux types de transfert sont possibles : (i) de la cible vers le projectile, on parlera alors de *capture* : ce processus génère des charges positives ou neutres ; (ii) du projectile vers la cible : la charge finale de la cible sera négative.
- 2) Ejection directe d'un ou plusieurs électrons dans le continuum ou états non-liés : on parlera d'*ionisation*.

On peut également parler des processus de transfert-ionisation où il y a à la fois capture d'électrons par le projectile et ionisation du projectile. Ces processus sont l'union de 1-i et de 2.

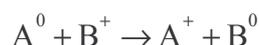


**Figure 17 Collision avec éjection d'un électron.**

Légende :  $v_p$  est la vitesse du projectile (= vitesse de collision),  $v_e$  est la vitesse de l'électron éjecté,  $\theta$  est l'angle d'éjection de l'électron.

### 1.6.1 Capture

La capture est un phénomène considéré comme influent pour les plus basses vitesses de collision. Le premier paramètre à considérer est la différence entre les niveaux d'énergie interne des partenaires de collision, en d'autres mots la différence de leurs potentiels d'ionisation. Pour la réaction type de capture suivante :



on définit la grandeur  $\Delta E$ , différence des potentiels d'ionisation :

$$\Delta E = PI(B^0) - PI(A^0)$$

Ainsi, deux régimes principaux se dégagent :

- a) Régime résonant,  $\Delta E = 0$  : les deux noyaux sont identiques, il n'y a aucune énergie à fournir ; la section efficace de capture décroît de manière monotone avec la vitesse de collision.

- b) Régime non résonnant,  $\Delta E \neq 0$  : deux cas sont possibles (i)  $\Delta E < 0$  : réaction endothermique (il faut fournir de l'énergie, qui est généralement empruntée à l'énergie cinétique du projectile), (ii)  $\Delta E > 0$  : réaction exothermique ; dans les deux cas, la section efficace de capture présente un maximum en fonction de la vitesse, maximum d'autant plus décalée vers les hautes vitesses que  $|\Delta E|$  est grand.

La comparaison entre la vitesse du projectile et la vitesse orbitale est le second paramètre important. Lorsque ces vitesses sont équivalentes, la section efficace de transfert est en général maximal (théoriquement, ce cas minimise le moment transmis). Le *critère adiabatique de Massey* donne une estimation qualitative de la vitesse à laquelle la section efficace de capture sera maximale :

$$v \approx \frac{a|\Delta E|}{h}$$

où  $a$  est la longueur sur laquelle l'interaction a lieu, estimé à  $7 \text{ \AA}$  par électrons capturés<sup>7</sup>,  $h$  la constante de Planck. Ce critère est d'autant moins valable que  $\Delta E$  est grand.

## 1.6.2 Ionisation

Le second mécanisme, l'ionisation, est prépondérant au court des collisions rapides ( $v_{\text{proj}} \gg v_{\text{é.}}$  lié). Le transfert d'énergie est plus important puisque l'énergie nécessaire à une ionisation est la somme de l'énergie de liaison et de l'énergie cinétique de l'électron. Typiquement, pour un atome ou une molécule, les potentiels d'ionisation sont compris entre 5 à 25 eV et les énergies cinétiques moyennes des électrons éjectés sont de l'ordre de 30 eV. En conséquence, pour des vitesses de collision supérieures à 1,4 u.a., l'énergie perdue par le projectile lors de l'interaction est consommée à 80-90 % dans l'ionisation [80]. Ces quelques données, certes très générales, suffisent à donner une grande importance à l'analyse de ce phénomène.

### *Historique des études d'ionisation*

La spectroscopie des électrons émis par collision a eu principalement pour partenaires des atomes. Les cibles moléculaires ont été peu employées ; on peut citer les molécules diatomiques ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ...) et quelques molécules plus grosses ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ...). Les systèmes les plus importants, tels que les agrégats et les solides, n'ont fait l'objet d'aucune analyse spectroscopique. Les rares références aux énergies cinétiques des électrons ne sont que des déductions indirectes ou des suppositions se basant sur des expériences avec des atomes. A la vue de l'état actuel des connaissances des agrégats, la spectroscopie d'électrons apparaît comme étant le seul domaine non exploré, les expériences de corrélation étant plus largement répandues.

La compréhension et l'analyse du phénomène d'ionisation ont par exemple permis de lever le voile sur la naissance des aurores boréales, la physique des étoiles, les plasmas. Actuellement, l'ionisation est au centre de la physique médicale avec l'étude du dommage des radiations en milieu biologique, en particulier pour les traitements des tumeurs par proton-thérapie<sup>8</sup> ou rayonnements X. La modification des solides après collision est également un enjeu technologique de plus en plus important : les électrons ionisés induisent des modifications trop importantes pour être négligé dans l'anticipation de l'usure des structures. L'industrie spatiale par la construction des satellites et plus généralement de toute structure spatiale est particulièrement intéressée par ses types d'analyse.

Ainsi dans cette mouvance, la spectroscopie d'électrons du fullerène  $\text{C}_{60}$  devient une nécessité. D'une part, cet agrégat, grâce à une production plus simple expérimentalement que d'autres, est une introduction idéale à l'étude des agrégats. Il doit permettre de dégager les principales tendances de l'ionisation des systèmes mésoscopiques. D'autre part, le carbone est une brique essentielle du vivant. Dans l'attente de l'extension de ce type d'étude vers des molécules biologiques (nucléotides, ADN, protéines ...), le  $\text{C}_{60}$  est là encore une introduction simple et pertinente.

## 1.6.3 Mécanismes d'ionisation : spectroscopie des électrons

<sup>7</sup> Estimation réalisée sur un grand nombre de résultats expérimentaux de transfert de charge [80].

<sup>8</sup> Des informations complètes peuvent être obtenues sur les expérimentations médicales en cours à l'accélérateur GSI de Darmstadt, à l'adresse Internet : <http://www-aix.gsi.de/~bio/home.html>.

L'analyse des mécanismes d'ionisation s'effectue par spectroscopie des électrons où les sections efficaces d'émission des électrons sont mesurées en fonction de leur énergie, et en général à un angle d'émission donnée.

Les spectres d'ionisation (voir les exemples présentés Figure 18) présentent un fond continu d'ionisation piqué à 0° [80, 81]. Ce fond continu est associé aux collisions les plus douces. Sur ce fond continu, commun à tous les systèmes étudiés jusqu'à présent, se superposent des structures. L'origine de ces structures a été pour l'essentiel comprise.

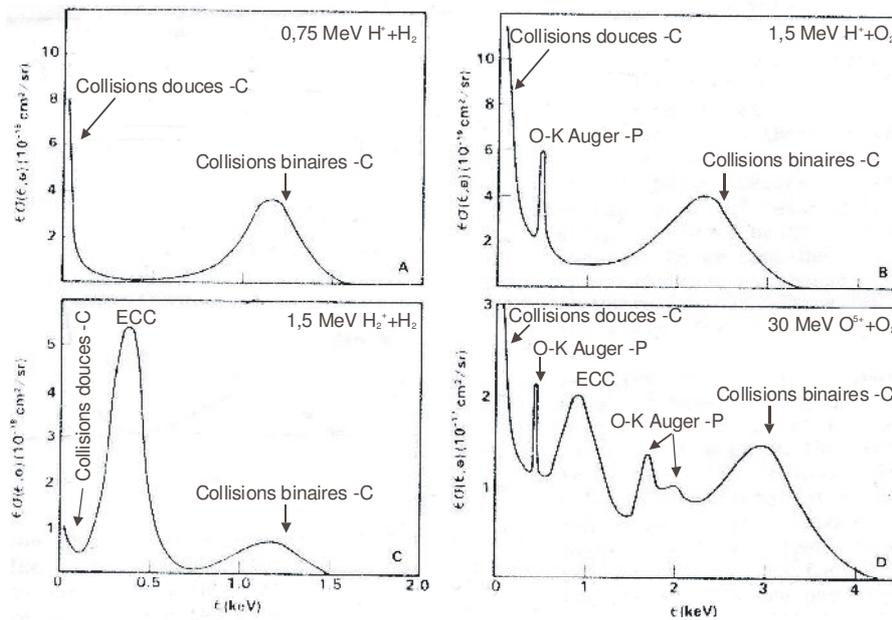


Figure 18 Exemples de spectres d'électrons présentant des structures typiques et bien connues (repris de [82]).

La section efficace fois l'énergie électronique est tracée en fonction de cette dernière ; cette représentation permet de mieux distinguer les structures. Les lettres C et P signalent l'origine des électrons : Cible ou Projectile. On constate la structure de « collisions douces » piquée à 0 eV communes à toutes les cibles présentées.

D'autres exemples de ce type pourront être trouvés dans [81].

### Collision binaire

Un cas évident d'interaction est la collision directe entre le projectile et un électron de la cible. On parle de collision binaire (*Binary Encounter Approximation* (BEA), en anglais) : c'est le mécanisme de collision le plus violent. Dans ce cas, l'impulsion donnée à l'électron s'exprime par :

$$E_{BEA} \approx 4 \frac{m_e}{M_p} E_p \cos^2 \theta - PI \tag{1.2}$$

Ce mécanisme est observable à tous les angles d'émission (par exemple les études menées sur  $H^+ + H_2^0$  par [83, 84] montrent que le processus est nettement observable jusqu'à 90°). La largeur du pic sur la spectroscopie d'électrons dépend de son moment cinétique orbital. L'importance de ce mécanisme dépend fortement des espèces en présence : il est par exemple nettement visible pour une collision  $H^+ + H_2^0$ , mais non-observée pour une collision  $H^+ + Ar^0$ .

**Pic à**  $\vec{v}_e = \vec{v}_p$

L'influence du champ coulombien attractif généré par le projectile peut amener à un type d'émission électronique qui tient presque autant de la capture que de l'ionisation.

Plusieurs observations expérimentales [81, 85, 86] ont montré l'existence d'un pic apparaissant uniquement aux petits angles d'émission.

En 1969, A. Salin a tenté de caractériser théoriquement ce processus [87]. Pour ce faire, il a envisagé une ionisation dans laquelle la charge effective de la cible est modifiée par l'influence du projectile. Macek [88] a quant à lui formalisé la capture dans le continuum du projectile : les distributions angulaires calculées pour le système  $H^+ + H_2^0$  à 100 keV ont montré un bon accord avec l'expérience malgré une surestimation des sections efficaces absolues. Dans les deux cas, les sections efficaces théoriques présentent une divergence pour les électrons émis à  $\vec{v} = \vec{v}_p$ .

Dans la littérature, le terme de *Electron Capture in the Continuum* (ECC) s'est imposé pour décrire ce processus. Les électrons générés par ce mécanisme présentent les propriétés particulières suivantes : vitesse égale à celle du projectile et émission dans la direction de ce dernier ( $0^\circ$ ). Dans un spectre en énergie des électrons à  $0^\circ$ , un pic ECC sera observable à l'énergie :

$$E_{\text{ECC}} = \frac{1}{2} m_e v_p^2 = \frac{m_e}{M_p} E_p \cos^2 \theta \approx 1,089 \cdot 10^{-2} \frac{E_p [\text{eV}]}{A_p} \quad (1.3)$$

où  $A_p$  est le poids atomique du projectile.

Un dernier phénomène est généralement associé au processus ECC, puisqu'il est lui aussi à l'origine du même type d'électrons ( $\vec{v}_e = \vec{v}_p$ ). Dans le cas où la particule incidente porterait des électrons, certains de ses électrons peuvent être éjectés dans le continuum. Par analogie à l'ECC, le terme *Electron Loss to the Continuum* (ELC) est utilisé. Ce terme est également employé pour des captures dans des états non-liés.

Expérimentalement, les pics  $\vec{v}_e = \vec{v}_p$  ont été de nombreuses fois mis en évidence par l'expérience, et étudié de manière intensive théoriquement. Il n'existe pas d'études du  $C_{60}$ , comme je l'ai déjà annoncé, ni sur le carbone. Cependant, des résultats expérimentaux existent sur les feuilles de carbone, et certaines d'entre elles ont montré l'existence d'un pic ECC.

En utilisant des feuilles de carbone de différentes épaisseurs et les projectiles  $H^+$  et  $H_2^+$ , Duncan et Menendez [89] ont trouvé que le pic  $\vec{v}_e = \vec{v}_p$  était la composante dominante des spectres d'électrons. De plus, la comparaison avec les différentes modélisations théoriques a montré que la modélisation de type Salin-Macek rendait au mieux les dépendances des résultats expérimentaux.

En réalisant le même type d'étude mais avec les projectiles  $H^+$  et  $H^0$ , Yamazaki et Oda [90] ont observé une composante très étendue énergétiquement se superposant au pic ECC mais uniquement dans le cas de  $H^0$  : ce pic est identifié à la perte d'électrons par le projectile (ELC). La comparaison du pic ECC avec l'ensemble des autres électrons émis a, de plus, montré une forte corrélation : le processus ECC apparaît ainsi non pas consécutif à un processus uni-collisionnel, mais résultant de collisions multiples dans la feuille de carbone. L'électron, avant sa capture dans le continuum du projectile, subit donc des collisions multiples précédant son éjection de la surface. Par conséquent, l'électron ECC peut-être considéré comme un mécanisme de transfert d'un électron libre vers le continuum.

### **Cas des agrégats**

M. Groß et C. Guet [91] ont réalisé des simulations de dynamique, grâce aux équations de Vlasov, sur des collisions atomes-agrégats de Na, agrégats de type métallique. Ils ont en particulier étudié l'évolution des électrons après la collision dans des temps très courts (quelques fs), comme le permettent les équations de Vlasov. Le résultat intéressant de ce calcul a été de mettre en évidence une émission électronique très largement dominée par (i) une distribution en vitesse très proche de la vitesse du projectile et (ii) un angle d'émission fortement piquée à  $0^\circ$ . Bien que les auteurs ne l'aient pas explicitement écrit, ce mécanisme apparaît ainsi très proche du mécanisme ECC. De plus, le réarrangement électronique, dans la simulation, est observé en quelques fs (charge d'équilibre de 3 atteinte en 8 fs) alors que le temps de relaxation vibrationnelle est beaucoup plus important avec 1 ps ; l'énergie déposée par le projectile ( $H^+$  à 10 keV) est également insuffisante pour expliquer les états de charge observés dans la simulation par l'émission thermique. Ainsi, les auteurs concluent à une émission électronique arrivant hors d'équilibre et fortement anisotrope.

Avec une méthode de calcul identique, L. Plagne et C. Guet [92] ont étudié l'évolution du nuage électronique dans une collision atome multichargé-agrégats métalliques de sodium. Sans détailler l'évolution des électrons (vitesse et direction), les images issues de la simulation montrent nettement que la partie du nuage électronique arrachée par le passage du projectile suit la trajectoire de ce dernier. De plus, l'état de charge final de l'agrégat augmente avec la diminution du paramètre d'impact et l'augmentation de l'énergie d'excitation qui dépend fortement de l'état de charge du projectile : il est montré, à ce propos, qu'il est possible de hautement ioniser un agrégat métallique sans le chauffer notablement d'autant plus si le projectile est multichargé et que le paramètre d'impact est grand. Enfin, dans cette simulation également, les temps d'émission électronique sont très courts (< 50 fs), confirmant que ces émissions ne sont pas thermiques.

Expérimentalement, Bordenave-Montesquieu et al. [93] ont mesuré le spectre d'électrons émis à  $35^\circ$  du système collisionnel  $^{18}\text{O}^{8+}$ - $\text{C}_{60}$  (Figure 19). Le spectre est piqué à 0 eV (dans le spectre, l'échelle en ordonnées est logarithmique ce qui diminue fortement l'impression du maximum à 0 eV). Toutes les structures plus ou moins visibles sont attribuées à l'autoionisation des états doublement excités du  $\text{O}^{6+}$  : elles ne sont donc pas liées au  $\text{C}_{60}$ . L'origine du maximum à 0 eV est en partie à chercher dans l'autoionisation : lors d'une cascade autoionisante qui suit une capture multiple, le premier électron éjecté est en général de faible énergie (car capturé sur des niveaux élevés).

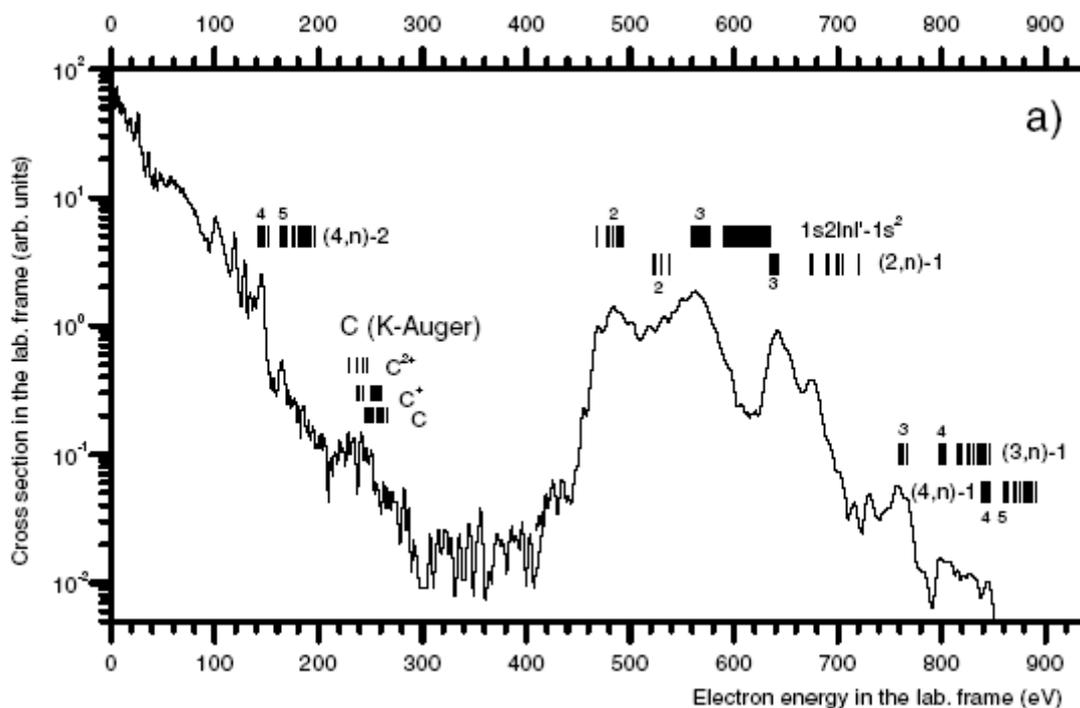


Figure 19 Spectroscopie des électrons émis à  $35^\circ$  par la collision  $^{18}\text{O}^{8+} \rightarrow \text{C}_{60}$  à 4,4 keV/amu.

Chaque pic correspond à une autoionisation des états doublement excités du  $\text{O}^{6+}$ . Ce spectre est issu de l'étude menée par Bordenave-Montesquieu et al. [93].

La seule autre étude expérimentale est celle de DePaola et al. [94]. Ils ont en effet mesuré du spectre d'électrons à  $0^\circ$  des collisions binaires de  $\text{C}^{6+}$ - $\text{C}_{60}$  à 1,5 MeV/u.m.a., afin de déterminer le profil Compton du  $\text{C}_{60}$ . Les énergies des électrons considérées par cette étude sont élevées (entre 2 et 3 keV).

On peut enfin évoquer le travail de Brédy et al. [95] mais qui n'est pas réellement un résultat expérimental. Les auteurs ont déduit de manière indirecte des spectres d'électrons à partir de l'intensité du signal sur leur détecteur d'électron. Par comparaison avec des spectres théoriques, les auteurs ont déterminé des spectres d'électrons du  $\text{C}_{60}$ . Toutes les distributions obtenues étaient piquées à 0 eV.

Il n'y a donc pas à proprement parler d'études spécifiques sur les électrons du  $C_{60}$  qui puissent confirmer le résultat de M. Groß et C. Guet [91]. Plus, il reste à mesurer expérimentalement les spectres d'électrons de basse énergie du  $C_{60}$ , qui sont pratiquement inconnues.

### *Electrons du point-selle*

Après perte d'électron(s) par la cible, celle-ci devient elle-même un centre attractif pour les ou les électrons éjectés. Dans le cas où des électrons subissent à la fois l'influence des champs coulombiens de la cible et du projectile, on parle d'*ionisation à deux centres*. Ces électrons présentent les mêmes caractéristiques angulaires que le processus ECC, c'est-à-dire une émission centrée à  $0^\circ$ . La vitesse des électrons est proportionnelle et inférieure à celle du projectile :

$$0 < \frac{v_{\text{SPE}}}{v_p} < 1$$

Dans un calcul CTMC (*Classical Trajectory Monte Carlo Calculations*) de la collision  $H^+ + H^0$ , Olson [96] découvre l'existence d'un groupe non-négligeable d'électrons à une vitesse égale à la moitié de celle du projectile ( $v_p/2$ ), qu'il dénomme par le terme « stranding ». Il est apparu que ces électrons étaient le résultat d'une région de transition (point selle) du potentiel électrique entre le proton en mouvement et le proton résiduel, dans laquelle l'électron est simultanément influencé par les deux centres. Dans la suite du texte, ce mécanisme sera désigné sous le sigle SPE pour *Saddle Point-Electrons*. Expérimentalement [97], une structure particulière du spectre électronique de  $H^+ + H^0$ , fortement prononcée à des angles proches de  $0^\circ$  et énergétiquement très large, a été interprétée comme résultant de l'influence des deux centres d'attraction. Des expériences identiques sur des cibles différentes n'ont pas montré cette structure, confirmant l'influence particulière du potentiel  $H^+ - H^+$ .

Le système  $H^+ + He^0$  a également été exploré aussi bien expérimentalement [84, 98, 99] que théoriquement (CTMC [99] et quantique [97]), et les accords expérience-simulation ont mis en évidence ce phénomène sur ce système. Ces études ont de plus montré que ce phénomène était observable (et prépondérant) à des angles d'émission non nulle (dans ce cas  $17^\circ$  et  $25^\circ$ ). L'importance des électrons du point-selle dans les spectres d'électron est ainsi apparue non négligeable pour certains systèmes.

Enfin, l'étude du rapport entre les sections efficaces doublement différentielles pour deux projectiles de charge différente ( $H^+, He^{2+}$ ) sur la même cible ( $He^0$ ) [100] a définitivement mis en lumière l'influence de la charge sur la production électronique autour du pic ECC.

Dans une tentative de généralisation du phénomène, Gay et al. [101] ont mesuré des maxima de SPE grâce à des spectres d'électrons à  $10^\circ$  et  $20^\circ$  avec  $H^+$  et  $He^{2+}$  en collision sur les cibles He, Ne et Ar. Une loi reliant la vitesse la plus probable des SPE et la vitesse du projectile a été obtenue :

$$v_{\text{SPE}} = \frac{v_p}{1 + \sqrt{\frac{q_c}{q_p}}} \quad (1.4)$$

où  $q_c$  et  $q_p$  sont les charges finales de la cible et du projectile. Cependant, des résultats expérimentaux équivalents [102], en accord avec des simulations numériques, n'ont pas confirmé cette loi.

On peut particulièrement évoquer le cas des projectiles de carbone,  $C^{q=1,2,3+}$ . En collision sur He, Irby et al. [103] ont observé un pic particulier qu'ils attribuent à un effet du point selle. Cependant, l'énergie électronique du maximal de la structure correspond à une énergie plus de deux fois supérieure à  $v_{\text{SPE}}$  (équation 1.4). Les auteurs font alors remarquer que dans le cas de l'He, la charge initiale effective est de 1,7 (phénomène d'écrantage bien connu). A mesure que l'électron s'éloigne de l'Hélium, cette charge effective diminue rapidement vers 1. Cette diminution de la charge induit une diminution de la vitesse et de la position du point selle. L'électron ne se trouve alors jamais vraiment sur ce point selle (c'est-à-dire ne voit pas le maximum du potentiel attractif de la cible), tout en subissant l'accélération due à l'attraction du projectile. Il pourrait ainsi résulter une vitesse de l'électron supérieure à la vitesse du point selle.

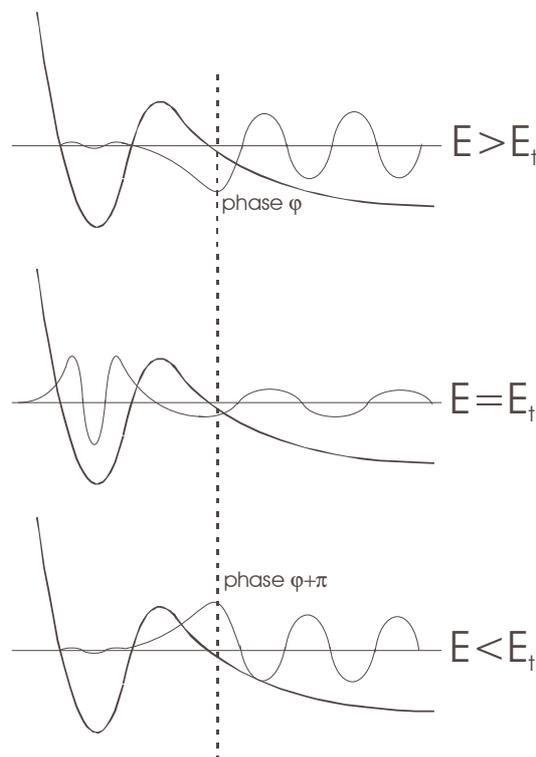
### Résonances

L'existence de résonances, dans certains systèmes collisionnels, modifie la forme monotone des structures déjà citées. Les *profils de Fano* sont par exemple la résultante de couplage entre un niveau discret et un continuum d'ionisation : ces couplages créent des interférences, et des structures plus complexes apparaissent sur les spectres d'électron. Un exemple bien connu de ce type de résonance est le système  $H^+-He$  [104].

Un autre type de résonance est la *résonance de forme* [105] (en anglais, *shape resonance*). Ce phénomène peut être décrit comme le piégeage d'un électron du continuum dans une barrière de potentiel, produit par les interactions coulombiennes et forces centrifuge agissant sur l'électron ionisé. Ce phénomène est un processus à un seul électron, contrairement à l'effet Auger, par exemple, qui résulte du couplage entre deux électrons. Cette résonance n'est pas possible dans tous les systèmes : des conditions particulières de symétrie et de moment angulaire dans le continuum sont nécessaires. Cet effet a été mis en évidence dans des expériences de photo-ionisation.

Ce type de résonance peut être vu comme le résultat d'une singularité de l'état électronique. Pour des énergies différentes de l'énergie de résonance, la fonction d'onde de l'électron est localisée à l'extérieur du puits : l'électron est ionisé. Lorsque l'électron est à l'énergie de résonance, une partie de la fonction d'onde est localisée dans le puits : l'électron est piégé pour une durée finie. Une des caractéristiques de ces résonances est le changement de phase de  $\pi$  observé pour la partie de la fonction d'onde délocalisée lorsque l'on passe la résonance (cf. Figure 20).

De manière générale, la résonance de forme induit des structures localisées en énergie.



**Figure 20** Description d'une résonance de forme selon trois cas de l'énergie électronique.

$E$  = énergie de l'électron.  $E_t$  = énergie de résonance.

Lorsque l'électron a une énergie différente de la résonance, sa fonction d'onde est délocalisée ; à la résonance, une partie de la fonction d'onde est localisée dans le puits de potentiel : l'électron est piégé [105].

Sur le  $C_{60}$ , Liebsh et al. [106] ont mesuré des spectres de photoélectron émis par les  $C_{60}$  (cf. Figure 21). La présence de structures particulières, évoluant (oscillations) avec l'énergie d'excitation, attire particulièrement l'attention. Cet effet est attribué par les auteurs aux propriétés de la molécule

$C_{60}$ . En raisonnant sur la haute symétrie sphérique de la molécule, les auteurs avancent également que les résonances de forme peuvent être à l'origine de ces structures.

Colavita et al. [107] ont mené un calcul DFT pour déterminer les sections efficaces de photoionisation (avec la dépendance angulaire) du  $C_{60}$ . Il est notable que le potentiel utilisé dans ce calcul est un potentiel non sphérique dont l'utilisation a été montrée essentielle pour déterminer les structures correctes par une précédente étude de la même équipe [108]. A faible énergie de photon, les sections efficaces obtenues présentent des structures très fines. Comme le calcul ne modélise pas l'autoionisation, les auteurs attribuent ces pics à une résonance de forme. De plus, les états de grands moments cinétiques apparaissent très faiblement couplés avec le continuum non résonant : les électrons de basse énergie ne sont alors pas produits jusqu'à la résonance qui se trouvent ainsi isolée et accentuée.

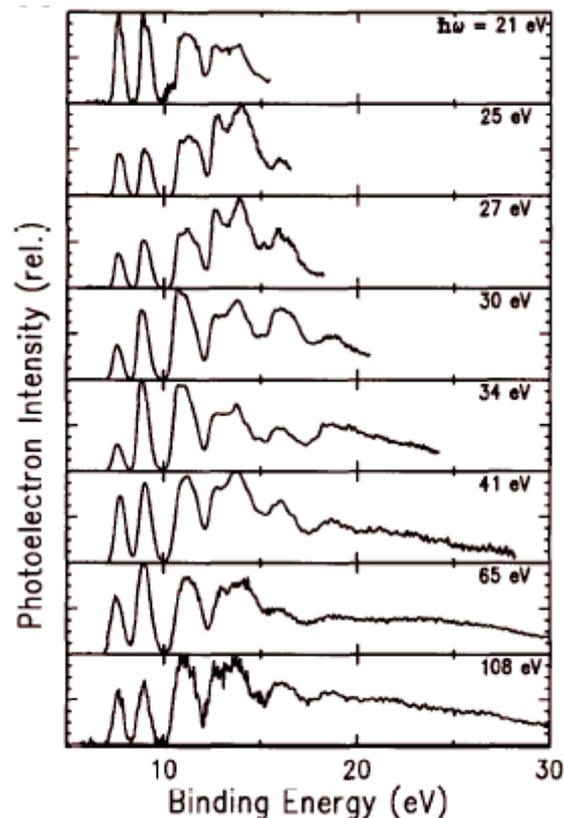


Figure 21 Spectres de photoélectron pour une énergie d'excitation comprise entre 21 et 108 eV [106].

### *Ionisation Auger et autoionisation*

Dans le cas de la capture d'électrons du cœur de la cible par le projectile, deux électrons couplés d'une couche excitée peuvent, (i) pour l'un, être désexcité et remplir la place laissée vacante en couche interne et, (ii) pour l'autre, subir une ionisation à cause de l'énergie émise lors de la désexcitation du premier. Ce mécanisme, appelé *ionisation Auger*, génère des électrons avec des énergies cinétiques très bien définies puisque celles-ci sont résultantes de la structure des couches électroniques de l'émetteur.

Un tel mécanisme peut également avoir lieu avec le projectile. Si une capture multiple dans ses couches les plus externes intervient, la désexcitation d'un électron vers une couche interne peut entraîner l'émission d'un autre électron. C'est le cas particulièrement des projectiles multichargés, on parle ici plutôt d'*autoionisation*. Dans ce cas, les pics sur le spectre d'électrons subissent un décalage Doppler. Comme autre effet perturbatif, on peut citer l'*effet post-collision* : le champ attractif généré par le projectile provoque un élargissement des pics d'ionisation Auger.

Dans le cas du carbone en tant que cible, les ionisations de type Auger sont bien connues essentiellement dans le cadre des feuilles de C [109, 110], mais également sur le  $C_{60}$  [111-113]. Les

électrons Auger KLL du carbone (trou en couche 1s, éjection d'un électron n=2) sont situés entre 250 et 280 eV. Il est à noter que l'étude de Krummacher et al. [111] a montré que les spectres d'absorption C1s (Auger KLL) sont identiques pour un C<sub>60</sub> en phase gazeuse ou en phase solide : les auteurs en concluent que les corrélations électroniques sont essentiellement intramoléculaires.

### ***Excitation plasmon***

La résonance plasmon est une excitation collective du nuage électronique. Pour des espèces où les électrons sont quasi-libres ou délocalisés (métaux par exemple), la désexcitation plasmon crée une paire électron-trou dans la zone de valence. Cette transition amène un transfert d'électron dans le continuum. Le plasmon transmet son énergie à un seul électron du niveau de Fermi ; l'énergie de l'électron éjecté est alors égale à l'excitation plasmon moins le potentiel d'ionisation :

$$E_{e\text{-plasmon}} = \hbar\omega_p - \text{PI} \quad (1.5)$$

où  $\omega_p$  est la fréquence plasmon et PI le potentiel d'ionisation de l'espèce considérée (pour des surfaces et des solides, le potentiel d'ionisation est remplacé par la fonction de sortie).

Dans le cas du C<sub>60</sub>, les électrons de valence sont délocalisés [114] ce qui le rend proche des métaux. L'ionisation par effet plasmon est ainsi envisageable. Deux excitations plasmon ont été révélées pour le C<sub>60</sub>. La première associée aux électrons  $\pi$  est située à 6,3 eV. La seconde pour les électrons  $\pi$  et  $\sigma$  est plus importante et est centrée à une plus haute en énergie avec 26,4 eV. Seule la seconde est suffisamment énergétique pour générer une ionisation : les électrons générés par ce processus présenteront un pic centré autour de 20 eV.

L'excitation plasmon a été observée à la fois par collision sur des surfaces et avec des agrégats. Pour les surfaces, le travail de Niemann et al. [115] avec Ne<sup>q+</sup> sur surface Al a montré l'anisotropie de l'émission électronique liée à l'excitation plasmon : plus l'angle est grand, plus la présence de la désexcitation plasmon est dominante. Dans le cas des agrégats, les clusters de sodium ont été particulièrement étudiés [116-118].

L'effet plasmon dans les fullerènes C<sub>60</sub> a également été exploré. Les premières preuves expérimentales d'un effet plasmon ont été obtenues par excitation laser [119-121] : un pic de photoélectron centré à 20 eV a été observé et attribué à une désexcitation plasmon. Par impact d'électrons, Gordeev et al. [122] ont mesuré les deux pics plasmon exactement aux énergies théoriques 6,2 et 27 eV. Lebrun et al. [14] ont calculé la section efficace d'excitation plasmon simple avec Xe<sup>35+</sup> à 10,8-13,8 u.a. comme projectile. La comparaison de ces calculs avec les mesures de section efficace de production du C<sub>60</sub><sup>+</sup> a montré un accord à un facteur 2 près. Une excitation plasmon simple semble lier à l'émission d'un électron. En complément de cette étude, Ali et al. [123] ont mesuré un spectre de photon VUV à la recherche d'une trace de désexcitation du plasmon par émission photonique : aucun photon de 20 eV de la résonance géante n'a été observé. Cette seconde étude confirme le lien entre excitation plasmon et émission électronique.

## 1.7 Objectifs de la thèse

Le but de ce travail de thèse est d'étudier quantitativement les modes de fragmentation de la molécule  $C_{60}$  en collision avec des projectiles monochargés légers.

L'analyse de la fragmentation passe en premier lieu par une analyse des voies de fragmentation. La détection en corrélation des ions de recul et des électrons est la méthode expérimentale qui est utilisée pour identifier et distinguer les différents processus. Les mesures de sections efficaces de chacun de ces phénomènes permettront une première analyse quantitative de l'importance de ces phénomènes. Elles nous amèneront en particulier à nous interroger sur le paramètre décrivant au mieux chaque processus. A cet égard, une comparaison systématique énergie déposée-vitesse de collision sera effectuée.

La spectroscopie des électrons émis par le  $C_{60}$  est le second volet expérimental de cette thèse. Cette étude est la première approche expérimentale de l'émission électronique d'un agrégat. De part sa taille, le  $C_{60}$  est un chaînon entre l'échelle atomique et les surfaces, deux domaines où les connaissances sur l'émission électronique sont nombreuses. Il sera alors intéressant de comparer les résultats obtenus dans ces deux domaines avec nos résultats sur le  $C_{60}$ . De plus, l'introduction de l'énergie déposée amène la problématique de la répartition de cette énergie dans les différents produits de la collision : énergie répartie dans les degrés de liberté interne de la (des) molécule(s) produite(s), énergie cinétique des fragments et énergie cinétique des électrons. La spectroscopie des électrons permettra d'estimer en partie la quantité d'énergie emportée par les électrons et d'apporter des indications sur la quantité d'énergie disponible dans la molécule après l'ionisation, qui est le processus le plus rapide. La spectroscopie des électrons corrélés à la détection des ions de recul (prolongement naturel des deux premières études) permettra de savoir s'il existe des distributions d'énergie des électrons spécifiques de chaque processus collisionnel.

La dernière partie de cette thèse proposera une analyse différente des phénomènes de fragmentation. Nous déterminerons entre autre les taux des différents processus pour définir quantitativement l'importance de chacun. Il sera également question d'évaluer les énergies caractéristiques nécessaires au déclenchement de certains processus. Après l'analyse de la nature et de l'abondance des voies de fragmentation, nous nous intéresserons à la nature et à l'abondance des ions émis. Enfin, la détermination des énergies d'activation de certains de ces processus par une méthode basée sur la modélisation d'Arrhénius nous permettra une comparaison avec la théorie et les résultats expérimentaux précédents.

# Chapitre 2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

---

Les expériences de collisions atome-molécule nécessitent quatre éléments fondamentaux :

1. un faisceau de projectiles
2. une cible à l'état initial stable
3. un dispositif de collection, de détection et d'identification des résidus de la collision ; on peut distinguer dans notre cas trois types d'identification : nature (masse et charge), énergie, corrélations (qui est émis avec qui ?)
4. un système d'acquisition des données qui doit permettre de combiner les différentes identifications, couplé à un système de traitement

Dans ce chapitre, je vais m'attacher à décrire ces quatre différentes composantes, et plus particulièrement les deux dernières.

## 2.1 Accélérateur et ligne de faisceau

Pour l'étude du  $C_{60}$ , les projectiles utilisés ont été des ions légers monochargés  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  et  $^4He^+$ , et un ion multichargé  $^4He^{2+}$ . Tous ces faisceaux projectiles sont générés par l'accélérateur de Toulouse (SAMÉS), équipé d'une source d'ions à radio fréquence. La gamme d'énergie accessible est comprise entre 1 et 150 qkeV<sup>9</sup> ( $0,1 \leq v \leq 2,5$  u.a.).

La Figure 23 montre l'ensemble du dispositif permettant de manipuler et d'optimiser le faisceau. Les ions créés sont extraits de la source à 1 keV, puis focalisés, avant d'entrer dans la partie proprement accélératrice. L'accélérateur (tube long de 1 m) est constitué de 24 électrodes, assurant un champ auto-focalisant. A la sortie de cette zone, une première paire de déviateur (horizontal et vertical) permet d'orienter spatialement le faisceau. Un premier détecteur, dit « à zéro degré », permet une première mesure du faisceau. L'électroaimant sélectionne le projectile choisi.

Une série de fentes de 3 mm de diamètre permet de définir le faisceau. Une paire de lentilles quadripolaires, en configuration doublet, permet une double focalisation du faisceau. A noter, l'aimant utilisé focalise horizontalement et verticalement (pôle dièdre) ce qui évite l'astigmatisme. Enfin, un cristal de quartz placé au niveau noté « détecteurs » permet de visualiser cette forme.

La capacité de séparation des faisceaux du couple électroaimant et fentes est illustrée Figure 22. Les ions  $^4He^{2+}$  et  $H_2^+$  ont, en effet, des rapports masse sur charge très proches : réciproquement 2,0007 et 2,0151. La Figure 22 montre que le dispositif expérimental sépare nettement les deux faisceaux.

Une deuxième paire de déviateur permet de parfaire le réglage spatial. C'est avec ces déviateurs que le faisceau est pulsé.

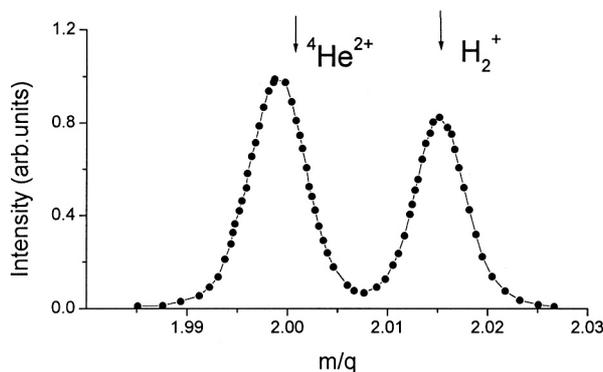


Figure 22 Spectre de masse illustrant la séparation des faisceaux d'ions  $^4He^{2+}$  et  $H_2^+$ .

Leurs rapports masse sur charge sont en effet très proches, respectivement 2,0007 et 2,0151 (indiqués par les flèches).

### ***Pulser le faisceau projectile : création de paquet d'ions projectiles***

L'utilité de travailler avec des impulsions (ou paquets) de projectile s'explique par les deux points suivants. En contrôlant le nombre d'ions par paquet, on est assuré de se trouver dans le *régime à une collision* : à un paquet correspond au mieux une collision. La seconde raison réside dans le mode de détection des ions de recul, qui est une identification par temps de vol (§2.3). Dans cette perspective, l'instant de création du paquet d'ions offre un temps de référence (§2.4) qui optimise la résolution de la cellule de temps de vol. De plus amples explications seront données sur ce dernier point au paragraphe 2.4.

Le principe de création de pulse est le suivant. Le faisceau éclaire (périodiquement) une plaque où une fente est percée. Le temps passé devant la fente détermine la durée du pulse.

<sup>9</sup> q désigne l'état de charge de l'ion projectile.

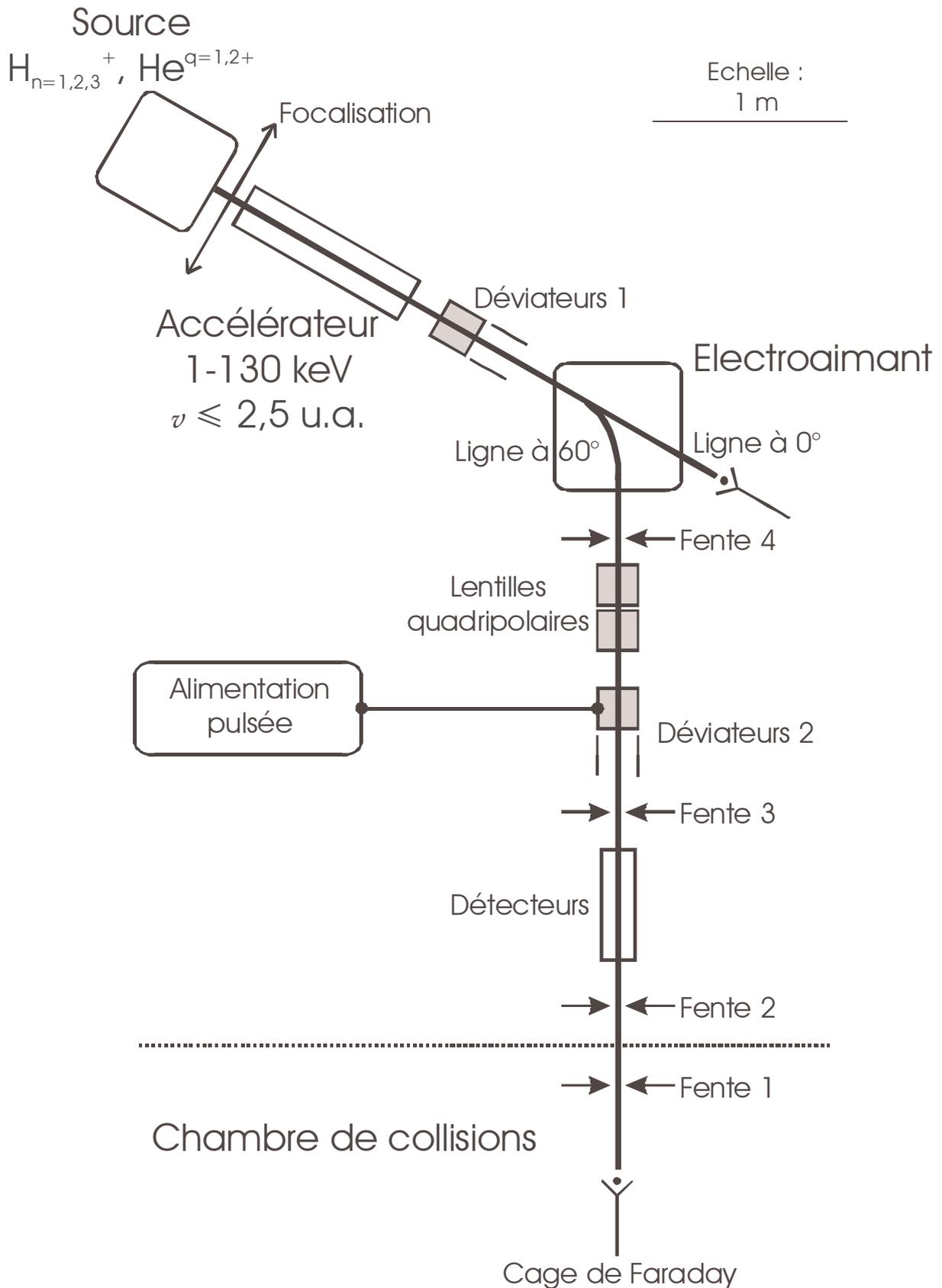
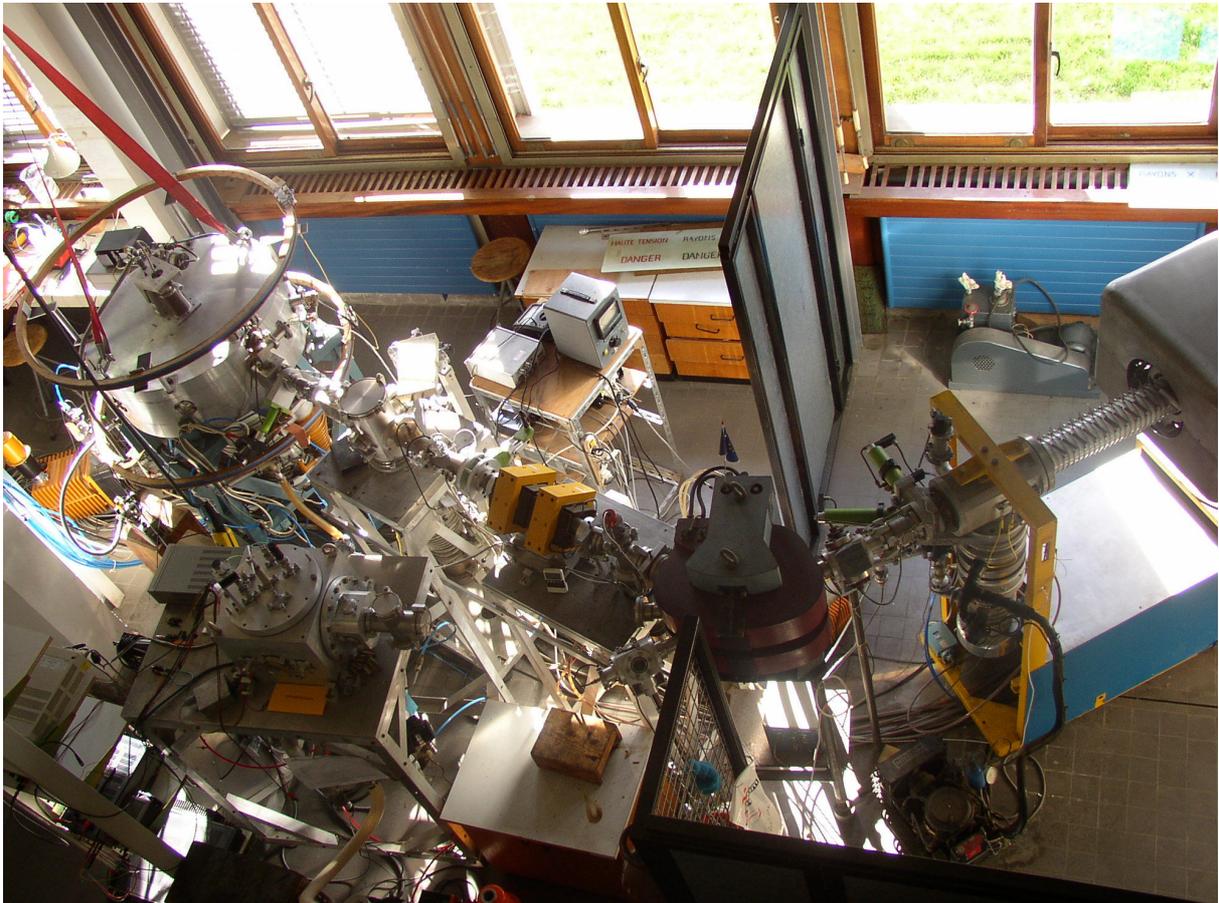


Figure 23 Schéma de la ligne de faisceau.

Une vue à 3 dimensions de la partie source+focalisation+accélérateur est montrée Figure 2.



**Figure 24 Photographie du dispositif expérimental.**

On peut y reconnaître les différents éléments du schéma de la Figure 23 : à droite, la *source*, d'où sort le *tube accélérateur* ; l'élément rouge, situé au niveau du « virage », est l'*électro-aimant* ; les deux éléments jaunes sont les *lentilles quadripolaires* ; l'ensemble circulaire, à gauche, est la *chambre de collision* dans laquelle se trouvent le jet de  $C_{60}$  et tout le dispositif de détection.

Autour de la chambre de collision, les deux grands éléments circulaires sont des bobines de Helmholtz utilisés pour s'affranchir des effets du champ magnétique terrestre, en particulier pour la détection des électrons (cf. § 2.3.2 page 66).

Le faisceau étant optimisé avec déviateur à 0 V, l'alimentation pulsée (DEI PVM-4210  $\pm 950$  V) délivre une tension appliquée à un déviateur : la sortie positive sur une plaque, la sortie négative sur la plaque opposée. La différence de potentiel générée est presque de 2 kV, très suffisante pour dévier les faisceaux dans toute notre gamme d'énergie. La commande de l'alimentation est un signal périodique (20 kHz) carré TTL. La durée de la crête positive, que l'on contrôle, détermine le temps pendant lequel l'alimentation est coupée, et donc pendant lequel passe le faisceau.

Afin de déterminer la relation entre la durée du signal de commande et la durée de l'impulsion, il faut tenir compte de la traversée du déviateur (Figure 25). En effet, le déviateur utilisé a une longueur non-nulle le long de l'axe du faisceau. Lorsque la tension de déviation est à 0 V, les ions doivent traverser le déviateur. La durée du pulse de projectiles est donc la durée du signal de commande soustrait du temps de traversée de la zone déviateur.

La zone déviateur correspond, en négligeant les effets de bord, à la longueur de la plaque et le temps de traversée dépend de la vitesse du faisceau. La durée du pulse faisceau peut alors s'écrire :

$$t_{\text{pulse}} = t_{\text{commande}} - \frac{L}{v} \quad (2.1)$$

où  $t_{\text{pulse}}$  est la durée de l'impulsion,  $t_{\text{commande}}$  la durée du signal de commande,  $v$  la vitesse des ions dans le faisceau et  $L$  la longueur de zone déviateur.

Si l'on fait l'hypothèse d'un pulse de faisceau carré (voir Figure 25), le courant moyen des pulses créés s'exprime par ces deux formules :

$$\langle I \rangle = I_0 v t_{\text{pulse}} \quad (2.2)$$

où  $I_0$  est l'intensité du courant du faisceau non-pulsé,  $v$  la fréquence de la pulsation; et :

$$\langle I \rangle = N v |q| e \quad (2.3)$$

où  $N$  est le nombre d'ions par paquet,  $q$  la charge des ions, et  $e$  la charge élémentaire en C.

Par l'intermédiaire de ces deux formules, on mesure directement la durée des pulses créés, information dont l'intérêt varie avec le mode de fonctionnement (voir partie 2.4), et surtout le nombre d'ions par impulsion, information capitale pour pouvoir travailler dans la condition fondamentale de une collision par pulse (pour éviter les fausses coïncidences). En considérant un taux de réaction de l'ordre de  $10^{-3}$ , nous avons décidé de travailler avec des pulses contenant quelques centaines d'ions (autour de 1000 dans la pratique).

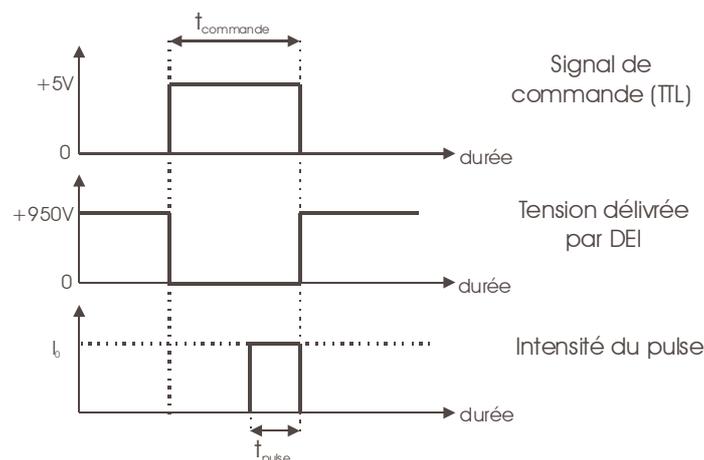
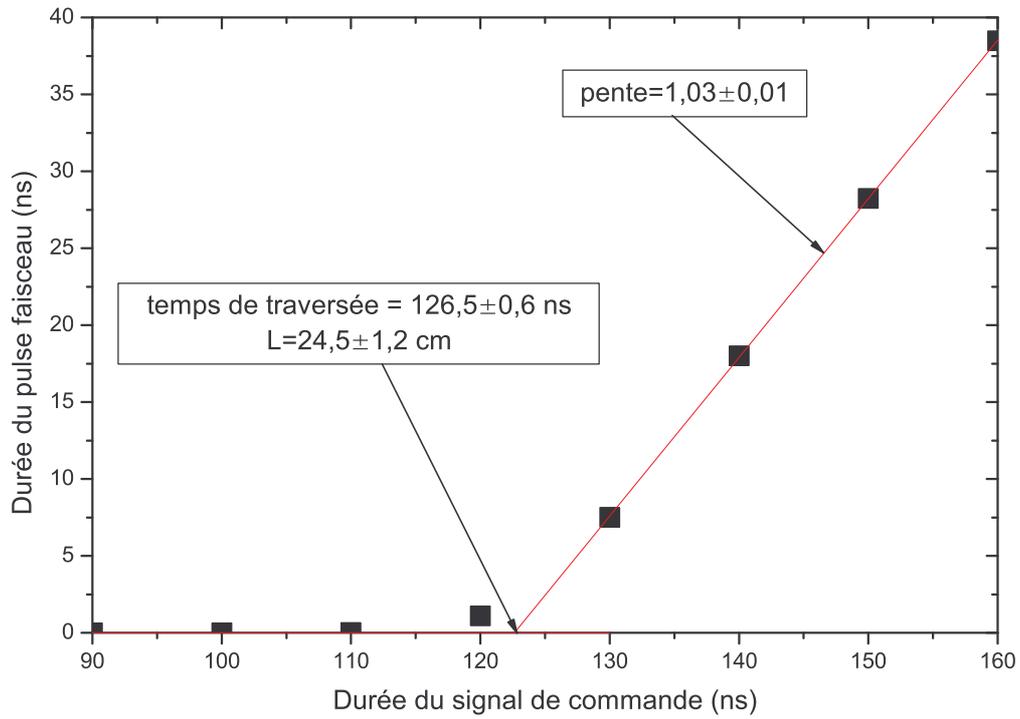


Figure 25 Illustrations sur la pulsation du faisceau.

Grâce à la formule 2.2, on mesure la durée du pulse faisceau à partir du courant moyen en fonction de la durée du signal de commande (Figure 26). On observe comme attendu une limite de durée avant laquelle le courant est nul. Cette limite donne une longueur de la zone déviateur de  $24,5 \pm 1,2$  cm, valeur cohérente avec la longueur réelle qui est de 22 cm. L'écart peut s'expliquer par les incertitudes de la mesure, mais aussi par des effets de bord qui augmentent la longueur effective de cette zone par rapport à la longueur réelle de la plaque. La pente de la droite est égale à  $1,03 \pm 0,01$ , ce

qui valide la formule 2.1 (et donc l'hypothèse d'un signal carré pour le pulse faisceau) pour déterminer la durée du pulse projectile.



**Figure 26** Relation entre la durée du pulse faisceau et la durée du signal de commande électronique.

Projectile :  $H_3^+$  à 60 keV.

## 2.2 La production de C<sub>60</sub>. Mesures de sections efficaces.

La zone de collision est définie par l'intersection entre le faisceau projectile et le jet de gaz de C<sub>60</sub> (Figure 28).

Le C<sub>60</sub> est initialement à l'état solide sous la forme d'une poudre noire vendue pour contenir 99,5% de C<sub>60</sub> et 0,5% de C<sub>70</sub>. Le jet de gaz est produit en chauffant cette poudre dans un four à 450°C. Le jet effusif issu de ce dispositif n'est pas contrôlé en forme et en densité. Le diaphragme de sortie de four fait 2 mm de diamètre et est situé à 16 mm du centre théorique de la zone de collision. La température de chauffe a été choisie pour éviter toute obstruction du diaphragme de sortie avant que le four ne soit vide. A température plus haute, il arrive, en effet, qu'une croûte noirâtre se forme sur le diaphragme de sortie jusqu'à boucher ce dernier.

Pour chauffer le four, un élément chauffant est bobiné autour du four. Cet élément chauffant est bifilaire afin de ne pas générer de champ magnétique. Le four est alors amagnétique, évitant une perturbation pour la détection des électrons.

La formule du cristal d'Einstein [124] permet d'estimer l'énergie interne du fullerène dans le jet de gaz :

$$E_i = \frac{(3n - 6)hv}{\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.4)$$

où  $n$  est le nombre d'atomes du fullerène,  $T$  la température de l'agrégat,  $\nu$  est la fréquence vibrationnelle moyenne de la molécule neutre  $\nu = 2,7 \cdot 10^{13}$  Hz [61]. On obtient une énergie interne initiale du C<sub>60</sub> aux environs de 3 eV. Cette valeur est à comparer au premier potentiel d'ionisation (7,6 eV) et à l'énergie d'activation (11,9±1,9 eV [64]) du C<sub>60</sub> neutre, valeurs données dans le chapitre introductif. On constate l'écart de plusieurs eV entre l'énergie interne estimée et ces énergies assurant que cette condition initiale expérimentale n'induit pas par elle-même d'évolution du C<sub>60</sub> neutre. L'analyse de la dynamique de fragmentation des chapitres suivants montrera finalement que cette énergie interne initiale est négligeable dans l'immense majorité des fragmentations étudiées.

### **Remarque sur les autres cibles employées**

Pour étalonner les différentes cellules de détection, des cibles autres que le C<sub>60</sub> ont été utilisées. Le dispositif d'acheminement de ces cibles (Ar, He, CO<sub>2</sub>) à la zone de collision est différent de celui du C<sub>60</sub>.

Ce sont toutes des cibles gazeuses disponibles en bouteille. Une entrée de jet est placée exactement à la verticale du four de C<sub>60</sub>. La liaison avec la bouteille de gaz est contrôlée par une vanne à pointeau. Une jauge Baratron mesure la pression de gaz en amont de l'entrée de jet pour en contrôler la densité (la densité du jet est proportionnelle à la pression).

### 2.2.1 Normalisation en sections efficaces

Nous le verrons par la suite, nous avons effectué des mesures de sections efficaces. La connaissance de la densité du jet du C<sub>60</sub> est essentielle pour effectuer ce type de mesures. Or, nous ne mesurons pas la densité du jet.

Le passage en sections efficaces est cependant rendu possible par les travaux de deux autres groupes. Tsuchida et al. [70] ont réalisé des mesures de section efficace absolue pour la production de fullerène pour des collisions H<sup>+</sup>+C<sub>60</sub> dans la gamme énergétique 200-2000 keV. Par la suite, le groupe de Bielefeld [54] a donné, pour le même système collisionnel et les mêmes ions, les sections efficaces absolues de 100 à 300 keV, en se normalisant aux mesures de Tsuchida et al [70]. Grâce à notre mesure H<sup>+</sup>+C<sub>60</sub> à 100 keV, nous avons à notre tour normalisé en section efficace absolue toutes nos mesures.

### 2.2.2 Controverse sur la mesure de la densité du jet cible

Les mesures de Tsuchida et al. [70] sont donc le début de la « chaîne » de normalisation qui nous permet d'obtenir les sections efficaces absolues de collision. Le point essentiel est la connaissance de la densité du jet  $C_{60}$  dans la zone de collision.

En 1992, Abrefah et al. [125] ont étudié l'évolution des pressions de vapeur du  $C_{60}$  en fonction de la température de chauffe sur la gamme 400-600°C. Tsuchida et al. ont choisi ces données en les corrigeant pour considérer leur propre montage expérimental.

L'enjeu ici est de justifier le choix des mesures de Abrefah et al.. En effet, plusieurs mesures de la pression de vapeur du  $C_{60}$  en fonction de la température existent dans la littérature ([125-128] et Figure 27). Si Abrefah et al. [125] et Mathews et al. [126] présentent des mesures très proches (surtout autour de 450-500 °C, notre gamme de température), les écarts avec les autres mesures atteignent des facteurs allant de 2 [128] jusqu'à 4 [127] : le choix des mesures de pression apparaît donc critique. Parmi les arguments avancés par les auteurs, récemment, Jaensh et al. [127] critiquent les résultats précédents en invalidant l'hypothèse qui considérait le jet de  $C_{60}$  comme purement effusif jusqu'à 600°C. Piacente et al. [128], quant à lui, note que l'enthalpie de sublimation du  $C_{60}$ , que l'on peut déduire de ce type de mesures, est nettement inférieure aux autres études ( $175 \pm 3$  kJ.mol<sup>-1</sup> en moyenne) pour la mesure de Abrefah et al. ( $159,1 \pm 4,9$  kJ.mol<sup>-1</sup>).

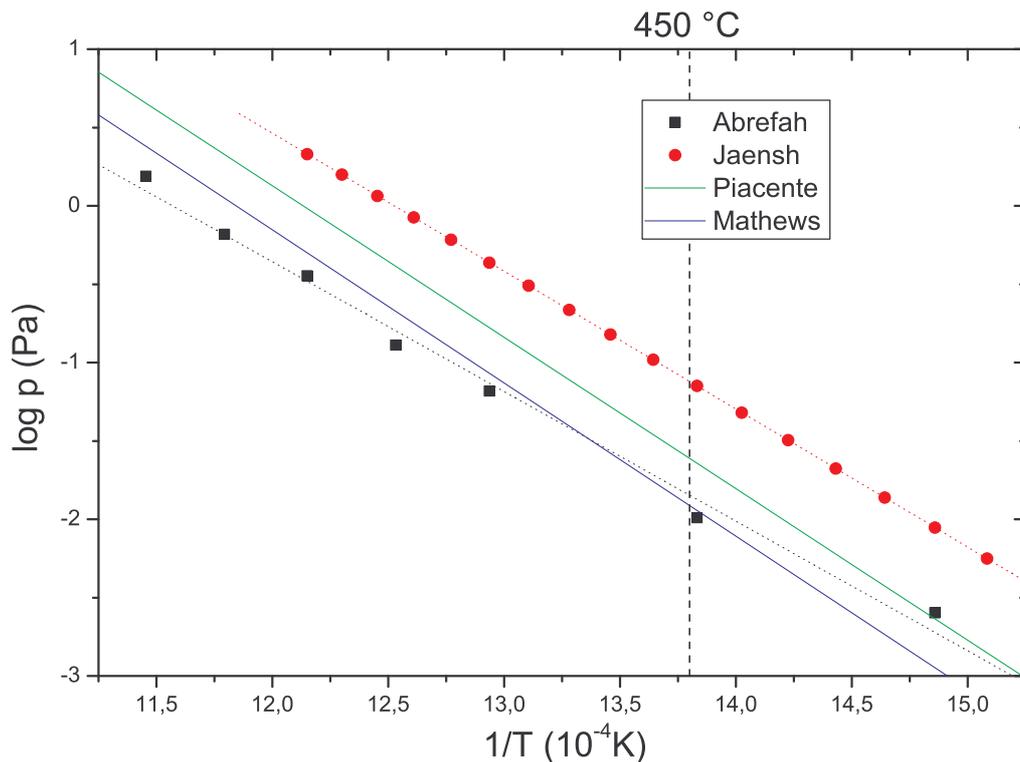
En 1998, Larsson et al. [129] ont été confronté au choix de la pression à prendre en compte pour des mesures de sections efficaces absolues de capture dans des collisions atomes/molécules sur  $C_{60}$ . Pour justifier leur choix, ils ont mesuré le taux de production de  $Ar^+$  dans des collisions  $Ar^{2+}-C_{60}$  à 100 keV en fonction de la température de chauffe. La pente de ce taux de production étant proportionnelle à l'enthalpie de sublimation, ces mesures ont été comparées à celles déduites des mesures expérimentales de pression précitées. Le résultat montre que les mesures de Abrefah et al. reproduisent très exactement la pente observée.

En 2001, Schwartz et al. [130], toujours pour des mesures de sections efficaces de capture mais dans des collisions  $Ar^{q+}-C_{60}$  ( $q=4,6$  et  $8-18$ ), ont établi, par des arguments théoriques simples, une discrimination entre les différentes mesures de pression. En premier lieu, ils ont calculé les sections efficaces totales de capture en considérant le  $C_{60}$  comme un point objet (pour les grands  $q$  puisque les distances de capture augmentent avec  $q$ ) et comme une sphère conductrice infinie (*Infinitely Conducting Sphere* ICS, modèle déjà utilisé avec succès [49, 131, 132] dans les collisions ions multichargés- $C_{60}$ ). En second lieu, les auteurs ont utilisé une loi semi-empirique de la section efficace de capture totale pour les ions multichargés en collision avec des cibles atomiques, qu'ils utilisent comme limite inférieure. Les valeurs de section efficace obtenues ont ensuite été utilisées pour déterminer la pression de vapeur équivalente, en effet la loi de Beer-Lambert donne :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-n(T)L\sigma) \Rightarrow n(T) = -\frac{1}{L\sigma} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \Rightarrow p(T) = -\frac{k_B T}{L\sigma} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités finales et initiales,  $n$  est la densité,  $\sigma$  la section efficace,  $L$  la longueur effective d'interaction,  $T$  la température et  $p$  la pression.

Les deux approches ont donné des pressions de vapeur très similaires : elles infirment les résultats de Piacente et al. [128] et Jaensh et al. [127] (voir figure 9 de [130]). Les pressions expérimentales de Mathews et al. [126] se sont révélées très proches du calcul ICS alors que les mesures de Abrefah et al. [125] ont montré une quasi parfaite cohérence avec la loi semi-empirique.



**Figure 27** Comparaison des mesures de pression de vapeur en fonction de la température.

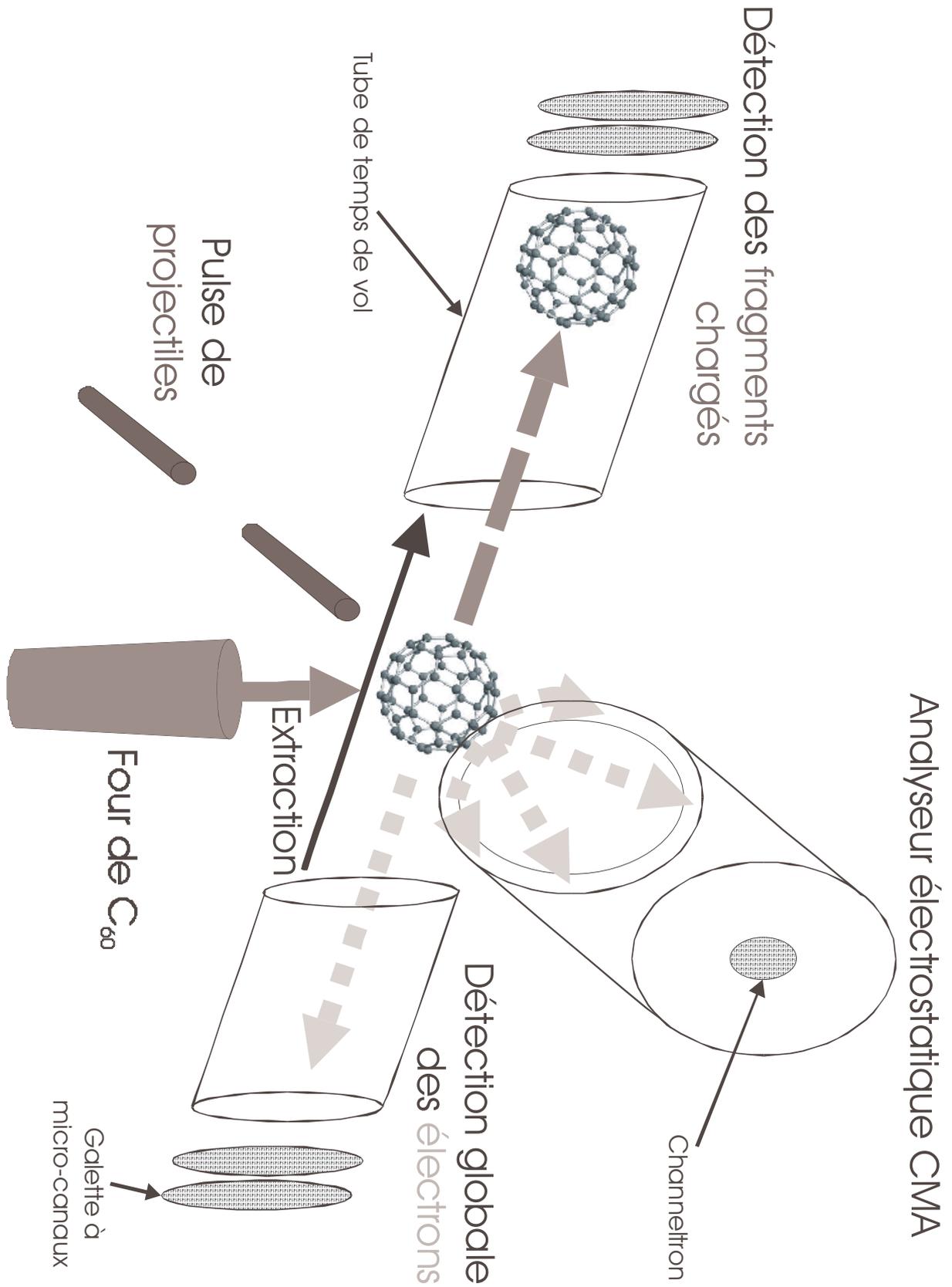
La loi de Clausius-Clapeyron  $\log(p[\text{Pa}]) = A - \frac{B}{T[\text{K}]}$  interpole les résultats expérimentaux.

Légende : ■ = [125]; ● = [127]; ligne supérieure = [128]; ligne inférieure = [126]; ligne pointillée verticale = 450°C température du jet de  $C_{60}$  de Tsuchida et al. [70].

Un an après avoir publié les résultats des sections efficaces de proton sur  $C_{60}$ , l'équipe de Tsuchida [73] utilisa les mêmes données (pressions de vapeur de Abrefah) pour mesurer les sections efficaces d'ionisation du  $C_{60}$  par impact d'électrons rapides (0,4-5 keV), toujours en utilisant le résultat de Abrefah et al. [125]. Ces mesures sont apparues en excellent accord avec Matt et al. [71] (0-1 keV), qui avaient mesurées ces sections efficaces par une méthode innovante<sup>10</sup> indépendante de la connaissance de la pression de vapeur. Enfin, grâce à la technique conventionnelle de faisceau rapide neutre (*fast-neutral-beam*), Tarnovsky et al. [72] ont effectué des mesures de sections efficaces absolues de simple ionisation du  $C_{60}$  stable, où un excellent accord est trouvé, encore une fois, avec les mesures de Matt et al. [71] (après une correction nécessaire); cette technique est, elle aussi, sans rapport aucun avec la connaissance de la pression de vapeur et n'utilise aucune procédure de normalisation.

L'emploi des valeurs d'Abrefah et al. [125] est donc valable et justifié. Les mesures de Mathews et al. [126] lui sont également équivalentes.

<sup>10</sup> Mesure de la production d'anion  $C_{60}^-$  dont la section efficace est connue pour calibrer toutes les mesures.



**Figure 28 Illustration de la chambre de collisions.**

Noir = projectiles. Gris = ions. Gris clair = électrons.

Une coupe en 3 dimensions de la chambre de collision est montrée Figure 3.

## 2.3 Cellules de détection

Pour analyser les collisions, l'objectif est de collecter et d'identifier l'ensemble des particules émises, qu'elles soient des cations ou des électrons. La partie détection du dispositif est constituée de deux spectromètres de masse par temps de vol, une pour les ions et une autre pour les électrons, et d'un analyseur miroir cylindrique (CMA en anglais) permettant la spectroscopie des électrons.

### 2.3.1 Les cellules de temps de vol

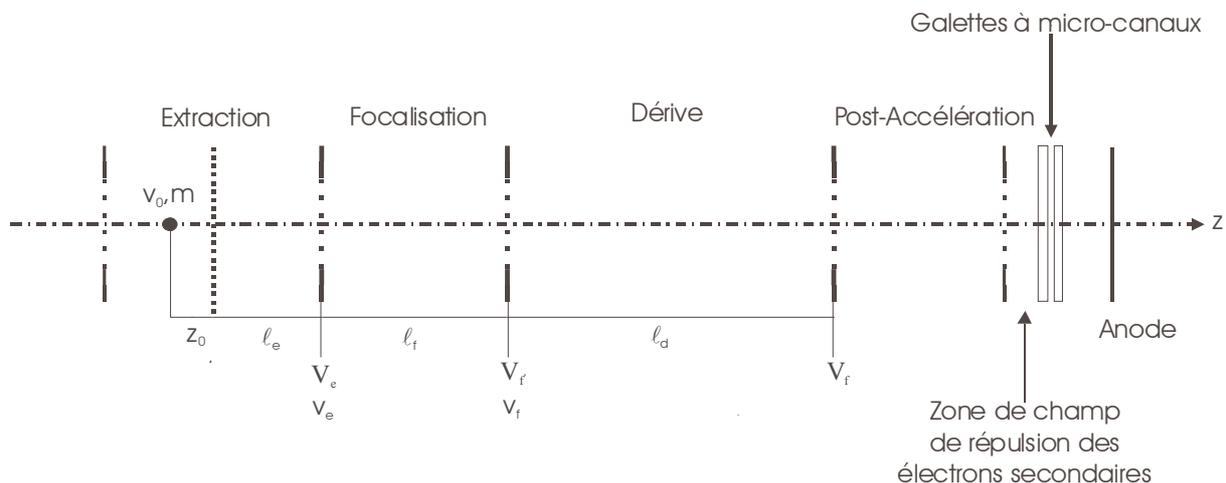
Le principe d'un spectromètre par temps de vol consiste à l'identification de la nature d'une particule par la mesure de la durée de temps écoulé entre sa création et sa détection.

Les spectromètres de masse par temps de vol classiques utilisent le champ électrique. L'application d'un champ électrique dans la zone de création donne, en effet, aux particules chargées une accélération proportionnelle à leur rapport masse sur charge. Le temps de parcours (ou temps de vol) dépend ainsi du rapport masse sur charge, identifiant ainsi la particule détectée.

L'utilisation combinée de plusieurs champs électriques permet une amélioration de la résolution du spectromètre. Dans notre cas, les spectromètres sont à deux champs.

#### 2.3.1.1 Equations de base

Un spectromètre de masse par temps de vol à deux champs présente la structure suivante (Figure 29) : (i) un champ, dit d'*extraction*, dans la zone de collision dirige les particules chargées vers les détecteurs (ce champ doit être suffisamment important pour que toutes les particules émises, quelle que soit leur énergie cinétique initiale, passent dans la zone suivante) ; (ii) une seconde zone, dite de *focalisation*, permet, sous certaines conditions liées à la géométrie et à l'intensité du champ extracteur, d'assurer un même temps de vol pour deux particules créées en deux points différents de la zone de collision ; (iii) une dernière zone, dite de *dérive*, qui a un champ nul, sépare grâce à sa longueur les particules détectées grâce à leur temps de vol. A ce schéma classique est ajoutée une zone dite de *post-accélération* dont le rôle est de donner suffisamment d'énergie cinétique aux particules afin d'augmenter l'efficacité de détection notamment pour les particules les plus lourdes (gerbe électronique, produite par les galettes micro-canaux après la collision, la plus importante possible, voir partie 2.3.1.2).



**Figure 29** Schéma de principe d'un spectromètre à deux champs.

$V$  désigne les tensions appliquées,  $v$  les vitesses des ions au sortir des différentes zones de spectromètre et  $l$  les longueurs de chacune de ces zones. Chaque zone est identifiée par un indice : e = extraction, f = focalisation, d = dérive.

La démonstration suivante a pour but de comprendre les conditions de fonctionnement de ce type de spectromètre. Elle permet également d'analyser les propriétés qui influent sur la résolution en masse de ce dispositif.

Le temps de vol est fonction de la position et de la vitesse initiale de la particule considérée ;  $c'$  est une différentielle totale exacte :

$$dT = \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{v=cte} dz + \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_{z=cte} dv \quad (2.5)$$

Deux types d'élargissement sont alors possibles : spatial et énergétique. Ces élargissements sont dus aux conditions de création de la particule (Figure 29) : le premier est dû à sa position d'émission par rapport au centre de collision géométrique ; le second est provoqué par sa vitesse initiale, acquise au moment de sa création.

Soit<sup>11</sup> une particule de masse  $m$  émise à une distance  $-z_0$  du centre de collision à une vitesse  $v_0$  le long de l'axe  $z$  du spectromètre ; grâce à la relation fondamentale de la dynamique, on peut exprimer les temps de vol de cette particule dans chacune des zones par :

$$\left\{ \begin{array}{l} t_e = \frac{v_e - v_0}{a_e} \\ t_f = \frac{v_f - v_e}{a_f} \\ t_d = \frac{l_d}{v_f} \end{array} \right.$$

où  $a_e/v_e$  et  $a_f/v_f$  sont les accélérations/vitesses dans les zones, respectivement, d'extraction et de focalisation,  $l_d$  est la longueur de la zone de dérive (cf. Figure 29).  $t_e$  est le temps de vol dans la zone d'extraction,  $t_f$  dans la zone de focalisation et  $t_d$  dans la zone de dérive.

Le temps de vol d'une particule s'écrit donc, en négligeant le temps passé dans la zone de post-accélération :

$$T = t_e + t_f + t_d = \frac{v_e - v_0}{a_e} + \frac{v_f - v_e}{a_f} + \frac{l_d}{v_f} \quad (2.6)$$

Les vitesses acquises par la particule dans la zone d'extraction (1) et la zone de focalisation (2) :

$$(1) \quad v_e^2 = v_0^2 + 2(z_0 + l_e)a_e \quad (2.7a)$$

$$(2) \quad v_f^2 = v_e^2 + 2a_f l_f = v_0^2 + 2[a_e(z_0 + l_e) + a_f l_f] \quad (2.7b)$$

On pose deux variables :  $k$ , introduite par Wiley-McLaren [133], et  $\beta$ , introduite par J.H.D. Eland [134] :

$$k = \frac{a_f l_f}{a_e l_e} + 1 \quad (2.8a)$$

$$\beta = \frac{v_0^2 + 2a_e z_0}{2a_e l_e} \quad (2.8b)$$

Les deux relations 2.7 deviennent alors :

$$(1) \quad v_e^2 = 2a_e l_e (1 + \beta) \Rightarrow v_e = C(1 + \beta)^{\frac{1}{2}} \quad (C^2 = 2a_e l_e)$$

$$(2) \quad v_f^2 = 2a_e l_e (k + \beta) \Rightarrow v_f = C(k + \beta)^{\frac{1}{2}}$$

ce qui donne l'expression du temps de vol suivante :

<sup>11</sup> La notation utilisée est illustrée dans la Figure 29.

$$T + \frac{v_0}{a_e} = \frac{C}{a_e} \left[ (1 + \beta)^{\frac{1}{2}} + \frac{l_f}{l_e} \frac{(k + \beta)^{\frac{1}{2}} - (1 + \beta)^{\frac{1}{2}}}{k - 1} + \frac{l_d}{l_e} \frac{1}{2(k + \beta)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.9)$$

La constante  $\beta$  (relation 2.8b) est un terme sans dimension dépendant de l'énergie et de la position initiale de la particule. Elle rend ainsi compte à la fois des effets perturbatifs sur le temps de vol de la position initiale  $z_0$  de la particule, c'est-à-dire *l'élargissement spatial*, et de la vitesse initiale, c'est-à-dire *l'élargissement énergétique*. La constante  $k$  (relation 2.8a) est celle qui contient les informations sur la géométrie et les champs électriques des différentes composantes la cellule de temps de vol.

Afin de s'affranchir des défauts de collection liés à l'énergie cinétique initiale de la particule, il est nécessaire de travailler avec une force électrostatique beaucoup plus importante que cette énergie cinétique initiale. On impose ainsi la condition suivante :

$$E_0 = \frac{1}{2} m v_0^2 \ll E_e$$

De plus, pour des raisons évidentes de résolution, il est nécessaire que la zone de collision soit la plus petite possible :

$$z_0 \ll l_e$$

Ces conditions de fonctionnement impliquent :

$$\beta \ll 1$$

L'expression générale du temps de vol  $T$  (équation 2.9) se simplifie et prend la forme suivante :

$$T = \frac{C}{a_e} \left[ 1 + \frac{l_f}{l_e} \frac{k^{\frac{1}{2}} - 1}{k - 1} + \frac{l_d}{l_e} \frac{1}{2k^{\frac{1}{2}}} \right] - \frac{v_0}{a_e}$$

Comme  $a_e = \frac{q}{m} E_e$  et  $C^2 = 2a_e l_e$ , le premier terme peut être factorisé par  $\sqrt{\frac{m}{q}}$  :

$$T = \sqrt{\frac{m}{q}} \left( \sqrt{\frac{2l_e}{a_e}} \left[ 1 + \frac{l_f}{l_e} \frac{k^{\frac{1}{2}} - 1}{k - 1} + \frac{l_d}{l_e} \frac{1}{2k^{\frac{1}{2}}} \right] \right) - \frac{v_0}{a_e} \quad (2.10)$$

Les termes en  $\sqrt{k}$  contiennent également le rapport masse sur charge. Expérimentalement, on écrit donc le temps de vol sous cette forme plus usuelle :

$$T = T_0 \left( \sqrt{\frac{m}{q}} \right) - \frac{m v_0}{q E_e} \quad (2.11)$$

où  $T_0$  représente alors le temps de vol de la particule quand sa vitesse initiale est nulle.

### ***L'élargissement énergétique***

L'élargissement énergétique s'obtient en dérivant l'expression du temps de vol  $T$  par rapport à  $v_0$  pour  $z_0$  constant. D'après l'expression 2.10 de  $T$ , on obtient :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial v_0} \right|_{z_0 = \text{cte}} = \frac{1}{a_e} = \frac{m}{q E_e} \quad (2.12)$$

Le champ d'extraction est donc l'outil principal pour minimiser l'élargissement énergétique.

L'élargissement énergétique peut toute fois s'avérer intéressant puisqu'il peut donner des indications sur l'énergie cinétique emportée par les fragments lors de la collision (voir étude montrée au §6.4). Selon les études à réaliser, il existe un compromis entre la résolution spectrale et la résolution

sur les informations énergétiques. La technique du temps de vol n'est évidemment pas la plus indiquée pour la mesure des énergies cinétiques mais permet d'en avoir une approche pertinente.

### *L'élargissement spatial*

L'élargissement spatial est quant à lui plus problématique. Contrairement à l'élargissement énergétique, il ne contient aucune indication sur la collision et apparaît ainsi purement négatif. Les spectromètres de type Wiley-McLaren n'offrent qu'une correction au premier ordre de cet élargissement. Dans [134], J.H.D. Eland donne les conditions de focalisation au second ordre.

Réalisons un développement de Taylor en fonction de  $\beta$  autour de 0 jusqu'à l'ordre 2, de l'expression du temps de vol  $T$ . Pour obtenir la condition de focalisation au premier ordre, déterminé par Wiley et McLaren, il nous faut annuler le coefficient du développement de Taylor de l'ordre 1 ; on obtient ainsi l'expression :

$$l_d = 2k^{\frac{3}{2}}l_e \left( 1 - \frac{l_f}{l_e} \frac{1}{k + \sqrt{k}} \right)$$

La condition au second ordre, donné par J.H.D. Eland, s'obtient de la même manière à partir de l'ordre 2 du développement de Taylor :

$$\frac{l_f}{l_e} = k - 1 - \frac{4}{3(\sqrt{k} - 1)} - \frac{2}{3(\sqrt{k} + 2)} \quad (2.13)$$

Ce qui nous amène à une nouvelle formule de la longueur de la zone de dérive :

$$l_d = 2l_e k^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\sqrt{k} - 1}{k + \sqrt{k} - 2} \right) = l_f \left( 2 + \frac{6}{k - 3} \right) \quad (2.14)$$

La formule 2.14 donne les relations entre les longueurs des différentes zones de champ du temps de vol pour obtenir une focalisation au second ordre contre l'élargissement spatial. Les différentes valeurs sont déterminables, comme on le verra plus loin, grâce à des simulations numériques. Typiquement, on s'aperçoit que  $l_e \gg l_f$  et  $a_e \ll a_f$ , ce qui implique  $l_d \approx 2l_e k$ .

#### **2.3.1.2 Détection des ions**

La géométrie des cellules de temps de vol ionique et électronique a été déterminée avec l'aide de simulations Monte-Carlo, en s'aidant de l'étude de J.H.D. Eland. Les trajectoires des ions dans le spectromètre de masse ont été calculées : les différentes grandeurs du spectromètre étaient ajustées pour satisfaire aux conditions de focalisation spatiale.

La simulation a donné la géométrie suivante. La taille de la zone d'extraction,  $l_e$ , est de 1,5 cm de part et d'autre du centre de collision. Cette zone d'extraction est jalonnée de 8 électrodes de garde de 1 mm de largeur, espacé de 2 mm, sauf au niveau du centre collisionnel où l'écart est de 6 mm pour laisser passer le faisceau projectile et le jet de  $C_{60}$ . Ces électrodes ont pour but d'assurer l'homogénéité du champ dans toute la zone. Afin que le potentiel soit correctement réparti entre chaque électrode, une résistance  $R$  est placée entre chaque paire d'électrodes adjacentes, sauf au centre où c'est une résistance de  $3R$  qui est nécessaire.

La zone de focalisation présente une largeur de 3 mm. Le champ à appliquer dans cette zone dépend, comme le montre l'équation (10), de la valeur du champ d'extraction à géométrie fixée, et a été déterminé comme étant 10,55 fois plus grand que le champ extracteur. La zone de dérive quant à elle est longue de 15,71 cm, à laquelle il faut ajouter la longueur de la zone de post-accélération 2 mm, ce qui donne 15,91 cm.

Comme vérification de cette méthode, on peut appliquer les formules de J.H.D. Eland pour déterminer par exemple la longueur de la zone de dérive : la valeur obtenue est de 15,83 cm, valeur cohérente avec celle déterminée par simulation Monte-Carlo.

### ***Pulser l'extraction***

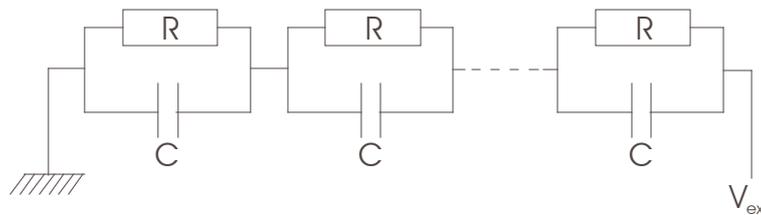
Comme pour la pulsation du faisceau, l'intérêt de pulser le champ extracteur sera expliqué plus en détail dans la partie 2.4. On retiendra ici aussi pour l'instant que c'est un mode de fonctionnement efficace pour améliorer la résolution en temps de vol.

La difficulté posée par cette pulsation est le temps de montée sur chaque électrode déterminée par le couple  $R_j C_j$  entre chaque électrode. D'un point de vue électrique, chaque paire d'électrodes forme un condensateur : il est donc là aussi nécessaire de placer des condensateurs dont la valeur permet de négliger cette valeur intrinsèque au montage. La tension sur une électrode  $n$  s'exprime en fonction de la tension d'extraction appliquée (en impédance complexe) :

$$V_n = V_{\text{ext}}(\omega) \frac{\sum_{j=1}^n \frac{R_j}{jC_j R_j \omega + 1}}{\sum_{i=1}^{n_{\text{max}}} \frac{R_j}{jC_i R_j \omega + 1}} = \frac{n}{n_{\text{max}}} V_{\text{ext}}(\omega)$$

où  $n_{\text{max}}$  est le nombre maximal d'électrodes. Le schéma du montage est montré Figure 30.

Ainsi, si la valeur  $R_j C_j$  est constante, la tension de chaque électrode évoluera temporellement comme la tension appliquée. On a choisi de prendre des valeurs  $R_j$  et  $C_j$  identiques pour chaque électrode<sup>12</sup>. Les valeurs de  $C$  et  $R$  importent peu, pourvu que  $C$  soit beaucoup plus grande que celle propre aux électrodes de garde ( $\sim$ pF).



**Figure 30** Câblage des électrodes de garde de la zone d'extraction.

Chaque couple RC correspond à une électrode.

### ***Galette à micro-canaux et grille de répulsion***

La détection des particules émises est réalisée grâce à des galettes à micro-canaux (sur les deux spectromètres de masse). Le fonctionnement d'une galette à micro-canaux (*multi channel plate* en anglais, MCP) est rappelé dans la Figure 31 (particule 1). Lorsqu'un ion heurte la galette dans un canal, une gerbe électronique est créée. Chaque électron de cette gerbe va heurter à son tour la paroi du canal créant une nouvelle gerbe. Le nombre d'électrons créés s'amplifie après chaque gerbe. Le courant de sortie du canal (dans le schéma, conformément au montage dans le détecteur, deux galettes ont été installées pour maximiser le signal de sortie) est récupéré sur une anode dont le potentiel est tel que :

$$V_{\text{anode}} = V_{\text{entrée}} + 2\text{kV}$$

valeur donnée par le constructeur<sup>13</sup> pour un signal maximal : c'est le courant sur l'anode qui est récupéré et traité (voir partie 2.3.3) pour comptage. Selon ce principe, on comprend le rôle de la zone de *post-accelération* (Figure 29). Cette zone très courte (5 mm) permet de donner une forte énergie cinétique aux particules incidentes. Pour optimiser la détection, il est nécessaire d'étudier l'évolution de l'efficacité de détection avec la post-accelération ; cette étude a été réalisée dans la partie 2.3.3.

Les galettes que nous utilisons sont de marque Hamamatsu. Elles ont un diamètre de 25 mm et une épaisseur de 0,48 mm ; les canaux ont un diamètre de 12  $\mu\text{m}$  et long de 0,48-0,50 mm pour une inclinaison comprise entre 5 et 15°.

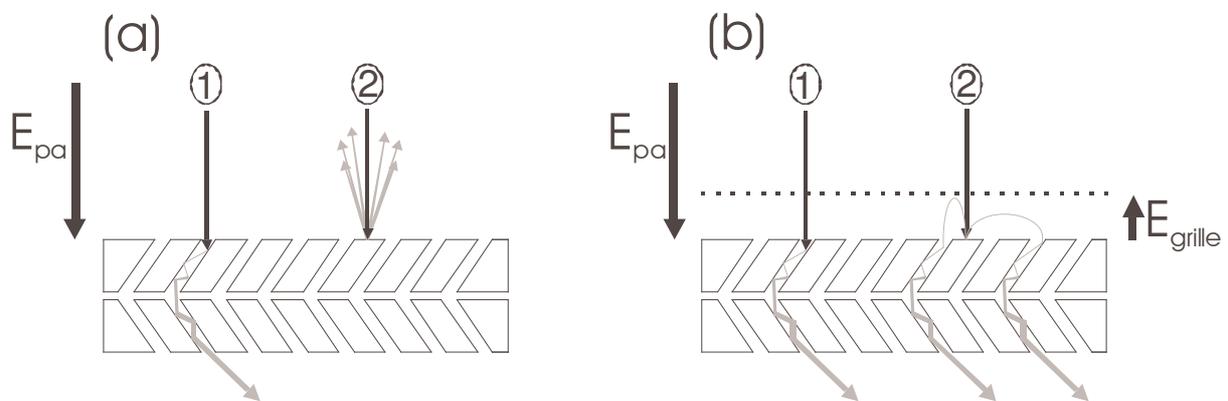
<sup>12</sup> Sauf au centre qui prendra une valeur  $C/3$  et  $3R$  car la distance entre les électrodes est plus grande pour laisser passer le faisceau.

<sup>13</sup> 1 kV par galette.

Le problème principal des MCP réside dans le fait que, pour être détecté, l'ion doit heurter la galette dans un canal (particule 1 de la Figure 31). S'il heurte la galette hors d'un canal (particule 2), les électrons secondaires générés sont extraits de la galette et dirigés à l'opposé de celle-ci à cause du champ de post-accélération : l'ion ne sera pas détecté. L'efficacité de détection sur la galette est donc déterminée par le rapport de la surface de la face d'entrée des canaux sur la surface (OAR<sup>14</sup>) :

$$\epsilon_{\text{MCP}} = \text{OAR} = \frac{\sum S_{\text{canal}}}{S_{\text{total}}} = 60\% \quad (2.15)$$

L'efficacité de détection est donc au maximum de 60%. Pour pallier ce problème, Deconihout et al [135] ont imaginé de placer une grille devant la MCP (schéma de droite Figure 31). Ils ont montré qu'un faible champ, appliqué à la grille, suffisait pour repousser les électrons secondaires vers la galette avec une probabilité importante que quelques-uns d'entre eux tombent dans un canal : l'ion devient ainsi détectable. L'efficacité de détection augmente alors jusqu'à  $85 \pm 1\%$  pour un champ de  $25 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ , avec une grille de transmission de 95%. Nous avons réalisé un tel montage en plaçant une grille de transmission 95% à 2 mm de la face avant de la galette : l'efficacité et l'étalonnage du montage sont montrés au paragraphe 2.3.3.



**Figure 31 Illustration du comportement des galettes à micro-canaux.**

(a) si la particule ne heurte pas la galette dans un canal, elle n'est pas détectée : c'est le principal handicap d'une galette à micro-canaux.

(b) le champ de répulsion  $E_{\text{grille}}$  permet de repousser les électrons secondaires vers la MCP : l'efficacité de détection n'est plus limitée par l'OAR.

### 2.3.1.3 Détection des électrons

La cellule de détection des électrons a été bâtie, comme celle des ions, à l'aide d'une simulation Monte-Carlo en se basant sur une structure de spectromètre de masse à deux champs.

La cellule est donc constituée d'une zone de focalisation, une zone de dérive et une zone de post-accélération, avec comme détecteur deux galettes à micro-canaux dans le même montage que montré dans la partie précédente. Le but de ce détecteur n'était pas de faire une analyse en énergie des électrons, mais d'avoir la plus grande efficacité de détection possible sur la plus grande gamme énergétique. Une zone de dérive de taille nulle était la solution idéale avec cet objectif. Malheureusement, pour de raisons de géométrie dans la chambre de collisions (disposition du CMA, voir Figure 28), il n'a été possible de limiter la taille de cette zone à 5,4 cm. La zone de focalisation fait 2 mm, et de post-accélération 3 mm. La détection se fait en utilisant également des galettes micro-canaux.

La Figure 32 montre une coupe transverse du détecteur des électrons. Les lignes de potentiel ont été simulées grâce à SIMION 7.0 ainsi que les trajectoires des électrons.

<sup>14</sup> OAR = open area ratio, rapport de la surface ouverte sur la surface totale.

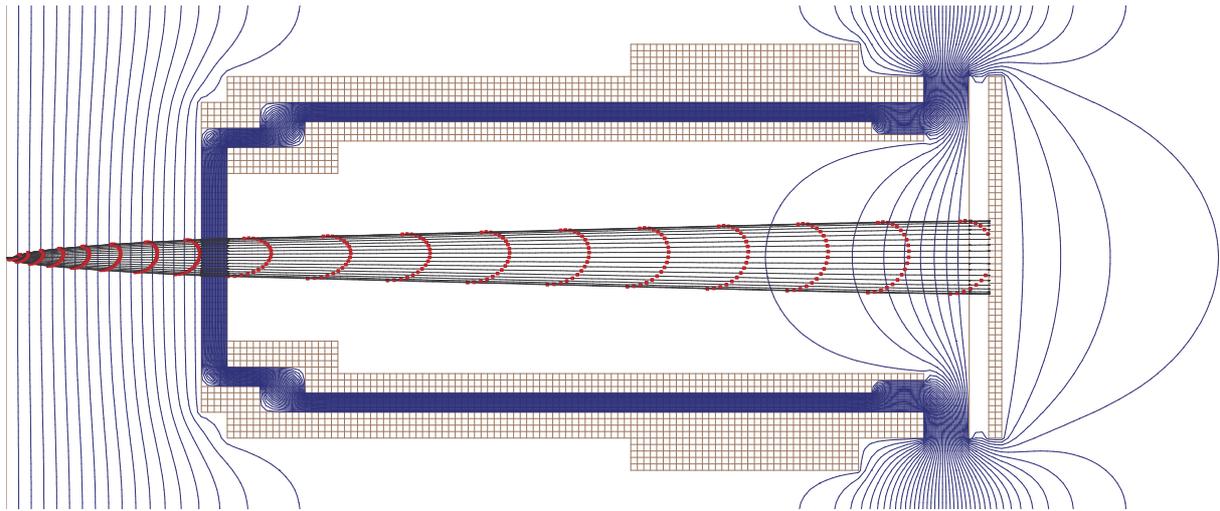


Figure 32 Coupe transverse du spectromètre de temps de vol à deux champs des électrons.

Simulation réalisée à l'aide de SIMION 7.0 : les trajectoires sont celles d'électrons émis de la zone de collision avec une énergie cinétique de 2 eV et à une distance du centre de la zone de collision comprise entre 0 et 2 cm, et un angle d'émission azimutale allant de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$  ; chaque point rouge représente la position d'un électron dans le temps, le pas temporel entre chaque pointe est de 400 ps. En bleu, sont présentées les lignes de potentiel. On remarque la « bulle » de potentiel entre la post-accélération et la zone de dérive, qui a un effet focalisateur mais négligeable pour les électrons.

### *Efficacité de détection*

La simulation Monte-Carlo permet d'estimer l'efficacité de détection géométrique de la cellule. La courbe grise (triangle) de la Figure 33 présente le résultat issu de la simulation. On constate que la détection est de 100 % pour les électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à 15 eV.

Pour estimer l'efficacité de détection réelle, il ne faut pas oublier, comme dans la cellule ionique, la présence de grilles de séparation des zones, au nombre de deux (extraction-focalisation et focalisation-dérive), et tenir compte de la surface réelle de détection de la galette micro-canaux (OAR=60%) : la courbe marquée par les points carrés noirs tient compte de ces corrections. L'efficacité maximale chute alors à 55%.

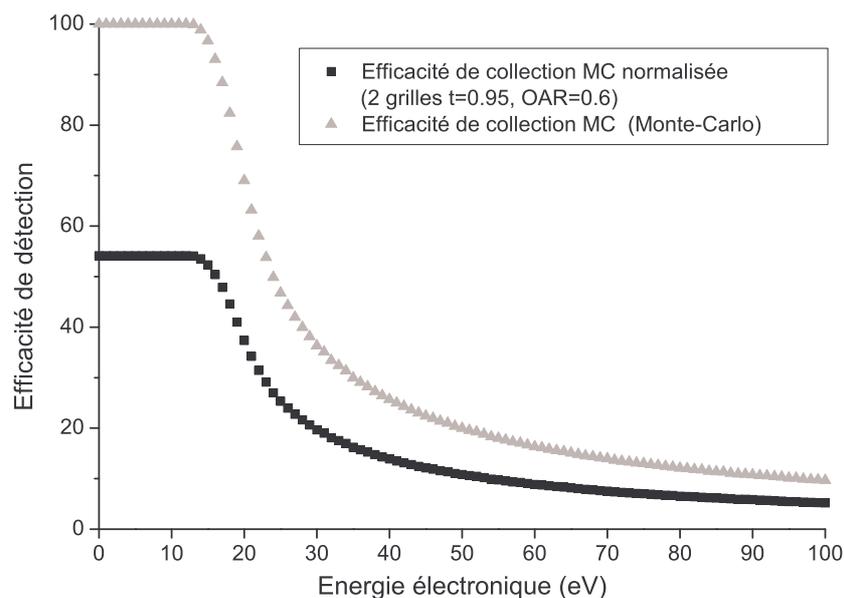


Figure 33 Efficacité de détection de la cellule de temps de vol des électrons, calculée grâce à une simulation Monte-Carlo.

Pour ce détecteur, la post-accélération repousse naturellement les électrons secondaires de la MCP (contrairement aux ions Figure 31) : l'installation d'une répulsion d'électrons secondaires peut donc paraître inutile. Cependant, le champ vu par les électrons secondaires (quelques eV) grâce au repousseur est nettement moins important que celui dû à la post-accélération (plusieurs keV) : sous la post-accélération, les électrons secondaires, qui sont en général de faible énergie cinétique (quelques eV), sont repoussés presque sur place et n'ont aucune chance de retomber dans les canaux. Cet effet, la simulation ne peut en rendre compte : il est donc nécessaire de mener une étude expérimentale pour vérifier l'effet positif supposé de ce dispositif. Le résultat est montré paragraphe 2.3.3.

### 2.3.2 L'analyseur miroir cylindrique

Ce détecteur analyse en énergie les électrons émis à un angle donné lors des collisions. Le schéma de la Figure 34 présente son principe de fonctionnement, élaboré par J. S. Risley [136] en 1972. Les électrons émis à  $35^\circ$  rentrent naturellement dans le détecteur. La tension appliquée entre les cylindres externe et interne (dite *tension d'analyse*) ne permet qu'aux électrons d'une certaine énergie cinétique d'avoir l'unique trajectoire possible (délimitée par des fentes) pour converger vers le channeltron, qui tient lieu de détecteur (le signal de sortie d'un channeltron est équivalent à celui d'une MCP). Juste avant le channeltron, les électrons subissent une post-accélération de 300 eV pour optimiser la détection. Des électrodes de garde en fin et en début de parcours évitent les effets de bord (champ de fuite) qui perturberaient sans cela la trajectoire des électrons.

Pour éviter tout champ magnétique perturbateur, la chambre de collision est blindée au mumétal, alliage à base de nickel fabriqué spécialement pour le blindage magnétique. Je rappelle également que le chauffage du four de  $C_{60}$  (§2.2 page 55) est assuré par le bobinage d'un élément chauffant bifilaire pour éviter de générer un champ magnétique. Enfin, des bobines de Helmholtz (cf. Figure 24) compensent l'influence du champ magnétique terrestre. Grâce à l'ensemble de ces précautions, le champ magnétique dans la chambre de collision n'excède pas 4 mG dans toutes les directions.

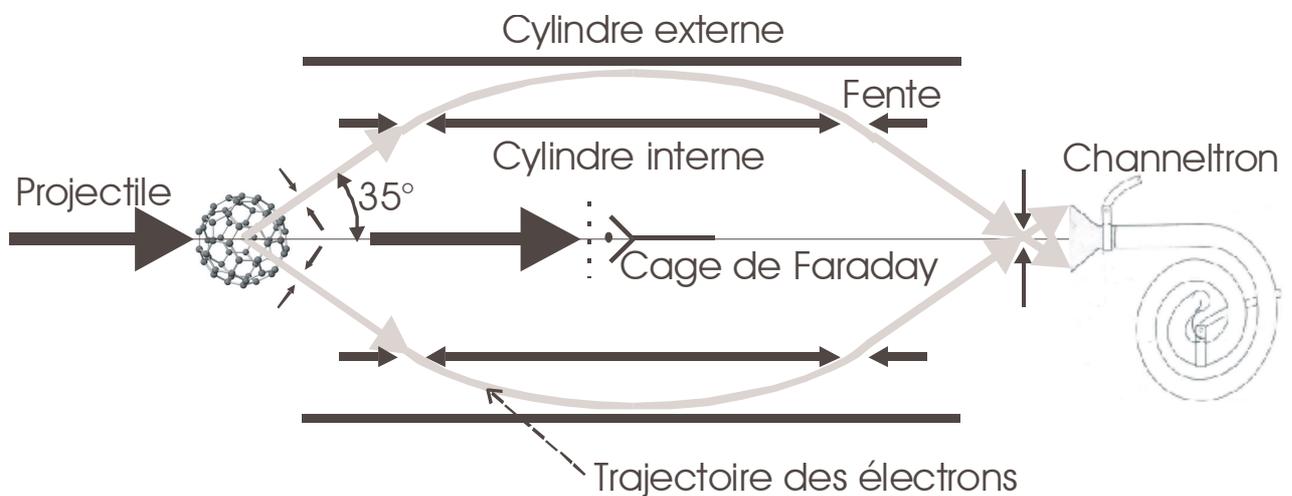


Figure 34 Schéma illustrant le montage et le principe de l'analyseur miroir cylindrique utilisé pour analyser en énergie les électrons éjectés par collision avec le  $C_{60}$ .

Un repousseur d'électrons placé devant la cage de Faraday empêche aux électrons suivant le faisceau de passer à l'intérieur, et aux électrons secondaires créés par le faisceau dans la cage de sortir pour polluer les spectres. Le

temps de parcours des électrons dans l'analyseur est :  $T_{CMA} [\text{ns}] = \frac{307,8}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$ .

#### **Suppression du bruit de fond : temps de vol des électrons dans le CMA**

Le temps de parcours d'un électron dans le CMA, c'est-à-dire le temps écoulé entre son émission de la cible et son arrivée sur le détecteur (ici le channeltron), est égal à :

$$T_{\text{CMA}} = \frac{l_{\text{CMA}}}{v_x}$$

où  $x$  désigne l'axe de symétrie du CMA et  $v_x$  la vitesse de l'électron le long de cet axe, et  $l_{\text{CMA}}$  la longueur du CMA. Pour un électron d'énergie  $E = \frac{1}{2} m_e v^2$ , la composante  $v_x$  de la vitesse s'écrit :

$$v_x = v \cos \theta = \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cos \theta$$

Ainsi, le temps de vol de l'électron dans le CMA est donné par la formule :

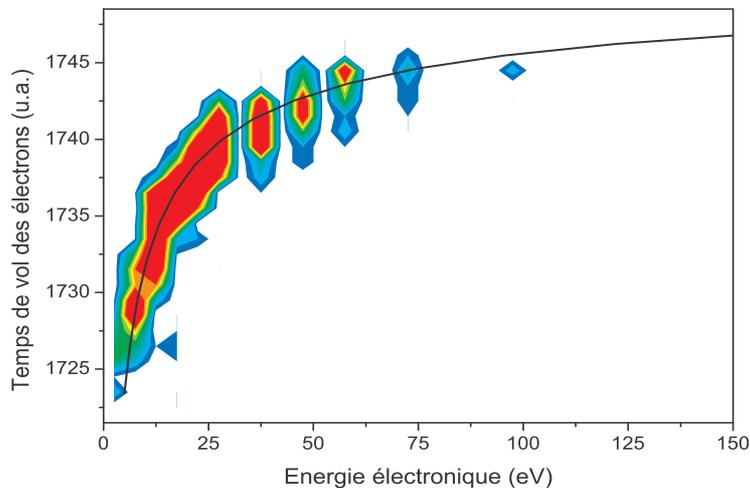
$$T_{\text{CMA}} = \sqrt{\frac{m_e}{2E}} \frac{l_{\text{CMA}}}{\cos \theta} \quad (2.16)$$

Dans notre cas,  $l_{\text{CMA}}=15,5$  cm et  $\theta=35^\circ$ , on obtient ainsi l'expression suivante :

$$T_{\text{CMA}} [\text{ns}] = \frac{307,8}{\sqrt{E[\text{eV}]} } \quad (2.17)$$

Grâce à cette formule, en mesurant le temps de vol des électrons détectés par le CMA corrélée à la tension d'analyse, nous pouvons distinguer les électrons issus de la collision des électrons parasites et du bruit de fond.

Pour l'exemple, la Figure 35 montre le spectre d'électrons, issu de la collision  $\text{H}_3^+ - \text{C}_{60}$  à 60 keV, tracé en mettant en relation le temps de vol des électrons et l'énergie électronique. La comparaison entre la courbe théorique et les électrons détectés permet de garder uniquement les « bons » électrons. Cette propriété est particulièrement utile lorsque l'on réalise des expériences de spectroscopie d'électrons au comptage de l'ordre du bruit de fond du CMA ( $\sim 1 \text{ é.mn}^{-1}$ ).



**Figure 35 Temps de vol des électrons dans le CMA en fonction de leur énergie.**

Légende : en couleur = intensité du comptage des électrons ; trait plein = temps de vol théorique (relation 2.17).

### *Mesure de sections efficaces*

Les résultats d'expérience de collisions, particulièrement ceux relatifs à la production d'électrons, sont en général exprimés en terme de section efficace, ce qui permet un affranchissement des conditions expérimentales susceptibles de variations (courant projectile, densité cible ...).

Une section efficace de collision  $\sigma$  se définit comme tel (voir Figure 36a) :

$$dN = F_p \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (2.18)$$

où  $F_p$  est le flux de projectiles,  $dN$  le nombre de particules diffusées par unité de temps,  $(\theta, \varphi)$  sont les coordonnées angulaires du flux de particules diffusées (ou du détecteur), et  $d\Omega$  l'angle solide d'émission. Lorsqu'un faisceau incident d'intensité  $I_0$  traverse un milieu homogène de densité  $n$  et de longueur  $\ell$ , l'intensité  $I$  du faisceau sortant s'exprime (loi de Beer-Lambert, Figure 36b) :

$$I = I_0 e^{-n\sigma_{\text{tot}}\ell}$$

où  $\sigma_{\text{tot}}$  est la section efficace totale de collision. Dans notre cas, la densité cible est très faible (régime de collision unique); en réalisant un développement limité pour  $n$  autour de 0, l'équation ci-dessus peut être approchée par :

$$I = I_0 (1 - n\sigma_{\text{tot}}\ell)$$

Si  $N$  est le nombre de particules ayant réagi, on a alors :

$$\frac{dN}{dt} = I_0 n\sigma_{\text{tot}}\ell \Rightarrow N = n\sigma_{\text{tot}}\ell \int I_0 dt = n\sigma_{\text{tot}}\ell Q_0$$

Bien sûr, en pratique,  $N_{\text{mesuré}} = \varepsilon N$  où  $\varepsilon$  est l'efficacité de détection de l'espèce donnée ; ainsi :

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{N_{\text{mesuré}}}{\varepsilon n\ell Q_0} \quad (2.19)$$

Dans notre cas, les sections efficaces mesurées dépendent de l'angle d'émission ( $35^\circ$ ) et de l'énergie, elles sont doublement différentielles [137] :

$$\frac{\partial^2 \sigma_{\text{tot}}(\theta, E)}{\partial \Omega \partial E} = \frac{N_{\text{mesuré}}(\theta, E)}{\varepsilon n\ell Q_0 \Delta E \Delta \Omega} \quad (2.20)$$

Il apparaît ainsi nécessaire de connaître la charge accumulée  $Q_0$  du faisceau projectile. Cette mesure est réalisée grâce à la cage de Faraday (Figure 28 et Figure 34). En effet, le nombre de particules entrant en collision est négligeable ( $<1\%$ ), la mesure de courant projectile après la collision est donc parfaitement acceptable comme mesure du faisceau incident. Par simplicité, les mesures se font à charge constante. La construction d'un spectre suit le processus suivant :

- application de la tension d'analyse
- lecture de la charge accumulée sur cage de Faraday
- lorsque la charge a atteint une valeur prédéfinie, une autre tension d'analyse est appliquée

Le second paramètre auquel nous avons accès est l'efficacité de détection. Nous pouvons la déterminer en comparant les spectres mesurés avec des spectres témoins sur des systèmes collisionnels très étudiés. Je détaille dans le paragraphe 2.3.3 l'étude qui a été faite.

En ce qui concerne les autres paramètres, liés au jet de  $C_{60}$  (densité et longueur), il est très difficile de les déterminer expérimentalement avec précision. Nous n'avons pas réalisé ces mesures. Les sections efficaces obtenues sont donc intrinsèquement relatives.

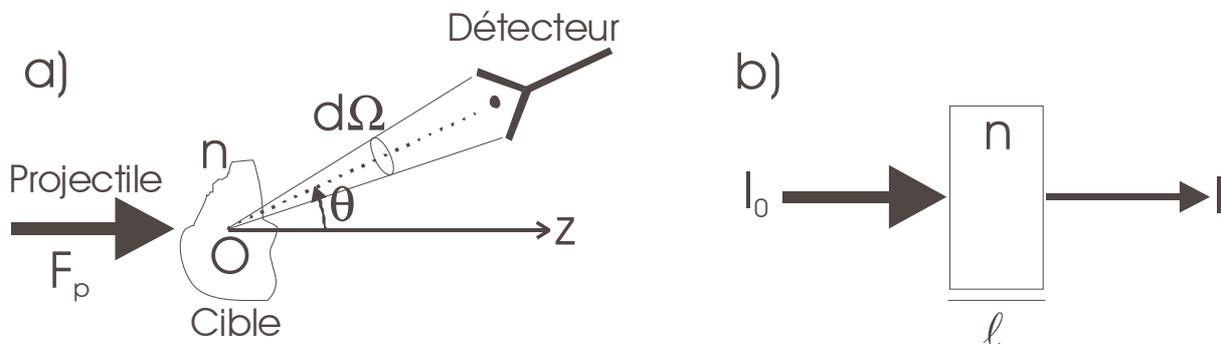


Figure 36 Illustrations du principe de section efficace.

### 2.3.3 Mode de fonctionnement

L'intérêt de maximiser l'efficacité de détection prend tout son sens lorsque l'on considère les mesures en corrélations. En effet, si l'efficacité de détection est  $\varepsilon$  pour un seul ion, cette efficacité devient  $\varepsilon^n$  pour détecter  $n$  ions en corrélations. Ainsi, à titre de comparaison :

$$\varepsilon = 60\% \Rightarrow \varepsilon^2 = 36\% \Rightarrow \varepsilon^3 = 22\% \Rightarrow \varepsilon^4 = 13\%$$

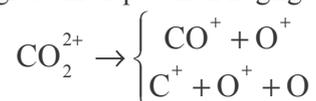
$$\varepsilon = 90\% \Rightarrow \varepsilon^2 = 81\% \Rightarrow \varepsilon^3 = 73\% \Rightarrow \varepsilon^4 = 66\%$$

Une amélioration de quelques % de l'efficacité de détection permet la détection des évènements à forte multiplicité. Il est donc primordial d'optimiser chaque élément des spectromètres de masse. Dans la partie précédente, nous avons vu comment étaient liées les zones d'extraction et de focalisation, et pourquoi la post-accélération et le dispositif de type *Deconihout* étaient utilisés. Il nous faut maintenant déterminer quels champs appliquer.

#### **Extraction des ions de recul**

La Figure 37 présente le résultat de l'étude sur l'évolution de la détection des ions en fonction de l'intensité du champ extracteur<sup>15</sup>. L'étude a été faite sur la molécule  $\text{CO}_2$ , dont les modes de dissociation sont bien connus [138-142].

En collision avec  $\text{H}^+$  [142], les ions  $\text{CO}_2^+$  sont produits par ionisation ou capture. L'énergie cinétique de ces ions est ainsi presque nulle. Cette faible énergie cinétique initiale rend cet ion quasi insensible au changement de l'intensité du champ extracteur. Les autres ions formés, comme  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ , peuvent par contre avoir des énergies cinétiques non négligeables. Ainsi les réactions suivantes :



produisent des  $\text{O}^+$  respectivement de  $\sim 4$  ou  $\sim 8$  eV et des  $\text{CO}^+$  de  $\sim 2$  eV. Ainsi, le rapport,

$$R = \frac{I(\text{X}^+)}{I(\text{CO}_2^+)}, \text{ avec } \text{X}^+ = \text{CO}^+, \text{C}^+ \text{ ou } \text{O}^+$$

est un bon indicateur de l'évolution de l'efficacité de détection lorsque le champ extracteur évolue.

Le résultat de cette étude est montré Figure 37. On constate une augmentation de l'efficacité de détection lorsque le champ d'extraction augmente, pour les trois ions testés. Vers  $550 \text{ V.cm}^{-1}$ , le rapport semble atteindre un maximum.

Pour des raisons de stabilité électrique (risque de claquage), nous avons fait le choix de se limiter à un champ de  $600 \text{ V.cm}^{-1}$  (1800 V sur 3 cm). Le champ de focalisation correspondant est  $6333 \text{ V.cm}^{-1}$ .

<sup>15</sup> Les valeurs du champ de focalisation ont été évidemment adaptées à chaque changement de l'extraction.

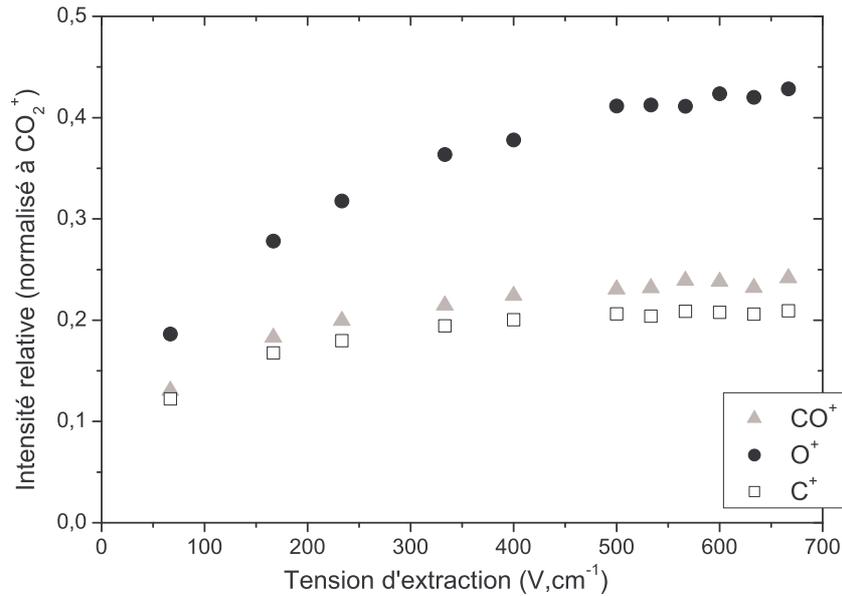


Figure 37 Evolution de l'efficacité de détection de la cellule de temps de vol des ions en fonction du champ extracteur.

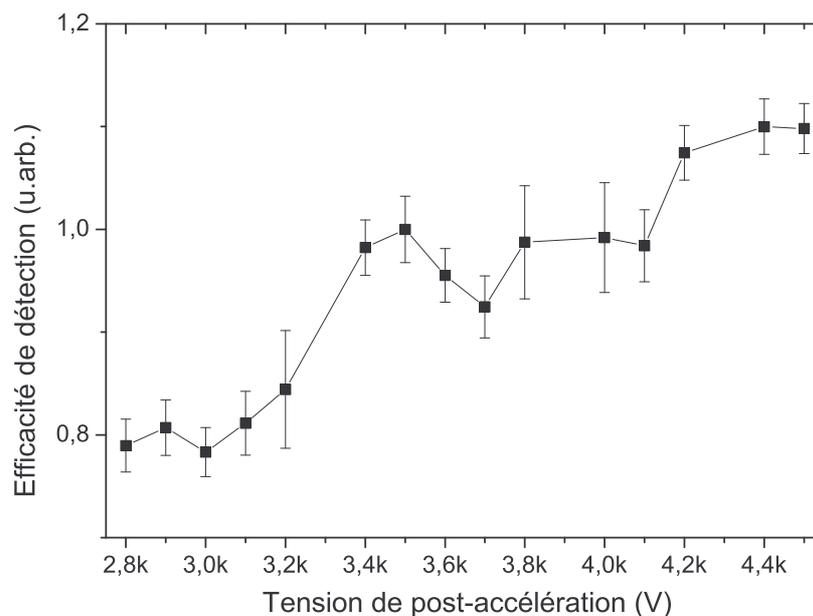
### Post-accélération des ions de recul

Comme je l'ai déjà signalé, le choix de la post-accélération à appliquer est important, et une étude est nécessaire. Son principe est fort simple : à énergie cinétique égale la vitesse diminue lorsque

la masse augmente ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$ ), les petits fragments de carbone monochargés ( $C_n^+$   $n=1-12$ ) sont ainsi peu sensibles à l'évolution de la post-accélération contrairement au fullerène une fois chargé. Donc, dans ce cas précis, l'efficacité de détection est directement proportionnelle au rapport des intensités du pic  $C_{60}^+$  et  $C_n^+$  ( $n=1-12$ ) :

$$\varepsilon_i \propto \frac{I(C_{60}^+)}{I(C_n^+)}$$

La Figure 38 montre la moyenne de ce rapport réalisé sur  $n=1,5,6,10$  et  $11$ . On constate une augmentation nette de ce rapport, et donc de l'efficacité de détection à partir de  $6 \text{ kV.cm}^{-1}$  ( $E_c=3\text{keV}$ ) d'intensité du champ appliqué. Un plateau est atteint pour  $7 \text{ kV.cm}^{-1}$  ( $E_c=3,5 \text{ keV}$ ). Nous avons alors opté pour une tension de  $8 \text{ kV.cm}^{-1}$ , c'est à dire  $5 \text{ keV}$  d'énergie cinétique ( $1 \text{ keV}$  donné par l'extraction +  $4 \text{ keV}$  par la post-accélération): valeur sur le plateau de détection maximale, accessible avec le matériel à disposition et conforme aux normes d'utilisation des MCP. Une valeur plus importante n'aurait rien apporté de plus en terme de détection et pourrait poser des problèmes de stabilité électrostatique (claquage, limite de fonctionnement des alimentations à disposition ...).



**Figure 38 Evolution de l'efficacité de détection ionique en fonction de la post-accélération.**

### ***Galette à micro-canaux : grille de répulsion***

L'étude a porté sur la molécule  $\text{CO}_2$  en collision avec  $\text{H}^+$  à 50 keV.

Pour les ions, nous sommes partis du même principe d'étude que pour la post-accélération. La mesure a consisté à comparer l'intensité des pics des ions  $\text{O}^+$  et  $\text{CO}^+$  à deux ions détectés avec celle du  $\text{CO}_2^+$  en fonction du champ appliqué. Ces rapports ont été normalisés à 60% pour un champ nul. La Figure 39 montre le résultat de l'étude. La variation d'efficacité obtenue est très proche de celle obtenue par Deconihout et al. jusqu'à  $15 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ . L'augmentation est spectaculaire puisque l'on passe de 60% à plus de 90% d'efficacité, c'est-à-dire 50% de gain en efficacité. Ensuite, la courbe de Deconihout et al. décroît avec l'augmentation du champ, ce qui s'explique par le fait que lorsque le champ devient trop important par rapport à l'énergie cinétique des électrons secondaires, ces électrons acquièrent une trajectoire trop petite pour atteindre un canal et ne sont donc pas détectés : schématiquement, ils font du « sur place ». Dans notre cas, on ne constate pas cette diminution et ceci dans les deux expériences montrées (vert et bleu). Bien au contraire, l'efficacité continue d'augmenter. Cette différence est peut-être due à la nature des galettes employées : la distance entre les canaux serait plus petite dans notre cas ; la post-accélération serait plus importante dans notre cas générant une gerbe électronique avec une distribution d'énergie cinétique plus large ou plus importante ou les deux. La comparaison doit tout de même être prudente car les deux montages ne sont pas rigoureusement identiques. De toute évidence, ce dispositif fort simple apporte une très forte augmentation de l'efficacité. Dans la pratique, le champ appliqué est de  $45\text{-}50 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ .

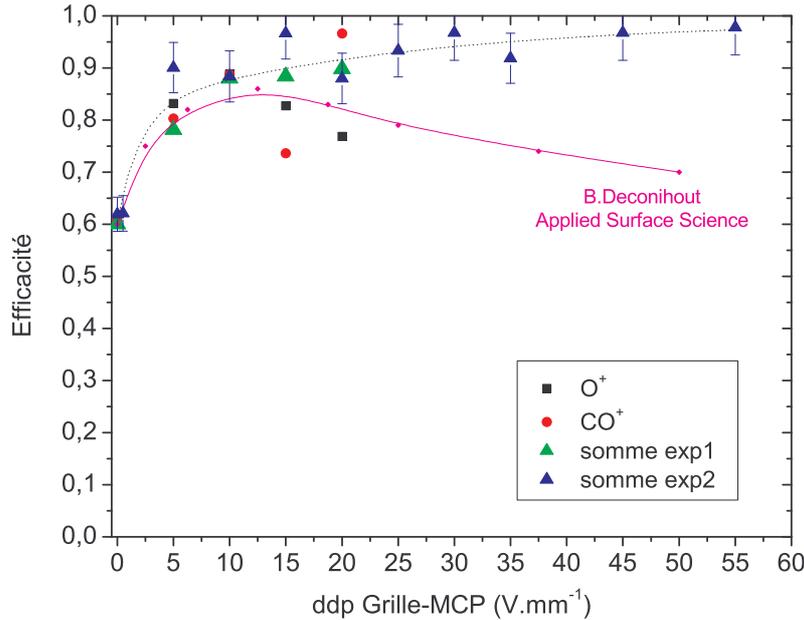


Figure 39 Evolution de l'efficacité de détection grâce au dispositif de répulsion des électrons secondaires [135].

Pour les électrons, nous avons mesuré l'efficacité de détection. Pour ce faire, nous avons appliqué le même type de raisonnement que pour les ions. Si nous considérons les intensités de l'ion  $\text{CO}_2^+$  lorsqu'il est détecté seul ( $I_{\text{CO}_2^+}^{0\bar{e}}$ ) et en corrélation avec un électron ( $I_{\text{CO}_2^+}^{1\bar{e}}$ ), on obtient les expressions suivantes :

$$\begin{cases} I_{\text{CO}_2^+}^{0\bar{e}} \propto \varepsilon_i (1 - \varepsilon_e) \sigma_i + \varepsilon_i \sigma_c \\ I_{\text{CO}_2^+}^{1\bar{e}} \propto \varepsilon_i \varepsilon_e \sigma_i \end{cases}$$

où  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_e$  sont respectivement les efficacités de détection ionique et électronique, et  $\sigma_i$  et  $\sigma_c$  sont les sections efficaces d'ionisation et de capture (que nous ne connaissons pas). On en déduit aisément une expression pour l'efficacité de détection électronique :

$$\varepsilon_e = \frac{I_{\text{CO}_2^+}^{1\bar{e}}}{I_{\text{CO}_2^+}^{1\bar{e}} + I_{\text{CO}_2^+}^{0\bar{e}}} \left( 1 + \frac{\sigma_c}{\sigma_i} \right) \propto \frac{I_{\text{CO}_2^+}^{1\bar{e}}}{I_{\text{CO}_2^+}^{1\bar{e}} + I_{\text{CO}_2^+}^{0\bar{e}}}$$

A un facteur multiplicatif près, la mesure des intensités des pics dans les spectres en corrélation donne l'efficacité de détection recherchée.

La Figure 40 montre le résultat de cette étude. On peut accessoirement apprécier l'excellent accord qui existe entre les deux mesures montrant que le phénomène de capture est parfaitement négligeable à cette vitesse de collision. Ce qu'il est plus important de remarquer, c'est l'augmentation de près 50 % de l'efficacité de détection grâce à la grille. On constate ainsi expérimentalement l'effet positif de ce dispositif.

Pour la suite des manipulations, nous avons choisi la valeur de polarisation de 20 V en adéquation avec le résultat expérimental.

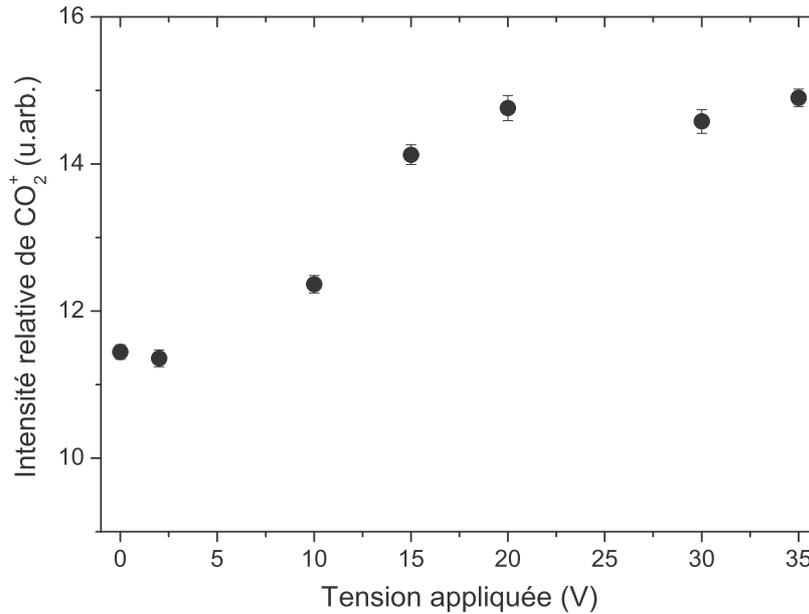


Figure 40 Efficacité de détection électronique de la cellule de temps de vol.

### 2.3.4 Efficacités de détection absolues

Pour finir de caractériser les appareils de détection, leurs efficacités de détection absolues ont été déterminées.

#### *Efficacité de détection absolue des ions de recul*

Pour notre cellule de temps de vol des ions, à titre indicatif, nous pouvons estimer son efficacité de détection absolue grâce à la formule suivante :

$$\epsilon_i = \epsilon_{\text{collection}} t^n \epsilon_{\text{MCP}} \quad (2.21)$$

où  $\epsilon_{\text{collection}}$  est l'efficacité d'extraire les ions émis de la zone de collision que nous estimons très proche de 100%,  $t$  est l'efficacité de transmission des grilles (installées pour éviter les effets de bord et de changement de zone de champ) égale à 95% et  $n$  leur nombre égale à 3 (une à la sortie de la zone d'extraction, la seconde à la sortie de la zone de focalisation et à la troisième devant la MCP), et  $\epsilon_{\text{MCP}}$  est l'efficacité de détection sur la galette à micro-canaux, égale à 90% ; on obtient alors :

$$\epsilon_i \approx 77\%$$

Chaque spectre de corrélations avec le  $C_{60}$  a été analysé pour déterminer l'efficacité de détection (nous verrons pourquoi en fin de chapitre). La méthode utilisée, plus précise que la précédente, est basée sur l'utilisation des spectres en corrélation et sur cette hypothèse : chaque petit fragment ( $C_n^+$ ,  $n < 12$ ) ne peut avoir été émis seul. Ceci a pour conséquence de considérer tous les petits fragments détectés seuls (en coïncidence avec aucun autre ion) comme résultant d'un défaut de détection ; ainsi, le spectre des petits fragments détectés seuls s'exprime :

$$\sigma_{\text{mesuré}}^{1\_ion} = \sum_{m=2}^N \epsilon_i (1 - \epsilon_i)^{m-1} \sigma^{m\_ions} \quad (2.22a)$$

où  $\sigma^{m\_ions}$  est le spectre vrai pour  $m$  ions corrélés. Pour deux petits fragments détectés en coïncidence, la corrélation est possible ; on écrit alors par le même raisonnement :

$$\sigma_{\text{mesuré}}^{2\_ions} = \sum_{m=2}^N \epsilon_i^2 (1 - \epsilon_i)^{m-2} \sigma^{m\_ions} \quad (2.22b)$$

En généralisant, il vient l'expression suivante :

$$\sigma_{\text{mesuré}}^{n\text{-ions}} = \sum_{m=n \neq 1}^N \epsilon_i^n (1 - \epsilon_i)^{m-n} \sigma^{m\text{-ions}} \quad (2.23)$$

Si l'on divise 2.22a par 2.22b, on obtient :

$$\frac{\sigma_{\text{mesuré}}^{1\text{-ion}}}{\sigma_{\text{mesuré}}^{2\text{-ions}}} = \frac{\sum_{m=2}^N \epsilon_i (1 - \epsilon_i)^{m-1} \sigma^{m\text{-ions}}}{\sum_{m=2}^N \epsilon_i^2 (1 - \epsilon_i)^{m-2} \sigma^{m\text{-ions}}} = \frac{1 - \epsilon_i}{\epsilon_i}$$

Ainsi, l'efficacité de détection des ions s'exprime par :

$$\epsilon_i = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{\text{mesuré}}^{1\text{-ion}}}{\sigma_{\text{mesuré}}^{2\text{-ions}}}} \quad (2.24)$$

On peut ainsi en mesurant l'intensité d'un petit fragment en coïncidence avec un autre ion quel qu'il soit et détecté seul, avoir accès à l'efficacité de détection ionique. La moyenne de toutes les efficacités de détection sur l'ensemble des systèmes collisionnels (quatre projectiles) et une gamme d'énergies allant de 1 keV à 130 keV (15 vitesses), donne une valeur de  $78 \pm 4\%$ . Cette valeur apparaît très proche de la valeur estimée.

### ***Efficacité de détection absolue des électrons***

Comme pour les ions, j'ai de manière systématique mesuré l'efficacité de détection électronique lors des expériences de corrélation avec le  $C_{60}$ . On considère ici l'ion  $C_{60}^{2+}$  : comme nous n'utilisons dans cette étude principalement des ions monochargés, la formation d'un ion  $C_{60}^{2+}$  est obligatoirement accompagnée de l'émission d'au moins un électron<sup>16</sup>. La détection d'un  $C_{60}^{2+}$  non corrélé avec un électron est donc consécutif d'un défaut de détection. Ainsi, les intensités de l'ion  $C_{60}^{2+}$  lorsqu'il est détecté seul ( $I_{C_{60}^{2+}}^{0\bar{e}}$ ) et en corrélation avec (au moins) un électron ( $I_{C_{60}^{2+}}^{1\bar{e}}$ ) s'expriment :

$$\begin{cases} I_{C_{60}^{2+}}^{0\bar{e}} = \epsilon_i (1 - \epsilon_e) I_{C_{60}^{2+}}^{1\bar{e}} \\ I_{C_{60}^{2+}}^{1\bar{e}} = \epsilon_i \epsilon_e I_{C_{60}^{2+}}^{1\bar{e}} \end{cases} \Bigg|_{\text{vrai}}$$

On aboutit à la formule suivante pour l'efficacité de détection électronique :

$$\epsilon_e = \frac{I_{C_{60}^{2+}}^{0\bar{e}}}{I_{C_{60}^{2+}}^{1\bar{e}} + I_{C_{60}^{2+}}^{0\bar{e}}} \quad (2.25)$$

La moyenne des résultats donne la valeur de  $42 \pm 2\%$ . Cette valeur n'est pas comparable aux valeurs données par la simulation, puisqu'elle est intégrée sur l'énergie et que nous ne connaissons la distribution en énergie des électrons éjectés d'un  $C_{60}$ .

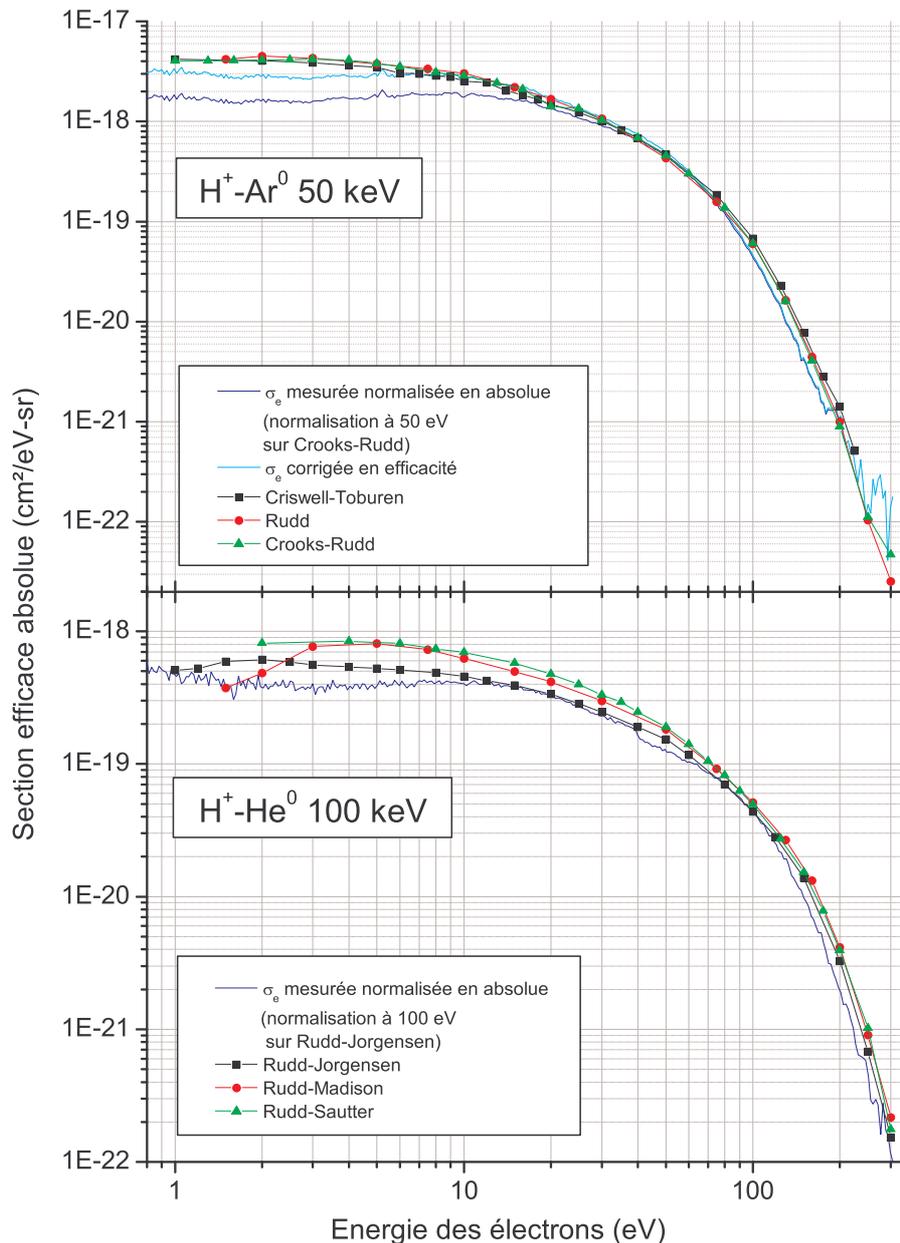
### ***Efficacité de détection du CMA***

La détection des électrons, surtout à faible énergie ( $E_e < 10$  eV), est connue pour être délicate. Tout champ parasite aussi petit soit-il (effet de bord, irrégularité des surfaces ...) est susceptible de dévier leur trajectoire. Pour connaître l'efficacité de détection de notre CMA, il est nécessaire de comparer les spectres mesurés avec notre dispositif avec des spectres référence mesurés en section efficace absolue. Pour ce faire, j'ai choisi deux systèmes collisionnels différents et dont plusieurs

<sup>16</sup> La double capture formant des projectiles anions est négligeable à nos vitesses de collision.

données de sections efficaces absolues, étalées dans le temps, sont disponibles :  $H^+-He^0$  à 100keV [143] (Figure 41 bas) et  $H^+-Ar^0$  à 50keV [144] (Figure 41 haut).

En comparant le spectre mesuré et en moyennant sur les trois données références, pour le premier système collisionnel, j'ai déterminé l'évolution de l'efficacité de détection en fonction de l'énergie électronique (Figure 42). Comme attendu, une chute de l'efficacité de détection est constatée lorsque l'énergie électronique baisse. En interpolant ces points expérimentaux, on obtient une forme analytique de l'efficacité de détection que j'ai appliquée au second système. On peut apprécier l'excellent accord entre les différentes courbes référence et le spectre corrigé (Figure 41 haut).



**Figure 41** Comparaison des spectres mesurés avec des spectres de sections efficaces absolues considérés comme référence.

La formule 2.26, citée Figure 42, a donc été prise comme efficacité de détection du CMA :

$$\eta = 0,96001 - 0,42386 \exp\left(-\frac{E[\text{eV}]}{24,67379}\right) \quad (2.26)$$

Nous verrons par la suite que, régulièrement, des mesures de vérification ont été faites pour s'assurer que cette efficacité n'évoluait pas dans le temps.

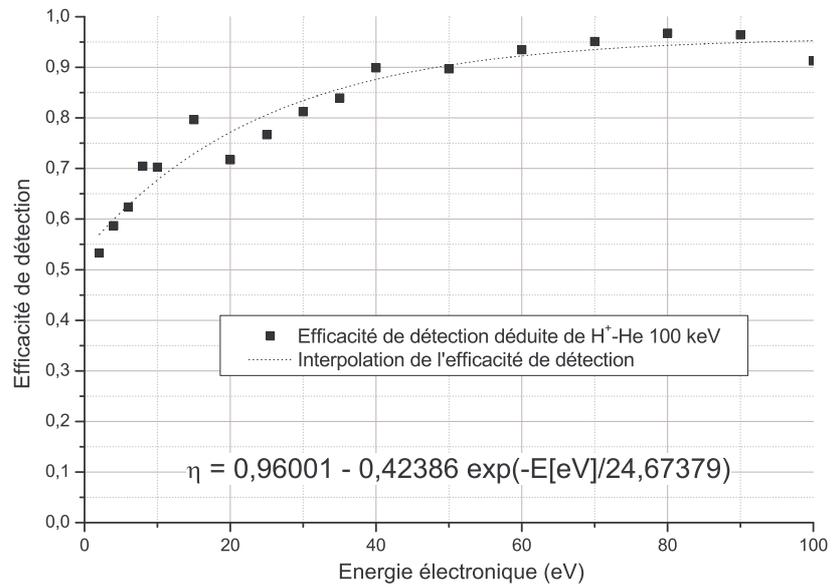


Figure 42 Efficacité de détection du CMA.

## 2.4 Principe de mesure

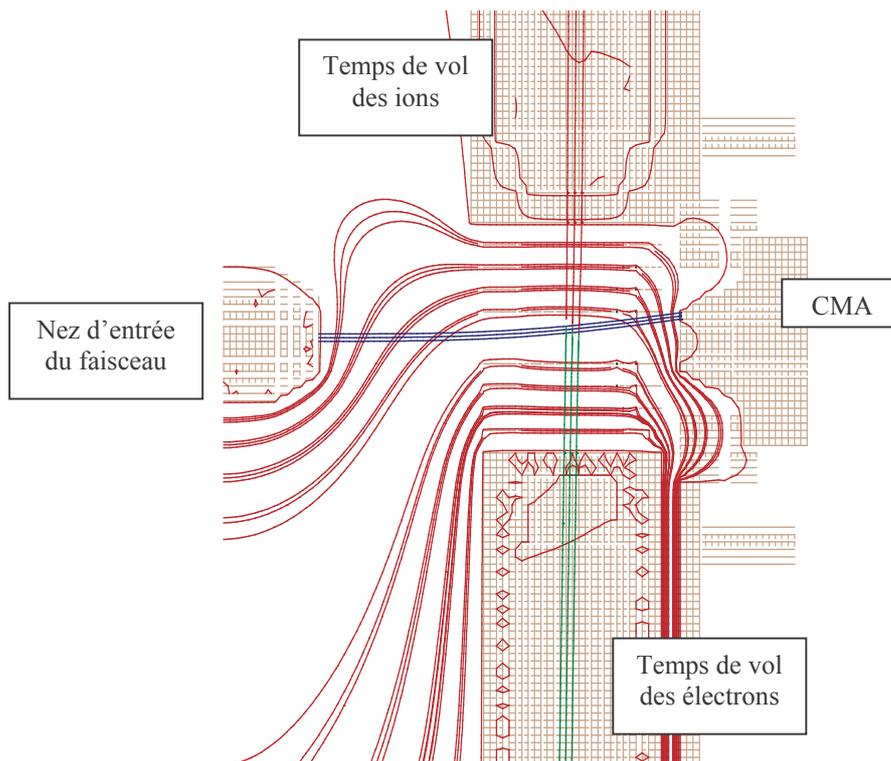
Le traitement et l'enregistrement du signal électronique généré grâce au dispositif de détection est une étape aussi importante que la détection elle-même. Grâce à celle-ci, il est possible de générer, trier, combiner, retarder, associer, limiter, supprimer les signaux issus de la détection. On va voir dans cette partie comment il est possible, à l'instar des cellules de détection, d'optimiser l'acquisition, et ainsi d'améliorer les résultats des expériences.

### *Pulsation du faisceau*

L'intérêt de pulser faisceau a tout d'abord été motivé par la volonté de réaliser des mesures en corrélation où tous les processus sont pris en compte. En effet, comme nous le verrons par la suite, le déclenchement de la mesure de temps de vol demande un *start* signalant le début de la mesure : idéalement, ce *start* est l'instant de la collision.

A faisceau continu, la seule solution est de prendre les électrons au vu de leur temps de vol, entre leur émission et leur détection, négligeable (comparé à ceux des ions), mais cette méthode ne permet la détection que des événements émettant des électrons (phénomène de capture non détecté).

Si l'on pulse le faisceau, l'instant de création du pulse est, à une constante temporelle près (le temps de parcours du pulse de l'endroit où il est créé jusqu'à la zone de collision), l'instant de la collision, pour peu que l'étalement temporel du pulse soit négligeable. La pulsation du faisceau nous offre donc d'une part une meilleure référence temporelle de mesure que les électrons, et d'autre part la possibilité de détecter tous les types d'évènements (avec ou sans électrons).



**Figure 43** Trajectoire du faisceau projectile de 11 keV dans la zone de collision sous un champ d'extraction continu, simulée grâce au logiciel SIMION.

A partir de 11 keV, un faisceau projectile (en bleu) ne traverse plus le centre de la zone de collision et n'atteint plus la cage de Faraday où s'effectue la mesure du courant : il est ainsi nécessaire de pulser l'extraction. Les lignes en rouge sont les équipotentielles.

### ***Pulsation de l'extraction et pulsation du faisceau : spectres de basse énergie, mesure de faisceau d'ions et de sections efficaces***

A extraction continue, plus l'énergie du faisceau est faible, plus il est susceptible d'être dévié. Une simulation SIMION (Figure 43) montre qu'au-dessous de 11 keV, pour l'extraction que nous utilisons ( $600 \text{ V.cm}^{-1}$ ), le faisceau est dévié au point qu'il n'atteint plus la cage de Faraday. Ceci pose plusieurs problèmes. En premier lieu, il n'est plus possible de mesurer le courant du faisceau incident rendant impossible les mesures de section efficace, et privant l'expérimentateur de toute vérification du faisceau durant les mesures. En second lieu, le changement de trajectoire du faisceau dévie d'autant la zone effective de collision : la densité cible vue par le faisceau n'est ainsi plus conservée avec la vitesse de collision, rendant plus hasardeuse encore les mesures de section efficace.

Il apparaît ainsi nécessaire non seulement de pulser le faisceau mais aussi de travailler avec une extraction pulsée. En effet, le déclenchement de l'extraction juste après le passage du pulse évite toute déviation du faisceau. Il assure ainsi (i) la mesure du faisceau incident à tout instant, (ii) la conservation de la zone de collision.

Le dernier intérêt de pulser l'extraction, est, bien que n'ayant pas été la motivation initiale, le gain de résolution temporelle qu'offre cette technique.

### ***Pulsation de l'extraction : amélioration de la résolution***

En travaillant avec des faisceaux pulsés et en extraction continue, la résolution des spectres de temps de vol sera limitée par la largeur temporelle du pulse. En effet, entre un même ion qui est créé par une collision se passant en début de paquet et un ion créé en fin de paquet, la différence de temps de vol sera effectivement la durée du pulse faisceau. Cet effet induira donc un élargissement des pics de temps de vol de la durée du pulse faisceau.

On peut néanmoins supprimer ce problème. Si l'extraction est déclenchée juste après le passage du pulse, le temps de vol des ions créés à n'importe quel instant du paquet sera le même. La limitation de ce mode de fonctionnement réside dans la durée du paquet projectile et l'énergie cinétique maximale des ions créés. En effet, les ions évolueront dans la zone de collision suivant leur énergie cinétique propre jusqu'à ce que l'extraction soit déclenchée. L'entrée du spectromètre des ions de recul est de 6 mm de diamètre ; ainsi, un ion  $\text{C}^+$  (l'ion le plus rapide qu'on puisse avoir) de 100 eV (ce qui est une énergie cinétique importante) ne sortira pas de la zone de collision avant 250 ns : nous possédons ainsi une marge, vis à vis de la largeur du paquet, mais aussi vis à vis du déclenchement de l'extraction. Pulser l'extraction améliore ainsi la résolution en nous affranchissant de la largeur temporelle du pulse, sans créer de contraintes expérimentales fortes.

J'ai expliqué dans la partie 2.1 comment le faisceau était pulsé. Le signal électronique de commande de l'alimentation pulsante est une impulsion positive carrée de fréquence 20kHz. Grâce au module de traitement des signaux CO 4020<sup>17</sup>, on contrôle la durée de ce signal qui est, à une constante près, la durée du pulse (Figure 26).

La pulsation de l'extraction se fait sur le même principe. Un interrupteur BEHLKE<sup>18</sup>, piloté par un signal électronique TTL, commande la mise en tension (je rappelle que la tension d'extraction est de 1800 V) avec un temps de montée mesurée de 10 ns ; la durée de fermeture de l'interrupteur est égale à la durée du signal électronique. Ce signal de commande est ici encore généré grâce au CO 4020<sup>17</sup>. La mise sous tension est commandée en référence de la création du pulse faisceau. Le délai à appliquer pour déclencher l'extraction correspond au temps du trajet des paquets d'ions pour aller de l'endroit où ils sont créés à la zone de collision (Figure 29) :

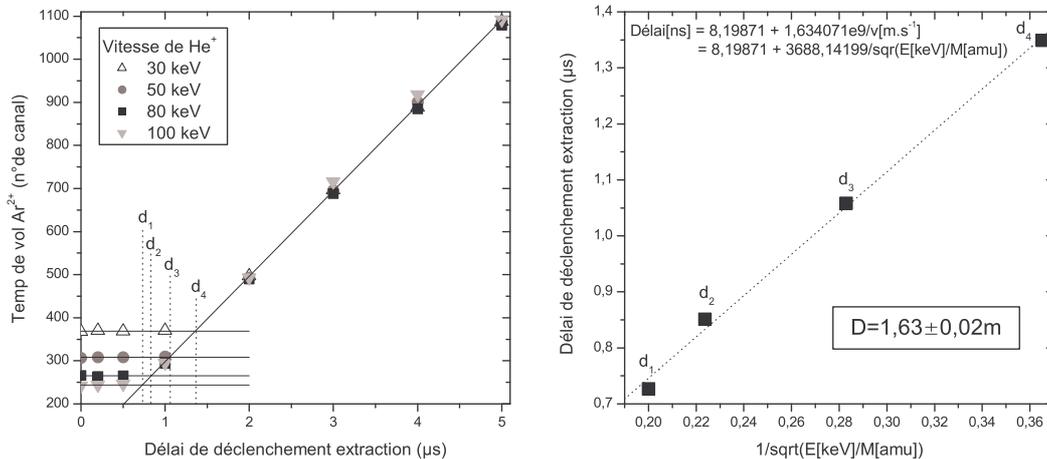
$$\Delta t_{\text{extraction}} = \frac{D}{v} \quad (2.27)$$

<sup>17</sup> Chacun de ces modules possède quatre modules d'opérations différents, avec pour chacun d'entre eux : 4 voies d'entrées possible que l'on peut compléter, plus une voie de Gate commune aux quatre modules ; cinq voies de sortie dont un NIM qui est la somme logique des entrées, son inverse et ses équivalents avec durée du signal réglable (une en TTL, deux en négatifs).

<sup>18</sup> BEHLKE Fast High Voltage Transistor Switch HTS 30 : taux de répétition maximal = 50 kHz, temps de montée = 5 ns, tension maximale = 3kV.

où  $v$  est la vitesse des ions, et  $D$  la distance entre la fente où sont créés les pulses (cf. §2.1) et la zone de collision.

La Figure 44 à gauche montre le résultat d'une étude réalisée pour déterminer le délai à appliquer. Pour l'étude, j'ai simplement mesuré le temps de vol<sup>19</sup>  $T_0$  (centre du pic) d'un ion (ici de l' $\text{Ar}^{2+}$ ) en fonction du délai appliqué entre pulse faisceau et pulse extraction. On observe clairement deux régimes : (i) un plateau où le temps de vol est minimal et reste constant lorsque le délai est nul ou faible, (ii) une augmentation linéaire du temps de vol avec l'augmentation du délai.



**Figure 44** Etude du délai de déclenchement de l'extraction.

Gauche = évolution du temps de vol de l'ion  $\text{Ar}^{2+}$  en fonction du délai appliqué. Droite = évolution du délai à appliquer avec la vitesse du projectile. Système collisionnel :  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}^0$ .

Le plateau correspond au régime d'extraction continue. En effet, si l'extraction est déjà déclenchée lorsque la collision a lieu, le temps de vol aura la même valeur quelque soit le délai : c'est équivalent au régime d'extraction continue. Par contre, lorsque l'extraction est déclenchée après la collision, le temps de vol des ions<sup>19</sup> augmente de la valeur du décalage. Pour faire simple, le temps zéro du spectromètre correspond au moment où la particule voit le champ. Ainsi :

$$T_0^{\text{décalée}} = T_0^{\text{continue}} + t_{\text{décalage}} = T_0^{\text{continue}} + \left( \Delta t_{\text{extraction}}^{\text{appliquée}} - \Delta t_{\text{extraction}} \right) = T_0^{\text{continue}} + \left( \Delta t_{\text{extraction}}^{\text{appliquée}} - \frac{D}{v} \right)$$

Grâce à un tel schéma, on détermine la valeur du décalage à appliquer pour déclencher l'extraction juste après la collision ( $\Delta t_{\text{extraction}}$ ). La Figure 44 à droite montre l'évolution linéaire de cette valeur en fonction de l'inverse de la vitesse du projectile comme attendu. Pour vérifier la cohérence des mesures, on peut déduire de chaque délai mesuré la longueur  $D$  (la moyenne des valeurs trouvées est montrée Figure 44) : on obtient une valeur presque constante sur toutes les mesures qui correspond presque exactement à la valeur réelle (1,65 m).

Toutefois, plutôt que d'utiliser la formule générale citée Figure 44, il est préférable d'adapter le réglage du délai d'extraction à chaque cas, puisqu'il est nécessaire de le réaliser le plus précisément possible.

### **Tri et opération sur les signaux de détection**

Le premier traitement (haut de la Figure 45) est l'amplification ( $\times 200$  non-inverseur) du signal de détection, réalisée grâce à un amplificateur rapide (temps de montée  $\leq 1$  ns, faible bruit  $\leq 20 \mu\text{V}$  rms). Un discriminateur à fraction constante (DFC), utilisé en mode « Leading Edge »<sup>20</sup>, trie les signaux : il est réglé toujours au plus bas pour éviter de créer une différence de détection entre les ions qui génèrent les signaux les plus bas (ions lourds monochargés car ayant la vitesse la plus faible) par

<sup>19</sup> La référence temporelle est la création du pulse projectile.

<sup>20</sup> Mode seuil : le DFC déclenche pour les signaux dont le maximum est supérieur au seuil préréglé.

rapport aux autres ; ce seuil permet de supprimer les bruits électroniques issus essentiellement des différentes pulsations de tension. La sortie du DFC est un signal au standard logique NIM. Ce traitement est appliqué à tous les signaux issus de nos trois détecteurs (les deux spectromètres et le CMA).

### ***Quatre types d'expérience = quatre câblages***

Je vais distinguer quatre types d'expériences (cf. Tableau 5) avec chacune ayant son but propre. Elles nécessitent quatre modes opératoires et autant de câblages :

- i) *Corrélations électrons-n ions (EInCO)* : utilisation des deux spectromètres de masse par temps de vol en corrélation
- ii) *Corrélations n ions (InCO)* : utilisation du spectromètre des ions de recul uniquement
- iii) *Spectroscopie d'électrons simple (SES)* : utilisation unique du CMA
- iv) *Spectroscopie d'électrons en corrélation avec les ions (SEInCO)* : utilisation du spectromètre des ions et du CMA en corrélation

### ***Cas 1 : EInCO***

Dans ce cas, on travaille en faisceau pulsé (mesure de temps de vol) et en extraction continue dans le cadre décrit un peu plus haut.

La mesure effective du temps de vol des particules détectées est réalisée par un Multistop (fonctionnant en NIM), dont la meilleure résolution est de 5 ns. Le plus souvent, les gammes utilisées sont 2048 et 4096 canaux. Pour fonctionner, cet appareil a besoin d'un signal *start* qui déclenche la mesure et est donc le temps de référence (« le temps zéro ») ; dès ce signal *start* reçu, il déclenche un balayage, sur le nombre de canaux demandés, et enregistre sur quels canaux sont reçus les signaux envoyés en *stop*. Cet enregistrement est ensuite envoyé à un ordinateur, via une connexion série, qui les affiche et les ordonne en mode liste dans un fichier informatique. C'est ce temps de transfert qui est très long (plusieurs ms) et diminue considérablement le temps effectif (ratio entre le temps de balayage, c'est-à-dire le temps de mesure, et le temps total de travail) :

$$t_{\text{effectif}} [\%] = \frac{t_{\text{mesure}}}{t_{\text{total}}} = 100 - t_{\text{mort}} [\%]$$

L'ensemble des temps de vol mesurés lors d'un balayage constitue un *événement de corrélation*.

Avant ces dernières opérations, l'élément le plus important de cette étape d'analyse et d'enregistrement est le module logique ORTEC CO4020. Ce module permet de réaliser toutes les opérations logiques (sur des signaux NIM), et grâce à cela de les retarder et les combiner. Nous allons comprendre pourquoi.

### ***Optimisation du temps effectif de mesure***

La création du pulse projectile est, comme nous l'avons déjà vu, l'instant a priori idéal pour déclencher la mesure du temps de vol des résidus de la collision. Un premier fonctionnement immédiat, serait alors d'envoyer en *start* du Multistop le signal de déclenchement du faisceau et en *stop* tous les signaux de détection (ions, électrons) combinés grâce à un OU. Ce câblage donne un temps mort de près de 85%.

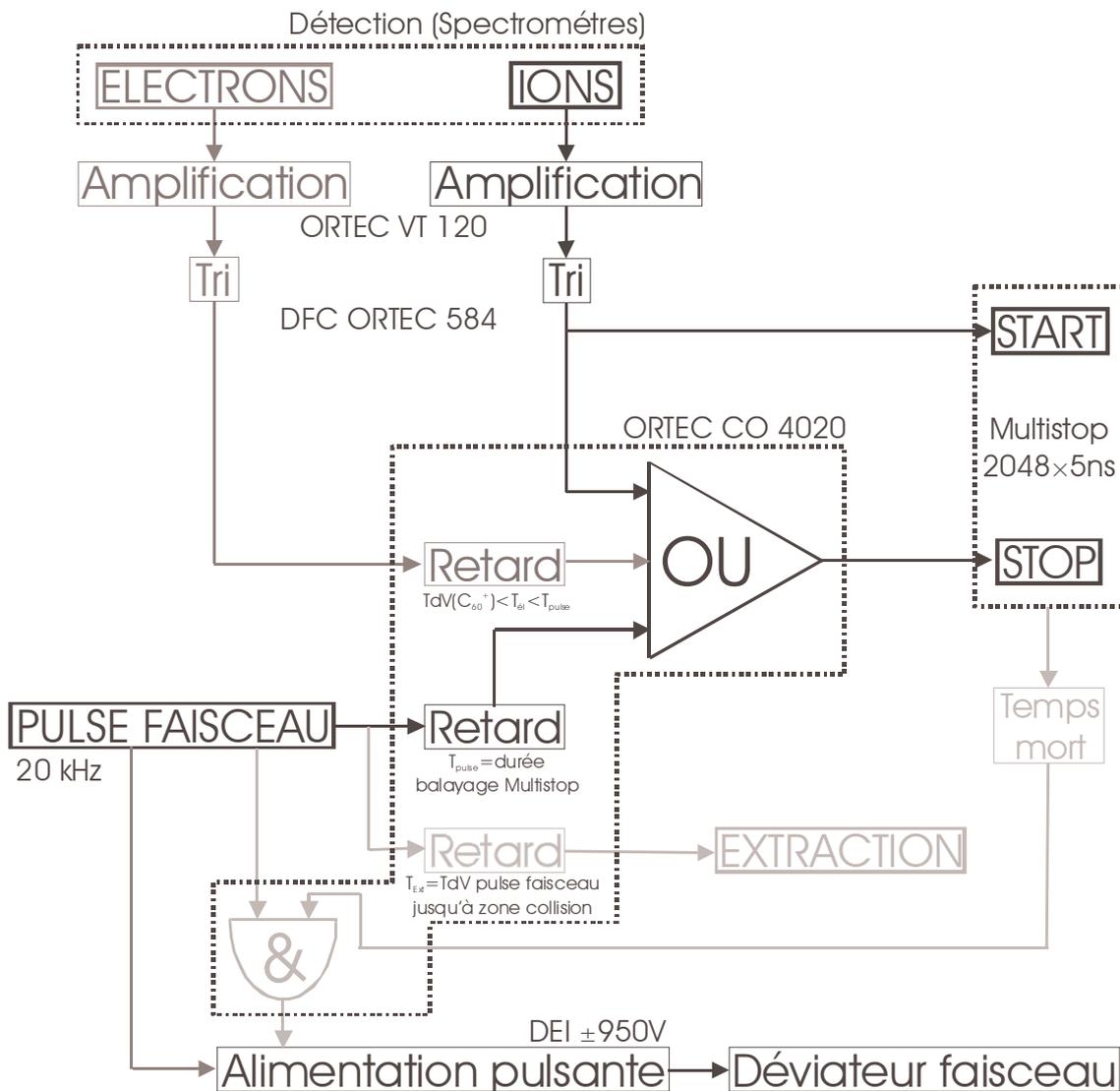
Pour diminuer le temps mort et donc le temps des mesures, il est plus efficace de ne déclencher le Multistop que lorsque l'on est sûr qu'une collision s'est réalisée. Or, j'ai bien précisé (en début de chapitre) que nous travaillons dans un régime où au mieux une collision est réalisée par pulse. Si l'on veut optimiser l'enregistrement des mesures, il est alors nécessaire de déclencher le Multistop, non pas en se référant à la création du pulse, mais au premier ion détecté (Figure 45 : *start* du Multistop = ion détecté). En conservant le même stop (ions ou électrons), la conséquence d'un tel fonctionnement est (i) que les temps de vol effectivement mesurés ne sont pas intrinsèquement des temps de vol, mais des différences de temps de vol, et (ii) que le temps de vol du premier ion détecté ne sera pas connu. En envoyant en *stop* le signal de création du pulse projectile avec un retard (de telle façon qu'il arrive à coup sûr après l'ion au temps de vol le plus grand pour éviter toute confusion), nous aurons accès à ce temps de vol.

L'efficacité de ce mode de fonctionnement se traduit par une chute spectaculaire du temps mort à 20%.

L'ajout des électrons ne complique en rien ce câblage : pour fonctionner sans problème, il faut retarder les électrons<sup>21</sup> de telle façon qu'ils arrivent après l'ion le plus lourd et avant le retard du pulse. Les électrons sont alors considérés comme un ion supplémentaire.

Pour finir, il est important de remarquer que cette méthode ne change pas la référence temporelle de la mesure des temps de vol : la référence reste toujours le moment de création du pulse ; cette méthode est uniquement une variante qui permet de gagner en efficacité de collection des événements d'un point de vue temporel (durée des expériences).

Ce schéma de fonctionnement a été celui de tous les spectres inclusifs à haute vitesse ( $E_{\text{collision}} > 11 \text{ keV}$ ).



**Figure 45** Schéma de l'étape de traitement électronique en mode de fonctionnement optimisé pour les expériences EInCo et InCO.

Câblage spécifique : gris foncé = EInCO ; gris clair = InCO.

### Cas 2 : InCO

Ce cas est identique au précédent à une exception près : on pulse l'extraction ce qui interdit la détection des électrons par le spectromètre de temps de vol (Figure 45 en gris clair). Pour les raisons

<sup>21</sup> Retarder le signal de détection des électrons est nécessaire puisque les électrons beaucoup plus rapides que les ions arrivent au détecteur bien avant le premier ion émis.

déjà avancées plus haut, ce dispositif est celui utilisé pour les spectres inclusifs à basse vitesse ( $E_{\text{collision}} \leq 11 \text{ keV}$ ) mais sans détection des électrons, et les mesures de section efficace.

Pour les mesures de section efficace, spécifiquement, le protocole de mesure est très proche de celui employé pour le CMA (§ 2.3.2). La propriété qui nous intéresse principalement est la charge accumulée  $Q_0$  (réalisée grâce à la cage de Faraday, cf. Figure 22). Toutefois, il s'est avéré nécessaire d'introduire un nouvel élément. En effet, il a déjà été remarqué que le Multistop présentait un temps mort (20 % du temps total). Pour ne pas fausser la mesure du courant, il est donc nécessaire de couper les pulses de faisceau pendant la durée de ce temps mort, c'est-à-dire pendant qu'aucune mesure n'est possible. Pour ce faire, le module Multistop délivre de temps mort, qui est à 1 lorsqu'il ne prend pas de mesures (signal TTL). Grâce à ce signal, il est aisé de couper la pulsation du faisceau.

### Cas 3 : SES

La construction d'un spectre en énergie d'électrons passe par la mesure de la charge accumulée pour chaque pas en énergie. Cette mesure est permise par la cage de Faraday (voir Figure 34). La charge accumulée est lue en temps réel par un multimètre (Keithley). Ce multimètre délivre une tension de sortie proportionnelle à la charge mesurée ; un VFC (*Voltage to Frequency Convertor*) convertit cette tension en impulsion dont la fréquence est proportionnelle à cette tension ; le programme d'acquisition comptabilise le nombre d'impulsions et, pour une quantité préétablie (une certaine charge accumulée), commande le changement d'énergie analysée (c'est-à-dire la tension d'analyse).

Pendant que la charge accumulée est lue, chaque signal issu du channeltron est amplifié et trié par un DFC de la même manière que précédemment (pré-amplification et DFC). Les signaux sont alors envoyés vers une carte d'acquisition lue par le programme informatique de commande.

Il est important de noter que, dans ce cas précis, comme il n'y a pas de mesure en temps de vol, il n'est plus nécessaire de travailler en faisceau pulsé. On utilise un faisceau continu avec la plus grande intensité possible (typiquement plusieurs centaines de nA) pour maximiser la production d'électrons ; la zone d'extraction est mise au potentiel de la masse.

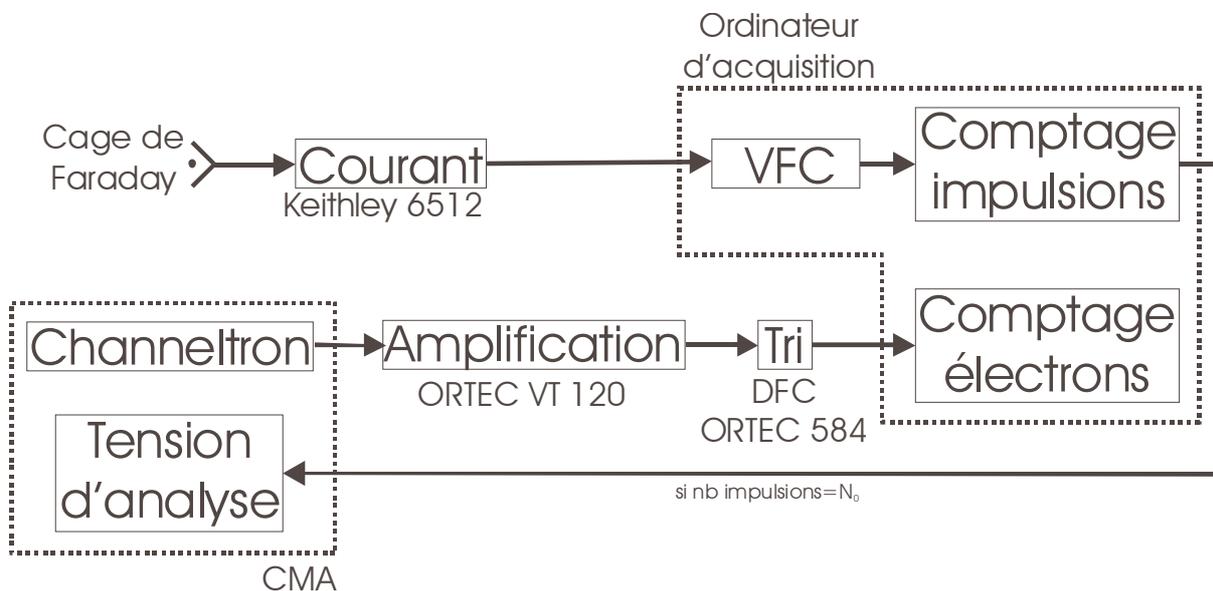


Figure 46 Schéma de l'électronique pour le fonctionnement du CMA.

### Cas 4 : SEInCO

Dans ce cas, le câblage est plus simple que dans le cas 2. En effet, dans ce cas, le faisceau est pulsé. Les courants sont ainsi de l'ordre de la dizaine de pA. A cette intensité, la production d'électrons à  $35^\circ$  est faible ; le faible taux de comptage résultant ( $\sim 2 \text{ é.mn}^{-1}$ ) rend inutile toute diminution du temps mort due au Multistop.

Le câblage est alors le suivant (Figure 47) : en *start* les électrons détectés, après analyse, par le CMA ; en *stop* les ions de recul. Le programme d'acquisition employé mémorise comme précédemment les temps de vol et les occurrences des électrons et des ions, mais également l'énergie des électrons détectés.

La pulsation de l'extraction prend dans ce cas une nouvelle importance. En effet, l'extraction ne peut être déclenchée avant l'entrée des électrons dans le CMA, sous peine de ne pouvoir les détecter. Le retard à appliquer doit être majoré alors de ce temps de transit pour les électrons à l'énergie la plus basse analysée, ce qui dans notre cas donne une majoration de 30 ns environ.

Le taux de comptage des électrons collectés est si faible que le bruit inhérent du channeltron ( $\sim 1$  coup.mn<sup>-1</sup>) ne peut plus être négligé. Cependant, nous savons que le temps de vol des électrons dans le CMA est proportionnel à la racine de leur énergie cinétique (voir Figure 34 et Figure 35) : nous pouvons ainsi filtrer les événements qui obéissent à cette loi pour supprimer tout ce qui est du bruit de fond ou des électrons parasites.

Ce dispositif a pour but de mesurer la distribution d'énergie cinétique des électrons pour chaque processus d'ionisation et de fragmentation du C<sub>60</sub>.

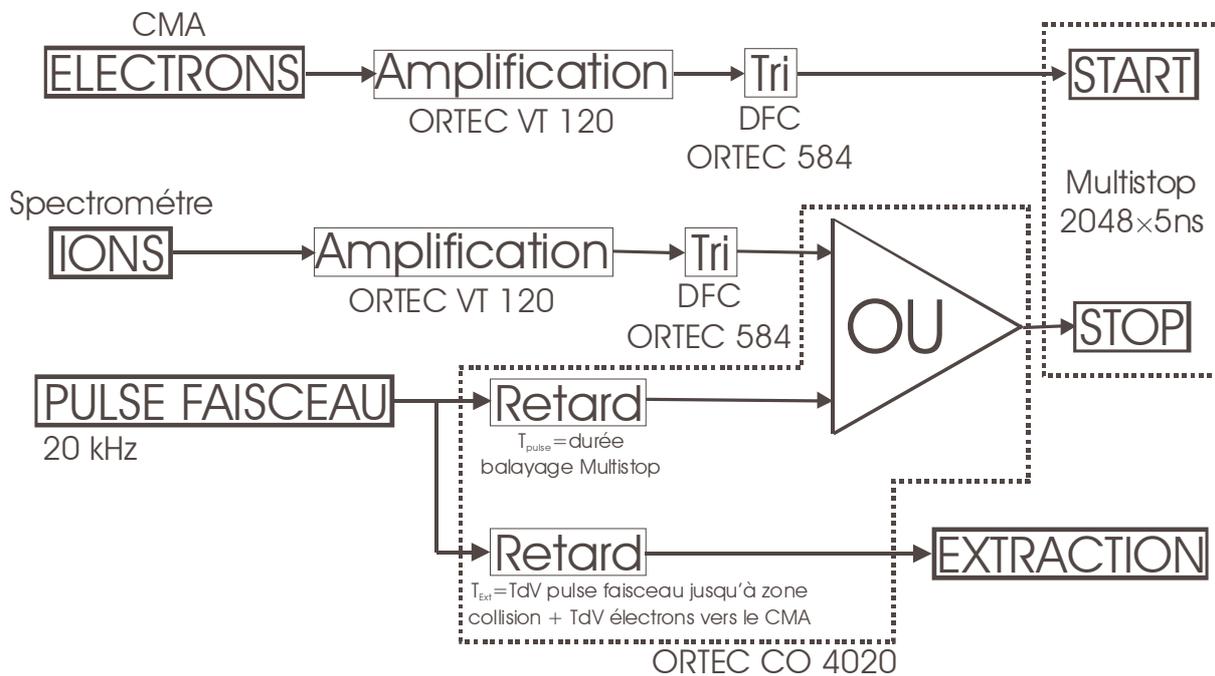


Figure 47 Câblage pour les corrélations ions de recul et électrons définis en énergie (du CMA).

La spécificité et le but de chacune de ces expériences sont résumés dans le Tableau 5.

Exp.	faisceau	extraction	Particules détectées	Analyseurs employés	Types de mesures
EInCO	pulsé	continue	électrons + ions de recul	2 spectromètres par temps de vol	spectres inclusifs $E_{\text{collision}} > 11$ keV
InCO	pulsé	pulsée	ions de recul	1 spectromètre par temps de vol	spectres inclusifs $E_{\text{collision}} \leq 11$ keV, sections efficaces
SES	continu	non	électrons	CMA	spectroscopie d'électrons
SEInCO	pulsé	pulsée	électrons + ions de recul	CMA + 1 spectromètre par temps de vol	spectroscopie d'électrons en corrélation avec les ions de recul

Tableau 5 Les différentes expériences réalisées au cours de cette thèse sur le C<sub>60</sub>.

## 2.5 Correction en efficacité de détection

Une fois les évènements collectés, les efficacités de détection connues, il est possible de réaliser une correction en efficacité et en corrélation tronquée.

La *correction en efficacité de détection* permet, par le biais de l'efficacité de détection, de déterminer le nombre d'évènements vrais à partir des données expérimentales.

La *correction aux corrélations tronquées* consiste à nettoyer les données expérimentales des évènements dont on n'a pas détecté tous les ions émis.

Soient :  $M^{n/n}$  un spectre expérimental regroupant tous les évènements à  $n$  ions détectés (corrélations de multiplicité  $n$ ) réalisé avec une efficacité de détection  $\varepsilon$  ;  $V^{n/n}$  le spectre vrai associé (c'est-à-dire un spectre sans mesure erronée où l'efficacité de détection serait de 1) et  $V^{n/m}$  un spectre vrai tronqué (c'est-à-dire un spectre vrai dont on ne détecterait qu'une partie des particules corrélées, par exemple deux particules sur trois ; ce spectre représente l'ensemble des combinaisons possibles de ce type à partir du spectre  $V^{m/m}$ ). Avec ces notations, on établit aisément les relations suivantes :

$$\begin{aligned} M^{1/1} &= \varepsilon V^{1/1} + \varepsilon(1-\varepsilon)V^{1/2} + \varepsilon(1-\varepsilon)^2 V^{1/3} + \dots + \varepsilon(1-\varepsilon)^{j-1} V^{1/j} + \dots \\ M^{2/2} &= \varepsilon^2 V^{2/2} + \varepsilon^2(1-\varepsilon)V^{2/3} + \varepsilon^2(1-\varepsilon)^2 V^{2/4} + \dots + \varepsilon^2(1-\varepsilon)^{j-2} V^{2/j} + \dots \\ &\vdots \\ M^{n/n} &= \varepsilon^n V^{n/n} + \sum_{i=n+1}^{+\infty} \varepsilon^n (1-\varepsilon)^{i-n} V^{n/i} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Pour résoudre le système, nous avons besoin de définir une *relation de fermeture* qui donnera la limite des corrections. Cette limite n'est pas difficile à déterminer : on la définit comme le spectre  $M^{N_{\max}/N_{\max}}$  dont les spectres aux multiplicités supérieures ne présentent pas de statistiques suffisantes pour effectuer une correction stable donc fiable ; on écrira alors :

$$M^{N_{\max}/N_{\max}} = \varepsilon^{N_{\max}} V^{N_{\max}/N_{\max}} \quad (2.28a)$$

On peut maintenant déterminer en cascade tous les spectres vrais ; en généralisant on obtient la *relation de récurrence* à appliquer de  $n=N_{\max}$  à  $n=1$  :

$$V^{n/n} = \varepsilon^{-n} M^{n/n} - \sum_{i=n+1}^{N_{\max}} (1-\varepsilon)^{i-n} V^{n/i} \quad (2.28b)$$

Les relations 2.28 sont les seules nécessaires à appliquer pour corriger les spectres. La correction se fait d'abord sur le spectre de multiplicité  $N_{\max}$  sur lequel nous avons établi la relation de récurrence (2.28a, correction uniquement en efficacité de détection). Par la relation de récurrence 2.28b, on détermine ensuite le spectre  $V^{(N_{\max}-1)/(N_{\max}-1)}$ , correction de  $M^{(N_{\max}-1)/(N_{\max}-1)}$ . Et ainsi de suite jusqu'à la multiplicité 1.

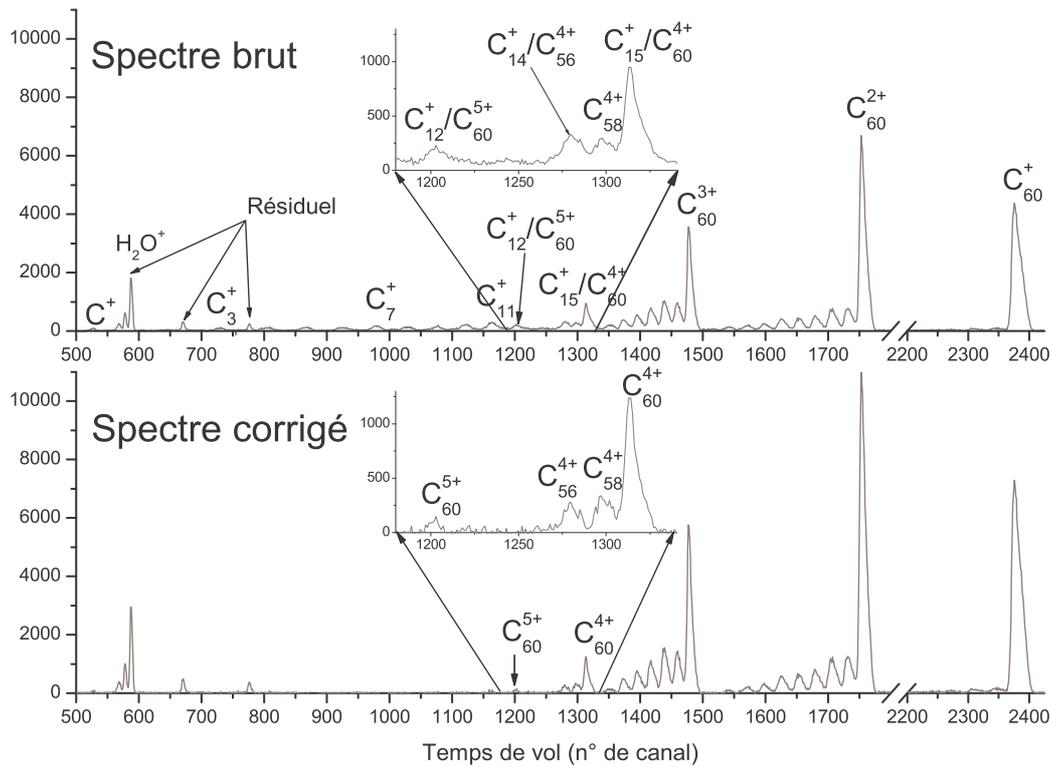
La fiabilité du résultat final dépend de la valeur de l'efficacité de détection initiale. Plus cette efficacité sera grande, plus les corrections vont être faibles et par conséquent fiables. Il est donc nécessaire pour réaliser ce type de corrections en partant avec (i) une « bonne » efficacité de détection et (ii) une relation de fermeture où la statistique est suffisante et la correction en  $\varepsilon^{-n}$  relativement peu importante.

La Figure 48 est une illustration d'une correction de ce type. On constate que le spectre corrigé (spectre pour les évènements à 1 ion détecté dans cet exemple) présente : (i) l'intensité des évènements des fullerènes seulement ionisés (et non fragmentés) qui augmenté ce que l'on cherche à obtenir ; (ii) les petits fragments  $C_n^+$  ( $n \leq 15$ ) disparaissent, ce qui est recherché puisque l'on sait qu'ils ne peuvent être émis seuls (voir partie 2.3.1.2 page 62), donc correspondants à des évènements tronqués ; (iii) la conséquence de (ii) est la suppression des recouvrements d'espèces ioniques différentes présentant le même rapport masse sur charge comme le montrent les zooms sur  $C_{60-2n}^{4+}$  ( $n = 0-2$ ) et  $C_{60}^{5+}$  : on

observe que les pics s'affinent logiquement puisque les petits fragments emportent plus d'énergie cinétique que les fullerènes lors des fragmentations [145-148].

La correction est ainsi très efficace et nettoie correctement les spectres expérimentaux. Nous l'avons déjà abordé en parlant du choix de la relation de fermeture, mais cette correction, comme toutes les méthodes de correction de ce type, n'est acceptable que si la statistique est suffisante, c'est-à-dire dans les cas où nous pouvons être sûrs que toutes les combinaisons ont été explorées avec un « comptage suffisant ». On parlera de « comptage suffisant » lorsque l'erreur (racine du comptage) n'excède pas 10 %.

Dans la grande majorité des expériences, comme je l'ai déjà expliqué, nous détectons à la fois électrons et ions. Le principe de la correction reste bien sûr le même, il suffit d'adapter selon les cas l'efficacité de détection.



**Figure 48** Illustration de la correction en efficacité de détection et en corrélations tronquées avec la correction d'un spectre d'événement à 1 ion détecté.

$N_{\max}=6$ ,  $\epsilon=0,7$ , système collisionnel =  $H^+ \rightarrow C_{60}$  à 50 keV, détection uniquement des ions.



## Chapitre 3. L'ÉNERGIE DÉPOSÉE

---

Lorsqu'un projectile atomique entre en collision avec une molécule (ou un solide), il interagit avec les constituants de la molécule. L'interaction avec le nuage électronique du  $C_{60}$  ou les collisions possibles avec les noyaux atomiques de la cible entraîne une excitation, d'autant plus forte que le paramètre d'impact est petit. Cette excitation se traduit par un apport d'énergie qui déstabilise le fullerène : cette énergie se répartit dans les degrés de liberté interne et rend ainsi possible la fragmentation. Cette énergie est un paramètre permettant la compréhension de la fragmentation.

On distingue deux sortes d'énergie déposée.

L'interaction avec les électrons génère des excitations et des ionisations successives à la fois dans la cible et dans le projectile, induisant des changements cinématiques pour les différents acteurs. Au final, ceci se traduit par un transfert d'énergie du projectile vers les électrons, que l'on nomme *perte d'énergie inélastique* ou *énergie déposée électronique*. Dans le cas d'une molécule où l'ensemble des électrons peut être considéré comme un gaz (cas des agrégats métalliques ou covalents, comme le  $C_{60}$ , où les électrons sont globalement délocalisés), l'énergie se répartit continûment tout au long de la trajectoire du projectile en interaction avec le gaz. On parlera alors de *perte d'énergie continue* ou *non-locale*.

La collision projectile-noyau d'un atome de la molécule cible provoque une diffusion des deux constituants, et bien sûr un transfert d'énergie. Le modèle de collision binaire noyau-noyau (*Binary Collision Model* - BCM - en anglais) est très souvent utilisé pour modéliser cette interaction dans le cas des solides. On parlera, dans ce cas, de *perte d'énergie nucléaire*. La perte d'énergie nucléaire n'a une importance notable qu'à faible vitesse de collision.

Dans ce chapitre, nous déterminerons ces deux composantes pour l'ensemble de nos projectiles. Nous comparerons ces résultats avec les données expérimentales et les codes de calcul disponibles. Enfin, quelques résultats expérimentaux déjà présentés [149] illustreront l'importance de prendre en compte l'énergie déposée comme un paramètre.

### 3.1 Energie déposée par H<sup>+</sup> dans C<sub>60</sub>

*Le détail des calculs qui suivent peut également être trouvé dans [150], et la partie sur l'épaisseur équivalente dans [145].*

#### 3.1.1 Energie déposée électronique : modèle Lindhard-Winther

Un grand nombre d'électrons de valence du C<sub>60</sub> sont délocalisés. Un modèle de gaz d'électron apparaît ainsi comme une approximation convenable pour le C<sub>60</sub>.

Lorsqu'une particule, de charge  $Z$ , de vitesse  $v$  et de position  $r$  (Figure 49), interagit avec un gaz d'électron de densité locale,  $\rho(r)$ , le modèle de Lindhard et Winther [151] définit la perte d'énergie, par unité de longueur, par l'expression :

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{4\pi Z^2}{v^2} \rho(r) L(\rho(r), v) \quad (3.1)$$

La fonction  $L(\rho(r), v)$  dépend de la vitesse de Fermi locale  $v_F(r) = \sqrt[3]{3\pi^2 \rho(r)}$  et de la fréquence plasma locale  $\omega(r) = \sqrt{4\pi\rho(r)}$ , selon deux régimes distincts :

$$- v < v_F : L(\rho(r), v) = C(\chi) \left( \frac{v}{v_F(r)} \right)^3 \quad \text{où : } \chi^2 = \frac{1}{\pi v_F}$$

$$\text{et : } C(\chi) = \frac{1}{2(1 - \frac{1}{3}\chi^2)^2} \left[ \ln \left( \frac{1 + \frac{2}{3}\chi^2}{\chi^2} \right) - \frac{1 - \frac{1}{3}\chi^2}{1 + \frac{2}{3}\chi^2} \right]$$

$$- v > v_F : L(\rho(r), v) = \ln \left( \frac{2v^2}{\omega_p(r)} \right) - \frac{3}{5} \left( \frac{v}{v_F(r)} \right)^2$$

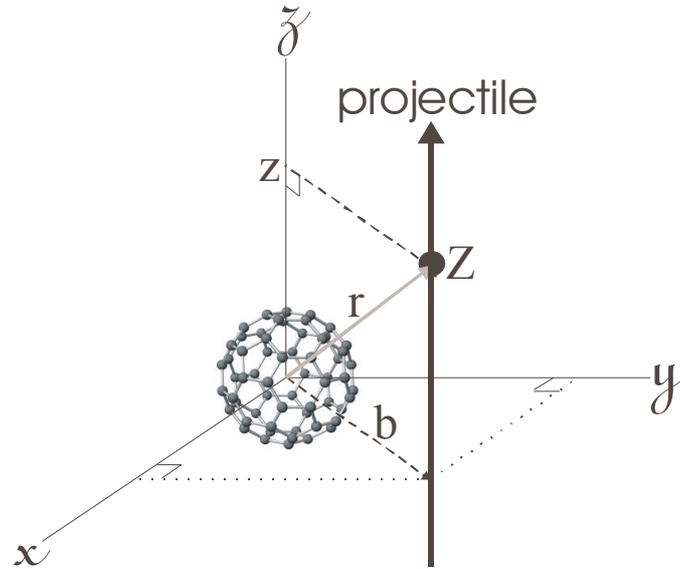
La densité électronique est nécessaire pour déterminer la perte d'énergie. Elle a été calculée par Puska et Nieminen [152] ; Hadjar et al. [153] ont interpolé ces résultats et proposé l'expression analytique suivante :

$$\rho(r) = 0,15e^{-\frac{(r-6,6)^2}{2,7}}$$

En supposant que le projectile suit une trajectoire linéaire, l'énergie déposée ne dépend que du paramètre d'impact  $b$  et s'écrit :

$$E_{\text{dep}}(b) = \frac{4\pi Z^2}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) L(\rho(r), v) dz \quad (3.2)$$

où  $r = \sqrt{b^2 + z^2}$ , avec  $z$  la distance par rapport au centre de la molécule le long de l'axe du faisceau.



**Figure 49** Définition des grandeurs utilisées dans le calcul d'énergie déposée.

Légende :  $b$  = paramètre d'impact,  $z$  = coordonnées en  $z$  du projectile,  $Z$  = charge du projectile.

### ***Méthode alternative à basse vitesse***

A basse vitesse ( $v < v_F$ ), une autre méthode, utilisée par plusieurs auteurs [153-155], peut être employée. L'énergie déposée électronique peut s'exprimer en fonction d'un paramètre  $\gamma$  dépendant de  $r_s$ , un paramètre de la densité électronique :

$$E_{\text{dep}}(b) = V \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(r_s(r)) dz \quad (3.3)$$

Les valeurs de  $\gamma$  ont été calculées (méthode DFT) [152] pour différentes valeurs de  $r_s$ , et interpolés [155] dans le cas du proton comme projectile :

$$\gamma(r_s) = 0,755e^{\frac{r_s - 1,5}{0,88}}$$

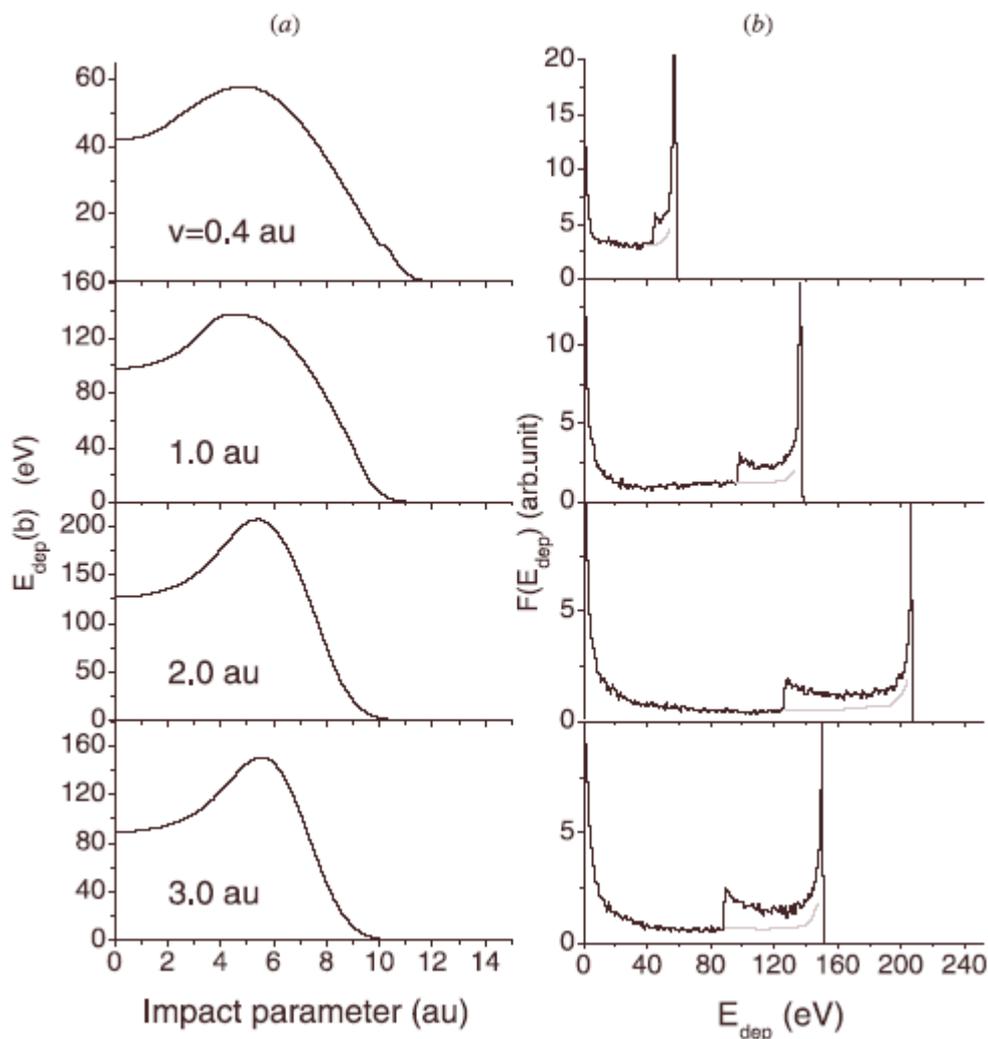
Cette méthode présuppose que les propriétés du projectile dans le gaz d'électron cible peuvent être calculées en fonction de la densité électronique locale supposée non perturbée autour du projectile. Cette approximation n'est valable qu'à basse vitesse.

### ***Distributions de l'énergie déposée électronique***

La variation de l'énergie déposée par rapport au paramètre d'impact  $b$ , calculée par la première méthode (modèle Lindhard-Winther), est présentée Figure 50(a) pour différentes vitesses de collision. A partir de ces spectres, on peut déterminer la distribution  $F(E_{\text{dep}})$  des énergies déposées électroniques, donnée par l'expression :

$$F(E_{\text{dep}}) = \frac{dN}{dE_{\text{dep}}} = \frac{dN}{db} \frac{db}{dE_{\text{dep}}} \approx b \frac{db}{dE_{\text{dep}}}$$

Des exemples de ces distributions sont montrés Figure 50(b) pour différentes vitesses de collision. Quelle que soit la vitesse, les distributions présentent une structure typique déjà obtenue précédemment [66]. Le pic à 0 eV correspond aux paramètres d'impact supérieurs à 10 u.a.. La marche visible à plus haute énergie déposée est due à la contribution de deux paramètres d'impact autour du maximum lorsque  $E_{\text{dep}}(b) > E_{\text{dep}}(b=0)$ . Par exemple, pour une vitesse de 2 u.a. (Figure 50 colonne (a) 3<sup>ème</sup> graphe en partant du haut), une énergie de 150 eV sera déposée pour deux paramètres d'impact 3 et 7 u.a.. Ceci vaut pour toutes les énergies déposées qui sont supérieurs à celles à  $b=0$ . Dans ces cas, on a donc toujours deux contributions car deux paramètres d'impact possibles. La marche (Figure 50 colonne (b)) correspond alors au maximum de la distribution de l'énergie déposée (Figure 50 colonne (a)).



**Figure 50** Distributions de l'énergie déposée électronique par les protons dans le  $C_{60}$ .

(a) Distributions en fonction du paramètre d'impact  $b$  (en u.a.) pour différentes vitesses de collision. (b) Distributions  $F(E_{\text{dep}})$  équivalentes pour les mêmes vitesses de collision ; en gris, contribution de l'énergie pour les grands paramètres d'impact.

### Comparaison entre les méthodes de calcul et l'expérience

La dépendance en fonction de la vitesse (Figure 51) montre que l'énergie déposée électronique à paramètre d'impact fixé, induite par le proton dans la molécule  $C_{60}$ , présente un maximum à 1,8 u.a. ( $H^+$  à 80 keV) indépendant du paramètre d'impact.

Avec le paramètre d'impact de 2 u.a. (Figure 51), la comparaison avec les calculs NA-QMD (*Non-Adiabatic Quantum Molecular Dynamics*) de Kunert et Schmidt [156] est possible (points ronds ouverts). Dans le même souci de confronter les méthodes, les valeurs calculées par la deuxième méthode présentée ici grâce aux valeurs de  $\gamma$  tabulées par Puska et Nieminen [152] sont également présentées (points ronds noirs).

Les deux méthodes présentées ici (modèle Lindhard-Winther et méthode alternative à basse vitesse) sont en bon accord. Les calculs NA-QMD [156] présentent une saturation à 40 eV à partir de 0,3 u.a. de vitesse. Les auteurs interprètent cette saturation comme la signature d'une fragmentation non-statistique (la désexcitation dépendrait de la nature et de l'intensité de l'excitation). D'un point de vue numérique, les valeurs de [156] diffèrent de très peu de nos résultats, obtenus avec les deux méthodes, pour la gamme de vitesse explorée (0,01-0,5 u.a.). C'est la dépendance (présence d'une saturation) qui contraste avec nos résultats.

Dans nos expériences de collision la durée d'observation d'un  $C_{60}^+$  accessible est à peu près 1  $\mu\text{s}$  ; de plus nous avons vu (cf. Introduction) que l'énergie d'activation pour l'évaporation d'un  $C_{60}^+$

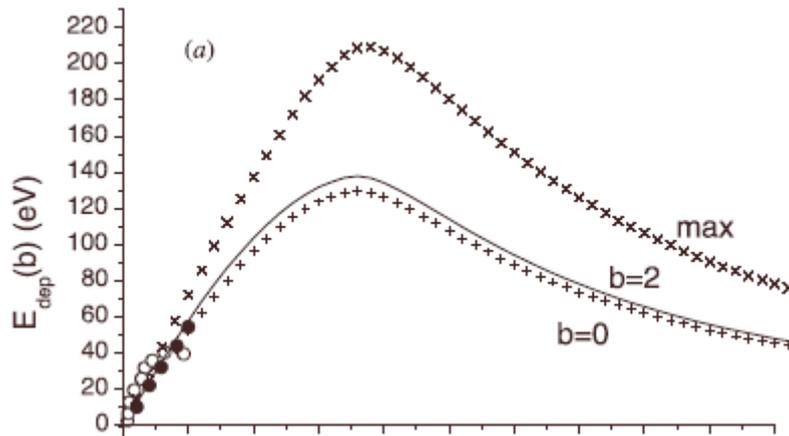
est de 10 eV. En appliquant le modèle RRK, on peut avec ces données estimer l'énergie d'excitation nécessaire pour provoquer une évaporation du  $C_{60}^+$  en 1  $\mu$ s :

$$k(E^*) = A \left(1 - \frac{E_a}{E^*}\right)^{3n-7} \Rightarrow E^* = \left[1 - \frac{k}{A}\right]^{-1} E_a$$

où  $(3n-7)$  est le nombre de degrés de liberté dans le système ( $n$ =nombre d'atomes=60),  $E^*$  l'énergie interne de la molécule,  $A=2.10^{19}-10^{21}$  [54, 55, 157] et  $E_a=10$  eV étant respectivement le pré-facteur et l'énergie d'activation associée au processus de désexcitation,  $k=(1 \mu s)^{-1}=10^6$  Hz. On obtient :

$$E_{\max} = 54-62 \text{ eV}$$

D'après le résultat de Kunert-Schmidt, le maximum de l'énergie déposée par le proton (40 eV) ne suffirait pas à provoquer une évaporation du  $C_{60}^+$ . Or, c'est un phénomène que nous observons communément. Nous observons également des phénomènes qui demandent des excitations bien plus importantes, comme l'explosion de la cage fullerène en petits agrégats de carbone par exemple. Ce constat infirme les calculs d'énergie déposée de Kunert-Schmidt [156].



**Figure 51** Illustration de la dépendance en fonction de la vitesse de collision de l'énergie déposée qui est présentée ici pour différents paramètres d'impact fixes (en u.a.).

Légende : + : résultat à  $b=0$  par la méthode de calcul présentée ici.  $\times$  : valeur maximale de l'énergie déposée pour chaque distribution en fonction de la vitesse (voir Figure 50). trait plein : résultat à  $b=2$  par la méthode Lindhar-Winther.  $\bullet$  : idem que précédemment mais en utilisant l'équation 3.3.  $\circ$  : calcul NA-QMD de [156].

On remarquera que l'énergie déposée maximale correspond presque exactement à l'énergie déposée à 2 u.a. de paramètre d'impact.

Il existe des données expérimentales du pouvoir d'arrêt électronique, tabulées par H. Paul [158], mais uniquement pour des collisions avec du carbone solide (feuille de graphite ou carbone amorphe) pour cible. Le pouvoir d'arrêt définit la perte d'énergie d'un projectile par unité de longueur : c'est une grandeur couramment utilisée dans les collisions avec les solides.

Le pouvoir d'arrêt et la section efficace d'arrêt  $S$  sont liés par l'expression :

$$\frac{dE}{dx} = nS \quad (3.4)$$

où  $n$  est la densité atomique prise, dans le cas du carbone, égale à celle du graphite  $2,253 \text{ g.cm}^{-3}$  (comme utilisé dans le programme SRIM [159]). Dans le cadre de nos calculs, la section efficace d'arrêt de la molécule  $C_{60}$  s'exprime par :

$$S_{C_{60}} = \int_0^{b_{\max}} 2\pi b E_{\text{dep}}(b) db \quad (3.5)$$

où l'expression  $E_{\text{dep}}(b)$  est celle de la première méthode. Pour comparer avec les données de Paul qui sont donnés pour un atome de carbone, nous avons divisé  $S_{C_{60}}$  par 60 le nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

La comparaison (Figure 52) entre expérience et théorie montre un bon accord. Cette convergence entre les résultats est un argument positif pour la distribution de densité électronique  $\rho(r)$  calculée par Puska et Nieminen [78] pour la molécule  $C_{60}$ . L'influence essentielle du choix de la densité électronique a en effet été montrée auparavant [160]. Enfin, ce remarquable accord semble valider l'approche qui consiste à évaluer le pouvoir d'arrêt électronique du  $C_{60}$  en le considérant comme une feuille de carbone [13, 34, 66, 149, 161].

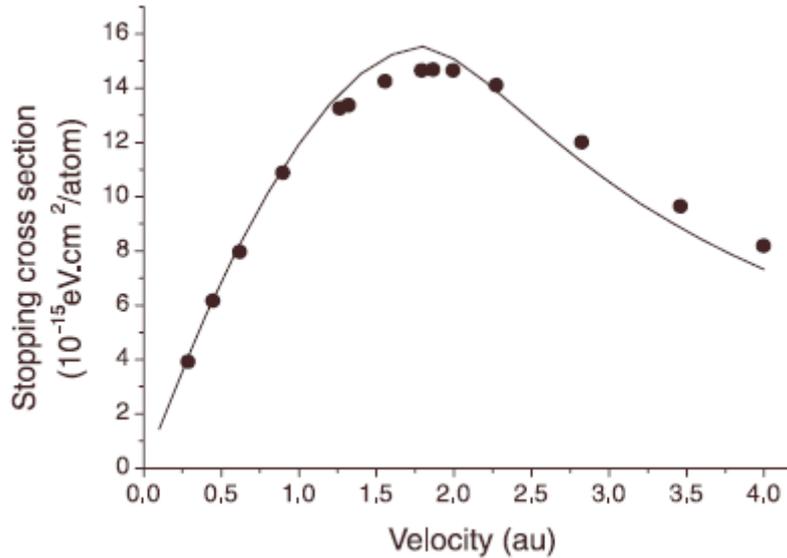


Figure 52 Section efficace d'arrêt du  $C_{60}$  par atome de carbone.

Trait plein : nos calculs  $S_{C_{60}/60}$ . ● : moyenne des résultats expérimentaux obtenus sur des feuilles de carbone.

« *Le  $C_{60}$  est une feuille de carbone épaisse de 6,7 Å* »

A partir du pouvoir d'arrêt, on calcule l'énergie déposée :

$$E_{\text{dep}} = \frac{dE}{dx} \partial x = nS \partial x \quad (3.6)$$

où  $\partial x$  est l'épaisseur du milieu cible considéré. Pour estimer l'énergie déposée moyenne dans le cas du  $C_{60}$  en se basant sur les données de Paul [158], on est obligé de considérer une épaisseur de la feuille de carbone. En combinant les données de Paul notées  $S_c$ , l'énergie déposée moyenne électronique que nous avons calculé ici et en prenant comme densité celle du graphite, on calcule l'épaisseur équivalente de la feuille de carbone grâce à la relation :

$$\partial x = \frac{\langle E_{\text{dep}} \rangle}{nS_c} \quad (3.7)$$

L'énergie déposée électronique moyenne s'obtient en intégrant les distributions (Figure 50 colonne (a)) sur le paramètre d'impact :

$$\langle E_{\text{dep}} \rangle = \frac{1}{\pi b_{\text{max}}^2} \int_0^{b_{\text{max}}} 2\pi b E_{\text{dep}}(b) db \quad (3.8)$$

où  $b_{\text{max}}$  a été choisi égal à 10 u.a., distance à partir de laquelle, dans les calculs, il est apparu que l'énergie déposée était presque nulle sur l'ensemble des vitesses analysées.

La Figure 53 montre l'évolution de l'épaisseur  $\partial x$  en fonction de la vitesse de collision. L'épaisseur apparaît quasi-constante sur la gamme de vitesse étudiée et surtout sa valeur moyenne est égale à 6,7 Å. Cette valeur est remarquable puisqu'elle est exactement le double de l'épaisseur du nuage électronique du  $C_{60}$  3,35 Å (cf. Introduction et [1] page 63 Tableau 3.1). La conséquence de cette propriété est que l'énergie déposée moyenne est à peu près égale à l'énergie déposée à paramètre d'impact nul :

$$\langle E_{\text{dep}} \rangle \approx E_{\text{dep}}(b=0)$$

Ainsi, l'hypothèse souvent faite dans la littérature [13, 34, 66, 149, 161] de considérer que l'ion interagissant avec le  $C_{60}$  pénètre par deux fois le nuage électronique ; et donc d'approcher le  $C_{60}$  par une feuille de carbone de  $6,7 \text{ \AA}$ , est ainsi validée.

Il est également intéressant de remarquer que nous avons constaté, en résolvant les équations de population de l'hydrogène traversant une feuille de carbone pour définir son état de charge (en utilisant des sections efficaces d'échange de charge expérimentales), que la charge d'équilibre était toujours atteint, sur notre gamme de vitesse, pour l'épaisseur de  $6,7 \text{ \AA}$  (cf. annexe).

Comme nous allons le voir par la suite, la connaissance de cette épaisseur est importante pour déterminer l'énergie déposée nucléaire non seulement du proton mais aussi de tous les autres projectiles utilisés.

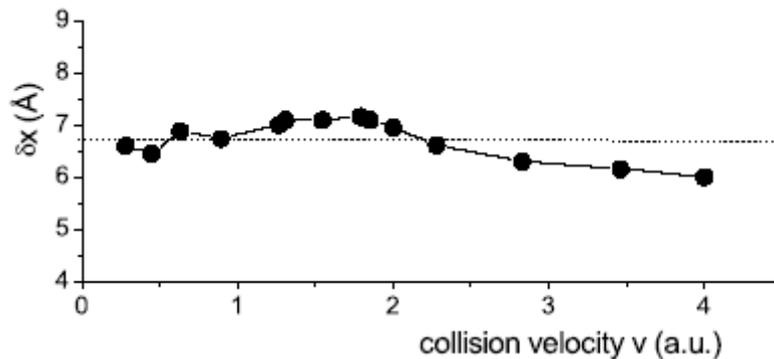


Figure 53 Epaisseur équivalente de la feuille de carbone  $\delta x$  en fonction de la vitesse du proton.

### *Energie déposée moyenne électronique : comparaisons des méthodes*

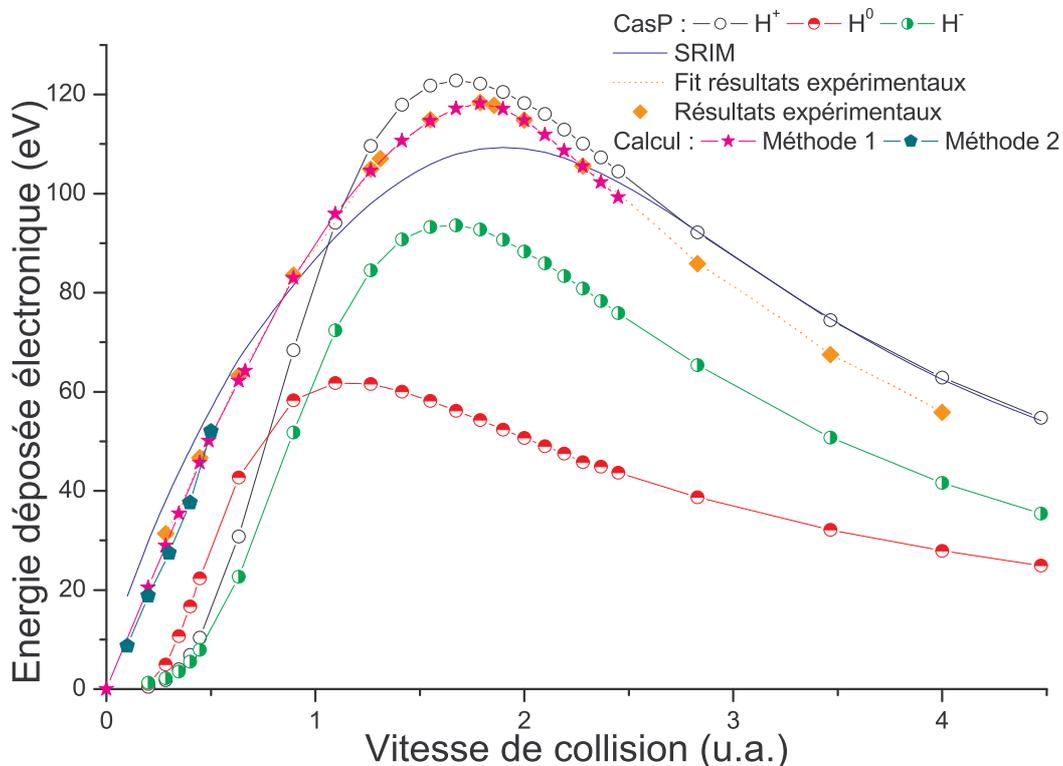
La Figure 54 présente la moyenne de l'énergie déposée électronique déterminée par plusieurs méthodes de calcul (CasP 1.2 de P.L. Grande et G. Schiwietz [162-164] et les deux méthodes présentées actuellement), et les résultats expérimentaux (tabulés par H. Paul [158] et SRIM 2003 de J. Ziegler [159]). CasP donne des sections efficaces d'arrêt : je les ai transformées en énergie déposée (équation 3.6) en utilisant la densité du graphite  $n_C = 1,13 \cdot 10^{23} \text{ atomes.cm}^{-3}$  et  $\delta x = 6,7 \text{ \AA}$ . SRIM et [158] sont donnés en termes de pouvoirs d'arrêt, moyennés sur le paramètre d'impact : on les transforme en énergie déposée (équation 3.6) en multipliant par l'épaisseur équivalente déterminée à  $6,7 \text{ \AA}$ .

Les deux méthodes de calcul exposées ici sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les données issues de SRIM présentent un léger décalage (10 %) par rapport à ces dernières : légèrement supérieures à basses et hautes vitesses, légèrement inférieures autour du maximum. Néanmoins, la variation est similaire avec un maximum obtenu à des vitesses très proches (1,8 u.a. pour les résultats expérimentaux et nos résultats théoriques et 1,9 u.a. pour SRIM).

Les calculs présentés jusque-là ne tiennent pas compte de l'état de charge initial du projectile. Dans le cas de SRIM, l'état de charge pris en compte est l'état de charge d'équilibre pour le projectile dans le matériau. La validité du calcul est alors fortement liée à l'épaisseur de la cible qui doit être suffisamment épaisse pour que le projectile atteigne l'état de charge d'équilibre. Les données expérimentales de sections efficaces d'échange de charge  $H^+ - C^0$  montrent que l'équilibre de charge est effectivement atteint pour l'épaisseur de carbone de  $6,7 \text{ \AA}$  sur notre gamme de vitesse (cf. annexe). Toutefois, à  $6,7 \text{ \AA}$ , nous sommes en limite de l'équilibre de charge, ce qui signifie que nous nous situons en limite de validité des données SRIM : ce ci peut expliquer les différences que nous observons entre les données SRIM et le calcul présenté ici.

Le calcul CasP présente la particularité de laisser l'utilisateur fixer l'état de charge du projectile. Les calculs CasP pour  $H^+$ ,  $H^0$  et  $H^-$  montrent que le résultat le plus proche est celui où l'ion  $H^+$  est considéré. C'est en accord avec [165] qui, en analysant les fractions de charge de l'hydrogène en collision avec  $C_{60}$ , avait observé une formation de  $H^-$  négligeable. De plus, notre étude sur l'état de charge de  $H^+$  sur  $C^0$  montre qu'à partir de 1,8 u.a. l'état de charge est majoritairement  $H^+$  (cf. annexe).

On remarquera également le décalage important à basse vitesse avec tous les autres résultats, et le bel accord autour du maximum et aux plus hautes vitesses (avec une remarquable convergence avec SRIM à partir de 2,5 u.a.) : ce résultat semble en accord avec les critiques des auteurs sur la méthode utilisée (UCA Unitary Convolution Approximation [163]) qui est donnée valide pour des projectiles rapides.



**Figure 54** Energie électronique moyenne déposée par un hydrogène sur un  $C_{60}$  en fonction de la vitesse de collision. Comparaison entre différentes méthodes de calculs et résultats expérimentaux.

Détails : CasP = programme CasP 1.2 utilisé en mode UCA (*Unitary Convolution Approximation* [163]) donnée par les auteurs pour être valide avec des projectiles rapides) sans force d'oscillateurs et en « general screening » (choix de la charge du projectile); SRIM = SRIM 2003 [159]; résultats expérimentaux = [158]; Kunert-Schmidt = [156]; Calcul = méthodes détaillées ici (équations 3.1 et 3.3).

### 3.1.2 Energie déposée nucléaire

Le programme SRIM calcule non seulement l'énergie déposée électronique moyenne mais aussi l'énergie déposée nucléaire. Ce sont les résultats de SRIM que nous avons pris pour déterminer cette deuxième composante de l'énergie déposée.

La comparaison, présentée Figure 55, entre les deux composantes de l'énergie déposée montre nettement que la partie nucléaire est négligeable sur toute notre gamme de vitesse. Le rapport entre les sections efficaces géométriques d'un noyau de carbone ( $\sim 1,1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ ) et de l'atome correspondant ( $\sim 1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ ) d'une part, et de la taille d'un noyau de carbone ( $\sim 5,8 \text{ fm}$ ) par rapport à la distance entre les carbones dans le  $C_{60}$  ( $\sim 1,44 \text{ \AA}$ ) d'autre part, est de l'ordre de  $10^5$ - $10^9$ . On comprend ainsi que les projectiles interagissent presque uniquement avec le nuage électronique plutôt qu'avec le noyau : tout se passe comme si le noyau était un spectateur de la collision. Il est, enfin, connu que les processus responsables de ce type de transfert d'énergie (collisions binaires) ne sont prépondérants que pour des vitesses inférieures à 0,1 u.a. (pour le proton quelques centaines d'eV d'énergie de collision), c'est à dire des vitesses où l'excitation électronique est très faible.

Il faut toutefois remarquer que l'énergie déposée ne dépend pas seulement de la section efficace des processus d'interaction mais également de l'énergie de ce processus. Ainsi, un processus très énergétique avec une très faible section efficace peut entraîner une énergie déposée non négligeable. Ce n'est pas le cas ici.

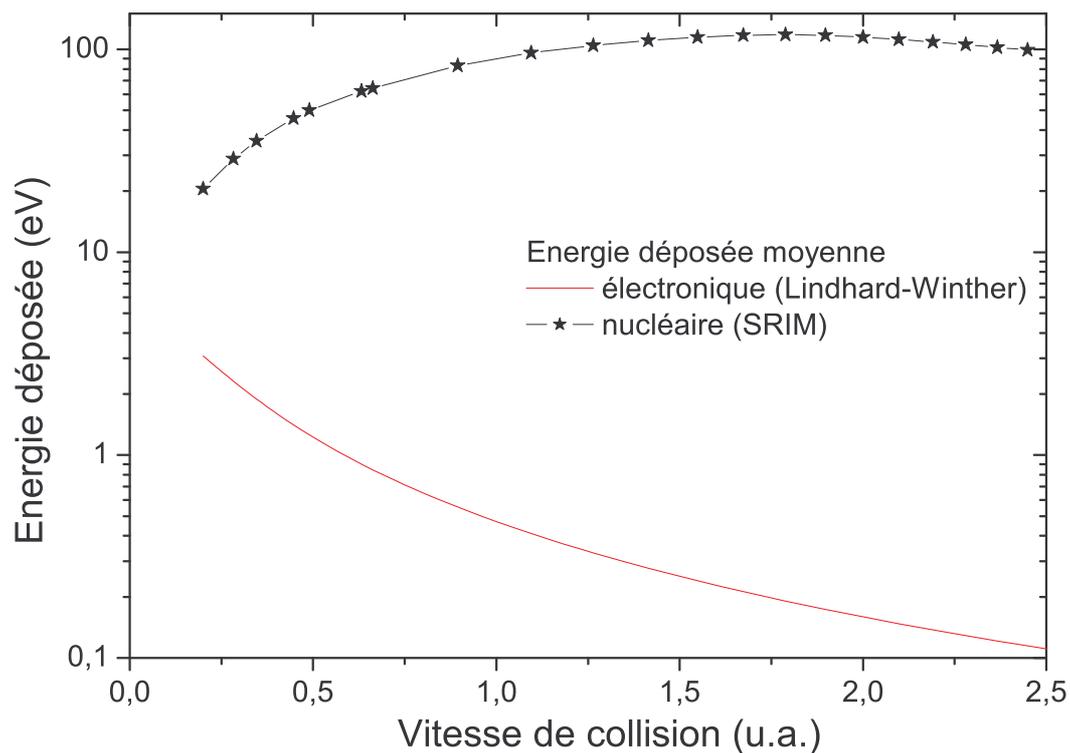


Figure 55 Comparaison entre l'énergie déposée électronique et nucléaire pour l'impact d'un proton.

Dans la suite de la thèse, lorsque je parlerai d'énergie déposée par le proton, je ferai référence à la somme de l'énergie déposée électronique calculée par nos soins grâce au modèle de gaz d'électrons libres de Lindhard et Winther (équation 3.1) et de l'énergie déposée nucléaire calculée grâce à SRIM.

## 3.2 Extension à $H_2^+$ et $H_3^+$ . Cas de $He^{q=1,2+}$

Les calculs de type Lindhard et Winther n'ont pas été faits pour ces trois projectiles. Toute la difficulté de cette théorie est en effet de déterminer la charge du projectile. Dans le cas du proton, cette charge ne pose aucun problème, elle est de 1. Dans le cas des autres projectiles, le potentiel coulombien est un potentiel écranté, il est donc nécessaire de déterminer une charge effective. La détermination de la charge effective par le calcul est très lourde puisqu'il nécessite un calcul exact. L'autre solution est de mesurer l'énergie déposée et de la comparer avec celle de  $H^+$ . Dans ces cas précis, les résultats expérimentaux sont utilisés pour la détermination des énergies déposées.

### *$H_2^+$ et $H_3^+$ respectivement comme deux et trois protons ...*

Ces deux ions posent des difficultés propres puisque les énergies déposées ne peuvent être évaluées par SRIM ou CasP (qui ne considèrent que des projectiles atomiques). Il n'existe également que trop peu de données expérimentales sur toute notre gamme de vitesse pour s'appuyer sur celles-ci.

Ces quelques données expérimentales, réalisées avec des cibles de feuilles de carbone, permettent néanmoins de tirer une conclusion importante sur le comportement des pouvoirs d'arrêt. Le but de ces expériences a bien souvent été de mettre en évidence le « vicinage effect », qui est un effet d'interférence dans l'excitation électronique du solide cible dû au passage simultané et corrélé de plusieurs projectiles séparés par des distances internucléaires petites (voir par exemple [166] pour une explication synthétique). Dans ce but, le rapport R entre la section efficace d'arrêt de la molécule projectile et la somme des sections efficaces d'arrêt de ces n constituants :

$$R = \frac{S_{\text{molécule}}(v)}{\sum_{i=1}^n S_{\text{ion}}(v)}$$

est mesuré : un rapport de 1 exclut toute interférence et la molécule projectile se comporte, dans la cible, comme n constituants libres.

Les moyennes des résultats expérimentaux<sup>22</sup> ([167-169] (également voir figure 3 de [166]) pour  $H_2^+$ , [167] pour  $H_3^+$ ), sur notre gamme de vitesse (0,1 à 2,3 u.a.), donnent pour :

- $H_2^+$  :  $\bar{R} = 1,00 \pm 0,02$  avec une déviation standard de 0,05
- $H_3^+$  :  $\bar{R} = 0,92 \pm 0,02$  avec une déviation standard de 0,03

Ainsi, les valeurs de R ne s'écartent pas de plus de 8% de l'unité.

L'énergie déposée totale moyenne pour  $H_2^+$  et  $H_3^+$  a été alors estimée à l'aide de la relation :

$$\langle E_{\text{dep}}(H_{n=2,3}^+) \rangle = n \langle E_{\text{dep}}(H^+) \rangle \quad (3.9)$$

### *Valeurs expérimentales pour $He^+$*

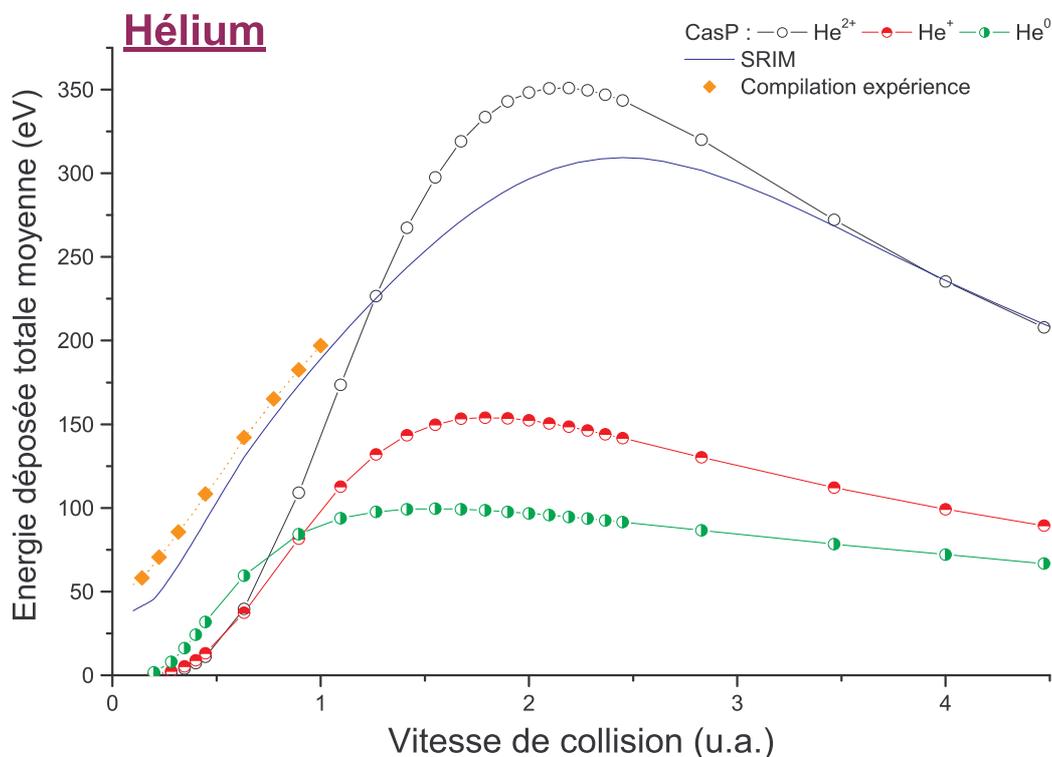
Des mesures expérimentales, sur notre gamme de vitesse (0,1-1,14 u.a.), sont disponibles pour  $He^+$  [158]. Les mesures expérimentales sont bien sûr des énergies déposées totales. Nous avons interpolé ces mesures sur l'ensemble de notre gamme énergétique par la fonction linéaire suivante :

$$\langle E_{\text{dep}} \rangle [\text{eV}] = 34,64 + 165,35v[\text{u.a.}]$$

Sur la Figure 56, sont comparées les mesures expérimentales, les données issues de SRIM, et les calculs CasP, pour les trois différents états de charge envisageables du projectile. Comme pour  $H^+$ , la partie nucléaire a été déterminée grâce au code SRIM [159] : on peut ainsi comparer l'ensemble des résultats entre eux. Je précise que la partie nucléaire est négligeable devant la partie électronique. Les résultats expérimentaux pour  $He^+$  et SRIM sont très proches sur notre gamme de vitesse. Les calculs CasP (auxquels a été rajouté l'énergie déposée nucléaire de SRIM) semblent montrer, à haute vitesse,

<sup>22</sup> L'épaisseur de la cible sur l'ensemble des expériences considérées n'est pas constante (2 à 10,5  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ; cependant, les valeurs de Ray et al. [167] mesurées sur trois différentes cibles (3,6 et 10,5  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) montrent une variation de R inférieure à 5 %.

que l'hélium doublement chargé est l'état d'équilibre du projectile dans une cible de carbone, lorsque l'on compare ses calculs à SRIM autour du maximum et au-delà. Cependant, notre étude sur l'équilibre de charge atteint par un faisceau de  $\text{He}^+$  (cf. annexe) a montré que la formation de  $\text{He}^{2+}$  est négligeable.



**Figure 56** Energie moyenne déposée par un hélium sur un  $\text{C}_{60}$  en fonction de l'énergie de collision. Comparaison entre différentes méthodes de calculs et résultats expérimentaux.

Légende : SRIM et CasP = même type de calcul que Figure 54 ; résultats expérimentaux = [158] .

Ces résultats illustrent la difficulté de déterminer une énergie déposée propre pour  $\text{He}^+$  et  $\text{He}^{2+}$ . Nous avons préféré opter sur les résultats expérimentaux pour  $\text{He}^+$ .

Dans le cas  $\text{He}^{2+}$ , SRIM donne des résultats indifféremment de l'état de charge initial et le résultat de CasP n'est applicable que pour des vitesses hors de notre gamme expérimentale. Il n'existe également aucune donnée expérimentale sur l'énergie déposée par  $\text{He}^{2+}$  sur du carbone. Comme l'équilibre de charge est atteint pour  $6,7 \text{ \AA}$  (cf. annexe), nous devrions utiliser les mêmes données de SRIM pour  $\text{He}^+$  et  $\text{He}^{2+}$  ; cependant l'équilibre de charge pour  $\text{He}^+$  est atteint autour de  $4 \text{ \AA}$  c'est-à-dire à une distance non négligeable devant  $6,7 \text{ \AA}$  : la validité des données SRIM pour  $\text{He}^{2+}$  peut donc être remise en cause. Nous avons alors choisi de ne pas déterminer d'énergie déposée propre à  $\text{He}^{2+}$ .

### 3.3 Energie déposée comme paramètre collisionnel

La pertinence de l'utilisation de l'énergie déposée comme paramètre collisionnel peut se justifier si l'on compare les durées d'interaction, de l'ordre de la fs pour les vitesses explorées ici, et les durées de désexcitation, couplage électron-phonon autour de la ps et temps pour l'évaporation estimée à 500 fs [19] jusqu'à 10 ps [41]. La désexcitation peut donc être vue comme un effet post-collisionnel où seul l'énergie déposée est la quantité pertinente. Une telle approche a été explorée avec succès par [170] pour la collision  $\text{Na}_9^+ + \text{Cs}$ .

De plus, le paramètre énergétique le plus pertinent pour caractériser une fragmentation est l'énergie interne de la molécule. Or, il existe une différence fondamentale entre l'énergie déposée totale et l'énergie interne de la molécule. L'énergie déposée totale représente la quantité d'énergie totale donnée par le projectile à la cible. Cette énergie se répartit dans les degrés de liberté interne de la molécule. L'ionisation est le processus le plus rapide : une partie de l'énergie déposée est « dépensée » dans les potentiels d'ionisation et l'énergie cinétique des électrons émis. Ainsi, après l'ionisation, l'énergie interne de la molécule n'est pas égale à l'énergie déposée totale. L'hypothèse qui est donc faite, en utilisant l'énergie déposée totale, est de supposer que l'énergie interne évolue comme l'énergie déposée totale. La réciproque veut alors que si l'énergie déposée totale semble décrire correctement les processus étudiés, l'énergie interne évolue alors comme cette dernière.

Dans une première évaluation qualitative de la pertinence de l'énergie déposée comme paramètre collisionnel, Bordenave-Montesquieu et al. [149] a comparé l'évolution des *spectres* de masse *exclusifs* (ions en corrélation avec l'émission d'électrons) (Figure 57) (a) à vitesse de collision constante et (b) à énergie déposée constante. A vitesse constante, les spectres varient avec la nature du projectile. A énergie déposée constante les spectres présentent une nette ressemblance.

Pour étendre cette étude à des données plus quantitatives, différents taux de production (ionisation, évaporation, multifragmentation) avaient aussi été analysés de la sorte. Là, encore, il était clairement ressorti que tous ces taux de production suivaient une loi d'échelle avec l'énergie déposée moyenne.

#### ***Comparaison qualitative des spectres à même vitesse et à même énergie déposée***

La Figure 57 montre un spectre de temps de vol pour chacun des quatre projectiles employés ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  et  $\text{He}^+$ ), dans un cas à vitesse de collision constante et dans l'autre à énergie déposée moyenne constante. Ces spectres de temps de vol ont été mesurés en corrélation avec les électrons.

A vitesse de collision constante, les spectres de temps de vol sont fortement dissemblables. Le spectre  $\text{H}^+$  est essentiellement dominé par les  $\text{C}_{60}^{9+}$  (grands pics fins) et les séquences évaporatives (pics d'intensité décroissante à la suite des grands pics). Les trois autres projectiles présentent des spectres dominés par la présence des petits fragments de carbone synonymes de multifragmentation.

A énergie déposée constante, les profils des spectres sont presque indiscernables de la nature du projectile. Pour  $\text{He}^+$ , on note que le spectre à plus basse énergie déposée (63 eV) correspond mieux aux autres : cette différence est inexplicée. On remarque également une différence notable dans le comportement des spectres pour chaque projectile : le pic  $\text{C}_{60}^+$  n'a pas la même intensité suivant les projectiles. Ce phénomène est dû au mécanisme de capture dont on sait qu'il dépend de la vitesse de collision et du potentiel d'ionisation du projectile (pour une même cible).

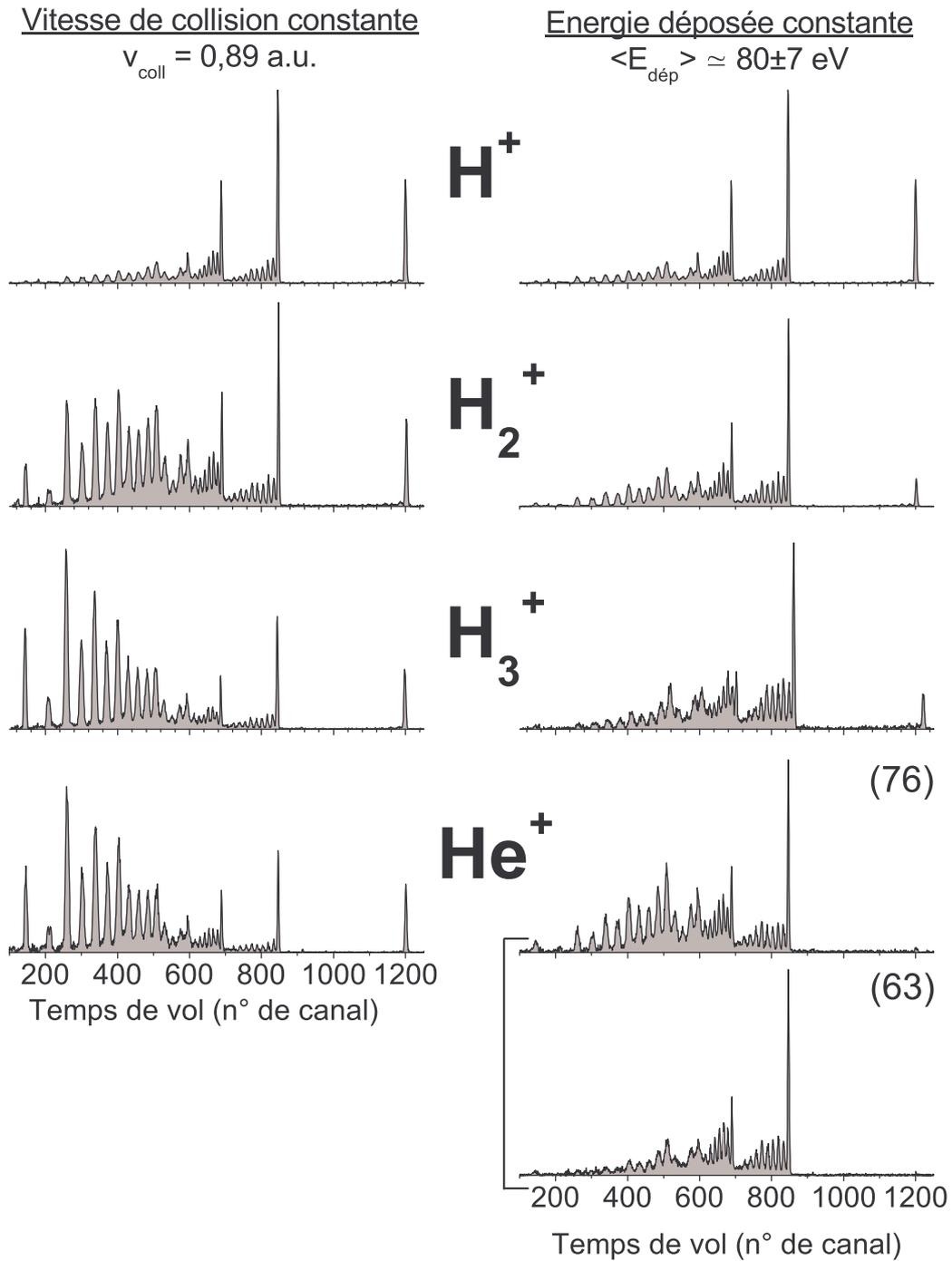


Figure 57 Comparaison des spectres de temps de vol de collisions avec le  $\text{C}_{60}$  de  $\text{H}_{n=1,2,3}^+ / \text{He}^+$ .

Gauche = à vitesse de collision constante. Droite = à énergie déposée constante.

Ces spectres ont été mesurés en corrélation avec les électrons.

### ***Comparaison quantitative de grandeurs spectroscopiques***

Les Figure 58 et Figure 59 montrent l'évolution des intensités normalisées de la production de certaines espèces ioniques.

La Figure 58 montre trois grandeurs le taux d'évaporation à  $q=2$  :

$$\sum_n C_{60-2n}^{2+}$$

le taux d'ionisation à  $q=2$  :

$$C_{60}^{2+}$$

et le taux de multifragmentation :

$$\sum_{p=1}^{14} C_p^+$$

Ces intensités ont été normalisées à l'intégrale du spectre.

La comparaison entre les représentations vitesse de collision/énergie déposée montrent nettement, pour chacun des processus étudiés, une loi d'échelle avec l'énergie déposée. La nature du projectile n'est pas importante, c'est la quantité d'énergie déposée dans la cible qui est le paramètre à considérer. Si des grandeurs telles que le taux d'évaporation ou la multifragmentation (qui sont des processus de fragmentation) obéissent à une loi d'échelle avec l'énergie déposée, la loi d'échelle avec le taux d'ionisation peut sembler surprenante : en effet, il est connu que les processus d'ionisation ou transfert-ionisation dépendent surtout de la vitesse de collision. Il n'est pas exclu que la méthode de normalisation soit à l'origine de cette loi d'échelle : les mesures de sections efficaces absolues du chapitre 4 permettront de s'affranchir de toute norme et de peut-être répondre à cette question.

Pour la Figure 59, qui montre les taux production de trois petits fragments de carbone (de taille 1,7 et 11 atomes de carbone), la différence entre vitesse de collision et énergie déposée est la même que pour la figure précédente. L'énergie déposée fait apparaître une loi d'échelle ayant pour conséquence la disparition de l'influence de la nature du projectile.

### ***Autres études***

En étudiant le système  $\text{He}^+-\text{C}_{60}$ , Schl  tholter et al. [154, 155] ont, pour la première fois, étudié l'évolution des mécanismes d'excitation dans la gamme de vitesse 0,1-1 a.u.. Par comparaison avec une simulation de dynamique moléculaire, déterminant les énergies et les types d'excitation mises en jeu, avec leurs spectres de masse (sans co  incidence), ils ont conclu que (i) l'évaporation résultait d'une excitation vibrationnelle directe des atomes de carbone du noyau (collision binaire projectile-carbone) et (ii) que la multifragmentation était induit par excitation électronique (  nergie déposée électronique). Le second point est en accord avec nos résultats.

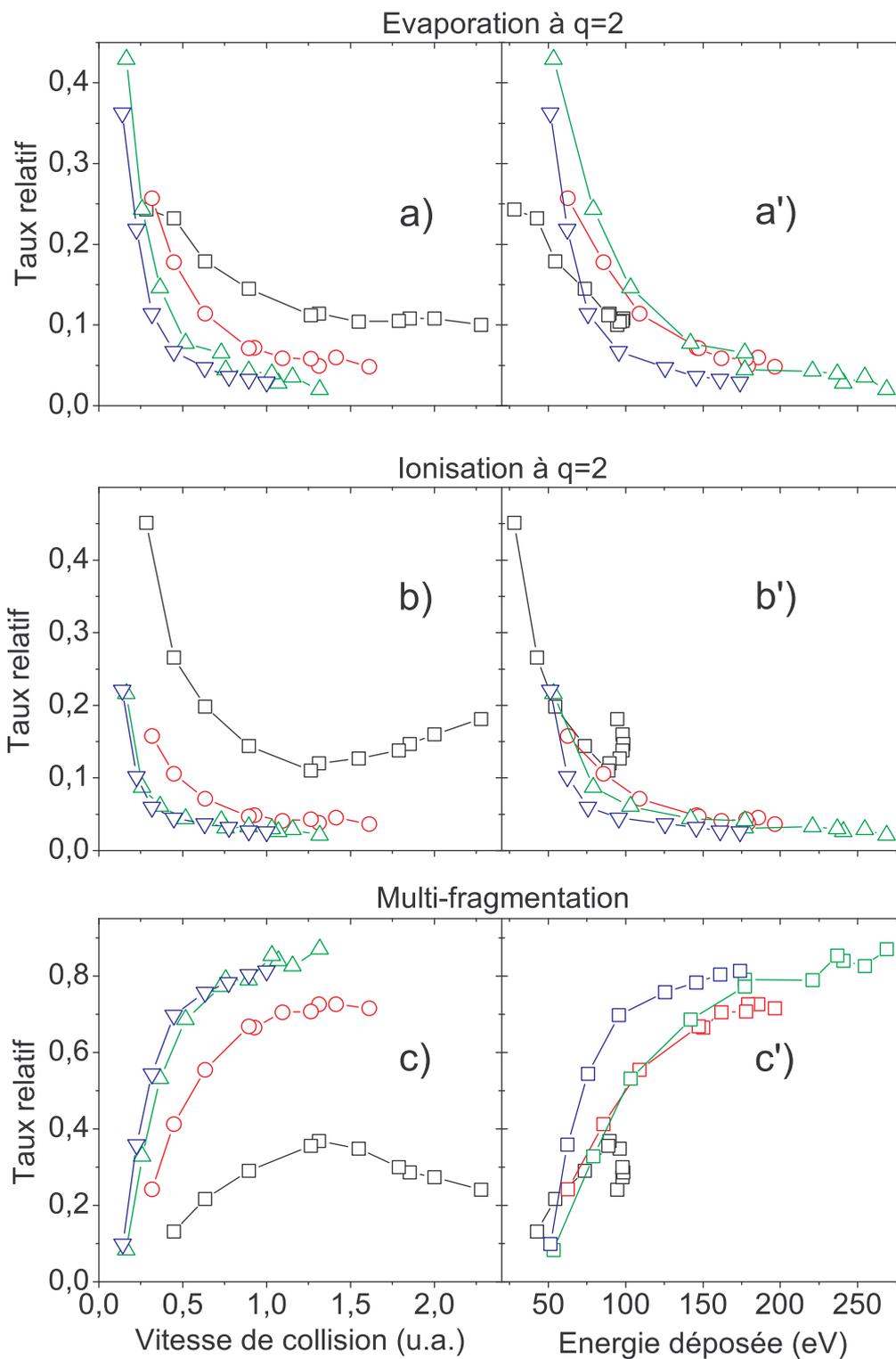
Opitz et al. [66], par le biais de collisions proton- $\text{C}_{60}$ , a trouvé qu'à la fois l'évaporation et la multifragmentation évoluent comme l'énergie déposée dans la gamme de vitesse 0,2-3,5 a.u.. Nos résultats sont en accord avec ces observations.

### ***Ce qu'il faut retenir ...***

Cette revue (très) succincte des résultats d  j présentés dans [149] n'a pour seul et unique but que de montrer que l'énergie déposée s'  st révélée être un paramètre essentiel pour décrire la collision ions monochargés- $\text{C}_{60}$ .

Je tiens également à attirer l'attention sur cette opposition vitesse de collision/énergie déposée qui sera un des pans de la discussion et de l'interprétation des mesures de sections efficaces, qui sont présentés dans le chapitre suivant.

Cette étude des sections efficaces absolues de collision est également la raison pour laquelle je ne suis pas entré dans le détail de l'analyse de ces résultats. Les différentes particularités des grandeurs et des spectres présentés ici (signification et origine des évolutions (baisse et augmentation) des taux, crochet des données de  $\text{H}^+$ ) seront toutes débattues dans les chapitres suivants. La différence énergie déposée totale/énergie interne sera également étudiée.

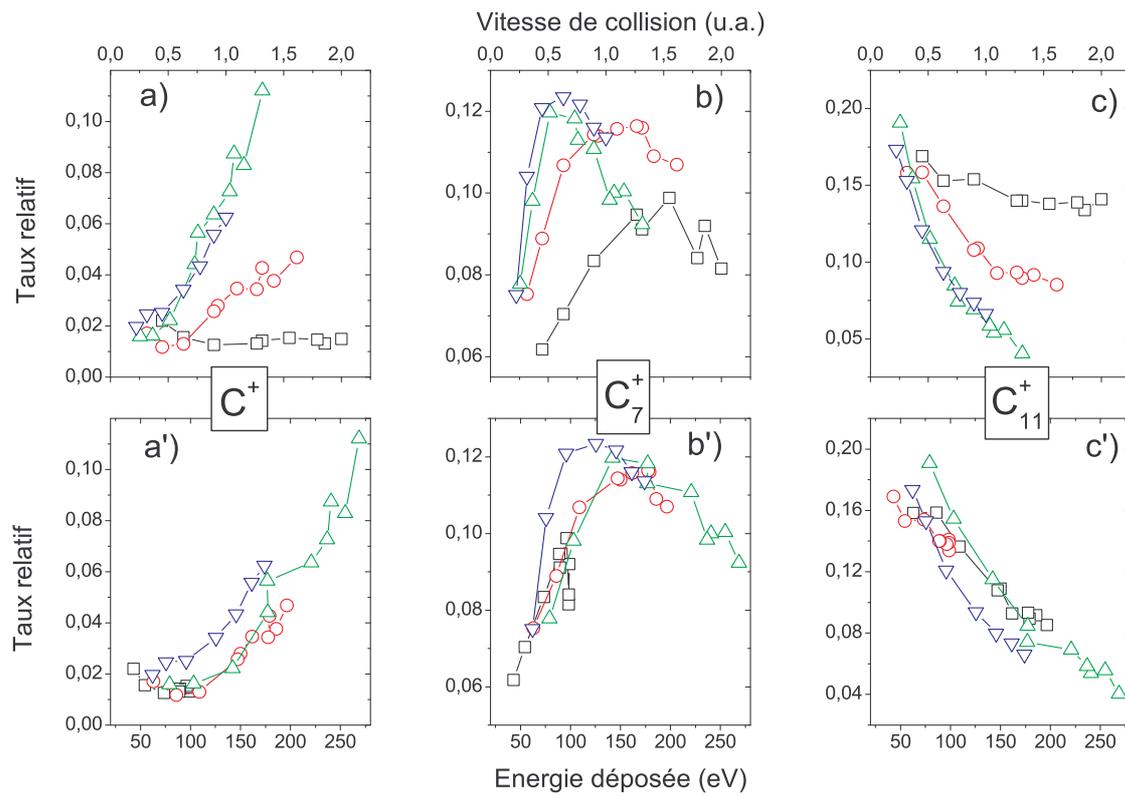


**Figure 58** Comparaison quantitative de taux relatifs en fonction de la vitesse de collision et de l'énergie déposée.

(a) et (a') = évaporation à  $q=2$  ( $\sum_n C_{60-2n}^{2+}$ ); (b) et (b') = production de  $C_{60}^{2+}$ ; (c) et (c') =

multifragmentation ( $\sum_{p=1}^{14} C_p^+$ ). Tous les taux sont normalisés à l'intégral du spectre total

correspondant, c'est-à-dire à l'ensemble des processus. Légende :  $\square = H^+$ ;  $\circ = H_2^+$ ;  $\triangle = H_3^+$ ;  $\nabla = He^+$ .



**Figure 59** Taux relatifs de production de  $C_{p=1,7,11}^+$  en fonction de la vitesse de collision et de l'énergie déposée.

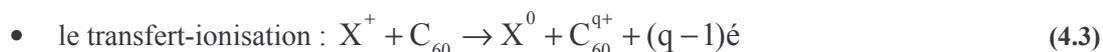
Ces taux sont normalisés à la somme des petits fragments  $\sum_{p=1}^{14} C_p^+$ .

Légende :  $\square = H^+$  ;  $\circ = H_2^+$  ;  $\triangle = H_3^+$  ;  $\nabla = He^+$ .

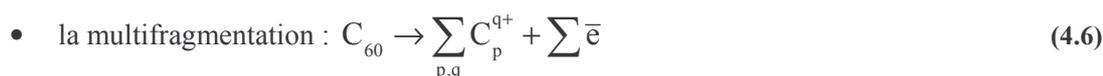
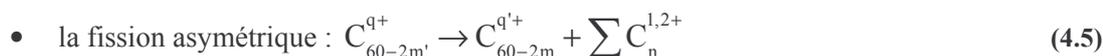
# Chapitre 4. SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE COLLISION

---

Les nombreuses études sur le fullerène  $C_{60}$  ont permis l'identification des différentes réactions possibles (cf. Introduction pour plus de détails). En premier lieu, la capture et l'ionisation, produisant des  $C_{60}$  chargés (cf. Figure 60), où l'on distingue trois réactions :



Puis, les mécanismes de dissociation de la molécule  $C_{60}$ , produisant fullerènes  $C_{60-2n}$  et petits fragments de carbone :



Ces études ont essentiellement porté sur l'analyse des taux de production des ions formés, en fonction de l'énergie de collision ; ces taux sont normalisés par rapport à un ion particulier ou à un groupement d'ions (par exemple : somme de tous les fullerènes à une charge donnée ou intégrale du spectre) [54, 66, 149, 155]. Cette méthode, bien qu'elle s'affranchisse des variations de densité du jet de  $C_{60}$ , risque de mélanger différents mécanismes. Les ions choisis pour la normalisation sont en effet parfois produits par différents mécanismes : c'est le cas des fullerènes produits avec l'évaporation ou la fission asymétrique (réactions 4.4 et 4.5), et des petits fragments de carbone chargés produits par multifragmentation ou fission asymétrique (4.5 et 4.6). Ce mélange des mécanismes de production est susceptible de conduire à des conclusions erronées.

La mesure des sections efficaces absolues de production pour chaque ion dépasse ces difficultés. Le principal problème posé par ces mesures est la connaissance de la densité du jet  $C_{60}$  (voir le chapitre précédent pour plus de détails). Deux solutions sont possibles. La première consiste à réaliser les mesures de densité. La seconde repose sur les mesures de section efficace absolue réalisées par d'autres équipes : il est alors possible avec au moins un point de mesure commun de se normaliser avec ces dernières et d'obtenir des sections efficaces absolues. C'est cette seconde méthode qui a été appliquée.

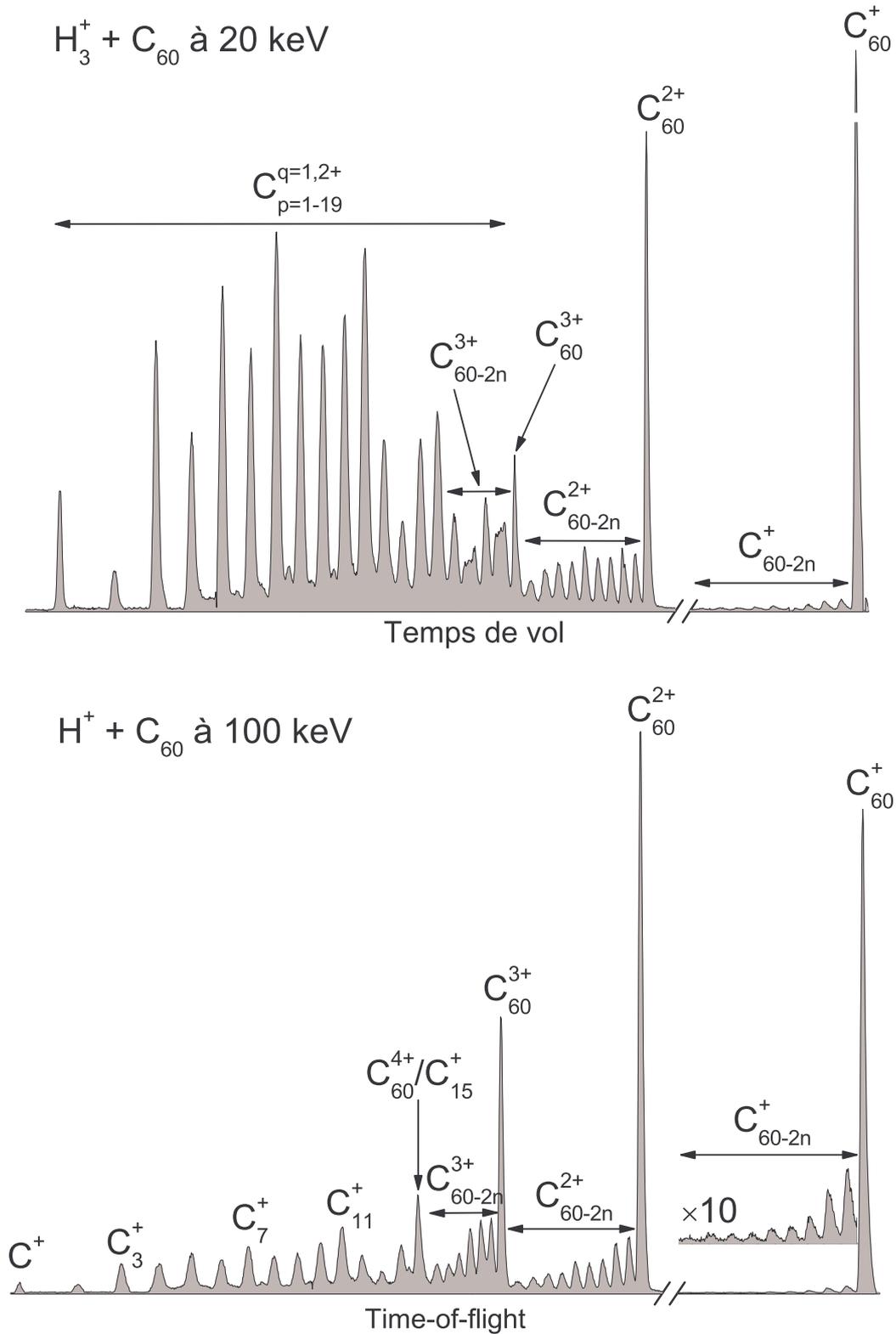


Figure 60 Spectres totaux des collision  $H_3^+ + C_{60}$  à 20 keV et  $H^+ + C_{60}$  à 100 keV.

Chaque type de fragment correspond à des mécanismes particuliers :  $C_{60}^{q+}$  = capture et ionisation,  $C_{60-2n}^{q+}$  = évaporation ou fission asymétrique,  $C_p^{q=1,2+}$  ( $p \leq 19$ ) = fission asymétrique ou multifragmentation.

Spectre *total* signifie que tous les ions détectés sont comptés indépendamment du mécanisme de formation (qui est émis avec qui ?) et de la multiplicité (pour un événement de corrélation à  $m$  ions, les  $m$  ions sont comptabilisés).

## 4.1 Mesures de sections efficaces

Quelle que soit la méthode utilisée, la variation de la densité du jet de  $C_{60}$  avec le temps pose problème. Ne pouvant y remédier, une solution est de réaliser des expériences de référence très rapidement (5 mn) en veillant à leur reproductibilité sur toute la durée de la manipulation.

### *Première étape : lien entre les énergies*

Ainsi, la première étape a consisté à mesurer des spectres de collision (en dispositif *InCO*, cf. chapitre 2) pour le seul système collisionnel  $H_3^+ + C_{60}$ , sur toute notre gamme énergétique (1-130 qkeV par pas de 10 keV environ). La mesure de la charge accumulée durant l'expérience permet la normalisation de ces spectres. Pour s'assurer de la faible variation de la densité tout au long de ces mesures, certains spectres ont été doublés à différents moments de l'expérience : la comparaison de ces spectres doublés vérifie la reproductibilité des mesures.

### *Deuxième étape : lien entre les systèmes collisionnels*

Ensuite, un mélange de gaz  $H_2$  et  $He$  a été placé dans la source de l'accélérateur afin d'obtenir rapidement des faisceaux  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  et  $He^+$ , sur toute notre gamme énergétique. Là encore, l'acquisition rapide des spectres à chaque énergie de collision pour les quatre projectiles assure leur normalisation. La liaison entre les différentes énergies de collision se fait grâce aux sections efficaces  $H_3^+ + C_{60}$  réalisé lors de la première étape.

Pour obtenir les mesures avec  $He^{2+}$ , nous avons placé dans la source le gaz  $He$ . Avec le même protocole, les spectres avec  $He^+$  et  $He^{2+}$  ont été réalisés à chaque énergie de collision. Grâce aux spectres avec  $He^+$ , nous pouvons lier les mesures de  $He^{2+}$  avec tous les autres projectiles.

Nous disposons donc à ce stade d'un ensemble de spectres normalisés entre eux pour les cinq projectiles étudiés. Ces mesures restent relatives : il reste à passer en section efficace absolue.

### 4.1.1 Mesures de référence : normalisation en valeur absolue

La normalisation en sections efficaces a été réalisée à partir des mesures de Reinköster et al. [54]. Ces mesures avaient été elle-même rendues possible grâce à la mesure de Tsuchida et al. [70] : Reinköster et al. se sont en effet normalisés en valeurs absolues aux mesures de Tsuchida et al. (point de normalisation =  $q=3$  à 200 keV, voir Figure 62 pour plus de détails). Les mesures de Tsuchida et al. sont en partie basées sur la mesure de la densité du  $C_{60}$  de Abrefah et al. [125] : j'ai justifié ce choix dans la partie 2.2.2.

Le groupe de Bielefeld [54] ne donne pas les sections efficaces pour les fullerènes simplement chargés. Une réduction de l'efficacité de détection des  $C_{60-2n}^+$  a été constatée, et ce pour deux raisons. Premièrement, ils réalisent des expériences de corrélation électrons-ions de recul, où ce sont les électrons émis qui déclenchent la détection (mesures exclusives). Le phénomène de capture ne peut alors être détecté à cause de l'absence d'électrons déclencheurs. Deuxièmement, la vitesse à laquelle les fullerènes monochargés arrivent sur la galette à micro-canaux est jugée, par les auteurs, insuffisante pour une détection de 100 %. Cet exemple illustre les problèmes liés à la normalisation.

L'espèce choisie pour la normalisation a ainsi été les fullerènes triplement chargés  $C_{60-2n}^{3+}$  qui présentent moins de difficulté à la fois pour la comparaison entre mesures en corrélation ou pas avec les électrons, et également en terme de détection.

### 4.1.2 Mesures en corrélation

L'ensemble des mesures directes de sections efficaces ont été réalisées sur des temps d'acquisition très court (5 mn, quelques milliers d'évènements). Elles ont permis d'établir les sections efficaces des fullerènes produits  $C_{60-2n}^{q+}$  ( $q=1-4$ ,  $n \geq 0$ ) par normalisation (Figure 62), dont le comptage est suffisant avec des expériences aussi courtes. Par contre les mesures *EInCO* en corrélation, réalisées de 1 à 130 qkeV pour les projectiles  $H_{n=1,2,3}^+ / He^{q=1,2+}$  sur le  $C_{60}$ , ont été effectuées sur des temps d'intégration plus longs (2 heures, 2 à 3 millions d'évènements) pour obtenir une statistique suffisante.

Les sections efficaces absolues de ces derniers résultats ont été obtenues par normalisation par rapport au  $C_{60}^{2+}$ , dont les sections efficaces ont été obtenues par la méthode précédente. Ainsi, la section efficace d'un processus quelconque analysé sur ces spectres, à une énergie de collision donnée, s'exprimera comme :

$$\sigma_{\text{processus}}(v_{\text{coll}}) = \frac{I_{\text{processus}}(v_{\text{coll}})}{I_{60}^{2+}(v_{\text{coll}})} \sigma_{60}^{2+}(v_{\text{coll}})$$

où  $I_{\text{processus}}$  est l'intensité du processus,  $I_{60}^{2+}$  l'intensité de la raie  $C_{60}^{2+}$  (dans le spectre *EInCO*) et  $\sigma_{60}^{2+}$  sa section efficace.

Deux raisons ont guidé le choix de prendre l'ion  $C_{60}^{2+}$  pour la normalisation. La première tient à une détection moins problématique que celle du  $C_{60}^{+}$  comme nous l'avons expliqué précédemment. La deuxième est que sa formation est toujours un phénomène important pour tous les projectiles et notre gamme énergétique. De plus, sa section efficace est presque constante sur toute la gamme énergétique (Figure 61), ou tout au moins les fluctuations n'apparaissent pas significatives. Nous avons alors décidé de ne considérer que les valeurs moyennes de ces sections efficaces, ainsi :

$$\sigma_{\text{processus}}(v_{\text{coll}}) = \frac{I_{\text{processus}}(v_{\text{coll}})}{I_{60}^{2+}(v_{\text{coll}})} \bar{\sigma}_{60}^{2+} \quad (4.7)$$

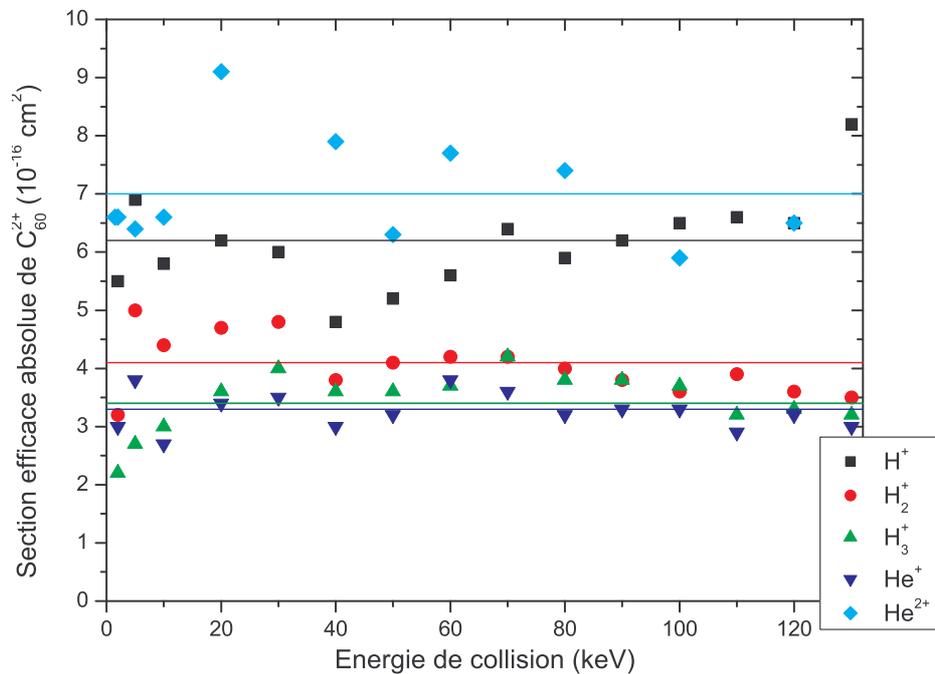


Figure 61 Section efficace de formation du  $C_{60}^{2+}$  non fragmenté.

Les lignes horizontales continues signalent la valeur moyenne.

Le Tableau 6 donne les valeurs de  $\bar{\sigma}_{60}^{2+}$ . L'erreur donnée est l'erreur standard de la moyenne.

Projectile	$\bar{\sigma}_{C_{60}^{2+}} [10^{-16} \text{ cm}^2]$
$H^+$	$6,2 \pm 0,2$
$H_2^+$	$4,1 \pm 0,1$
$H_3^+$	$3,4 \pm 0,2$
$He^+$	$3,3 \pm 0,2$
$He^{2+}$	$7,0 \pm 0,3$

Tableau 6 Sections efficaces moyennes de formation du  $C_{60}^{2+}$  non fragmenté.

### 4.1.3 Estimation de l'erreur absolue

Tsuchida et al. [70] estime l'erreur globale de ces mesures à 20 %. Reinköster et al. donne une erreur de 40 % en se basant sur la reproductibilité de nos mesures. Notre erreur de reproductibilité des mesures est de 20 %. L'erreur absolue des mesures de sections efficaces présentées est ainsi de l'ordre de 50 %<sup>23</sup>.

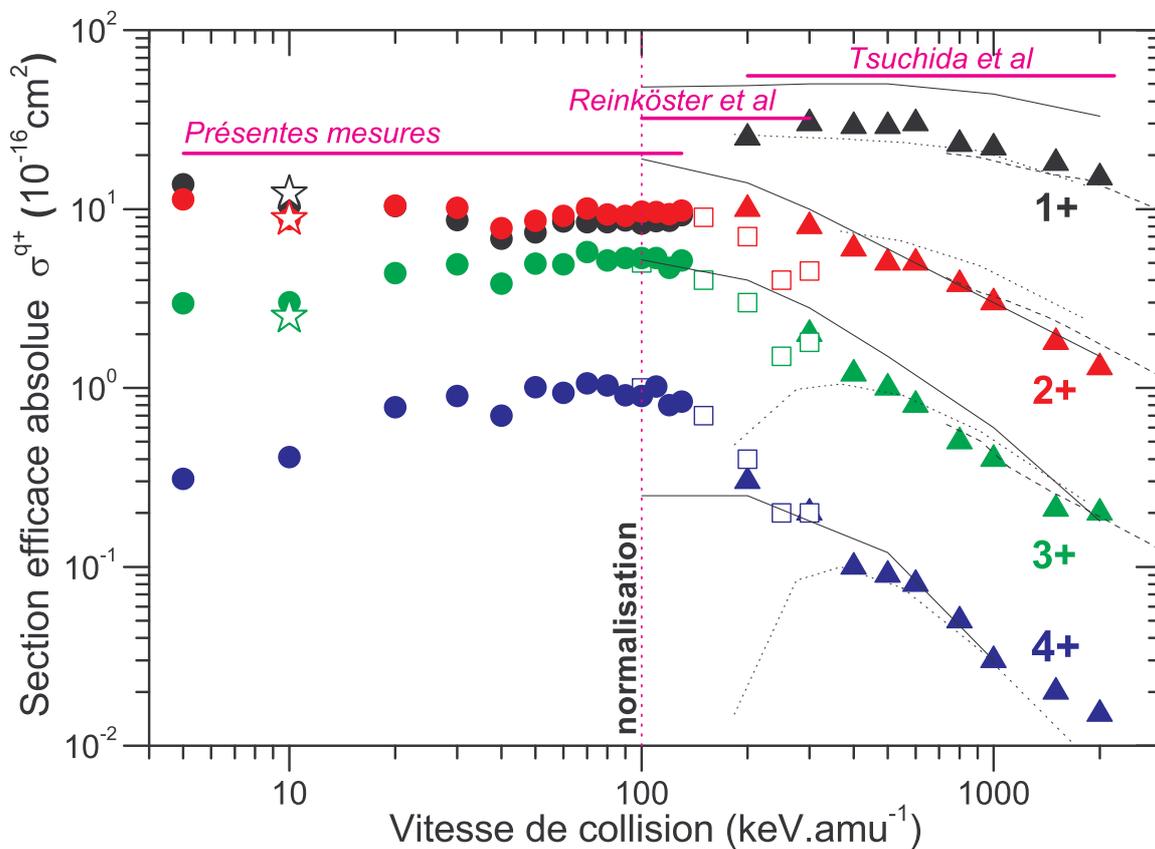
Pour l'ensemble des événements en corrélation, ne considérer que les valeurs moyennes ne changent pas les évolutions des sections efficaces. Au contraire, la valeur moyenne évite d'ajouter des fluctuations non significatives (cf. Figure 61). L'erreur de la moyenne étant de l'ordre de 3 % (cf. Tableau 6), l'erreur absolue de nos mesures est donc aussi autour de 50 %.

### 4.1.4 Comparaison avec les mesures d'autres auteurs

La section efficace de production des fullerènes  $C_{60-2n}^{q+}$  est définie comme :

$$\sigma^{q+} = \sum_m \sigma(C_{60-2m}^{q+}) \quad (4.8)$$

La comparaison entre les trois ensembles de mesures de  $\sigma^{q+}$  [54, 70] est présentée Figure 62.



**Figure 62 Sections efficaces absolues  $\sigma^{q+}$  pour la production des fullerènes avec le système collisionnel  $H^+ + C_{60}$  en fonction de la vitesse de collision.**

Légende : ● = présentes mesures ; □ et ligne = [54] ; ▲ = [70] ; ☆ = B. Huber (communication privée) ; ligne pointillée = Matt et al. [71] ; ligne hachée = Itoh et al. [73].

Reinköster et al. se sont normalisés en valeur absolue à Tsuchida et al. au point  $\sigma^{3+}$  à 200 keV. Nos valeurs ont été normalisées à Reinköster et al. à  $\sigma^{2+}$  à 100 keV.

<sup>23</sup> Un théorème en théorie des probabilités nous dit que, pour avoir le même degré d'incertitude sur le résultat final, l'incertitude globale (qui est mathématiquement proche de la déviation standard) doit être prise égale à la racine carrée de la somme des carrés de chaque incertitude. Ainsi :  $(2 \times 0,2^2 + 0,4)^{1/2} \approx 0,5$ .

Un bon accord pour les charges 2, 3 et 4 est observé ; la continuité sur toute la gamme d'énergie des trois ensembles de mesures apparaît en effet remarquable. Les états de charge 3 et 4 présentent un maximum autour de 80 keV d'énergie de collision (1,79 u.a.). Pour la charge 2, un plateau est observé jusqu'à 200 keV où la section efficace commence à baisser.

Nos mesures montrent, sur toute la gamme énergétique explorée (5-130 keV), que  $\sigma^{1+}$  est égale à  $\sigma^{2+}$ . Avec les mesures de Tsuchida et al. [70],  $\sigma^1$  présente un saut en comparaison des deux autres ensembles de mesures sur leur gamme d'énergie (200-2000 keV) alors que celle-ci diminue. Cette différence est sans doute à chercher dans la difficulté de détecter les fullerènes monochargés. Le champ de post-accélération et le seuil de détection électronique (cf. chapitre 2) ont en effet une grande importance pour les fullerènes monochargés : ce sont eux qui ont la vitesse la plus basse au moment de l'impact avec la galette à micro-canaux et génèrent ainsi le plus faible signal de détection. Ceci a pour conséquence qu'une faible variation du seuil de détection, à extraction et post-accélération constante, peut tout simplement entraîner la non-détection des fullerènes monochargés, alors que les autres espèces ne seront que peu ou pas affectées. Pour pallier ce problème, Tsuchida et al. ont appliqué une correction importante à cause d'une estimée faible efficacité de détection (36 %) sur les monochargés, tandis que celle-ci reste minime pour les autres espèces (81 % pour  $\sigma^{2+}$ , 100% pour  $\sigma^{3+}$  et  $\sigma^{4+}$ ). Ces efficacités de détection ont été déterminées par comparaison avec une autre expérience [171]. Bien que leurs mesures soient cohérentes avec celles d'expériences d'impact d'électrons ([71, 72, 172] et reportées sur la Figure 62), cette correction est peut-être trop excessive. A ce propos, je rappelle que nos spectres sont eux aussi corrigés en efficacité de détection (cf. chapitre 2 pour plus de détails).

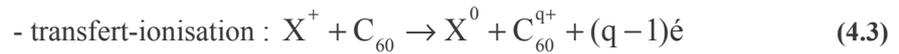
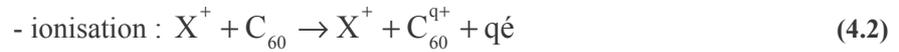
Pour estimer notre efficacité de détection de façon indépendante, nous nous sommes comparé à un spectre à 10 keV de Opitz et al. [66]. Ce spectre a été obtenu différemment de notre méthode : les ions extraits après la collision ne touchent pas directement une MCP ; ils sont envoyés sur une surface hautement électro-émissive après avoir été accélérés par un champ à 30 kV ; ces sont les électrons secondaires émis par cette surface qui sont détectés par la MCP ; cette dernière présente en effet une meilleure efficacité de détection pour les électrons. La différence pour  $\sigma^{1+}$  entre notre mesure et celle de Opitz et al. [66] est inférieure à 20 % et est contenue dans notre barre d'erreur. Bien que nous ne puissions exclure une sous-estimation de notre efficacité de détection, nos mesures se trouvent ainsi confortées.

Ainsi, la cohérence des mesures de Tsuchida et al. et de [72, 172], d'une part, et l'absence de points de mesure entre nos mesures et celles de Tsuchida et al., d'autre part, rendent envisageable une remontée rapide des sections efficaces (d'autant que le premier point des données de Tsuchida et al. est légèrement inférieur aux autres). Toute conclusion reste, malgré tout, difficile sur le comportement de  $\sigma^{1+}$  tant la présence d'une « marche » aussi rapide et importante serait en contradiction avec le comportement uniforme et monotone des trois autres états de charge mesurés. Des mesures complémentaires et intermédiaires sont donc nécessaires.

## 4.2 Ionisation et capture

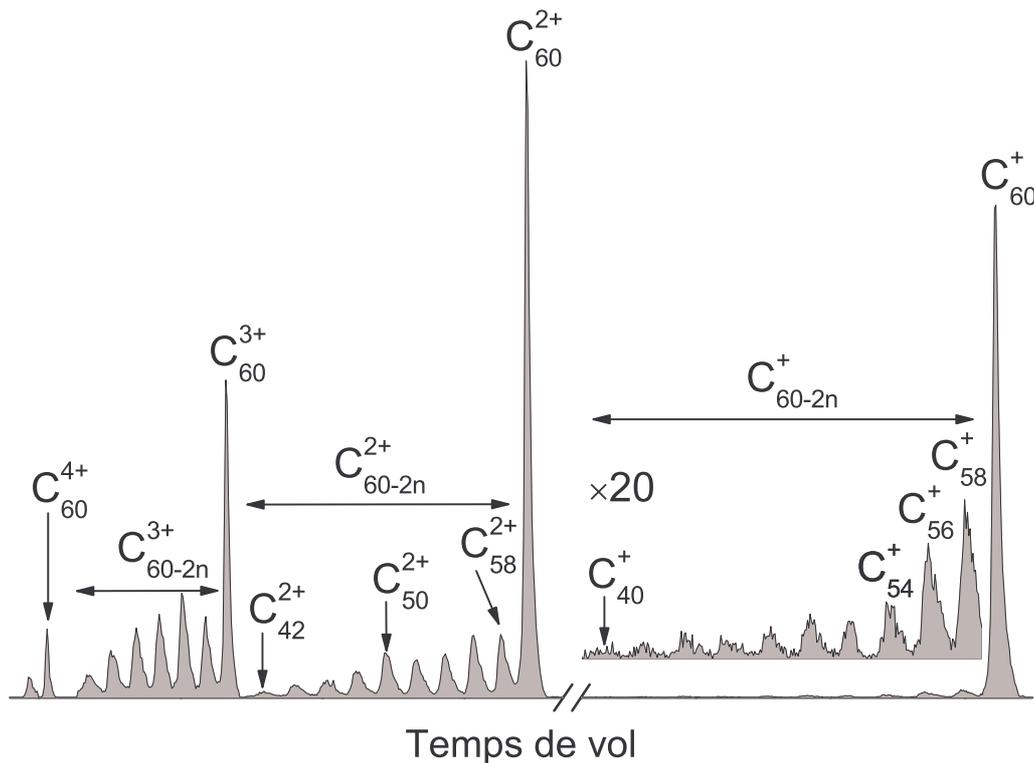
Dans cette sous-partie, je m'attache à montrer l'ensemble des mesures de section efficace des mécanismes d'ionisation, de capture et de transfert-ionisation.

Avec des projectiles monochargés, trois réactions sont possibles :



La double capture et double transfert-ionisation sont négligées. J. Opitz et B. A. Huber [165] ont en effet montré avec  $H^+$  à 0,3 u.a. que la double capture (formation de  $H^-$ ) est négligeable. Comme il est connu que les sections efficaces de capture diminuent lorsque la vitesse augmente (sur notre gamme de vitesse, 0,1–2,3 u.a.), la double capture (formation d'anions) peut être considérée comme négligeable. Pour confirmer ce point, nous pouvons nous appuyer sur les sections efficaces de capture de  $H^+/He^+$  sur Mg dans [173], qui diminuent fortement au-delà de 0,6 u.a. : le lien entre  $C_{60}$  et Mg est pertinent pour la capture car ces deux systèmes ont des potentiels d'ionisation très proches.

La Figure 63 présente un spectre typique des fullerènes produits. Les  $C_{60}^{q+}$  sont toujours les ions prépondérants. Dans cette figure, les mécanismes de formation des  $C_{60-2n}^{q+}$  (fission asymétrique et évaporation) ne sont pas différenciés.



**Figure 63** Spectre de temps de vol des fullerènes produits par la collision  $H_2^+ + C_{60}$  à 110 keV.

Spectre *ELNCO* (cf. § 2.4) correspondant à des ions de recul non corrélés avec d'autres ions ; la majorité de ces ions est corrélée avec au moins un électron (le reste correspond à de la capture). Ce spectre est représentatif de ce que nous observons sur l'évaporation avec  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  et  $He^+$  sur notre gamme de vitesse.

Dans les paragraphes suivants, nous allons examiner successivement : (i) les sections efficaces totales (ionisation + capture) des ions stables  $C_{60}^{q+}$  ; (ii) les sections efficaces d'ionisation et de capture du  $C_{60}^{+}$  ; (iii) les sections efficaces d'ionisation et capture dissociatives du  $C_{60}^{+}$ .

#### 4.2.1 Section efficace totale de production de fullerènes

La Figure 62, présentée dans le paragraphe précédent, montre que les évolutions de la production de fullerènes sont nettement différenciées en fonction de l'état de charge. On constate en premier lieu la diminution de  $\sigma^{q+}$  lorsque la charge  $q$  augmente : pour un projectile monochargé, il semble logique que l'ionisation multiple chute avec l'augmentation du nombre d'électrons émis.

On notera l'égalité des sections efficaces  $q=1$  et  $2$  en dessous de  $130$  keV (nos mesures), ce qui n'est plus le cas au-dessus de  $200$  keV (Tsuchida et al. [70]). A partir de  $100$  keV, ces sections efficaces chutent linéairement (dans une représentation log-log). La pente est moins importante pour  $\sigma^{1+}$ .

Les sections efficaces  $\sigma^{3+}$  et  $\sigma^{4+}$  présentent un maximum situé approximativement à  $100$  keV et  $80$  keV respectivement. Elles augmentent faiblement jusqu'à leur maximum pour ensuite diminuer linéairement beaucoup plus rapidement. Le maximum est d'autant plus marqué que l'état de charge est grand.

La discussion sur l'évolution des  $\sigma^{q+}$  est toutefois limitée car plusieurs mécanismes sont mélangés. En effet, un fullerène  $C_{60-2n}^{q+}$  peut être produit par l'évaporation du  $C_{60}^{q+}$  (formule 4.4) et par la fission asymétrique d'un  $C_{60-2n}^{(q+1)+}$  (formule 4.5).

Les lignes continues de la Figure 62 montrent les résultats des calculs de N. M. Kabachnik dans Reinköster et al. [54]. Ces calculs sont basés sur (i) la détermination de l'énergie déposée (modèle SED) pour l'ionisation multiple et (ii) l'utilisation des taux de peuplement (cf. Introduction) pour les  $C_{60}$  ionisés et fragmentés, dont l'énergie d'activation est utilisé comme paramètre ajustable. Un excellent accord simulation-expérience est observé pour  $q=2-4$  ;  $q=1$  est surestimée d'un facteur 2. Les auteurs estiment que cet écart est dans l'incertitude des simulations mais également de l'expérience.

Les lignes pointillées et hachurées, de la même Figure 62, montrent les mesures des sections efficaces de production de fullerènes chargés  $\sigma^{q+}$  de Matt et al. [71] et Itoh et al. [73] réalisées à partir de collisions avec des électrons. On avait déjà remarqué l'excellent accord avec les mesures de Tsuchida et al. [70]. Ces mesures confirment que  $\sigma^{1+}$  est supérieur à  $\sigma^{2+}$  pour les hautes vitesses.

#### 4.2.2 Production de $C_{60}^{q+}$ stable

La production d'ions stables correspond à la création de  $C_{60}$  chargé qui ne fragmente pas durant notre temps d'observation, qui est autour de  $1 \mu s$  après la collision (cf. chapitre 2). La section efficace de production de  $C_{60}$  chargé et non fragmenté, notée  $\sigma_{60}^{q+}$ , est donnée Figure 64 en fonction de l'énergie de collision et pour quatre systèmes collisionnels.

Tous les projectiles offrent une même dépendance :  $\sigma_{60}^{+}$  décroît avec l'augmentation de l'énergie de collision avec des valeurs presque identiques pour les projectiles  $H_{n=1,2,3}^{+}$  ;  $\sigma_{60}^{2+}$  est à peu près constant (sauf pour  $H_3^{+}$  où elle augmente) mais les valeurs diminuent sensiblement avec l'augmentation de la masse du projectile ;  $\sigma_{60}^{3+}$  croît légèrement pour tous les projectiles.

On constate également que  $\sigma_{60}^{q+} > \sigma_{60}^{(q+1)+}$ . Ainsi, plus la charge augmente, moins la production de  $C_{60}$  ionisé et stable est importante. On retrouve un résultat comparable à celui des sections efficaces  $\sigma^{q+}$  (Figure 62).

L'écart entre  $\sigma_{60}^{+}$  et  $\sigma_{60}^{2+}$  est net, alors que  $\sigma^{+}$  et  $\sigma^{2+}$  étaient équivalentes. En fait,  $\sigma^{+} \equiv \sigma_{60}^{+}$  : à  $q=1$ , il n'y a presque pas de fullerènes fragmentés. A partir de  $q=2$ , les fullerènes fragmentés ne sont plus négligeables. La fragmentation est ainsi plus importante quand la charge augmente. Si nous considérons nos projectiles monochargés, l'ionisation n'est multiple que lorsque le paramètre d'impact

diminue, c'est-à-dire lorsque l'excitation du fullerène cible augmente. Ainsi, l'augmentation de l'état de charge irait de pair avec une augmentation de l'excitation, ce qui devrait aussi se traduire par une fragmentation plus probable. De plus, la charge est un facteur d'instabilité supplémentaire pour la molécule (on pense ici au modèle type goutte-liquide). De ce point de vue, les évolutions des différentes sections efficaces apparaissent logiques, mais nous ne pourrions tirer des conclusions définitives sur ce point qu'en analysant les phénomènes de fragmentation (évaporation, multifragmentation, fission asymétrique).

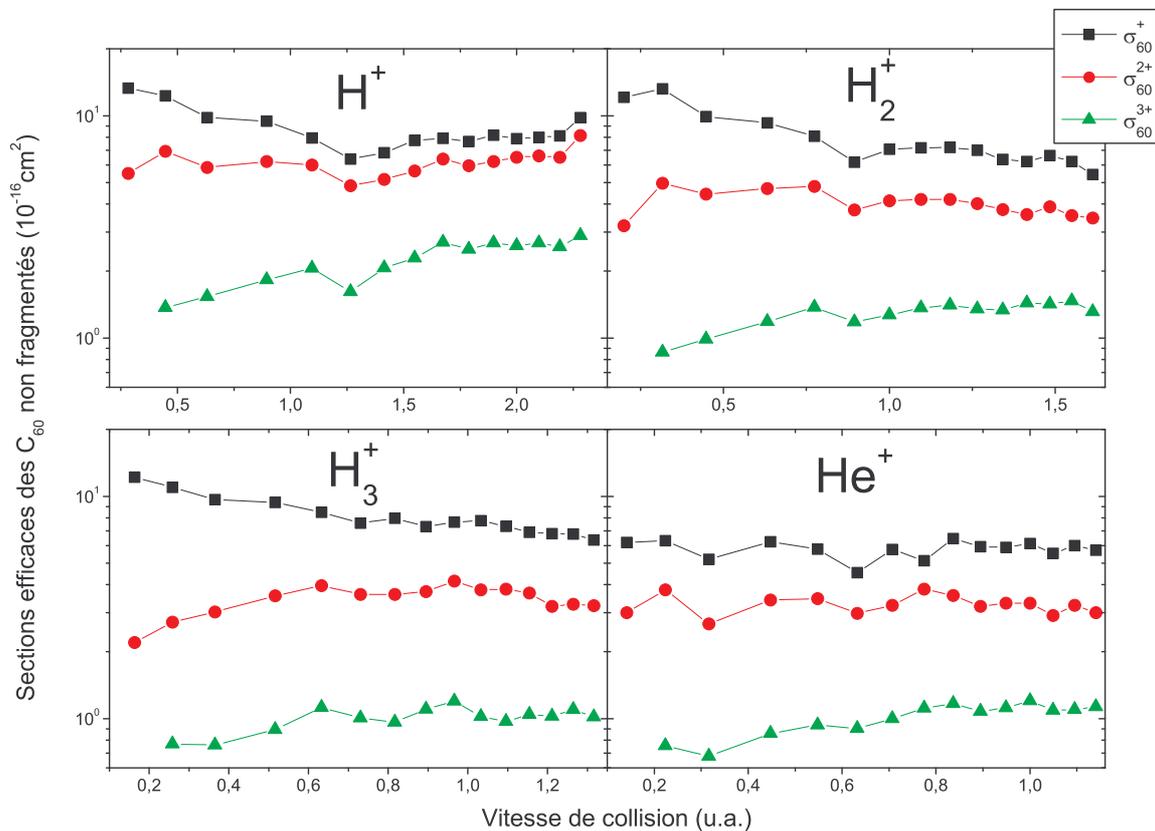


Figure 64 Sections efficaces  $\sigma_{60}^{q+}$  (production de  $C_{60}^{q+}$  stable) en fonction de la vitesse de collision.

Nous avons déjà mesuré [149] des taux relatifs de formation du  $C_{60}^{2+}$  pour les mêmes projectiles. A l'inverse des sections efficaces  $\sigma_{60}^{2+}$ , le taux diminuait fortement avec l'augmentation de la vitesse de collision (Figure 58, page 101). D'autres taux relatifs de formation de  $C_{60}^{2+}$  et  $C_{60}^{3+}$  mesurés avec l'ion  $He^+$  à  $v=0,1-1,0$  u.a. [155] montrent une augmentation avec la vitesse de collision : pour  $C_{60}^{3+}$ , les sections efficaces confirment ce comportement ; pour  $C_{60}^{2+}$ , ce n'est plus le cas. Cette différence de comportement dépend en fait de la normalisation utilisée. Par exemple, la section efficace  $\sigma_{60}^{2+}$  (qui est constante) croît si elle est normalisée à  $\sigma_{60}^+$  (qui diminue). C'est exactement ce qui est observé dans [155].

Enfin, une loi d'échelle était obtenue pour les taux, en fonction du pouvoir d'arrêt total<sup>24</sup>. La Figure 65 montre  $\sigma_{60}^{2+}$ , pour les quatre projectiles, en fonction de la vitesse de collision et de l'énergie déposée. La loi d'échelle ne peut être confirmée ici.

<sup>24</sup> Le pouvoir d'arrêt est proportionnel à l'énergie déposée (cf. chapitre 3) :  $E_{\text{dep}} = \frac{dE}{dx} \partial x$  où,  $E_{\text{dep}}$  est l'énergie déposée,  $dE/dx$  le pouvoir d'arrêt et  $\partial x$  l'épaisseur du milieu déterminée à  $6,7 \text{ \AA}$  (cf. chapitre 3).

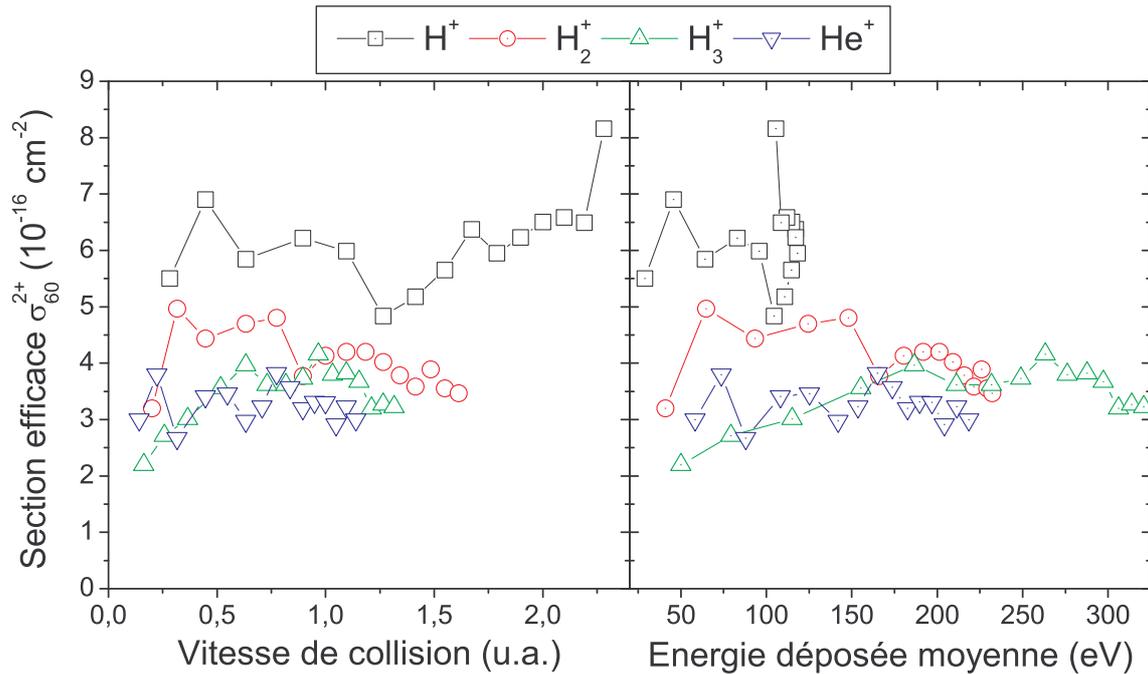


Figure 65 Section efficace de production du  $C_{60}^{2+}$  stable en fonction de la vitesse de collision et de l'énergie déposée.

### Comparaison des mesures de sections efficaces

On peut s'attarder plus longuement sur le proton pour se comparer aux autres mesures de sections efficaces disponibles à la fois sur le proton [70, 174] et sur l'électron [71-73]. La Figure 66 présente l'ensemble de ces résultats.

On retrouve, à l'instar des sections efficaces de production des fullerènes (Figure 62), un excellent accord entre les différentes mesures, à l'exception de  $q=1$ . La formation du  $C_{60}^{+}$  et du  $C_{60}^{2+}$  ont ici aussi des sections efficaces très proches : on note cependant, à faible vitesse de collision, que  $\sigma_{60}^{1+}$  vaut le double de  $\sigma_{60}^{2+}$  et diminue à mesure que la vitesse augmente jusqu'à être égale à  $\sigma_{60}^{2+}$  sur la fin de notre gamme de vitesse. Si les différentes mesures réalisées prolongent très correctement nos propres mesures pour  $\sigma_{60}^{2+}$ , il en est tout autre des résultats sur  $\sigma_{60}^{1+}$ . J'ai déjà évoqué, à propos des sections efficaces de production des fullerènes, quelques raisons qui pourraient expliquer cet écart entre nos résultats et les autres : une correction en efficacité de détection excessive des données de Tsuchida et al. [70] et/ou sous-estimée de notre part a notamment été avancée. La mesure de Tarnovsky et al. [72], qui présente des vitesses communes avec notre gamme, montre un écart net avec nos mesures qui ne peut être expliqué. Il est cependant nécessaire de remarquer que l'égalité des sections efficaces proton et électron n'est valable qu'à vitesse élevée (approximation de Born 1) : la comparaison entre nos mesures et celle de Tarnovsky et al. [72] est en limite de validité. On note à ce propos le facteur 2 entre les sections efficaces à  $q=3$  de Matt et al. [71] pour les électrons et celle de Tsuchida et al. [72] pour les protons, à 3 u.a. de vitesse.

Enfin, il existe une étude théorique réalisée par O. Kidun et J. Berakdar [175, 176] sur l'émission d'un seul électron par des fullerènes suite à l'impact d'électrons. Les résultats de ce calcul quantique ont montré de grandes différences avec les résultats expérimentaux.

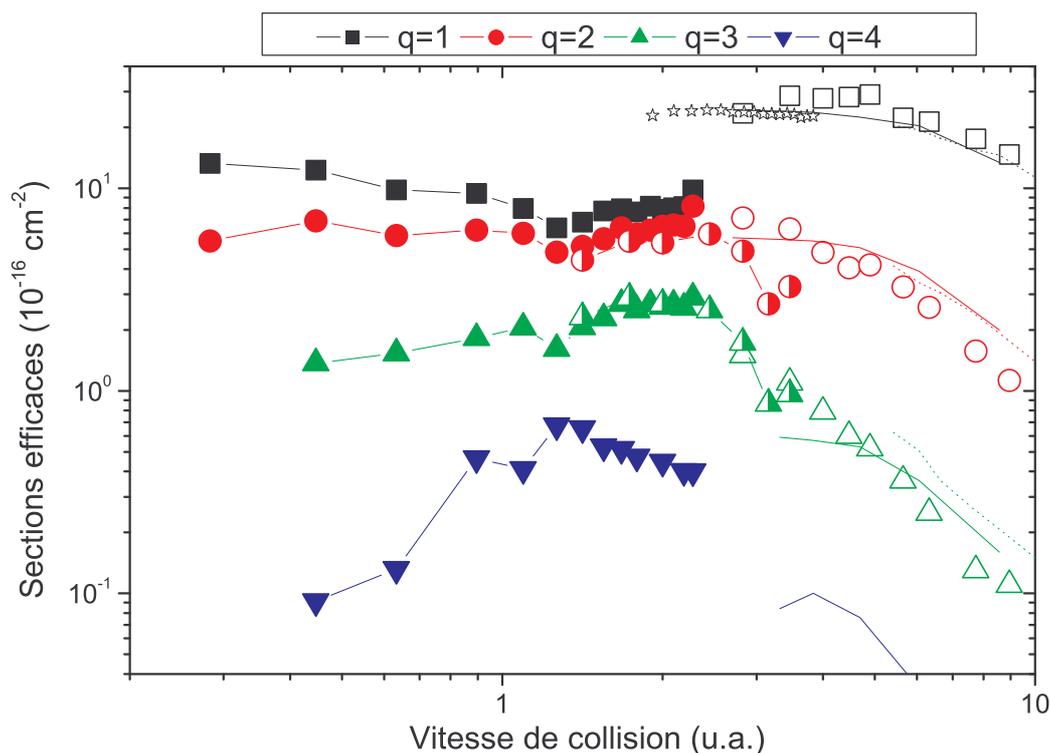


Figure 66 Comparaison électron-proton des sections efficaces  $\sigma_{60}^{q+}$  en fonction de la vitesse de collision.

Légende : (i) *proton* : points pleins = nos résultats ; points ouverts = Tsuchida et al. [70] ; points mi-pleins = Reinköster et al. [54, 174]. (ii) *électron* : ☆ = Tarnovsky et al. [72] ; lignes pleines = Matt et al. [71] ; lignes pointillées = Itoh et al. [73].

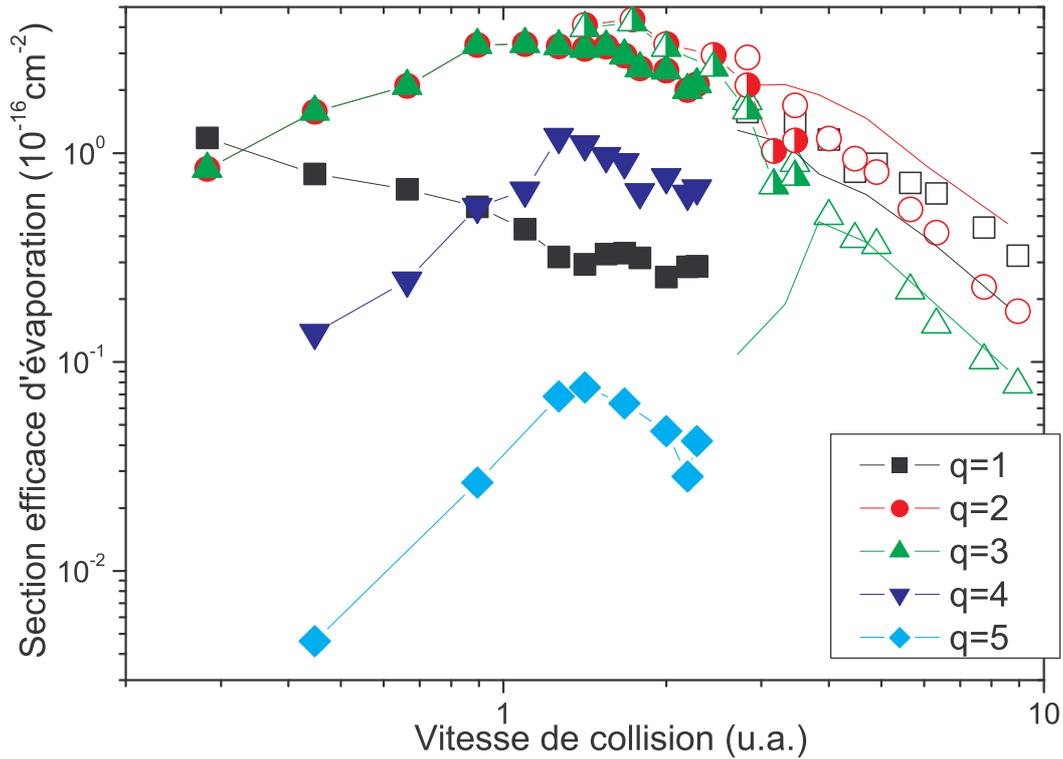
### 4.2.3 Production des fullerènes $C_{60-2n}^{q+}$

La Figure 67 présente l'ensemble des résultats des sections efficaces de production des fullerènes  $C_{60-2n}^{q+}$ , obtenues avec le proton et l'électron. Ces fullerènes sont produits par évaporation (réaction 4.4) et fission asymétrique (réaction 4.5), processus qui seront étudiés en détails dans les §4.3 et 4.4. Seuls trois résultats expérimentaux, deux avec le proton [54, 70, 174] et l'autre avec les électrons [71], ont observé ces espèces ; les autres études de sections efficaces disponibles ont noté leur absence [73].

Pour tous les états de charge, la baisse de production des fullerènes se poursuit avec les hautes vitesses. Pour  $q=3$ , on notera particulièrement la remarquable cohérence entre nos mesures et celle de Tsuchida et al. [70] ; la différence avec Reinköster et al. [54, 174] est correcte en tenant compte de l'incertitude des mesures ( $\sim 50\%$ ). A l'état de charge  $q=2$ , nos mesures semblent légèrement sous-estimées, toujours compte tenu des incertitudes de mesure.

Pour  $q=1$ , nous retrouvons l'écart entre nos mesures et celles de [70, 71] déjà observé Figure 62 (mais avec un facteur ici plus important). Quel que soit le processus étudié (cf. Figure 62 et Figure 66), l'écart est toujours de l'ordre d'un facteur 3 pour cet état de charge. On ne peut donc pas attribuer cet écart à un processus particulier non pris en compte ou surestimé.

Il faut aussi remarquer que les données de Matt et al. [71] montrent une nette différence entre  $q=1$  et 2 ; c'est également le cas de nos mesures mais avec une différence plus importante. A contrario, les mesures de Tsuchida et al. [70] donnent des sections efficaces égales pour  $q=1$  et 2. Or, j'avais supposé une correction excessive, donc une surestimation, des fullerènes monochargés par Tsuchida et al. : cette hypothèse trouve ici une confirmation indirecte. Il n'en reste pas moins que nos mesures à  $q=1$  restent nettement inférieures à celles de Matt et al. [71].



**Figure 67** Comparaison proton-électron des sections efficaces absolues  $\sigma_c^q$  d'évaporation du  $C_{60}^{q+}$  en fonction de la vitesse de collision et de la charge  $q$ .

Légende : (i) *proton* : points pleins = nos résultats avec le proton ; points ouverts = Tsuchida et al. [70] ; points mi-pleins = Reinköster et al. [54, 174] . (ii) *électron* : lignes = Matt et al. [71] .

#### 4.2.4 Formation du $C_{60}^+$ stable : ionisation et capture

Les expériences de corrélation *EInCO* (cf. chapitre 2 pour les détails) nous permettent de séparer les processus de capture et d'ionisation (équations 4.1, 4.2 et 4.3) uniquement dans la formation de  $C_{60}^+$ . Dans nos expériences, la distinction des phénomènes est liée à l'absence de détection de corrélation électron-ion de recul pour la capture et inversement bien sûr pour l'ionisation.

##### *Taux d'ionisation du $C_{60}^+$*

On définit le taux d'ionisation  $T_i$  pour analyser l'évolution des deux processus :

$$T_i(C_{60}^+) = \frac{\sigma_{60}^+(i)}{\sigma_{60}^+(i) + \sigma_{60}^+(c)} = \frac{\sigma_{60}^+(i)}{\sigma_{60}^+} \quad (4.9)$$

où  $\sigma_{60}^+(c)$  et  $\sigma_{60}^+(i)$  sont les sections efficaces de production des ions  $C_{60}^+$  respectivement non corrélés avec les électrons (capture et corrélés avec les électrons (ionisation)).

La dépendance de la capture et de l'ionisation par rapport à la vitesse de collision est bien connue sur des cibles atomiques et moléculaires. Il est admis notamment que la capture est plus importante pour les faibles vitesses de collision. La Figure 68 montre donc l'évolution de  $T_i$  avec la vitesse de collision. L'ionisation augmente avec la vitesse de collision, comme attendu. Cependant, sur toute notre gamme de vitesse, la capture n'est jamais négligeable et atteint au minimum 20 % de la production totale.

Comme pour les sections efficaces totales, une même dépendance est observée pour les ions  $H_n^+$ . Pour  $He^+$ , la dépendance est différente. Sans aucun lien apparent, cette similitude entre les molécules d'hydrogène et le léger écart présenté par  $He^+$  avait déjà été noté dans le cadre de l'énergie déposée [149].

Les lois de variation sont de la forme  $\exp(-v)$  où  $v$  est la vitesse de collision :

$$T_i[\%] = \begin{cases} 85,3 - 126,3 \exp\left(-\frac{v[\text{u.a.}]}{0,79}\right) \rightarrow H_{n=1,2,3}^+ \\ 74,1 - 245,4 \exp\left(-\frac{v[\text{u.a.}]}{0,35}\right) \rightarrow He^+ \end{cases} \quad (4.10 \text{ a-b})$$

Nous remarquons ainsi que, sur notre gamme de vitesse, le maximum de taux d'ionisation est plus important dans le cas des projectiles hydrogène (85 %) que pour l'hélium (74 %) selon les équations 4.11. Autrement dit, la capture reste toujours plus importante dans le cas de l'hélium (au minimum 25 %) alors que son taux d'ionisation augmente plus rapidement. Cette importance de la capture est peut-être due au grand nombre d'électrons disponibles sur le  $C_{60}$  (240 électrons délocalisés).

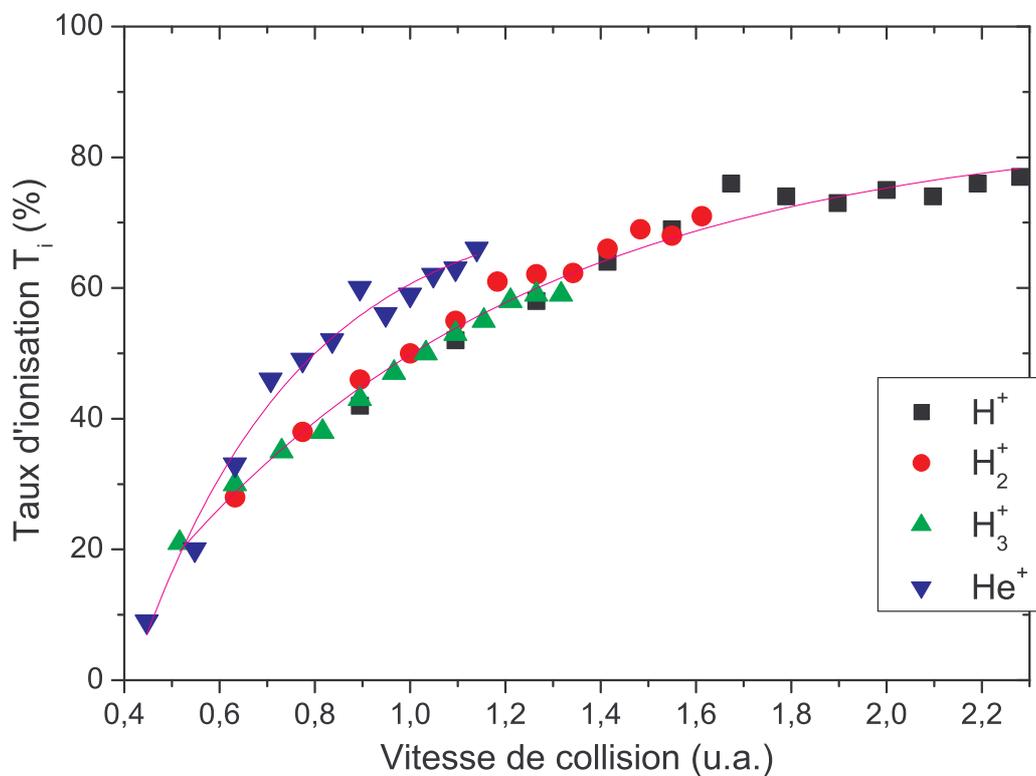


Figure 68 Taux d'ionisation  $T_i$  en fonction de la vitesse de collision.

### Sections efficaces de capture et d'ionisation

L'évolution séparée des deux processus, présentée Figure 69, permet d'aller un peu plus dans l'analyse de la différence des projectiles hydrogène/hélium. L'ionisation,  $\sigma_{60}^+(i)$ , montre une dépendance indifférente de la nature du projectile : on note l'augmentation continue et monotone de cette section efficace avec la vitesse de collision. On avait pourtant remarqué que le taux d'ionisation de l'hélium était différent de celui des projectiles hydrogène.

La différence de comportement entre projectiles apparaît pour la section efficace de capture. Les projectiles hydrogène présentent un comportement identique avec la vitesse de collision. La section efficace relative à l'hélium est, elle, nettement inférieure (~30 %) aux autres projectiles. Dans l'introduction, j'avais expliqué que deux paramètres importants entraient en ligne de compte dans la compréhension et la modélisation du phénomène de capture. L'un d'eux est la comparaison de la vitesse du projectile avec la vitesse orbitale de l'électron : ce paramètre est indépendant de la nature du

projectile. L'autre est la différence entre les potentiels d'ionisation de la cible et du projectile, qui lui dépend de la nature du projectile. Les projectiles  $H_n^+$  présentent tous un potentiel d'ionisation comparable ( $PI(H)=13,6$  eV,  $PI(H_2)=13,5$  eV,  $PI(H_3)=10,0$  eV) et les  $\sigma_{60}^+(c)$  que nous mesurons sont tous équivalents ; celui de l'He est deux fois plus important ( $PI(He)=24,6$  eV) et sa section efficace de capture est nettement moins importante. Dans les modélisations du phénomène de capture, pour des collisions atomiques, la section efficace diminue avec l'augmentation de la différence entre les potentiels : c'est précisément ce que nous observons avec des sections efficaces d'He qui sont ici plus petites. Ainsi, qualitativement, nous observons l'influence du potentiel d'ionisation de la cible dans le phénomène de capture.

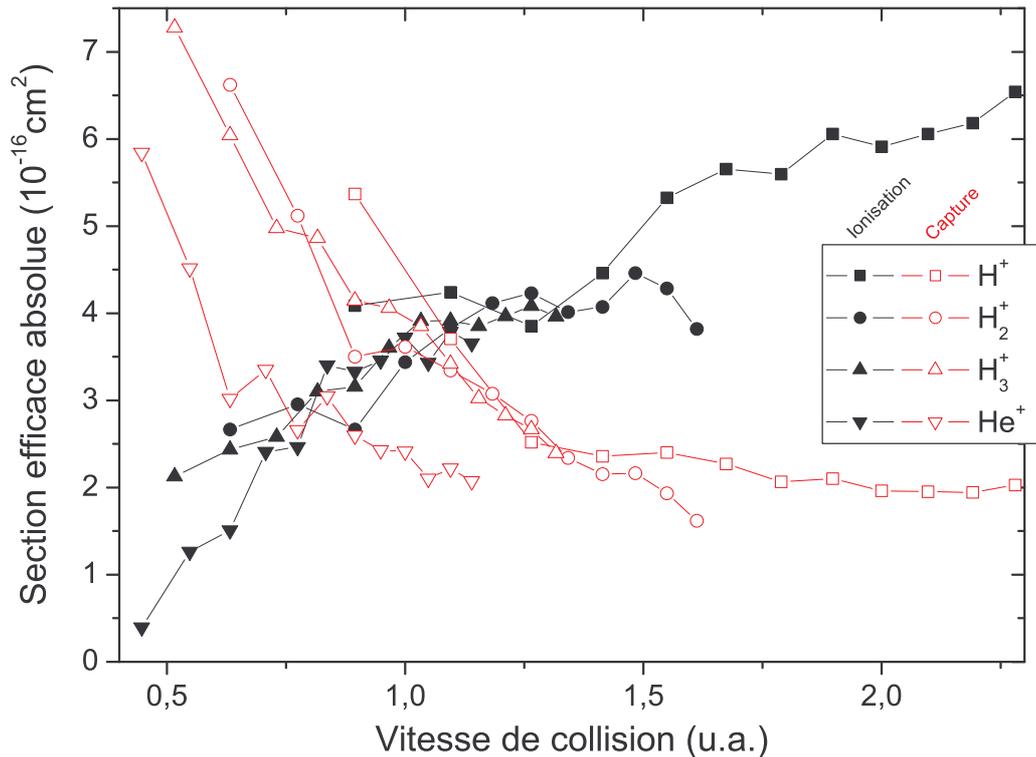


Figure 69 Evolution des sections efficaces de capture  $\sigma_{60}^+(c)$  (points ouverts) et d'ionisation  $\sigma_{60}^+(i)$  (points pleins) en fonction de la vitesse de collision.

Les sections efficaces de capture présentent un maximum en fonction de la vitesse de collision. Le critère adiabatique de Massey (cf. Introduction pour plus de détails) estime, qualitativement, la vitesse à laquelle la section efficace de capture atteint ce maximum :

$$v \approx \frac{a|\Delta E|}{h}$$

où  $\Delta E$  est la différence de potentiel d'ionisation entre le projectile et la cible,  $a$  est la longueur sur laquelle l'interaction a lieu, estimé à  $7 \text{ \AA}$  par électrons capturés [80],  $h$  la constante de Planck. Dans le cas précis du  $C_{60}$ , le premier potentiel d'ionisation est  $7,6$  eV ; les projectiles choisis pour son étude,  $H_{n=1,2,3}^+$  et  $He^{q=1,2+}$ , présentent tous des potentiels d'ionisation supérieurs :  $PI(H)=13,6$  eV,  $PI(H_2)=13,5$  eV,  $PI(H_3)=10,0$  eV,  $PI(He)=24,6$  eV. Notre situation est donc exclusivement *exothermique*. Les vitesses de capture maximale données par le critère sont :

$$v[H^+ \rightarrow C_{60}] = v[H_2^+ \rightarrow C_{60}] \approx 0,46 \text{ u.a.}$$

$$v[H_3^+ \rightarrow C_{60}] \approx 0,19 \text{ u.a.}$$

$$v[\text{He}^+ \rightarrow \text{C}_{60}] \approx 1,4 \text{ u.a.}$$

Pour les  $\text{H}_n^+$ , le critère indique des vitesses inférieures à notre gamme d'étude, mais celles-ci apparaissent plausibles. Pour  $\text{He}^+$ , la vitesse estimée n'est pas compatible avec nos mesures. Dans [173], le maximum des sections efficaces de capture de  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$  sur Mg est autour de 0,47 u.a.<sup>25</sup> : avec  $\text{H}^+$ , le critère apparaît valable ; au contraire, avec  $\text{He}^+$  le critère échoue. Il semble ainsi que pour de grands  $\Delta E$ , le critère adiabatique de Massey ne soit pas applicable.

### *Mécanismes de formation des fullerènes ionisés*

Pour l'état de charge 1, la détection en corrélation des électrons et des ions de recul nous a permis de différencier capture et ionisation : la capture est apparue non-négligeable sur notre gamme de vitesse.

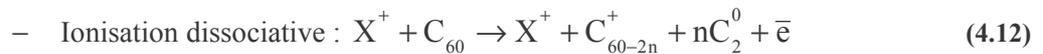
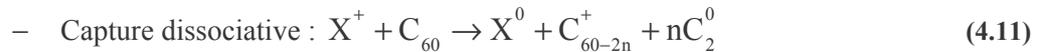
En ce qui concerne les autres états de charge ( $q=2-4$ ), nous n'avons pas les moyens de déterminer quel mécanisme prédomine entre ionisation et transfert-ionisation. L'étude de J. Opitz et B. A. Huber [165] montre que, pour le proton à 0,3 u.a., le transfert-ionisation est un mécanisme important mais sans comparaison quantitative directe avec l'ionisation.

Afrosimov et al. [52, 74, 75] ont mesuré, avec  $\text{He}^{2+}$  pour des vitesses comprises dans notre gamme, que le transfert-ionisation est le processus dominant pour la formation des  $\text{C}_{60}^{q+}$ ,  $q=2-3$ .

Il semble donc que le processus de transfert-ionisation soit un mécanisme très important à l'origine de la formation des fullerènes chargés sur toute notre gamme de vitesse. Il est, de plus, évident que l'influence de l'ionisation augmente avec la vitesse de collision, mais pour l'instant, il est impossible d'affirmer s'il est toujours négligeable ou devient prépondérant.

## 4.2.5 Evaporation du $\text{C}_{60}^+$ : ionisation et capture dissociatives

A l'instar de l'étude que nous venons de réaliser sur les  $\text{C}_{60}^+$  stable, il est possible de déterminer les sections efficaces d'ionisation et de capture induisant une fragmentation du  $\text{C}_{60}^+$  par évaporation. Nous distinguons ici deux réactions :



A noter que l'évaporation fait l'objet d'une étude à part entière dans le § 4.3.

La Figure 70 montre le taux d'ionisation de la séquence évaporative associé au  $\text{C}_{60}^+$  :

$$T_1(e) = \frac{\sigma_e^1(i)}{\sigma_e^1(i) + \sigma_e^1(c)} \quad (4.13)$$

où  $\sigma_e^1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \sigma_{60-2n}^+$  est la section efficace d'évaporation à  $q=1$ ; i et c désignent respectivement ce qui est produit par ionisation (réaction 4.11) et par capture (réaction 4.12).

<sup>25</sup> Mg a presque le même potentiel d'ionisation (7,65 eV) que le  $\text{C}_{60}$  : selon le critère de Massey, ces deux systèmes sont donc équivalents.

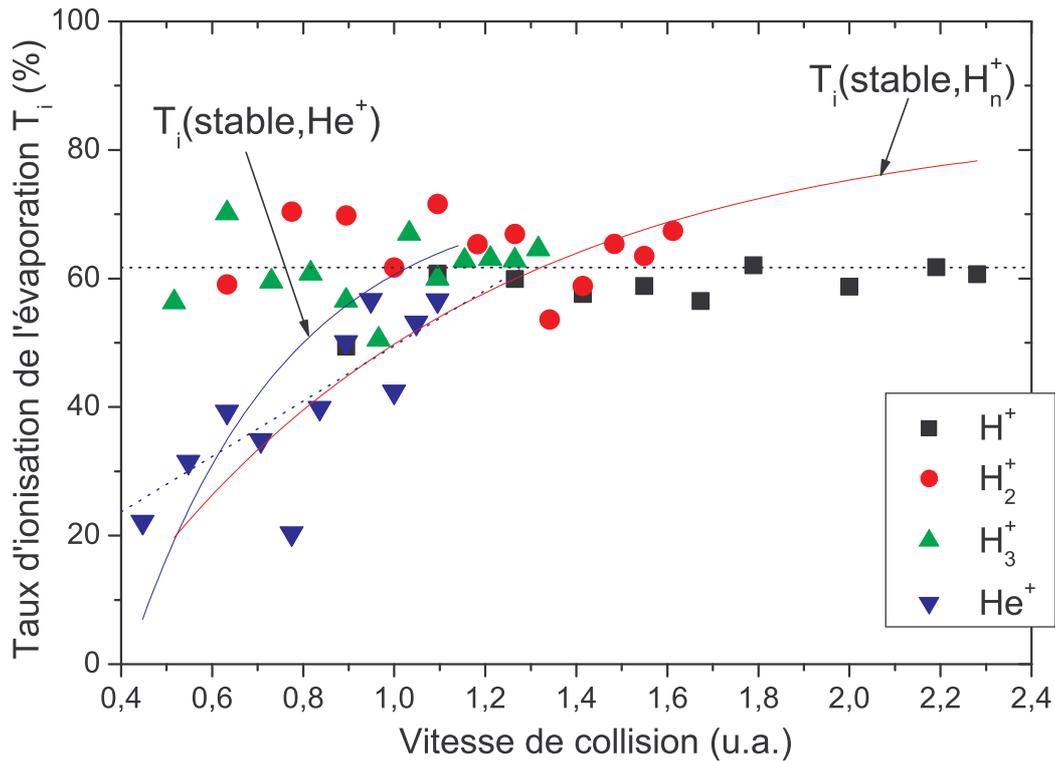


Figure 70 Taux d'ionisation  $T_i$  pour l'évaporation du  $C_{60}^+$ .

Les lignes sont les taux d'ionisation mesurés pour le  $C_{60}^+$  stable (formule 4.10 et Figure 68).

La dépendance est radicalement différente entre ce taux d'ionisation lié à l'évaporation et ceux observés pour le  $C_{60}^+$  non fragmenté (cf. Figure 68). Dans le cas non fragmenté (Figure 68), le taux d'ionisation suit une loi commune en exponentiel de la vitesse de collision à la fois pour les  $H_n^+$  et les  $He^+$  (bien qu'elle ne soit pas exactement identique pour ces deux projectiles, voir les lignes continues sur la Figure 70). Pour l'évaporation, les taux d'ionisation ont des lois différentes suivant le projectile : (i) les  $T_i$  des  $H_n^+$  sont constantes autour de  $62 \pm 5$  %, la capture est donc responsable pour près de 40% de l'évaporation alors que sa valeur évolue de 70 à 20 % en cas de non-fragmentation ; (ii)  $T_i$  de  $He^+$  évolue linéairement de 20 à 60 % et est globalement équivalent avec ce qui avait été trouvé pour les  $C_{60}^+$  stables.

Les mécanismes d'ionisation et de capture de l'hélium semblent alors être les mêmes dans le cas où il y a dissociation ou non. Sur la Figure 71, on constate que les sections efficaces des deux phénomènes se comportent exactement comme pour la formation de l'ion stable (Figure 68) : diminution de  $\sigma_e^1(c)$ , augmentation de  $\sigma_e^1(i)$  avec la vitesse de collision qui augmente. De plus, la vitesse à laquelle les deux sections efficaces se croisent est la même ( $\sim 0,8$  u.a.) dans le cas stable ou évaporatif.

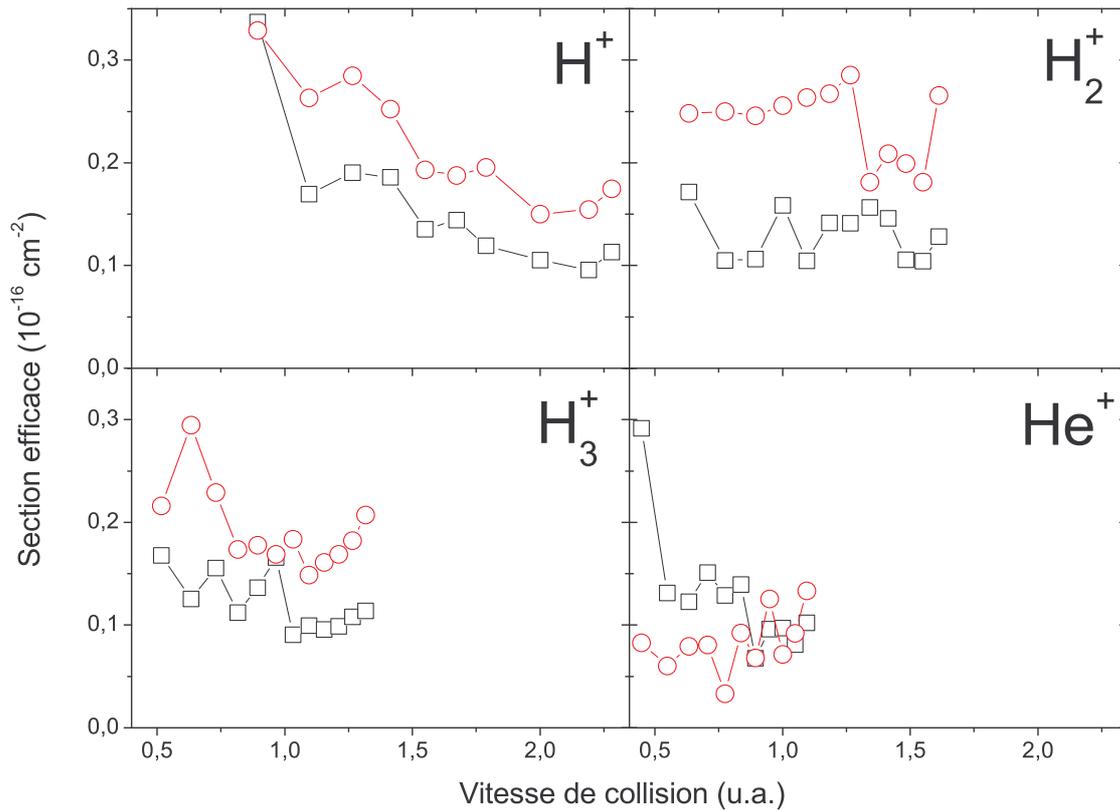


Figure 71 Sections efficaces de capture et ionisation de dissociation (formation de  $\sum_n C_{60-2n}^+$ ).

Légende : carré = capture ; rond = ionisation.

Dans le cas des  $H_n^+$ , les taux d'ionisation sont incohérents entre les mécanismes. Pour l'évaporation, sur notre gamme d'énergie, les régimes de capture et ionisation sont stables : le changement de vitesse de collision n'affecte aucunement l'influence des mécanismes. Par conséquent, les évolutions des sections efficaces des deux mécanismes doivent être les mêmes.

C'est ce que nous observons sur la Figure 71 : pour  $H^+$  et  $H_3^+$  les sections efficaces des deux mécanismes baissent avec l'augmentation de la vitesse de collision ; pour  $H_2^+$  les sections efficaces sont quasiment constantes. De plus, contrairement aux sections efficaces de capture et d'ionisation relatives au  $C_{60}^+$  stable, ces sections efficaces sont fortement projectiles dépendantes, non seulement en terme d'ordre de grandeur mais également en terme d'évolution en fonction de la vitesse de collision. Enfin, nous noterons le poids important de la capture (près de 40 % des événements d'évaporation).

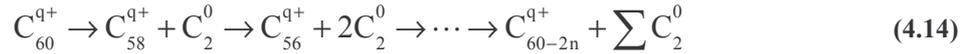
La baisse des sections efficaces de capture que l'on observe sur tous les projectiles (sauf  $H_2^+$ ) est cohérente avec la baisse de la capture sur le  $C_{60}^+$  stable (cf. Figure 69). Ce qui peut sembler plus surprenant est le comportement de la section efficace d'ionisation (baisse pour  $H^+$  et  $H_3^+$ , constant pour  $H_2^+$ ) : comportement radicalement différent du stable (cf. Figure 69). C'est donc essentiellement ce comportement spécifique des sections efficaces d'ionisation des  $H_n^+$  qui pose problème. Pour le moment, ce comportement est inexpliqué.

## 4.3 Evaporation

L'évaporation se caractérise par la conservation d'une cage fullerène. Un nombre important d'études a déjà été consacré à ce phénomène, mais principalement des études de taux relatifs. Nous présentons ici des mesures de section efficace absolue.

### Séquences évaporatives

Comme je l'ai déjà précisé dans l'Introduction, l'évaporation se définit comme l'émission successive de  $C_2$  neutre :



La Figure 72 est un exemple typique de séquences évaporatives. Expérimentalement, ces pics correspondent aux événements détectés sans corrélation avec un autre fragment chargé ; ils peuvent par contre être corrélés à au moins un électron. On remarque la présence d'espèces uniquement de masse paire.

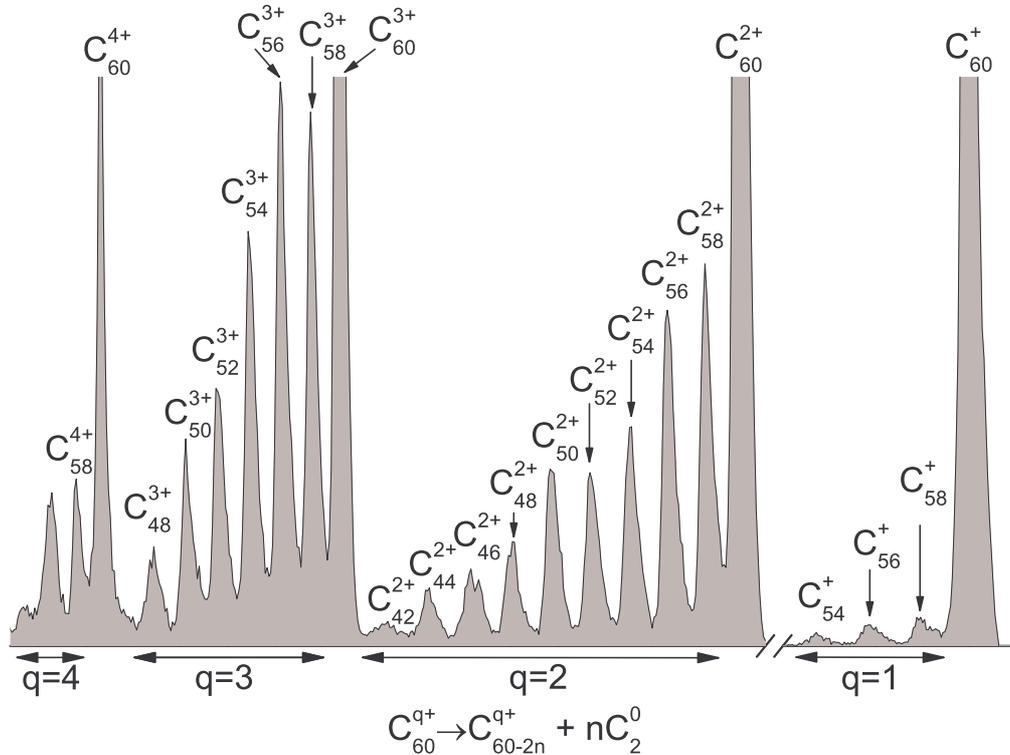


Figure 72 Spectre de temps de vol des séquences évaporatives du système  $H^+ + C_{60}$  à 60 keV.

Spectre *EInCO* (cf. § 2.4) correspondant à des ions de recul non corrélés avec d'autres ions.

La Figure 73 montre les sections efficaces absolues d'évaporation  $\sigma_e^q$  en fonction de l'énergie de collision. Ces sections efficaces correspondent à l'ensemble de la formation de fullerènes non corrélés avec un autre ion :

$$\sigma_e^q = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \sigma_{60-2n}^{q+} = \sigma^{q+} - \sigma_{60-2n}^{q+} \quad (4.15)$$

Comme on le voit sur la Figure 72, la valeur de  $n_{\max}$  est différente selon la valeur de  $q$  principalement à cause du recouvrement des espèces présentant le même rapport masse sur charge. Typiquement :  $q=1$ ,  $n_{\max}=8$  ;  $q=2$ ,  $n_{\max}=8$  ;  $q=3$ ,  $n_{\max}=6$  ;  $q=4$ ,  $n_{\max}=3$ .

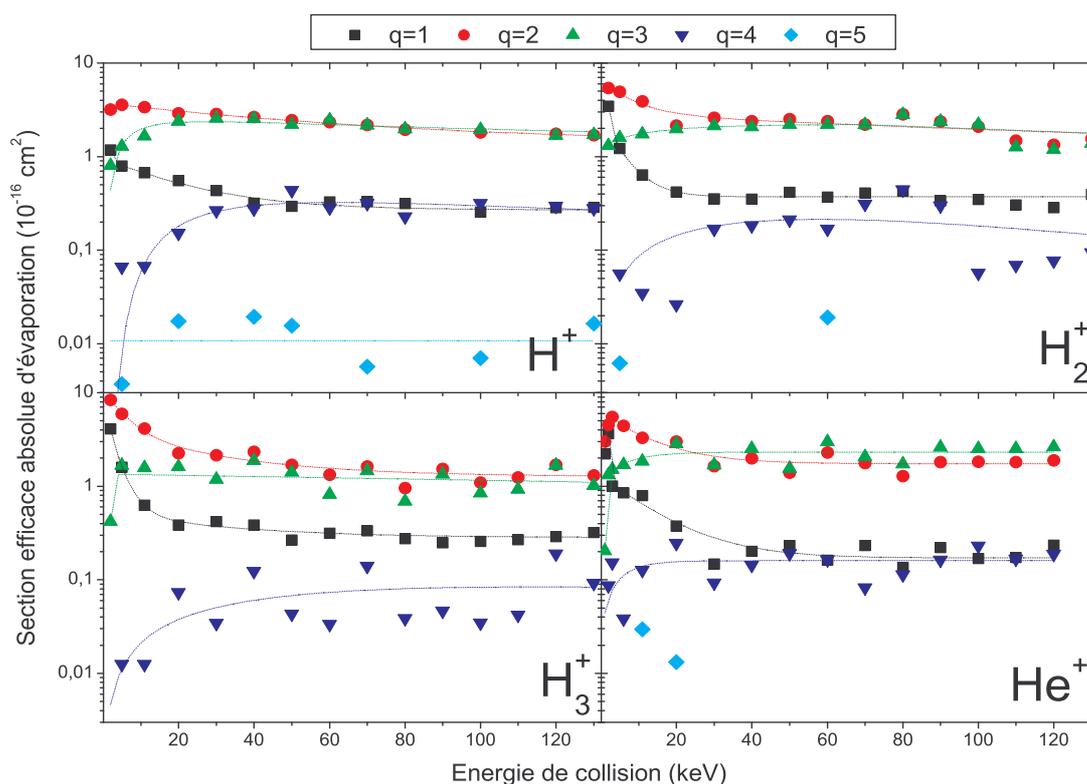


Figure 73 Sections efficaces absolues  $\sigma_e^q$  de fragmentation de  $C_{60}^{q+}$  par évaporation, en fonction de l'énergie de collision et de la charge  $q$  pour les projectiles  $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .

Quel que soit le projectile, les sections efficaces présentent la même variation pour chaque état de charge. Toutes les sections efficaces sont à peu près constantes en dessus de 20 keV ; au-dessous  $\sigma_e^1$  et  $\sigma_e^2$  diminuent alors que  $\sigma_e^3$  et  $\sigma_e^4$  augmentent. Les sections efficaces  $\sigma_e^3$  et  $\sigma_e^4$  présentent également un très léger maximum, situé aux alentours de 60 keV. On remarque ainsi que  $\sigma_e^{q=1,3,4}$  se comportent comme leurs sections efficaces de production de fullerènes  $\sigma_{60}^{q=1,3,4+}$  respectives (Figure 61); la seule différence de comportement vient de  $\sigma_e^2$  qui diminue (mais légèrement) alors que  $\sigma_{60}^{q=2+}$  est constante.

De plus, on s'aperçoit que les sections efficaces d'évaporation  $\sigma_e^{q=2,3,4}$  sont très proches des sections efficaces de production  $\sigma_{60}^{q=2,3,4+}$  : l'évaporation apparaît ainsi comme le processus dominant de désintégration. L'exception est notable à  $q=1$  où l'évaporation est toujours très négligeable devant la production de  $C_{60}^+$ . Nous reviendrons dans le chapitre 6 plus en détails sur l'évolution comparative des différents processus entre eux.

Seuls quelques points sont donnés pour l'état de charge  $q=5$ , car ils sont difficiles à extraire<sup>26</sup> : ces mesures sont donc à prendre d'un point de vue qualitatif. Les données sur  $H^+$  permettent de se

<sup>26</sup>  $C_{60}^{5+}$  et  $C_{12}^+$  ont le même temps de vol ce qui dans le cas où le multifragmentation est importante rend la distinction du fullerène et des autres tailles dus à l'évaporation parfois impossible.

rendre compte que  $\sigma_e^5$  présente une évolution proche de  $\sigma_e^4$ . Cette remarque vaut aussi pour tous les résultats suivants à  $q=5$ .

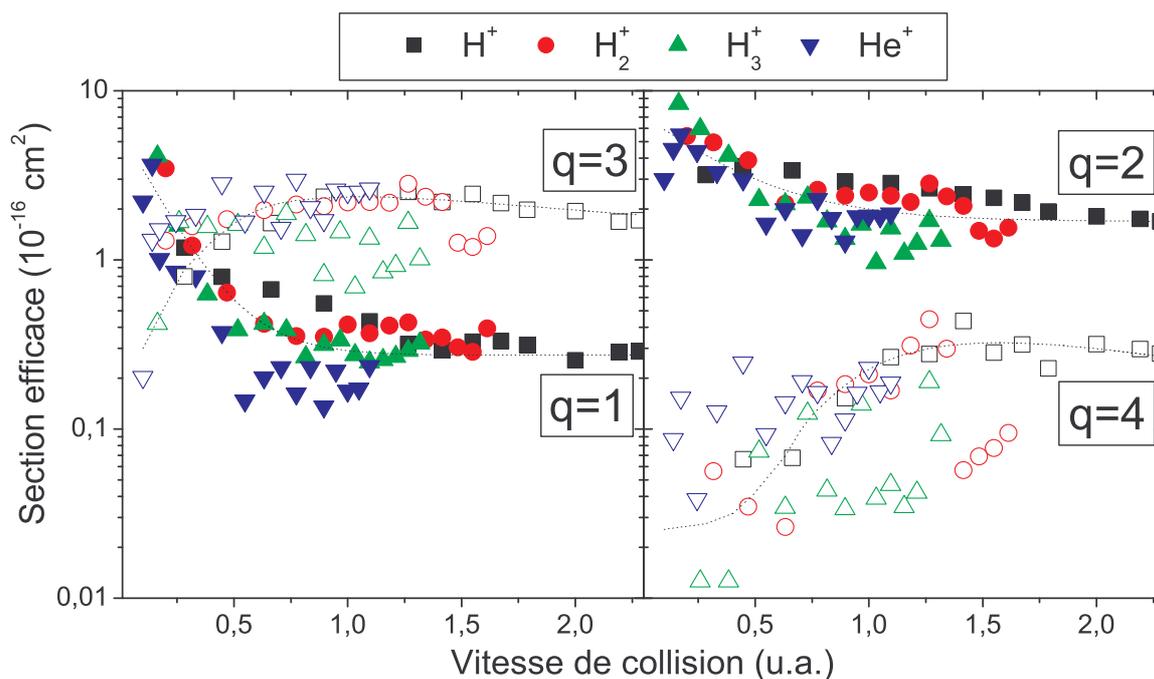
Outre la dépendance de ces sections efficaces, un autre point important est l'ordre de grandeur entre les différents états de charge. L'évaporation du  $C_{60}^+$ , pour tous les projectiles, est inférieure d'un facteur 2 aux petites vitesses de collision jusqu'à un facteur 10 aux plus hautes vitesses, en comparaison de l'état de charge 2 et même 3 pour les hautes vitesses. Cette mesure met en lumière que la formation de fullerènes monochargés est accompagnée d'une plus faible excitation que les ionisations de degré supérieur, et se fait donc à des paramètres d'impact plus grands. Les faibles sections efficaces d'évaporation à  $q=4$  (même ordre de grandeur que  $q=1$ ) et 5 (plus de 10 fois inférieures) sont, elles aussi, à relier avec la faible production générale de ces états de charge, plutôt normale avec des projectiles monochargés.

On observe également que  $\sigma_e^2$  et  $\sigma_e^3$  sont nettement plus grands que  $\sigma_e^1$ , et même  $\sigma_e^4$  devient équivalente à cette dernière. Comme nos projectiles sont monochargés, la multi-ionisation n'est possible que si l'excitation augmente (c'est-à-dire le paramètre d'impact diminue). Ce résultat confirme ce raisonnement. Vérifions maintenant si l'énergie déposée moyenne, paramètre lié à l'excitation de la cible, permet d'établir une loi d'échelle sur l'évaporation.

### ***Evolution avec la vitesse de collision et l'énergie déposée***

Si l'on trace les données de la Figure 73 en fonction de la vitesse et charge par charge (Figure 74),  $\sigma_e^1$  et  $\sigma_e^2$  apparaissent comme indépendantes du projectile. Ces sections efficaces décroissent en fonction de la vitesse de collision. Dans [149], Bordenave-Montesquieu et al. ont mesuré le taux relatif d'évaporation à  $q=2$  (normalisation sur l'ensemble du spectre). En fonction de la vitesse de collision, chaque projectile ( $H_{n=1,2,3}^+$  et  $He^+$ ) présentait une dépendance différente : nos sections efficaces ne confirment pas ce comportement. Cette différence a sans doute pour origine la normalisation du taux sur l'intégral du spectre prenant alors en compte l'ensemble des processus (voir également §4.2.2 page 110). Schlathölter et al. [155] ont également mesuré des taux relatifs pour  $q=1$  et 2 avec  $He^+$  ( $v=0,1-1$  u.a.) dont le comportement est le même que celui de nos mesures : ces taux diminuent avec l'augmentation de la vitesse de collision et l'évaporation à  $q=1$  est inférieure à celle de  $q=2$ .

Pour  $\sigma_e^3$  et  $\sigma_e^4$ , une loi d'échelle avec la vitesse n'est pas évidente. Les valeurs de  $H_2^+$  aux plus hautes vitesses, et de  $H_3^+$  et  $He^+$  entre 0,5 u.a. et 1,5 u.a. sont nettement inférieures aux autres (environ un décalage d'un facteur 2). Pour  $H_3^+$  et  $H_2^+$ , les écarts sont étonnants et inexplicables puisqu'ils n'apparaissent pas pour les autres sections efficaces.



**Figure 74** Sections efficaces absolues  $\sigma_e^q$  de fragmentation de  $C_{60}^{q+}$  par évaporation, en fonction de la vitesse de collision et de la charge  $q$  pour les projectiles  $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .

Les courbes en pointillé sont tracées pour guider les yeux.

Sur la Figure 75, les sections efficaces d'évaporation sont tracées en fonction de l'énergie déposée moyenne. Pour  $q=1$  et  $2$ , comme avec la vitesse de collision (Figure 74), l'influence du projectile disparaît, même si on peut noter un léger décrochage de  $H^+$  pour les faibles énergies déposées, des points sur lesquels les données manquent peut-être de statistique. Bordenave-Montesquieu et al. [149] ont montré que le taux d'évaporation à  $q=2$  suivait une loi d'échelle en fonction du pouvoir d'arrêt total<sup>24</sup> ; cette loi n'existait pas avec la vitesse. Avec les sections efficaces mesurées ici, la détermination d'une loi d'échelle n'est pas claire.

Pour l'état de charge  $3$ , une différence avec la Figure 74 apparaît. Les points sont nettement moins dispersés et chaque projectile donne une dépendance unifiée : augmentation de la section efficace jusqu'aux alentours de  $100$  eV, suivie d'une stabilisation. Les sections efficaces de  $H_3^+$  sont inférieures à toutes les autres<sup>27</sup> d'environ  $50\%$ , mais la variation est identique. A  $q=4$  également, un comportement identique de tous les projectiles semble se dégager, mais les fluctuations sont trop importantes<sup>27</sup> pour établir une conclusion nette.

On peut réaliser une comparaison plus quantitative des deux représentations en mesurant l'écart entre une interpolation des données et les mesures (non montré ici) : il apparaît que cet écart<sup>28</sup> est toujours du même ordre de grandeur dans les deux représentations et pour chaque état de charge. Pour  $q=1$ , cet écart est même deux fois plus grand pour la représentation énergie déposée. On ne peut donc pas dégager de loi d'échelle.

Dans la représentation avec l'énergie déposée, on observe également la présence d'un « crochet » dans les mesures avec  $H^+$ , pour tous les états de charge. Il est intéressant de noter que ce

<sup>27</sup> en grande partie à cause du manque de comptage et/ou la difficulté de séparer les fullerènes de cet état de charge avec les petits agrégats de carbone de rapport masse sur charge équivalent.

<sup>28</sup> La grandeur employée ici est :  $E = \sum_{i=1}^N \text{rés}_i$  où  $N$  est le nombre de points de mesure,  $\text{rés}_i = y_i - y_{\text{fit}}(x_i)$  est l'écart au point de mesure  $i$  entre la valeur mesurée et la fonction de fit.

« crochet » a une « amplitude » qui augmente avec l'état de charge initiale, remarque que l'on peut faire aussi sur les résultats d'Opitz et al. [66]. L'énergie déposée de  $H^+$  présente un maximum à 1,79 u.a. (cf. chapitre 3). C'est une raison pour laquelle on observe un « crochet » (ou une boucle) des sections efficaces avec le proton quel que soit l'état de charge ; ce crochet signifie qu'à même énergie déposée moyenne, le comportement de l'évaporation n'est pas le même de part et d'autre du maximum : l'énergie déposée moyenne seule est insuffisante à parfaitement décrire l'évaporation. Ce « crochet » (ou *hook* en anglais) a déjà été remarqué pour le proton sur  $C_{60}$ , également dans une étude sur l'évaporation, par Opitz et al. [66] mais avec des taux de production. Un tel comportement a été aussi observé dans des expériences très variées et des contextes différents, lorsque le maximum de l'énergie déposée est dépassé [177-180]. Bordenave-Montesquieu et al. [149] n'avaient pas observé de crochet à  $q=2$ .

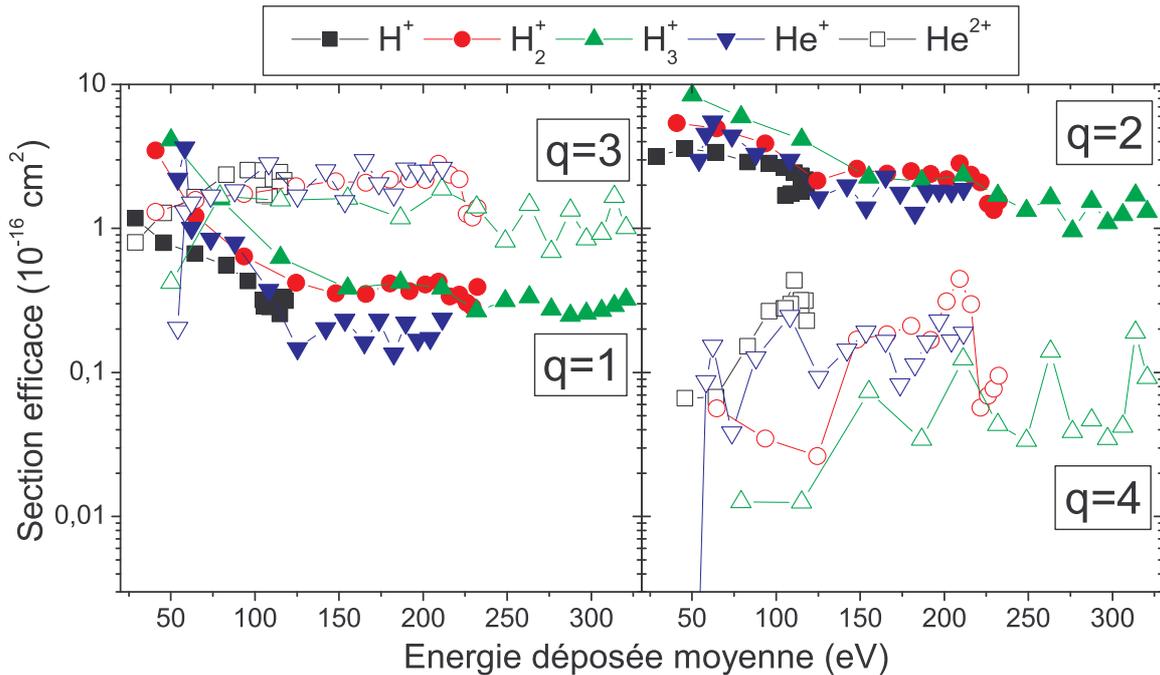


Figure 75 Sections efficaces absolues  $\sigma_e^q$  de fragmentation de  $C_{60}^{q+}$  par évaporation, en fonction de l'énergie déposée et de la charge  $q$  pour les projectiles  $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .

En comparant les deux représentations (vitesse de collision et énergie déposée), il n'est donc pas possible de mettre en évidence une loi d'échelle en fonction de l'un ou l'autre paramètre. L'évaporation est pourtant un phénomène de fragmentation, et dépend alors de l'excitation de la molécule après la collision. Cependant, l'état de charge de la molécule parent semble être un paramètre non négligeable puisqu'il induit une certaine déstabilisation : or l'ionisation évolue avec la vitesse de collision (nous l'avons vu au §4.2 page 109). Cette possible double dépendance du phénomène est peut-être à l'origine de l'équivalence des représentations proposées.

## 4.4 Fission asymétrique

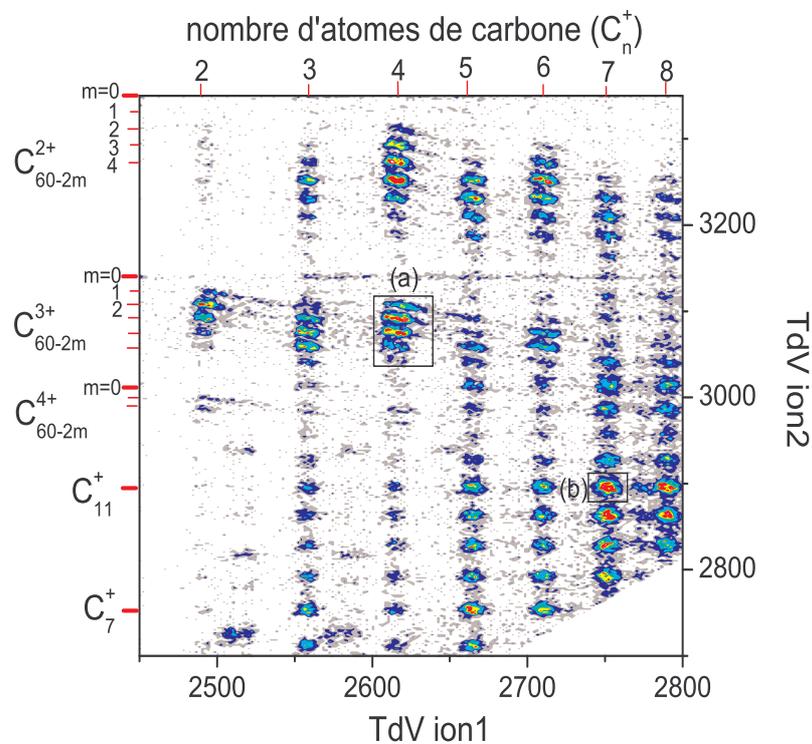
Le processus de fission asymétrique est un processus concurrentiel de l'évaporation lors de la désexcitation du  $C_{60}$ . Elle se définit comme tel (voir aussi chapitre 1) :



La section efficace de fission asymétrique est définie comme celle de l'évaporation sur l'ensemble des voies détectées :

$$\sigma_{fa}^q = \sum_n \sigma(C_{60-2n}^{(q-1)+} + C_{p \leq 9}^+ + \sum C_m^0) \quad (4.17)$$

Elle représente le nombre d'événements de corrélation entre un petit fragment chargé et un ion fullerène quel qu'il soit. La taille du petit fragment est volontairement limitée à 9 à partir de  $q=3$  car les tailles supérieures ont un poids faible et risquent surtout d'être polluée de manière trop importante par la multifragmentation.



**Figure 76** Spectre « à deux dimensions » du système  $H^+ + C_{60}$  à 80 keV.

Corrélation à deux fragments : abscisses = temps de vol du premier ion détecté ; ordonnées = temps de vol du second ion détecté.

Chaque tâche de couleur signale une corrélation. Les tâches obliques (type a) correspondent à la fission asymétrique.

Ce spectre peut être comparé à ceux issus d'autres expériences montrées Figure 9.

La Figure 76 montre un spectre dit « à deux dimensions ». C'est un spectre où est présenté l'ensemble des événements à deux ions : en abscisses, le temps de vol du premier ion détecté (le plus léger), en ordonnées le temps de vol du second ion. Les tâches de couleur marquent une corrélation (d'autant plus importante que la couleur est rouge). On peut remarquer deux types de tâches. L'une est ronde (type b) et se remarque essentiellement en bas et à droite du graphique : ce sont des corrélations

entre petits fragments de carbone et correspond à de la multifragmentation. L'autre est linéaire (type a) et correspond à des corrélations fullerène-agrégat de carbone : c'est la fission asymétrique.

La Figure 77 est une illustration des spectres des « petits » agrégats de carbone en corrélation avec l'ensemble des séquences évaporatives pour quatre états de charge initiaux  $q=2,3,4,5$ . On remarque que les agrégats pairs sont soit les espèces dominantes, soit d'abondance équivalente aux impairs. Cette propriété est typique de la fission asymétrique. Nous le verrons un plus loin dans le chapitre, la multifragmentation présente des spectres où l'alternance pair-impair, avec prépondérance des impairs, est caractéristique (cf. Figure 84 page 136) : cette alternance est une signature de la plus grande stabilité des petits agrégats de carbone impairs par rapport aux pairs [16, 181, 182].

Ces spectres montrent également que la taille typique des petits agrégats émis diminue avec l'augmentation de la charge initiale. Dans le chapitre 6, je reviendrai plus en détails sur l'évolution des tailles de ces petits fragments.

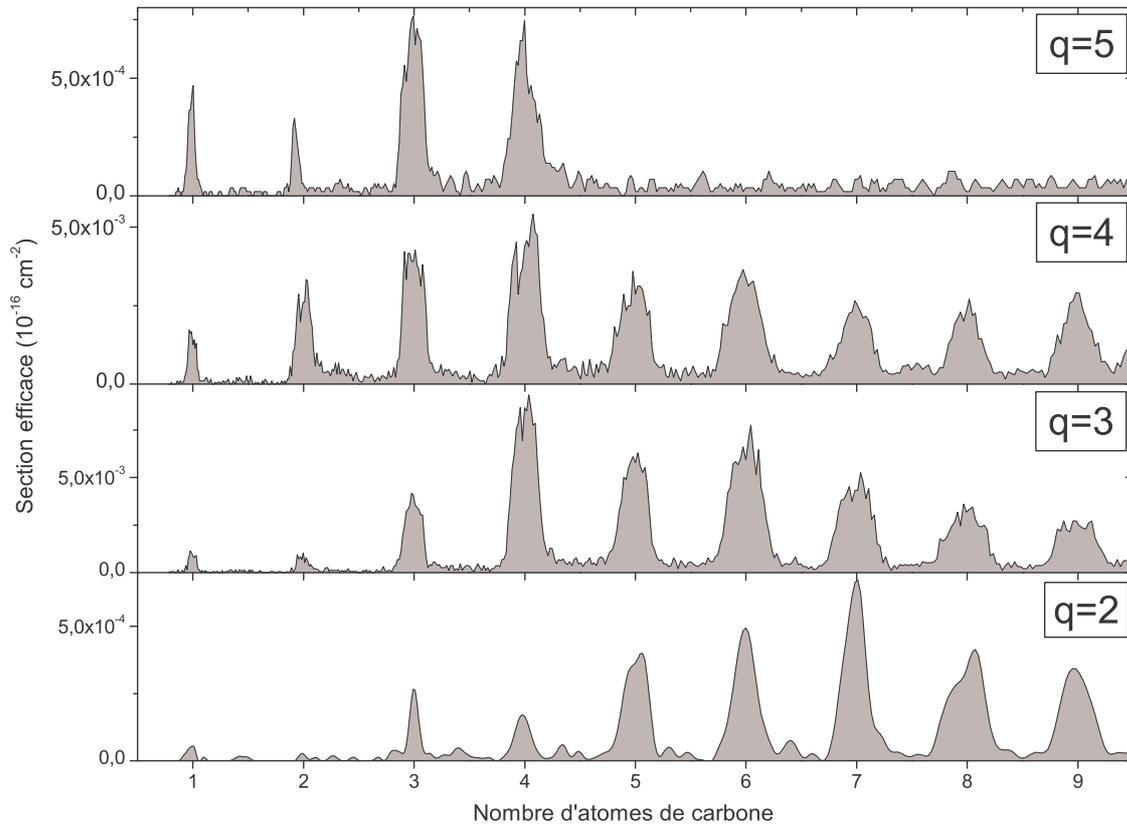


Figure 77 Spectres de temps de vol des agrégats de carbone  $C_p^+$  corrélés aux fullerènes  $\sum_n C_{60-2n}^{(q-1)+}$ .

Système collisionnel :  $H_2^+ \rightarrow C_{60}$  à 30 keV.

#### 4.4.1 Fission asymétrique totale

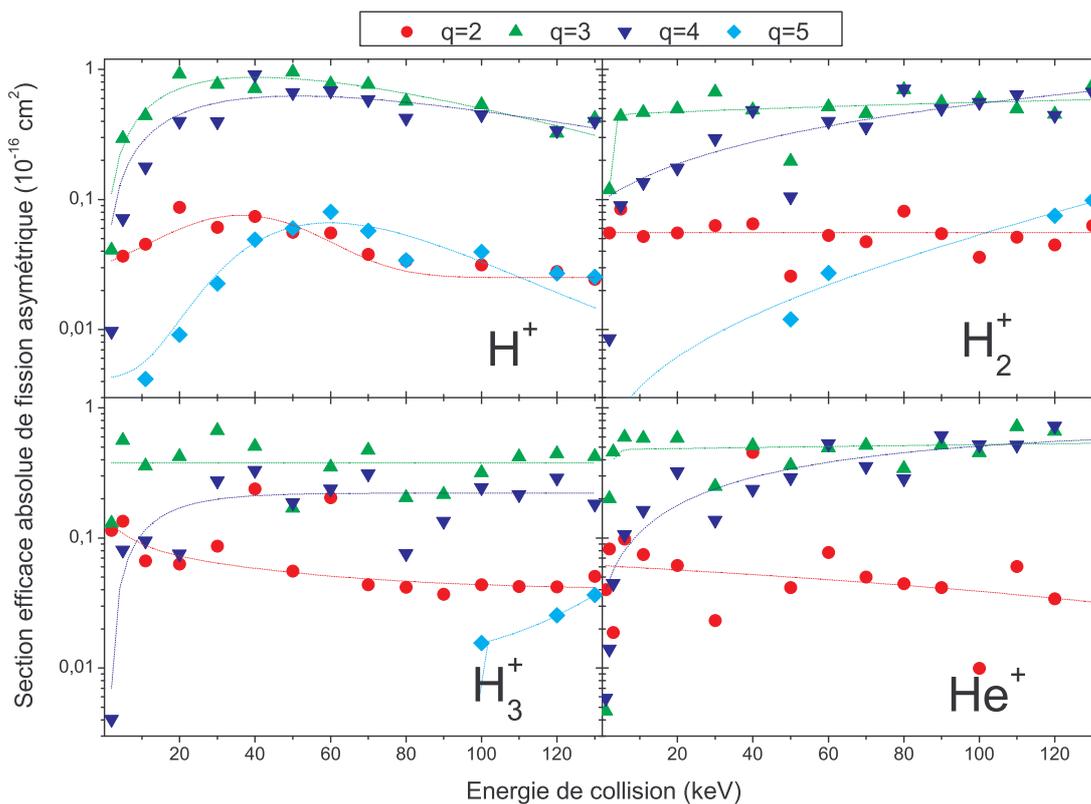
La Figure 78 montre l'évolution de  $\sigma_{fa}^q$  en fonction de l'énergie de collision, classée par projectiles. Cette évolution est généralement différente de celle vue pour la séquence évaporative (Figure 73). Là où les sections efficaces d'évaporation augmentaient ou diminuaient selon leur état de charge pour atteindre un plateau ou une très lente diminution, les sections efficaces de fission asymétrique présentent (i) soit des maximums ( $H^+$ ), (ii) soit des augmentations ou diminutions importantes ( $\sigma_{fa}^2, \sigma_{fa}^4$  et  $\sigma_{fa}^5$  pour  $H_{n=2,3}^+$  et  $He^+$ ), (iii) soit des constantes ( $\sigma_{fa}^3$  pour  $H_{n=2,3}^+$  et  $He^+$ ).

Pour tous les projectiles, la fission asymétrique pour  $q=2$  est plus faible d'un facteur 10 par rapport à  $q=3$  et 4, et est légèrement inférieure (facteur 2) comparée à  $q=5$ . Ces ordres de grandeur sont très différents que ceux observés pour l'évaporation. On constate que la fission asymétrique devient plus importante que l'évaporation lorsque la charge augmente : à  $q=2$ , la fission représente environ 2 % de l'évaporation ; à  $q=3$ , c'est 25 % ; à  $q=4$ , 70 % (dans le §4.6 et le chapitre 6, je reviendrai plus longuement sur l'évolution comparée des deux processus).

Un autre point remarquable est le changement de comportement, pour tous les projectiles, lorsque la charge initiale augmente :  $\sigma_{fa}^2$  diminue continûment,  $\sigma_{fa}^3$  est à peu près constante, et à  $q=4$  la section efficace augmente, comportement confirmé pour  $q=5$ .

Ce changement de comportement des sections efficaces est similaire à celui des séquences évaporatives où l'on passait d'une augmentation à une diminution entre la charge 2 et 3. Seul  $H^+$  offre un comportement différent. Toutes les sections efficaces de fission asymétrique de  $H^+$  passent par un maximum, mais ce maximum est localisé différemment selon l'état de charge (entre 40 et 70 keV d'énergie de collision) : on peut ici aussi parler de changement de comportement avec l'évolution de l'état de charge.

Globalement, les sections efficaces de fission asymétrique augmentent avec la vitesse de collision sur la gamme explorée. La seule exception est pour la charge initiale 2 ( $\sigma_{fa}^2$  et  $\sigma_e^2$ ) où évaporation et fission asymétrique décroissent.



**Figure 78** Sections efficaces absolues de fission asymétrique totale  $\sigma_{fa}^q$  par projectiles, en fonction de l'énergie de collision.

Le nombre limité de points à  $q=5$  est due à la difficulté de séparer les processus de fission asymétrique et de multifragmentation à ces masses. Les courbes en pointillé sont ici destinées à guider les yeux.

### ***Evolution avec la vitesse de collision ...***

L'évolution de ces mêmes sections efficaces en fonction de la vitesse de collision est montrée Figure 79. Globalement, les remarques faites pour les sections efficaces d'évaporation à  $q=3$  et 4, c'est-à-dire une dépendance plus ou moins évidente de l'ensemble des projectiles en fonction de la vitesse, peuvent être renouvelées. On peut tout de même remarquer une certaine convergence de l'ensemble des projectiles pour  $q=4$  à l'exception notable de  $H_3^+$ . A  $q=5$ , on retrouve cette convergence mais elle ne peut être significative à cause du manque de mesures pour les projectiles autres que  $H^+$ . La vitesse de collision ne fait pas apparaître de loi d'échelle claire.

A  $q=3$  et 4, il est notable de remarquer que l'ensemble des données a une dépendance avec un maximum autour de 1,5-1,6 u.a., rappelant le maximum de l'énergie déposée. Toutes les données de  $H^+$  présentent d'ailleurs un maximum autour de ces vitesses. Comme avec l'évaporation, une représentation en fonction de l'énergie déposée est nécessaire pour vérifier si ces maximums sont effectivement liés à l'énergie déposée.

### ***... et avec l'énergie déposée***

Les sections efficaces de fission asymétrique sont montrées en fonction de l'énergie déposée sur la Figure 80.

A  $q=2$ , comme en fonction de la vitesse de collision, les sections efficaces  $\sigma_{fa}^2$  pour tous les projectiles diminuent avec l'augmentation de l'énergie déposée (comme  $\sigma_e^2$ ) avec une dépendance très proche. A  $q=3$  et 4, l'influence de la nature du projectile disparaît un peu plus encore ; tous les projectiles suivent la même augmentation puis la même stabilisation avec l'énergie déposée. Une fois encore, le comportement de la fission asymétrique est similaire à celui de l'évaporation. A  $q=5$ , l'augmentation de la section efficace avec l'énergie déposée est évidente. Pour tous ces états de charge, le « crochet » des données de  $H^+$  est visible.

Une loi d'échelle spécifique en fonction de l'énergie déposée est difficilement formulable pour la fission asymétrique. Que ce soit en fonction de la vitesse de collision ou l'énergie déposée, des dépendances peuvent être dégagées. Pour  $q=3$ , la représentation en fonction de l'énergie déposée peut effectivement sembler satisfaisante. Cependant, le comportement des autres états de charge empêche toute conclusion définitive.

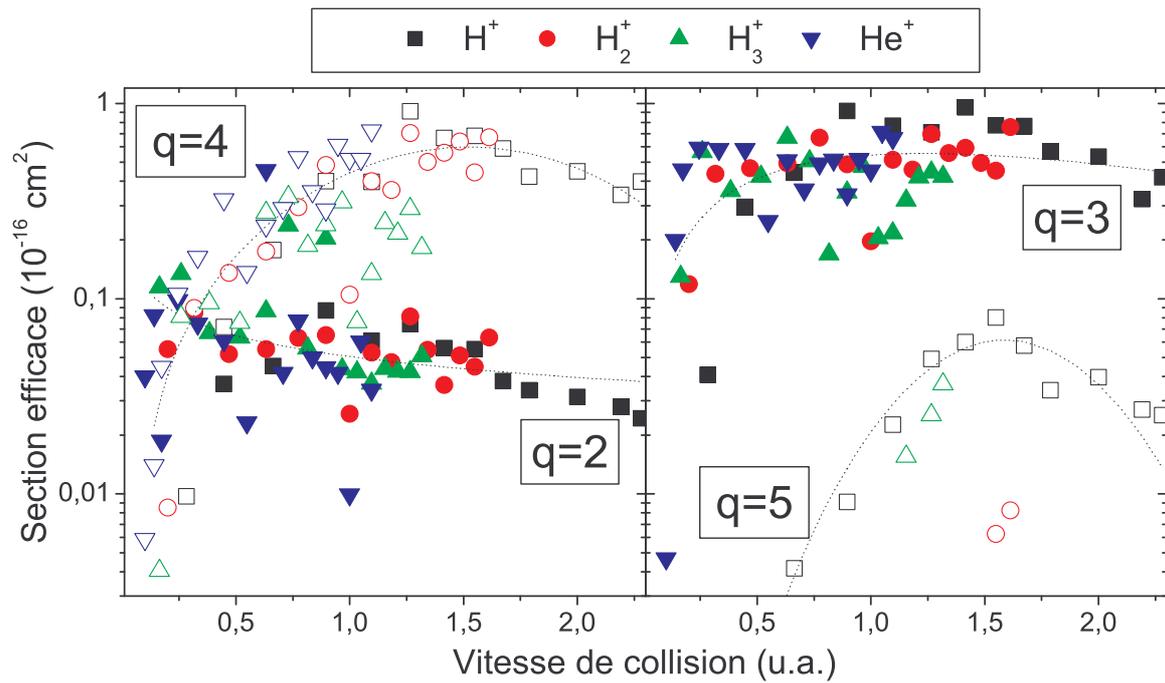


Figure 79 Sections efficaces absolues de fission asymétrique totale  $\sigma_{fa}^q$ , par état de charge initiale  $q$ , en fonction de la vitesse de collision.

Les courbes en pointillé sont destinées à guider les yeux.

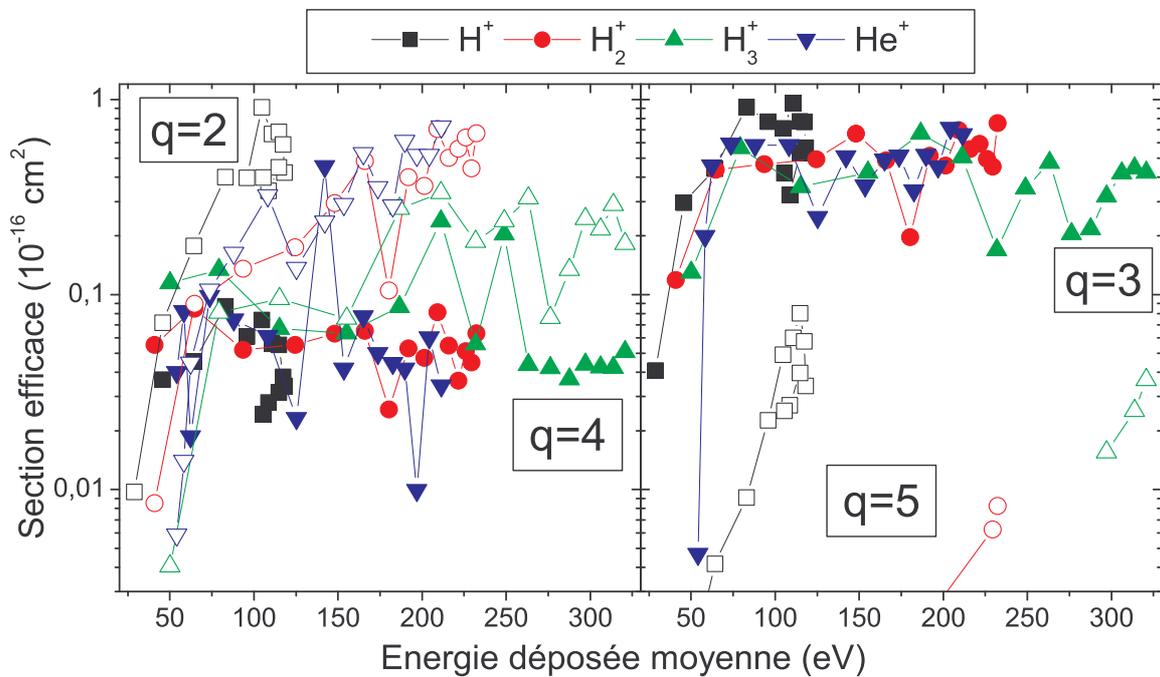
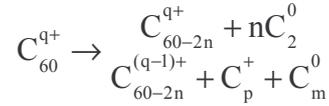


Figure 80 Sections efficaces absolues de fission asymétrique totale  $\sigma_{fa}^q$ , par état de charge initiale  $q$ , en fonction de l'énergie déposée.

#### 4.4.2 Fission « super » asymétrique

Au cours de l'analyse des spectres en corrélation, nous avons ainsi observé deux types de voies dissociatives du  $C_{60}$  multichargé : l'évaporation et la fission asymétrique



Comme nous ne détectons pas les particules neutres, il est difficile de faire un bilan exact des intensités des différentes voies possibles.

Cependant, il existe un cas précis pour lequel un bilan complet peut être fait : la fragmentation par évaporation ou par fission asymétrique en une étape sur les temps d'observation de l'expérience :

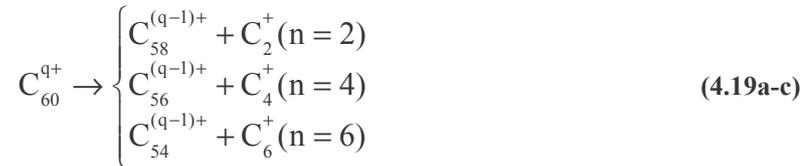


Pour plus de clarté dans les discussions futures, je vais dénommer ces mécanismes *évaporation directe* et *fission « super » asymétrique*<sup>29</sup>.

On va supposer ici très largement prépondérante l'évaporation d'un  $C_2^0$  par rapport à l'émission  $C^0+C^0$  et  $C_4^0$ , comme de nombreux auteurs [18, 19, 22, 25] (voir discussion sur évaporation dans l'Introduction pour plus de détails).

Nous avons décidé de focaliser une étude sur les états de charge initiaux  $q=3$  et  $4$  ; les autres états de charge accessibles ( $2$  et  $5$ ) présentent des comptages trop faibles pour une étude fiable.

La Figure 81a (page 132) montre un exemple typique d'une séquence évaporative à  $q=4$ . La Figure 81b montre deux exemples de spectre des petits agrégats de carbone corrélés à un fullerène triplement ionisé, c'est-à-dire la fission « super » asymétrique. Dans la pratique, trois voies de fission « super » asymétrique dominent :

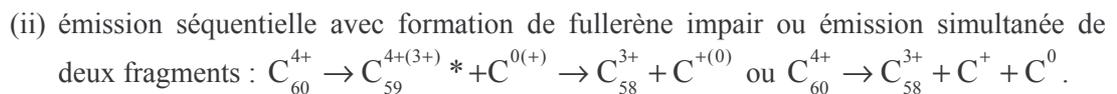


Les autres voies possibles sont soit négligeables, soit totalement absentes dans nos expériences. La présence de ces trois voies avait déjà été établie précédemment [25, 29, 32, 183, 184].

##### ***Fission « super » asymétrique : origine des fragments impairs***

Sur les spectres en corrélation Figure 81b, on constate la présence d'ions pairs et la présence d'ions impairs. On remarque que les pairs sont nettement plus prépondérants que les impairs : ce processus se distingue ainsi de la multifragmentation qui voit une prépondérance des fragments impairs car ils sont plus stables. Les ions pairs correspondent exactement aux processus d'émission directe donnés dans les précédentes formules. La question se pose pour l'origine des fragments impairs.

Le cas le plus simple est celui l'émission d'un  $C_2^+$ . L'exemple de la Figure 81b à gauche montre un  $C_{58}^{3+}$  corrélé à un  $C_2^+$  et un  $C^+$  avec une intensité nettement moindre. Le fragment pair est une fission asymétrique de type 4.21a. La présence du fragment impair peut être due à deux mécanismes :



Les fullerènes impairs, s'ils existent, sont hautement instables : Chen et al. [27] ont montré, certes de manière indirecte, l'existence d'une émission séquentielle de deux fragments chargés impairs,

<sup>29</sup> Le terme « super » asymétrique fait référence au déséquilibre des masses des deux fragments chargés, qui, dans le cas du  $C_{60}$ , n'est jamais aussi important que pour ces réactions.

impliquant la formation d'un fullerène impair. On ne peut donc exclure une émission séquentielle. Toutefois, une émission simultanée n'est pas exclue par le résultat de Chen et al. [27]. De plus, la barrière de fission du  $C_{59}^{4+}$  est estimée par les auteurs, qui la trouvent trop basses (2,3 eV) pour que cette espèce soit observée. L'existence d'une barrière de fission aussi faible soit-elle, laisse penser que cette espèce aurait été détectée vu le nombre important d'expériences de fragmentation réalisées avec les fullerènes. Il faut également noter que théoriquement les fullerènes impairs sont impossibles (voir Introduction).

La présence de l'ion impair  $C^+$  est donc probablement due à la fragmentation de l'ion  $C_2^+$  émis par fission asymétrique. (Dans la suite de la discussion, la formation de fullerène impaire sera exclue).

La formation du  $C_{56}^{3+}$  est un cas plus complexe (Figure 81b à droite) :

(1) l'intensité du  $C_4^+$  est la plus importante, c'est la fission « super » asymétrique du  $C_{60}^{4+}$



(2) la présence de  $C_2^+$  est possible par la formation d'un  $C_{58}^{3+}$  ou  $C_{58}^{4+}$  :  
 $C_{60}^{4+} \rightarrow C_{56}^{3+} + C_2^+ + C_2^0$  ; on ne considère pas cette voie comme de la fission « super » asymétrique puisqu'il y a eu également évaporation.

(3) le fragment impair  $C_3^+$  est, de la même façon que le cas précédent, expliqué par la fragmentation de l'ion  $C_4^+$  émis par la voie (1) :  $C_4^+ \rightarrow C_3^+ + C^0$ .

(4) La présence du  $C^+$  est, elle aussi, liée à la fission d'un ion pair, créé par fission asymétrique ; deux voies sont possibles :  $C_4^+ \rightarrow C^+ + C_3^0$  associée à (1),  
 $C_2^+ \rightarrow C^+ + C^0$  associée à (2).

Un premier indice pour déterminer l'origine du  $C^+$  est l'intensité des espèces : on constate en effet que  $C_3^+ \gg C^+$  alors que  $C_4^+ \gg C_2^+$ , qui est une observation générale sur tous les systèmes et tous les états de charge  $q$ . L'intensité du  $C^+$  semble ainsi lier à celle du  $C_2^+$  comme celle du  $C_3^+$  est liée au  $C_4^+$  ; ce résultat privilégie ainsi une fragmentation du  $C_2^+$  pour expliquer la présence du  $C^+$ , et celle du  $C_4^+$  pour le  $C_3^+$ .

La fragmentation du  $C_4^+$  a été étudiée théoriquement [16, 17, 182]. Ces deux études montrent que le  $C_4^+$  linéaire et cyclique sont des isomères très proches en énergie. Dans [17, 182], une étude dynamique de la fragmentation est réalisée où les cas linéaire et cyclique sont envisagés. Dans le cas linéaire c'est la voie de fragmentation  $C^+ + C_3^0$  qui est nettement prépondérante. Dans le cas cyclique, c'est la voie  $C_3^+ + C^0$  qui domine très nettement. Dans les deux cas, les autres voies de fission sont négligeables. A noter que le temps de dissociation envisagé lors des calculs (200 ns) est de l'ordre de notre durée d'observation expérimentale (pour  $C_4^+ \sim 150$  ns). Nos observations expérimentales sont donc cohérentes avec la fragmentation d'un  $C_4^+$  cyclique. On peut ainsi définitivement associer le  $C^+$  formé à la fragmentation du  $C_2^+$  émis par la dissociation (2).

L'ensemble de ces résultats a pour conséquence importante que lors du comptage des différentes voies de fragmentation. Les ions impairs doivent ainsi être inclus dans ce comptage. Pour ce faire, j'ai suivi les règles suivantes :  $C_2^+$  associé au  $C^+$ ,  $C_4^+$  associé au  $C_3^+$ ,  $C_6^+$  est associé au  $C_5^+$ . Les autres voies de fission des petits agrégats de carbone pairs sont négligées comme le montre les résultats théoriques. Il faut noter que ces corrections sont de l'ordre de 30 % du comptage total.

*Remarque* : une étude plus générale sur la présence des petits ions de masse impaire liée à la fission asymétrique a été réalisée en considérant l'ensemble des voies de fission asymétrique : cette étude sera présentée chapitre 6.

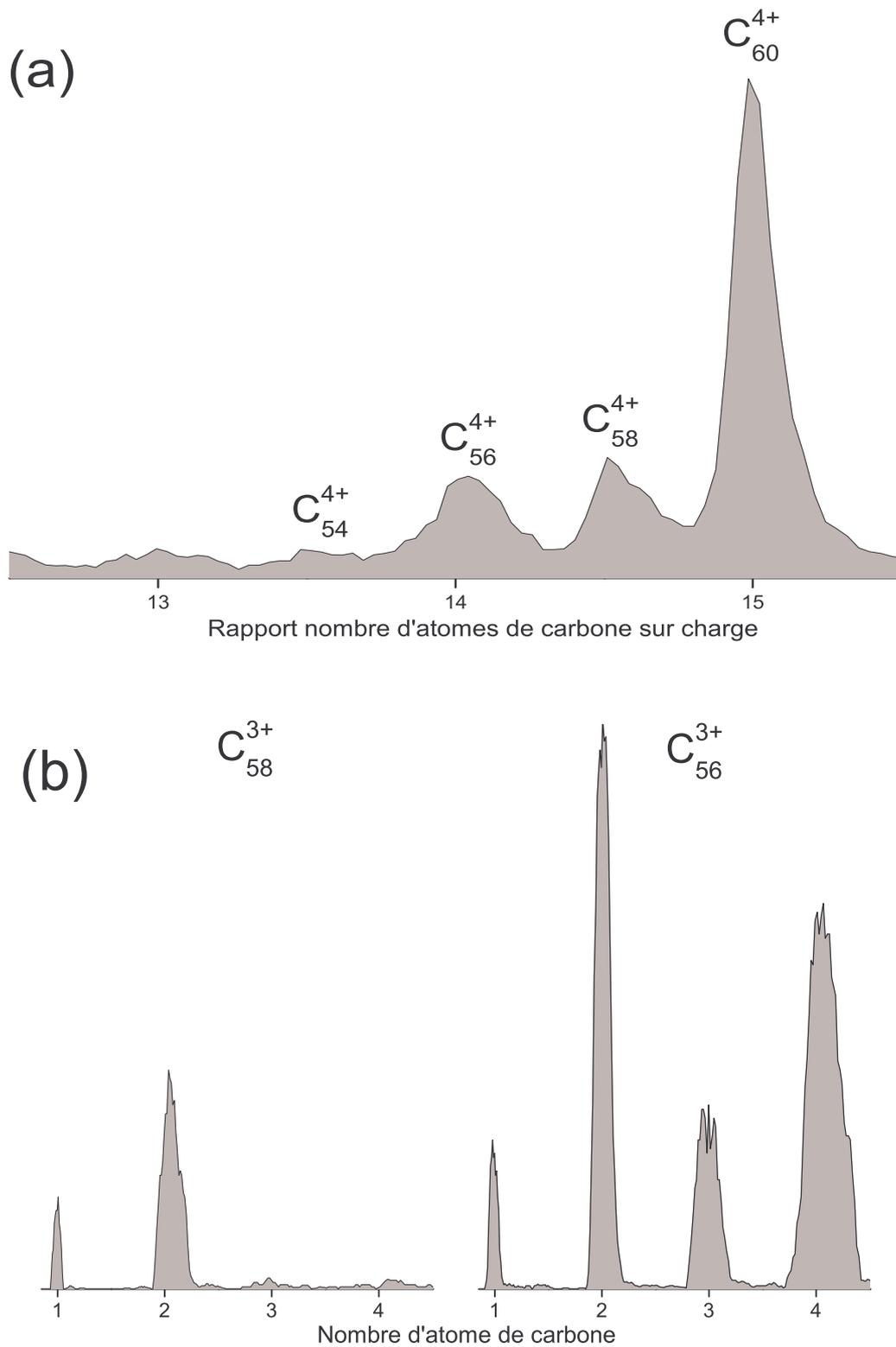


Figure 81 Spectres de fragmentation de l'ion  $C_{60}^{4+}$  ( $H^+ \rightarrow C_{60}$  à 80 keV).

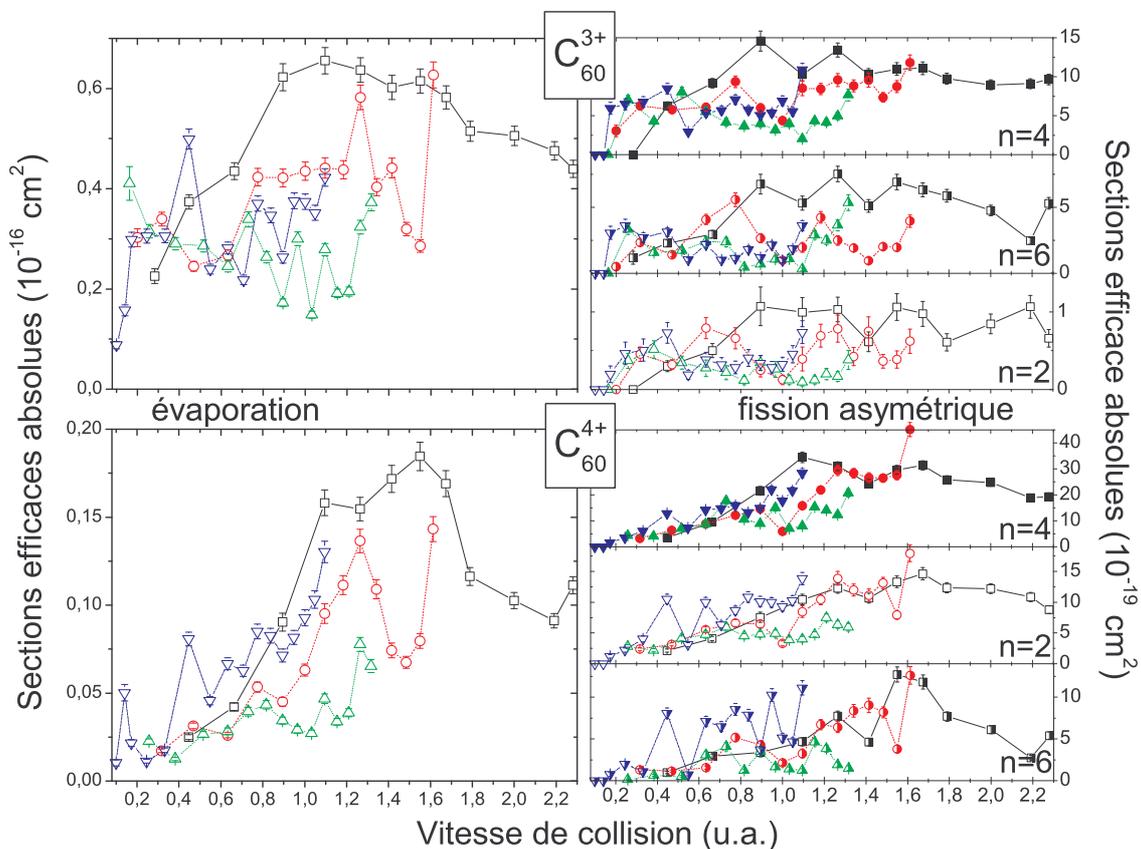
(a) : Séquence évaporative. (b) : Spectres des ions corrélés avec  $C_{56/58}^{3+}$ . On peut remarquer les pics pairs dus à la fission asymétrique et les pics impairs dus à la fragmentation d'un fragment pair émis par fission asymétrique (cf. texte).

### Comportement des sections efficaces

La Figure 82 montre les sections efficaces absolues de ces différentes voies de fragmentation. La représentation en fonction de la vitesse de collision ne montre pas d'indépendance du comportement entre les différents projectiles. On peut remarquer, pour  $q=4$ , une dépendance très proche entre  $H_{n=1,2}^+$  et  $He^+$  que ce soit pour l'évaporation et la fission asymétrique, mais  $H_3^+$  présente toujours un comportement différent.

Pour la décomposition du  $C_{60}^{3+}$ , tous les projectiles, sauf  $H^+$ , présentent une dépendance quasi-constante sur toute la gamme vitesse. Les sections efficaces de fission asymétrique relatives à  $H^+$  montent toutes jusqu'à 0,9 u.a., où un plateau est atteint alors que, dans le même temps, l'évaporation (= formation de  $C_{58}^{3+}$ ) diminue, retrouvant ainsi la dépendance déjà vue pour l'ensemble de la séquence évaporative (Figure 74  $q=3$  carré noir). On remarque, en étendant cette dernière comparaison aux autres projectiles et à l'état de charge  $q=4$ , que la production de  $C_{58}$  a le même comportement que la production de tous les fullerènes par évaporation (Figure 74).

Le comportement des sections efficaces de fission asymétrique pour  $H^+$  à  $q=3$  (une montée puis un plateau) se retrouve sur tous les projectiles, et toutes les voies à  $q=4$ , à l'exception des données de  $H_3^+$  qui sont constantes et inférieures aux autres. Le plateau est ici atteint à une vitesse sensiblement supérieure, autour de 1,3 u.a..

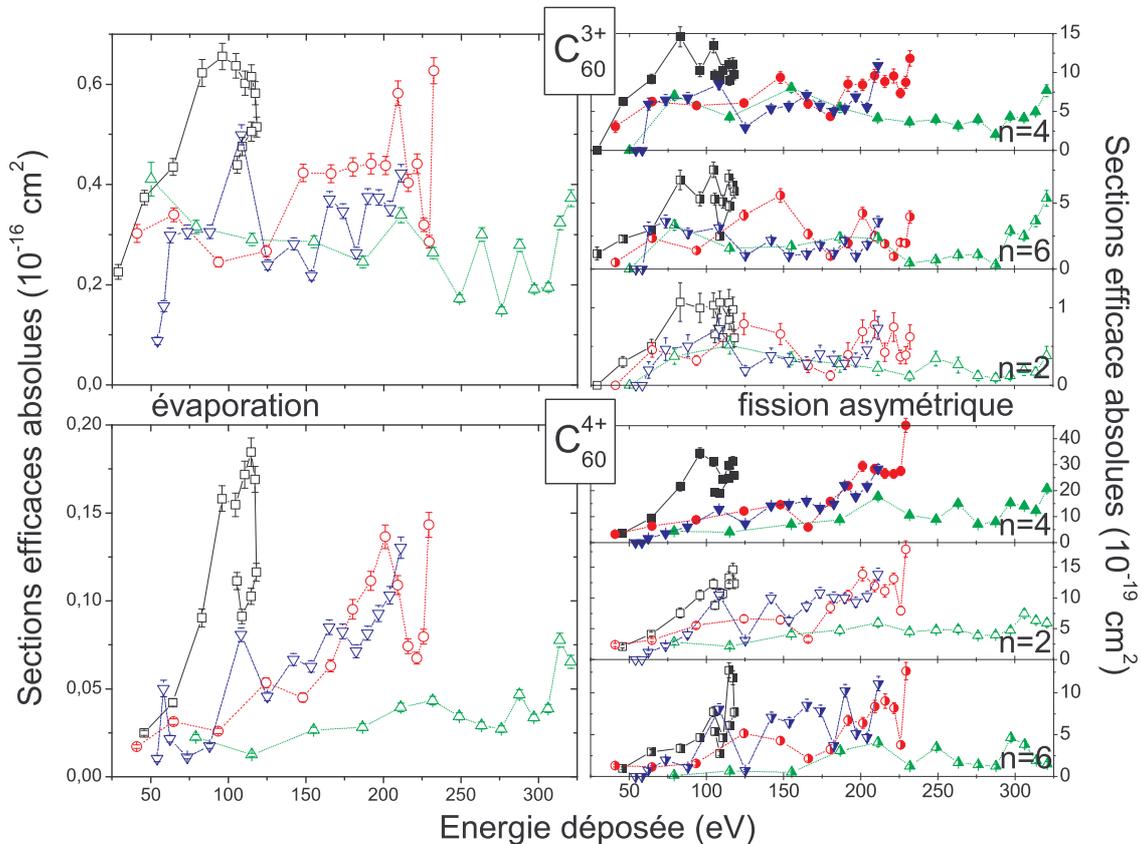


**Figure 82** Sections efficaces absolues pour l'évaporation directe et la fission « super » asymétrique aux états de charge initiaux  $q=3$  et  $4$  en fonction de la vitesse de collision.

Légende : carré =  $H^+$  ; rond =  $H_2^+$  ; triangle =  $H_3^+$  ; triangle inversé =  $He^+$ .

La Figure 83 montre ces sections efficaces en fonction de l'énergie déposée moyenne. Aucune loi d'échelle n'apparaît également dans cette représentation. Si l'on compare les deux représentations proposées, c'est celle en fonction de la vitesse de collision qui semble montrer un même comportement pour tous les projectiles, mais elle n'est pas vraiment satisfaisante.

Ainsi, comme pour l'évaporation et la fission asymétrique, ces quatre réactions particulières de ces deux mécanismes ne montrent pas de loi d'échelle que ce soit en fonction de l'énergie déposée ou de la vitesse de collision.



**Figure 83** Sections efficaces absolues pour l'évaporation directe et la fission « super » asymétrique aux états de charge initiaux  $q=3$  et  $4$  en fonction de l'énergie déposée.

Légende : carré =  $H^+$  ; rond =  $H_2^+$  ; triangle =  $H_3^+$  ; triangle inversé =  $He^+$ .

Pour la capture et l'ionisation, la vitesse de collision nous est apparue comme le paramètre central des sections efficaces de ces processus. Pour les phénomènes de fragmentation que sont l'évaporation et la fission asymétrique l'énergie déposée moyenne et la vitesse de collision ne sont pas, pris séparément, les seuls paramètres à envisager. Enfin, en fonction de l'énergie déposée, un comportement particulier, le « hook », des sections efficaces de fragmentation a été observé.

Un dernier phénomène de fragmentation, le plus « violent », reste à analyser : c'est la multifragmentation.

## 4.5 Multifragmentation

La multifragmentation du  $C_{60}$  se définit comme la fragmentation du  $C_{60}$  sans conservation de la cage fullerène (voir aussi le chapitre 1) :

$$C_{60} \rightarrow \sum_{p,q} C_p^{q=1,2+} + \sum \bar{e} \quad (4.6)$$

Dans la pratique, cela se traduit par des corrélations entre des ions de taille inférieure ou égale à 15 atomes de carbone et principalement monochargés. Les ions de taille supérieure (16 à 19 typiquement) ont une abondance négligeable et sont souvent difficiles à différencier des fullerènes dont le rapport masse sur charge est équivalent (par exemple  $C_{16}^+$  et  $C_{48}^{3+}$ ).

La formule 4.6 montre bien que le terme multifragmentation regroupe un très grand nombre de réactions possibles et peut ainsi apparaître a priori très diverse. On peut imaginer que l'ensemble des combinaisons possibles avec 60 atomes de carbone initiaux peut être observé.

La Figure 84 (page 136) montre un exemple de spectre total des ions formés par multifragmentation. On remarque l'alternance d'abondance des ions pairs et impairs (particulièrement jusqu'à 8 carbones). Les ions impairs sont effectivement les plus stables. Cette particularité du spectre est caractéristique de la multifragmentation. Sur la Figure 77, j'avais en effet remarqué que les petits agrégats de carbone produits par fission asymétrique sont en majorité des ions pairs. Ces deux processus étant les seuls produisant des petits agrégats chargés, on peut ainsi, dans une certaine mesure, les distinguer par analyse des spectres de corrélation. Je voudrai enfin attirer l'attention sur la présence d'agrégats doublement chargés uniquement pour des masses à partir de 11 atomes de carbone : leur présence est toutefois négligeable.

Nous pouvons également se faire une opinion sur la performance de notre dispositif expérimental pour la collection de événements de corrélation grâce à la Figure 85 (page 136). On remarque la bonne statistique du spectre pour 5 ions corrélés. L'abondance des espèces est très différente par rapport au spectre total : le spectre est piqué sur le  $C^+$  et les plus grandes masses ont disparu.

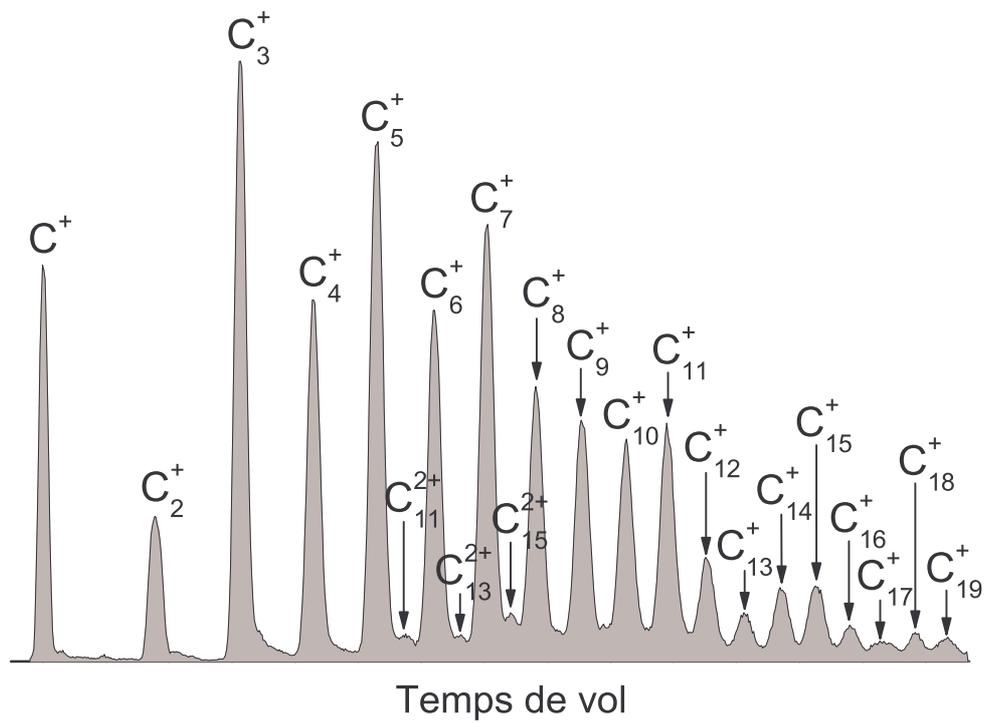


Figure 84 Spectre de temps de vol de la multifragmentation du système  $\text{He}^+ \rightarrow \text{C}_{60}$  à 100 keV.

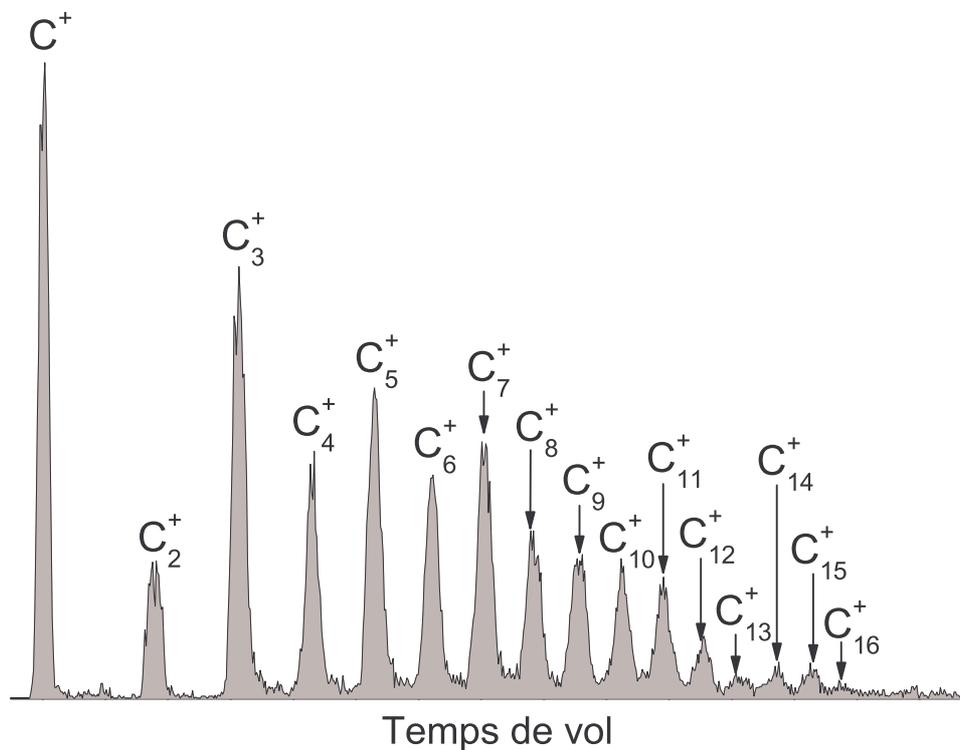


Figure 85 Spectre de temps de vol intégré sur les événements à 5 ions corrélés, pour le système  $\text{He}^+ \rightarrow \text{C}_{60}$  à 100 keV.

La section efficace de multifragmentation  $\sigma_m$  est déterminée en prenant le nombre d'événements de multifragmentation (et non pas l'occurrence des ions issus de la multifragmentation pour éviter que les événements à deux ions corrélés soient comptés deux fois, à trois ions comptés 3 fois ... etc...) sur les spectres *EInCO* :

$$\sigma_m = \sum_{i=2} (\text{nombre d'événements à } C_{p \leq 15}^{1,2+} \text{ corrélés}) \quad (4.20)$$

La Figure 86 présente les sections efficaces  $\sigma_m$ , qui ont été mesurées, en fonction de l'énergie de collision. Chaque ion a un comportement très proche :  $\sigma_m$  augmente fortement jusqu'à atteindre un maximum à une vitesse différente pour chaque projectile.

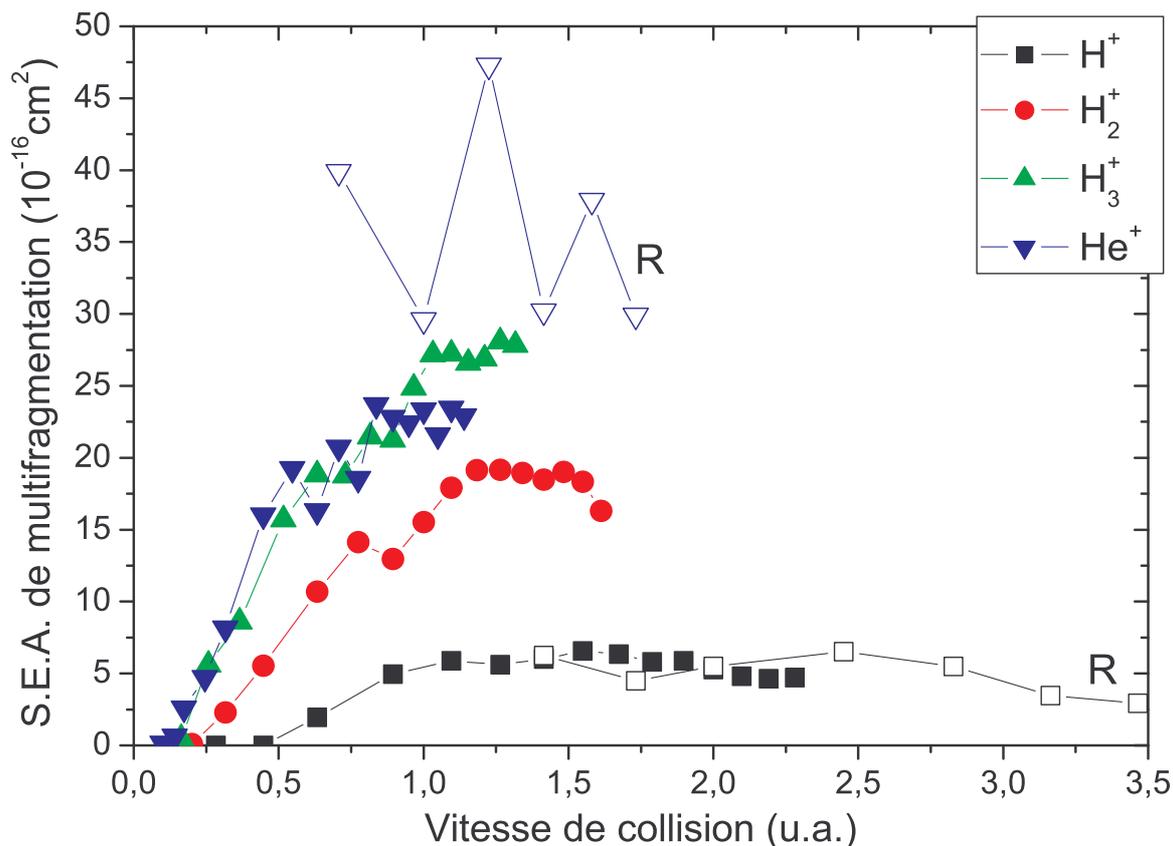


Figure 86 Sections efficaces de multifragmentation  $\sigma_m$  en fonction de la vitesse de collision.

Légende : points pleins = nos résultats ; points ouverts et « R » = Reinköster et al. [174] .

Les données de  $H^+$  ont la particularité de diminuer après le maximum : l'énergie déposée par le proton présente également ce comportement. Les mesures de Reinköster et al. [174] pour  $H^+$  sont cohérentes avec nos propres mesures et les prolongent jusqu'à 3,5 u.a.. Tsuchida et al. [70] avec le proton pour des vitesses comprises entre 2,8 et 8,9 u.a. ont observé que les petits fragments de carbone étaient absents, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de multifragmentation pour les hautes vitesses. Le maximum que nous observons avec nos mesures est confirmé par ces deux résultats.

Pour  $H_2^+$ , le maximum est un plateau autour des vitesses pour lesquelles l'énergie déposée est maximale<sup>30</sup> ( $\sim 1,8$  u.a.). Les données de  $H_3^+$  ont une croissance continue sur toute la gamme mais le maximum d'énergie déposée n'est pas encore atteint.

<sup>30</sup> Je rappelle que  $H^+$ ,  $H_2^+$  et  $H_3^+$  atteignent le maximum d'énergie déposée pour la même vitesse 1,8 u.a..

$\text{He}^+$  a un comportement très proche de  $\text{H}_3^+$  jusqu'au plateau. Schl  tholter et al. [155], en mesurant des taux relatifs de multifragmentation sur la gamme de vitesses 0,1-1 u.a., a également observé un plateau pour les mêmes vitesses après une forte augmentation. Les mesures absolues de Reinköster et al. [174] sont très au-dessus des nôtres : les auteurs estiment qu'une erreur de mesure de l'efficacité de détection est probablement à l'origine d'un tel écart. De plus, ces mesures présentent de grandes variations ne permettant pas de déterminer leur évolution. Nos mesures apparaissent plus raisonnables.

Les valeurs du maximum augmentent avec la masse du projectile : 5 pour  $\text{H}^+$ , 17 pour  $\text{H}_2^+$ , 27 pour  $\text{H}_3^+$ , avec une exception pour  $\text{He}^+$  qui atteint 23 (en  $10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Ces valeurs suivent la même répartition que le maximum de l'énergie déposée moyenne : 120 pour  $\text{H}^+$ , 230 pour  $\text{H}_2^+$ , 320 pour  $\text{H}_3^+$ , 210 eV pour  $\text{He}^+$ . La vitesse (en u.a.) pour laquelle le maximum est atteint suit à peu près la même dépendance : 1,1 pour  $\text{H}^+$ , 1,2 pour  $\text{H}_2^+$ , 1,3 pour  $\text{H}_3^+$ , et 0,8 pour  $\text{He}^+$ .

La vitesse de collision n'est pas, pour ce phénomène, un paramètre satisfaisant. Le comportement des  $\sigma_m$  présente beaucoup d'analogies avec l'évolution de l'énergie déposée.

### ***Dépendance avec l'énergie déposée***

En fonction de l'énergie déposée, les sections efficaces de multifragmentation apparaissent comme une fonction linéaire, pour tous les projectiles (Figure 87). De plus, les données avec les  $\text{H}_n^+$  se rejoignent sur une même droite :

$$\sigma_m(\text{H}_n^+)[10^{-16} \text{ cm}^2] = 0,11(\langle E_{\text{dep}} \rangle [\text{eV}] - 47) \quad (4.21)$$

Une fois de plus, l'hélium donne un comportement particulier avec une dépendance de type exponentielle :

$$\sigma_m(\text{He}^+)[10^{-16} \text{ cm}^2] = 25 - 61e^{-\frac{\langle E_{\text{dep}} \rangle}{64}} \quad (4.22)$$

On observe ainsi une loi d'échelle pour la multifragmentation en fonction de l'énergie déposée pour les projectiles hydrogène : l'influence de la nature du projectile disparaît avec cette grandeur. Elle apparaît donc pertinente pour décrire ce processus.

Dans [149], nous avons observé que le taux relatif de multifragmentation présentait également une loi d'échelle en fonction du pouvoir d'arrêt total. Ce taux relatif était calculé à partir de l'intégrale des pics  $\text{C}_n^+$  ( $n=1-14$ ) normalisée sur l'ensemble du spectre : la multiplicité n'était alors pas prise en compte. Le « crochet » des données de  $\text{H}^+$  et l'écart de comportement de  $\text{He}^+$  étaient également observés. En résumé, ces mesures de sections efficaces plus précises et le taux relatif de [149] présentent de très fortes analogies : les deux mesures donnent des conclusions équivalentes.

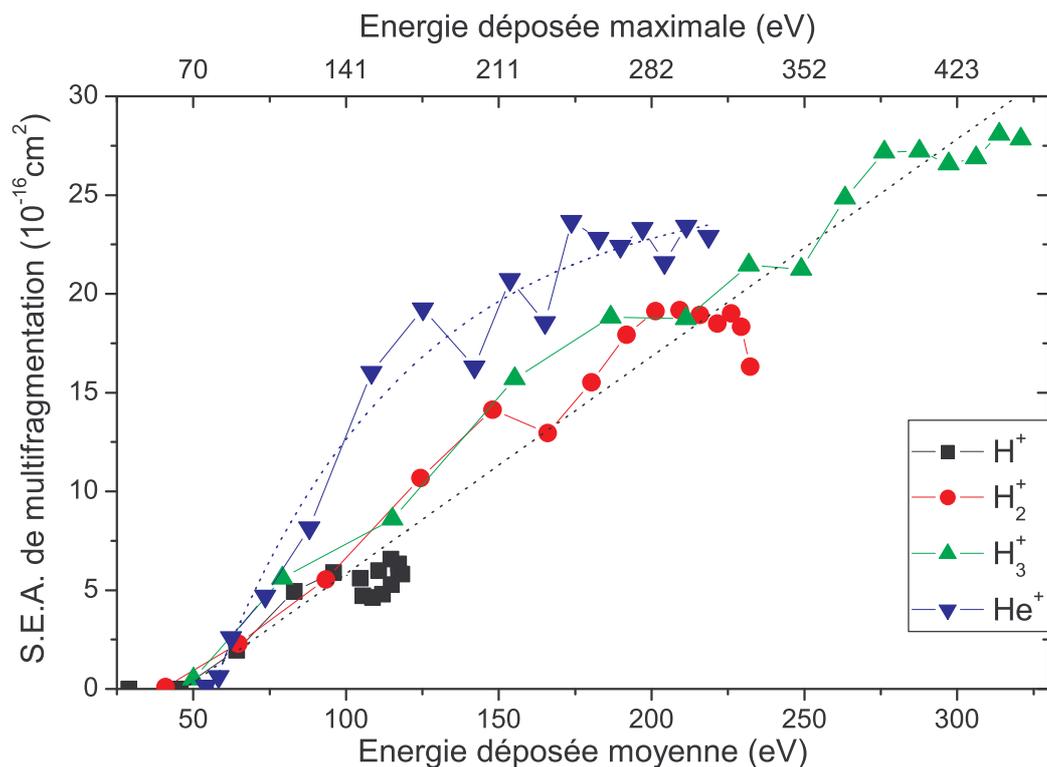


Figure 87 Sections efficaces de multifragmentation  $\sigma_m$  en fonction de l'énergie déposée.

Ces résultats permettent également une estimation de l'énergie déposée moyenne seuil, nécessaire pour détruire la cage du  $\text{C}_{60}$  : 47 eV pour  $\text{H}_n^+$ , 57 pour  $\text{He}^+$ . Cette estimation doit demeurer prudente puisque c'est une énergie déposée moyennée sur tous les paramètres d'impact : cette valeur doit être prise comme simplement indicative. Toutefois, les deux valeurs sont cohérentes entre elles. De plus, si l'on ne considère plus l'énergie déposée moyenne, mais l'énergie maximale (qui est l'énergie la plus probable également cf. chapitre 3), on obtient des énergies déposées seuil de 63 et 74 eV (cf. double échelle sur Figure 87). Or, Campbell et al. [185] ont obtenu, en évaluant une courbe calorifique du  $\text{C}_{60}$ , que 70 eV était l'énergie à partir de laquelle l'explosion de la cage fullerène était possible. Notre mesure est donc en accord avec ce résultat. Dans le chapitre suivant, je reviendrai plus en détail sur les énergies caractéristiques des différents processus de fragmentation.

La dépendance des sections efficaces de l'hélium semble indiquer une saturation, à l'instar des derniers points de  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}_3^+$ . On peut également évoquer le « crochet » des données de  $\text{H}^+$  : ce crochet est dû au fait que l'on dépasse le maximum de l'énergie déposée pour ce projectile (à 1,79 u.a.). La présence de ce « crochet » signifie qu'à même énergie déposée moyenne de part et d'autre du maximum on ne trouve pas exactement les mêmes sections efficaces : l'écart n'est ici pas très important. Un tel comportement a été observé dans des expériences très variées et des contextes différents, lorsque le maximum de l'énergie déposée est dépassé [66, 177-180]. Nous l'avons déjà évoqué à propos des sections efficaces d'évaporation.

## 4.6 Comparaison des processus

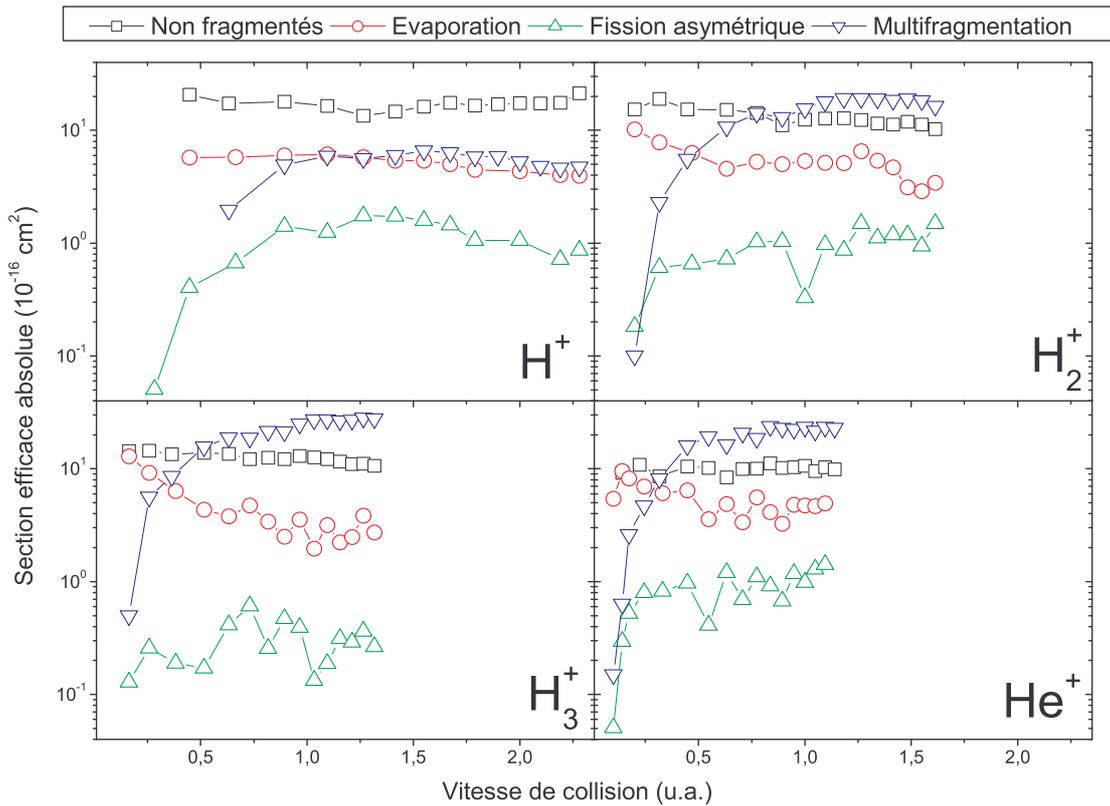
La comparaison des différents processus de fragmentation est maintenant possible grâce à ces mesures de sections efficaces absolues. La Figure 88 montre les sections efficaces absolues de la production des ions non-fragmentés, l'évaporation, la fission asymétrique et la multifragmentation. Afin d'établir une comparaison globale, chacune toutes les sections efficaces, à l'exception de la multifragmentation, a été sommée sur les états de charge. Ainsi :

$$- \text{ pour les non fragmentés : } \sigma_{60} = \sum_{q=1}^3 \sigma_{60}^{q+} \quad (4.23)$$

$$- \text{ pour l'évaporation : } \sigma_e = \sum_{q=1}^4 \sigma_e^{q+} \quad (4.24)$$

$$- \text{ pour la fission asymétrique : } \sigma_{fa} = \sum_{q=2}^5 \sigma_{fa}^{q+} \quad (4.25)$$

La différence des états de charge sur lesquels la somme est réalisée influe peu sur le résultat final. L'évaporation et la fission asymétrique à  $q=4$  et  $5$  sont négligeables devant la somme totale.



**Figure 88** Sections efficaces des processus de fragmentation du  $C_{60}$  pour  $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .

La section efficace totale des non-fragmentés est constante sur cette gamme de vitesse. On sait que l'augmentation de la vitesse de collision correspond pour tous les projectiles à une augmentation de l'énergie déposée. Le mécanisme de production des fullerènes  $C_{60}^{q+}$  stables est indépendant de l'augmentation de la vitesse de collision et de l'énergie déposée.

$\sigma_{60}$  est supérieure pour tous les projectiles à l'évaporation et à la fission asymétrique. Il est également supérieur ou du même ordre de grandeur que la multifragmentation.

La seule évolution notable en fonction du projectile est celle de la multifragmentation. Une loi d'échelle avait été remarquée pour ce processus en fonction de l'énergie déposée (Figure 87). On constate ainsi que la multifragmentation devient la voie prépondérante à forte vitesse de collision (ou plutôt lorsque l'énergie déposée augmente) pour tous les projectiles sauf  $H^+$ . Pour  $H^+$ , c'est la production de nos fragmentés qui domine ; on note d'ailleurs que pour les autres projectiles c'est le second processus dominant. La production de  $C_{60}$  non fragmenté apparaît également stable sur toute la gamme de vitesse explorée. L'évaporation baisse sensiblement pour  $H_2^+$  et  $H_3^+$  : c'est moins visible pour  $H^+$  et  $He^+$ .

Quel que soit le projectile, la fission asymétrique est le processus le moins important.  $\sigma_{fa}$  est inférieure d'une décade à peu près par rapport à  $\sigma_e$ . On remarque également que la fission asymétrique augmente avec la vitesse de collision, alors que l'évaporation baisse. Les données de  $H^+$  présentent d'ailleurs un maximum rappelant celui de l'énergie déposée. Cependant, en analysant par état de charge, évaporation (Figure 75) et fission asymétrique (Figure 80), nous n'avons pas remarqué de différence évidente entre les représentations en fonction de l'énergie déposée et de la vitesse de collision.

La Figure 89 montre l'évolution de  $\sigma_{fa}$  et  $\sigma_e$  avec la vitesse de collision et l'énergie déposée. Pour l'évaporation, il est toujours aussi peu évident de différencier vitesse de collision et énergie déposée. Les deux représentations sont équivalentes en terme de recherche de loi d'échelle. Pour la fission asymétrique, le constat est à peu près le même. Nous pouvons toutefois apprécier le presque parfait recouvrement des points de  $H^+$ ,  $H_2^+$  et  $He^+$  en fonction de l'énergie déposée. Cependant,  $He^+$  a presque toujours présenté un comportement particulier par rapport aux projectiles hydrogène : il se peut que ce recouvrement soit fortuit. Enfin, les mesures de  $H_3^+$  sont nettement décrochées dans les deux représentations : cette apparente sous-estimation n'est pas comprise.

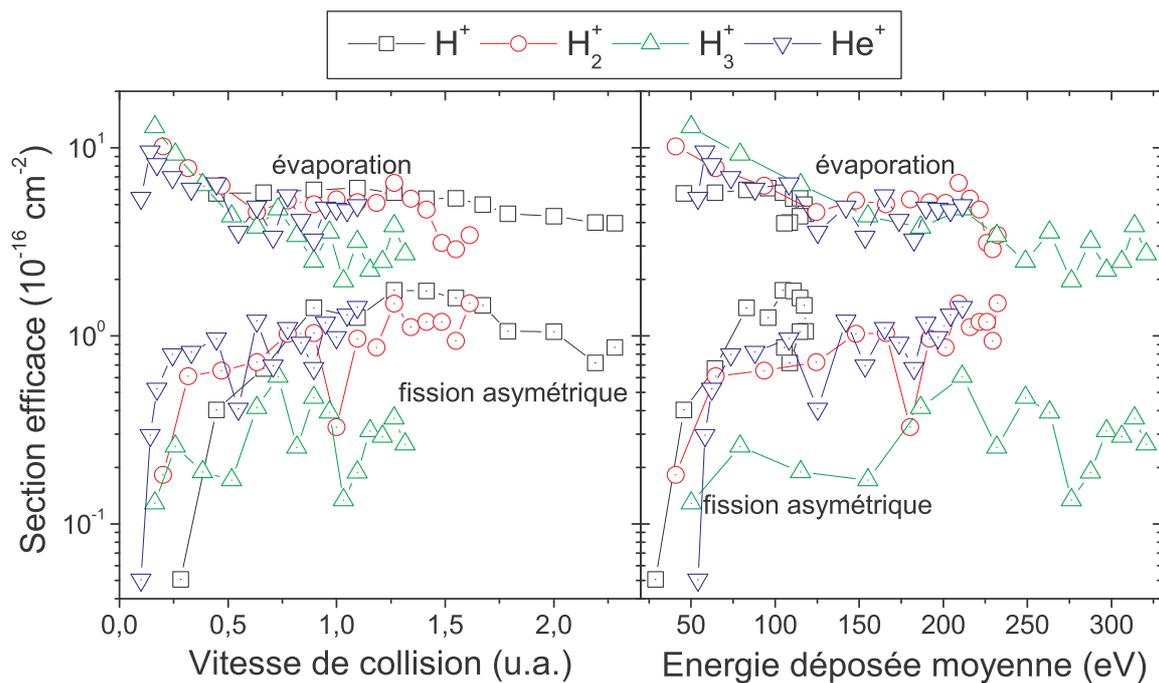


Figure 89 Sections efficaces d'évaporation  $\sigma_e$  et de fission asymétrique  $\sigma_{fa}$  sommées sur l'état de charge en fonction de l'énergie déposée et de la vitesse de collision.

#### Comparaison évaporation-fission asymétrique

La comparaison entre les valeurs des sections efficaces d'évaporation (Figure 73) et de fission asymétrique (Figure 78), en fonction de l'état de charge, montre que les écarts entre les deux processus diminuent avec l'augmentation de l'état de charge. Seul le cas particulier de  $H^+$  est montré Figure 90, mais les remarques qui vont suivre sont valables pour tous les projectiles étudiés.

Ainsi, à  $q=2$  et  $q=3$ , la valeur typique de la section efficace de l'évaporation est autour de  $2,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ; pour la fission asymétrique, les sections efficaces sont proches de  $0,08 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  à  $q=2$  et  $0,25 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  à  $q=3$ , c'est-à-dire respectivement un facteur 30 et 10 en dessous de l'évaporation à même état de charge.

A  $q=4$  et  $q=5$ , les sections efficaces d'évaporation sont respectivement de l'ordre de  $0,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $0,01 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ; la fission asymétrique lui est équivalente avec respectivement  $0,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $0,02 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  (supérieure à l'évaporation). A  $q=5$ , la fission asymétrique devient donc plus importante que l'évaporation. Ce fait est intéressant si l'on considère le résultat des études précédentes réalisées avec des projectiles multichargés [27, 29, 31] qui ont montré, à partir de  $q=5$ , l'émission de deux fragments monochargés ou d'un fragment doublement chargé : l'état de charge  $q=5$  apparaît hautement instables aux énergies de collision explorées puisque la perte d'(au moins) une charge est prépondérante. Je rappelle néanmoins que les mesures de sections efficaces à  $q=5$ , que ce soit pour l'évaporation et fission asymétrique, sont à prendre surtout d'un point de vue qualitatif.

Enfin, on remarque également que, à mesure que la charge augmente, la prépondérance des sections efficaces de production des ions stables diminue par rapport à celles de fission asymétrique et d'évaporation. La production de charges élevées avec les projectiles monochargés utilisés ici va de pair avec une augmentation de l'excitation de la cible. Cette conclusion trouve un lien avec les calculs de Ruiz et al. [76] qui ont trouvé une distance d'interaction de  $\text{H}^+$  pour la capture d'un électron du  $\text{C}_{60}$  proche du rayon du  $\text{C}_{60}$ . Ce résultat montre qu'il ne peut y avoir de perte d'électrons du  $\text{C}_{60}$  par  $\text{H}^+$  sans excitation de la cible. Nous l'observons ici, pour tous nos projectiles.

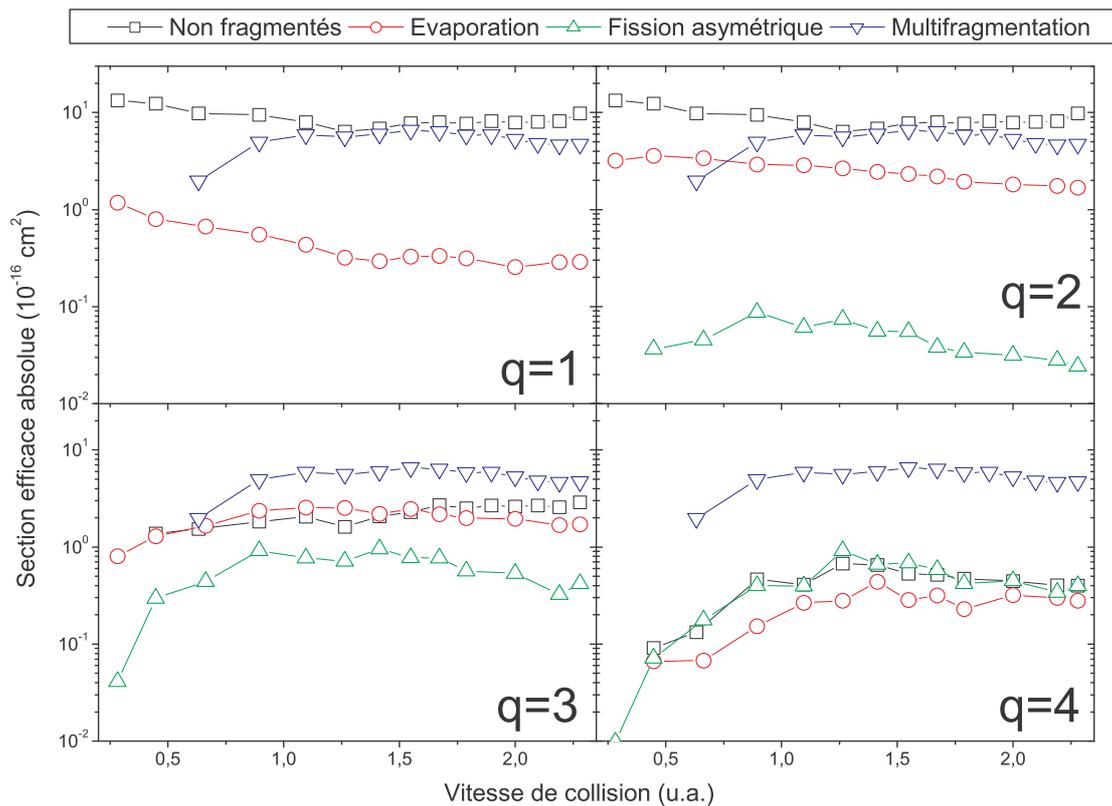


Figure 90 Sections efficaces des processus de fragmentation du  $\text{C}_{60}$  pour  $\text{H}^+$  par état de charge.

Pour simplifier la discussion, seules les données de  $\text{H}^+$  sont montrées mais les mêmes conclusions sont valables pour tous les projectiles (cf. texte).

Ce type de comparaison entre processus sera un peu plus détaillé dans le chapitre 6 sur les modes de fragmentation où des taux de production seront montrés afin d'établir des comparaisons plus quantitatives sur les évolutions des différents processus.

## 4.7 Sections efficaces absolues totales

La section efficace totale,  $\sigma_{\text{tot}}$ , réunissant tous les processus de désexcitation du  $C_{60}$  (ionisation, multifragmentation, évaporation et fission asymétrique) sont présentés Figure 91. Pour tous les projectiles, les sections efficaces ne varient que faiblement avec la vitesse de collision. La section efficace géométrique du  $C_{60}$ , calculée en prenant le diamètre moyen de la molécule  $7,10 \text{ \AA}$  :

$$\sigma_{\text{géo}} = \pi R(C_{60})^2 = 39,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

est également signalée sur la figure. Les plus lourds projectiles ( $\text{He}^+$  et  $\text{H}_{n=2,3}^+$ ) sont centrés autour de cette valeur. Les sections efficaces totales relatives à  $\text{H}^+$  sont légèrement décrochées ( $28,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , 20 % inférieur) par rapport aux autres projectiles, ce qui correspond à un « rayon de collision » de  $3 \text{ \AA}$  qui n'est pas très éloigné du rayon du fullerène ( $3,5 \text{ \AA}$ ).

Cette proximité des  $\sigma_{\text{tot}}$  par rapport à la section efficace géométrique et leur faible variation indique alors que les ions doivent pénétrer la cage fullerène pour provoquer une réaction quelle qu'elle soit (ionisation ou dissociation de la molécule).

Comme les sections efficaces totales n'évoluent presque pas en fonction de la vitesse de collision, une représentation en fonction de l'énergie déposée ne se justifie pas. Cette grandeur semble invariable en fonction des paramètres collisionnels et de la nature du projectile.

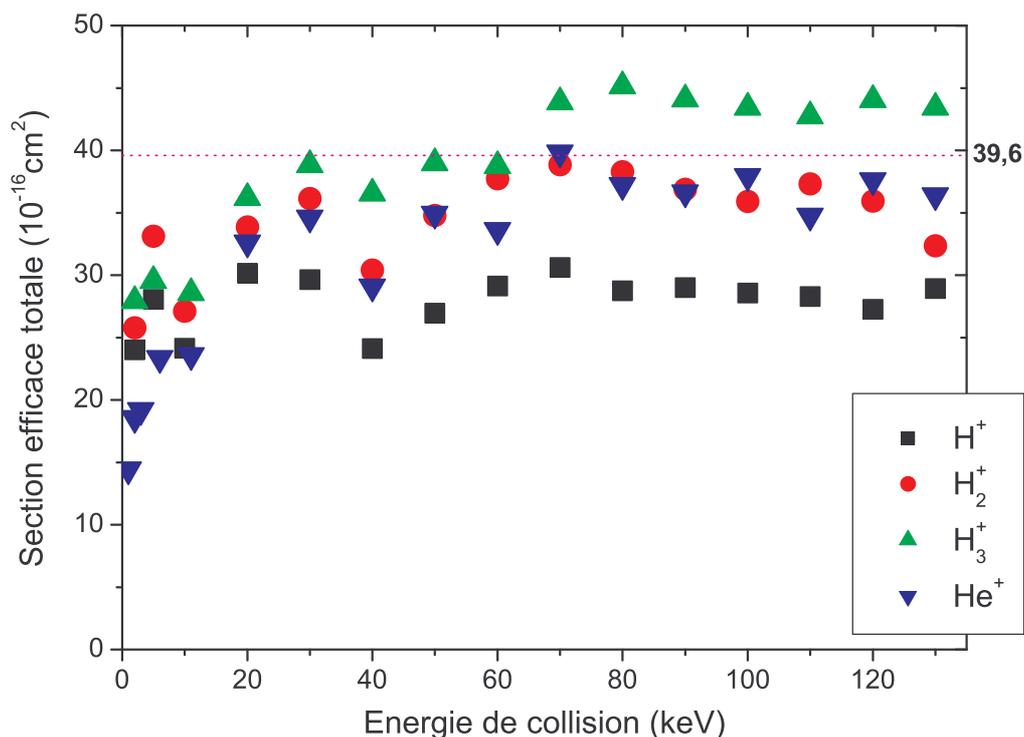


Figure 91 Sections efficaces totales de collision en fonction de l'énergie de collision.

Légende : ■ =  $\text{H}^+$  ; ● =  $\text{H}_2^+$  ; ▲ =  $\text{H}_3^+$  ; ▼ =  $\text{He}^+$ .

### Conclusion sur la représentation des sections efficaces

L'ionisation et la capture ont montré une nette dépendance par rapport à la vitesse de collision. L'influence de la nature du projectile disparaît (du moins en grande partie) lorsque l'on représente les sections efficaces de ces processus en fonction de la vitesse. La vitesse est un paramètre contrôlant ces deux phénomènes. Pour la multifragmentation, une loi d'échelle en fonction de l'énergie déposée a été mise en évidence.

Pour les autres processus (évaporation, fission asymétrique), une telle conclusion est moins évidente. Si les variations des différentes sections efficaces, en fonction de la vitesse, présentent des similitudes certaines entre les différents projectiles, leur représentation avec la vitesse de collision est bien loin d'unifier l'ensemble de ces projectiles sous une même dépendance. L'analyse en fonction de l'énergie déposée de la fission asymétrique et de l'évaporation ne dégage pas aussi bien que pour la multifragmentation un comportement affranchi de la nature du projectile. La présence du « crochet » et les imperfections de la loi d'échelle démontrent que les sections efficaces des phénomènes de fragmentation ne varient pas toujours linéairement avec l'énergie déposée.

L'échec dans la tentative de départager la vitesse de collision et l'énergie déposée pour décrire l'évaporation et la fission asymétrique est peut-être dû au fait que ces fragmentations dépendent à la fois des deux paramètres. On peut également noter que les sections efficaces mesurées pour ces deux phénomènes ont des évolutions relativement minimales sur la gamme explorée pour ces deux paramètres. L'analyse de la multifragmentation était en effet facilitée par les fortes évolutions de la section efficace pour tous les projectiles. Comme ces sections efficaces semblent présenter une saturation au maximum de notre gamme, une extension des mesures vers le minimum permettrait d'établir une conclusion plus nette. Il est nécessaire également d'envisager que l'énergie déposée *moyenne* considérée dans cette analyse n'est pas un paramètre satisfaisant.

Par exemple, en étudiant les états de charge d'ions désorbés par collision sur des surfaces, Pereira et al. [186] ont noté leur non-linéarité avec le pouvoir d'arrêt électronique : la position des maxima des fractions de charge, d'une part, et du pouvoir d'arrêt, d'autre part, en fonction de l'énergie de collision ne correspondent pas. La conséquence est la présence de « crochets » lorsque l'on représente les fractions de charge en fonction du pouvoir d'arrêt. Les crochets disparaissent lorsque l'on prend en compte la perte d'énergie effective, grandeur calculée à partir de la densité d'énergie déposée qui dépend linéairement de l'énergie de collision. Par analogie, on peut avancer que l'énergie déposée moyenne ne caractérise pas correctement l'énergie disponible au système pour fragmenter. L'ionisation est connue pour être un processus rapide : les phénomènes de fragmentation arrivent après ionisation. L'énergie déposée dans le système est amputée des potentiels d'ionisation et des énergies cinétiques des électrons éjectés. La connaissance de ces énergies électroniques doit permettre d'estimer une *énergie déposée utile*, plus proche de l'énergie interne que ne l'est l'énergie déposée moyenne, et peut-être de comprendre la présence des « crochets ».

## 4.8 Echange de charge $\text{He}^{2+} - \text{C}_{60}$ : une comparaison théorie-expérience

Jusqu'à présent, nous avons exploré les mesures de sections efficaces pour des interactions projectiles monochargés avec les  $\text{C}_{60}$ . Une étude a également été menée sur le système  $\text{He}^{2+}-\text{C}_{60}$  où nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux processus d'échange de charge. Deux raisons ont guidé cette orientation. Premièrement, il existe des données expérimentales de sections efficaces relatives mesurées par Afrosimov et al. [52, 74] auxquelles il est possible de se comparer. Deuxièmement, Ruiz et al. [76] ont calculé des sections efficaces de formation de  $\text{He}^0$  et  $\text{He}^+$  en collision avec le  $\text{C}_{60}$ . Ce système est ainsi le seul pour lequel nous disposons de prédictions théoriques, nous permettant alors d'effectuer une comparaison expérience-théorie.

### *Mesures expérimentales : qu'observons-nous ?*

Pour ces expériences, nous détectons uniquement les ions de recul (cf. chapitre précédent). Nous ne pouvons distinguer aucun des différents processus de formation des ions  $\text{C}_{60}^{q=1-3+}$ , à savoir : ionisation, transfert-ionisation ou capture (simple et double). Nous mesurons donc les sections efficaces de formation de  $\text{C}_{60}^{q+}$  par collision avec  $\text{He}^{2+}$ , stable sur notre durée d'observation. Ces mesures sont présentées Figure 92a.

Nos mesures montrent que la formation de  $\text{C}_{60}^{q+}$  est d'autant moins importante que la charge soit grande : c'est le même comportement que pour les autres projectiles étudiés (cf. Figure 64). Cependant, les sections efficaces sont plus importantes pour la production de  $\text{C}_{60}^{+}$  avec  $\text{He}^{2+}$  ; les autres états de charge ont des sections efficaces équivalentes quelque soit le projectile :

- formation  $\text{C}_{60}^{+}$  stable :  $13,5 < \sigma_{60}^{+}(\text{He}^{2+}) < 26,5$  et  $\sigma_{60}^{+}(\text{H}_{n=1,2,3}^{+}, \text{He}^{+}) \approx 10$  (en  $10^{-16} \text{cm}^2$ ).
- formation  $\text{C}_{60}^{q=2,3+}$  stable :  $\sigma_{60}^{+}(\text{He}^{2+}) \approx \sigma_{60}^{+}(\text{H}_{n=1,2,3}^{+}, \text{He}^{+})$

La formation de  $\text{C}_{60}^{+}$  diminue nettement avec la hausse de l'énergie de collision, mais reste toujours plus importante que la formation de  $\text{C}_{60}^{2+}$  (~70% de  $\text{C}_{60}^{+}$ ) qui reste relativement stable. Pour le  $\text{C}_{60}^{3+}$ , la section efficace augmente de manière peu significative et est très inférieure aux états de charge supérieure (~10 % de  $\text{C}_{60}^{+}$ ).

Afrosimov et al. [52, 74, 75] ont effectué des mesures relatives des sections efficaces de double et simple capture (cf. Figure 14). Ces mesures ont été réalisées par l'intermédiaire d'une détection en corrélation des fullerènes chargés produits et de l'état de charge du projectile après collision. Ces mesures en corrélation permettent d'identifier et de séparer les processus de simple et double capture, des processus de transfert-ionisation (qui peut être multiple).

De ces études, certains comportements particuliers peuvent être remarqués. Les ions formés en corrélation avec  $\text{He}^{+}$  (capture d'un électron) sont essentiellement des  $\text{C}_{60}^{q+}$ ,  $q=1-3$ . Les séquences évaporatives n'apparaissent qu'à 90 keV et restent négligeables. La formation de  $\text{He}^0$  (capture de deux électrons) est corrélée de manière plus importante à une fragmentation du  $\text{C}_{60}$ . Dans ce cas, les ions formés sont en effet majoritairement des  $\text{C}_{60-2n}^{q+}$ ,  $q=2-4$  (évaporation et fission asymétrique), et des petits agrégats de carbone  $\text{C}_{n=1-12}^{+}$  (multifragmentation et fission asymétrique). Les processus de fragmentation apparaissent ainsi nettement associés à la double capture, alors que la simple capture correspond à des événements de plus faible excitation du  $\text{C}_{60}$ , puisque les  $\text{C}_{60}$  chargés sont les ions principalement formés.

Pour comparer quantitativement ces analyses à nos propres mesures, les sections efficaces relatives d'Afrosimov et al. [52, 74, 75] ont été normalisées à nos mesures absolues à 90 keV (cf. Figure 92a-b).

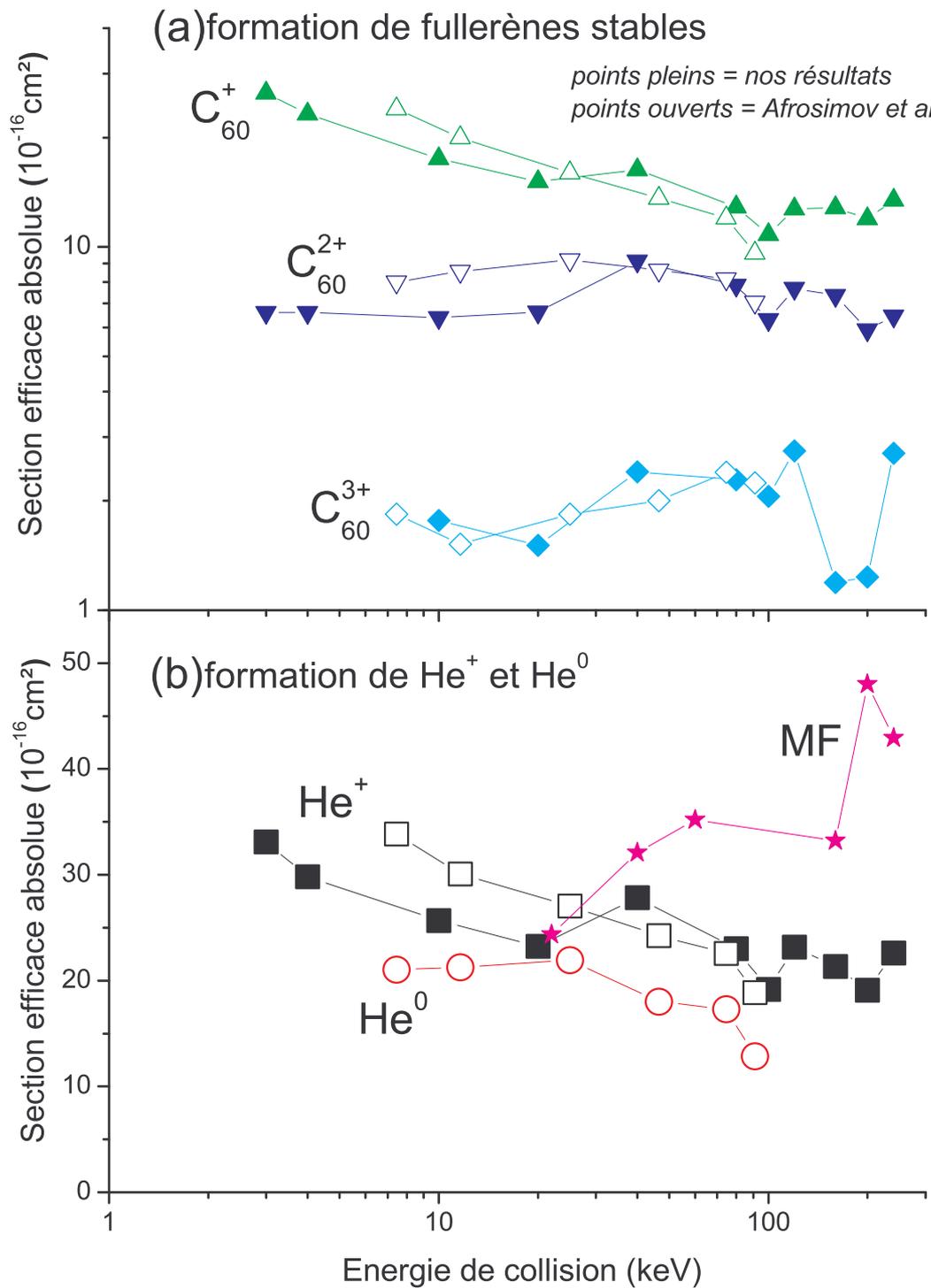


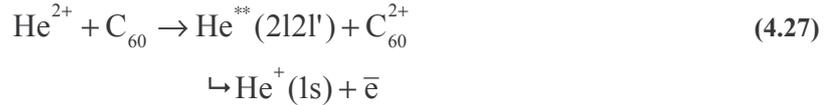
Figure 92 Sections efficaces expérimentales d'échange de charge entre  $He^{2+}$  et  $C_{60}$  [74].

Légende : cf. texte.

Les mesures d'Afrosimov et al. [52, 74, 75] correspondantes aux réactions suivantes :



Les mécanismes correspondant à ces réactions sont les suivants. La réaction (4.26a) est de la simple capture (SC). Pour la réaction (4.26b), deux situations sont possibles. La première est le processus de *transfert-ionisation* : capture d'un électron par  $\text{He}^{2+}$  et ionisation d'un autre électron. La double capture dans des états  $n=2$  de l'hélium est connue pour être autoionisante et produit donc également un  $\text{He}^+$  et un  $\text{C}_{60}^{2+}$  :



Ce processus ne peut être considéré comme prépondérant, mais seule une spectroscopie d'électrons permettrait d'en connaître l'importance réelle. Il est de plus important de ne pas mentionner ce processus, car dans les calculs théoriques que nous détaillerons peu après, le processus de transfert dominant est l'état  $n=2$  de  $\text{He}^+$ . La réaction (4.26c) peut également être soit un *transfert-double ionisation*, soit une *double capture autoionisante* et une ionisation.

Sur la Figure 92a, nous observons que nos sections efficaces de formation des  $\text{C}_{60}^{q+}$  évoluent comme les sections efficaces des trois processus 4.26. Cet excellent accord confirme que la formation de  $\text{C}_{60}^{q+}$  stable est essentiellement corrélée à la formation de  $\text{He}^+$ . La formation de  $\text{C}_{60}^+$  est ainsi dominée par la simple capture, celle de  $\text{C}_{60}^{2+}$  par le transfert-ionisation et le  $\text{C}_{60}^{3+}$  par la simple capture-double ionisation. Le phénomène de double capture et double capture-ionisation est donc négligeable devant la simple capture-ionisation (formation du  $\text{C}_{60}^{q=2,3,4+}$ ). La formation de  $\text{He}^+$  (capture d'un électron) correspond alors à la somme de ces processus (carrés sur la Figure 92b).

La section efficace de formation de  $\text{He}^0$  mesurée par Afrosimov et al. [52, 74, 75] est également montrée (ronds ouverts sur la Figure 92b). La formation de  $\text{He}^0$  est fortement corrélée à l'évaporation et aux petits fragments de carbone (produits par multifragmentation ou fission asymétrique, mais non différenciés dans cette étude), c'est-à-dire aux mécanismes de fragmentation : les  $\text{C}_{60}^{q+}$  stables sont très minoritaires.

Suite à ces résultats, il semble logique de comparer la section efficace de formation de  $\text{He}^0$  d'Afrosimov et al. avec nos sections efficaces de multifragmentation (étoiles sur la Figure 92b). Ces deux mesures apparaissent incohérentes entre elles. Deux raisons peuvent expliquer cet écart : (i) le champ d'extraction utilisé par Afrosimov et al. [52] est de  $50 \text{ V.cm}^{-1}$  (à titre de comparaison, nous avons travaillé avec un champ de  $600 \text{ V.cm}^{-1}$ ) ; (ii) la multiplicité des événements n'a pas été prise en compte dans la mesure (un événement de multiplicité  $m$  est compté  $m$  fois, voir § 4.5). La remarque (ii) induit une surestimation de la mesure de  $\text{He}^0$ , et la (i) une sous-estimation car le champ utilisé est faible pour détecter de manière optimale les petits fragments les plus énergétiques (cf. chapitre 2 pour plus de détails sur le choix et l'influence du champ extracteur). La conjonction des deux effets est difficilement mesurable rendant une comparaison quantitative entre ces deux mesures difficile. Cependant, nos mesures augmentent sensiblement avec l'énergie de collision alors que  $\text{He}^0$  diminue. Cette différence fondamentale montre que l'on ne peut associer la totalité des événements de multifragmentation à la double capture d'électrons.

### Comparaison théorie-expérience

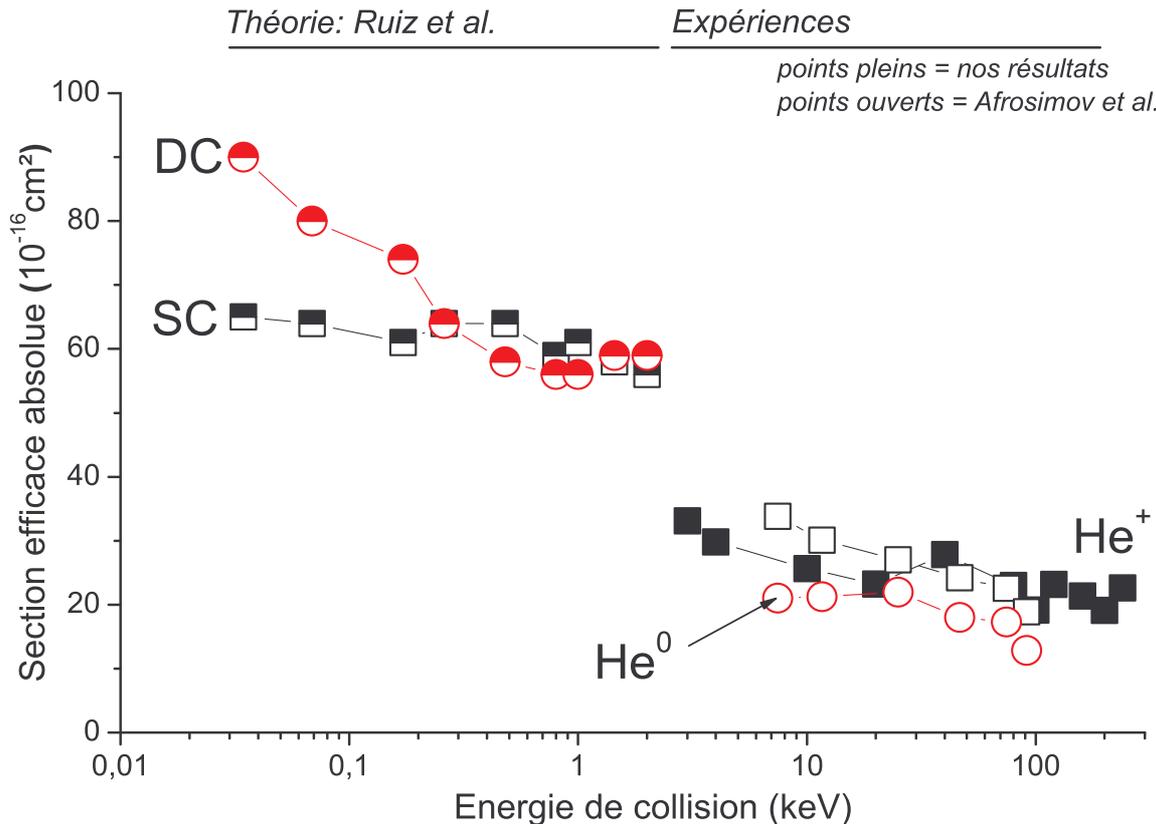
Les détails du calcul théorique mené par Ruiz et al. [76] ont été longuement débattus dans l'introduction (§ 1.5.2). Je tiens juste ici à rappeler trois points fondamentaux de ce calcul dans le cadre de la comparaison avec l'expérience :

- (1) le modèle ne peut décrire correctement que les réactions ayant lieu suffisamment loin de la cible : la distance de capture obtenue par les calculs valide le modèle.
- (2) l'état d'ionisation et d'excitation du  $\text{C}_{60}$  après collision n'est pas déterminé : le phénomène de capture n'est considéré que du point de vue du projectile.

(3) la double capture est effectuée sur un état doublement excité, quasi-systématiquement autoionisant.

Les résultats théoriques sont à nouveau présentés Figure 93. Ils montrent des sections efficaces de simple et double capture pratiquement égales au-delà de l'énergie de collision de 100 eV. En deçà, la double capture est environ 50 % plus importante que la simple. Les énergies de collision, explorées théoriquement, sont légèrement inférieures à la limite de vitesse expérimentale (limite imposée par le courant de projectiles accessibles par notre source) et ne recouvrent donc pas tout à fait nos mesures.

Comme les données théoriques n'analysent que l'état de charge du projectile (cas (2) ci-dessus), il est nécessaire de les comparer avec les sections efficaces expérimentales de formation de  $\text{He}^+$  (somme des trois processus 4.26) et de  $\text{He}^0$ .



**Figure 93 Comparaison expérience-théorie des sections efficaces absolues d'échange de charge entre  $\text{He}^{2+}$  et  $\text{C}_{60}$  en fonction de l'énergie de collision.**

Les résultats expérimentaux ([52, 74] et nos mesures) sont comparés aux résultats théoriques de simple (SC) et double (DC) capture de [76] (cf. texte). Légende : cf. texte.

Un écart d'un facteur 2 est observé entre la théorie et l'expérience si l'on considère les points extrêmes. Un tel écart est acceptable compte tenu de la complexité du système collisionnel (théoriquement) et des incertitudes expérimentales ( $\pm 50\%$ ). De plus, les sections efficaces théoriques sont la somme du  $\text{C}_{60}$  stable et instable : une surestimation était donc attendue. Il est intéressant de remarquer également que les calculs de sections efficaces d'ionisation et de capture sur les collisions  $\text{H}^+ - \text{Na}_{20}$  [77], réalisés par la même équipe en utilisant le même type de modélisation, ont aussi donné des résultats supérieurs aux mesures expérimentales.

Au-delà de la différence purement numérique, des points communs existent entre les mesures expérimentales et les calculs théoriques. Ainsi, la simple et double capture ont des ordres de grandeur comparables. On note également que les différentes mesures baissent avec l'énergie de collision.

A contrario, le calcul théorique ne prend en compte que les collisions où le paramètre d'impact est suffisamment grand devant la taille du  $\text{C}_{60}$  : autrement dit les collisions centrales où la cage  $\text{C}_{60}$  est

traversée ne sont pas envisagés. Or, nous l'avons vu, la formation de  $\text{He}^0$  dans les mesures d'Afrosimov et al. est principalement corrélée au processus de multifragmentation. Nous savons que la multifragmentation correspond aux collisions les plus violentes, c'est-à-dire probablement les collisions les plus centrales. Il n'est donc peut-être pas tout à fait correct de comparer la DC théorique avec la formation de  $\text{He}^0$  : la DC théorique est peut-être de ce point de vue sous-estimée.

On peut également évoquer le processus d'autoionisation de l' $\text{He}^0$  qui ne peut être distingué expérimentalement de la simple capture. Ce défaut d'identification induit une surestimation de la formation  $\text{He}^+$  et une sous-estimation de la formation  $\text{He}^0$ . Si ce processus est effectivement possible, il ne peut être considéré comme prépondérant. Il ne peut en outre pas expliquer la différence de valeur numérique entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques.

Pour finir sur ce point, je précise que les calculs théoriques sont en cours d'extension par la même équipe hispano-française. Il s'agit en l'occurrence d'augmenter la taille de la base des états moléculaires. Cette amélioration induira une meilleure précision des calculs. Elle permettra également une exploration vers des énergies de collision plus élevées, pour une comparaison expérience-théorie plus directe.



# Chapitre 5. SPECTROSCOPIE DES ÉLECTRONS

---

Dans le chapitre précédent, les mesures de sections efficaces ont conduit à la mise en évidence des dépendances des mécanismes de fragmentation et d'ionisation de la molécule  $C_{60}$ .

Dans la recherche des paramètres collisionnels, la vitesse de collision est apparue, sans surprise, comme la grandeur clé pour analyser les phénomènes de capture et d'ionisation. Cependant, les mécanismes d'ionisation sont nombreux et divers (cf. Introduction), et la connaissance des sections efficaces absolues de ce phénomène ne permet pas de comprendre la nature des processus d'ionisation du  $C_{60}$ .

Pour les mécanismes de fragmentation (multifragmentation, évaporation et fission asymétrique), l'introduction de l'énergie déposée a été nécessaire, mais n'a pas résolu tous les problèmes de représentation (pas de loi d'échelle mise en évidence pour la fission asymétrique et l'évaporation, « hook » des données de  $H^+$ ). La représentation en fonction de l'énergie déposée pose le problème de la répartition de l'énergie entre les degrés de liberté interne du  $C_{60}$  et les électrons (avant la fragmentation, temps très courts de l'ordre de la fs) et, entre les fragments produits et éventuellement de nouveaux électrons éjectés (après la fragmentation, temps de l'ordre de la ps). La compréhension des problèmes de représentation passe par la connaissance de ces différentes répartitions. Dans l'introduction, j'ai notamment rappelé quelques grandeurs qui marquent l'importance de l'ionisation dans la dissipation de l'énergie déposée dans la cible : lorsque la vitesse excède 1,4 u.a., 80 à 90 % de l'énergie déposée est dépensée dans l'ionisation avec une énergie cinétique moyenne autour de 30 eV [80]. Ce constat très général est né de l'analyse des collisions atome-atome ou atome-« petite » molécule, petite par comparaison avec le fullerène  $C_{60}$ . La connaissance de l'énergie emportée par les électrons éjectés apparaît par ce constat nécessaire pour obtenir quelques indices sur l'évolution de l'énergie interne du  $C_{60}$  juste après l'éjection des électrons.

La spectroscopie d'électrons du  $C_{60}$ , très peu réalisée expérimentalement et explorée théoriquement (plus généralement c'est le cas de l'ensemble des agrégats (cf. Introduction)), est ainsi une étape nécessaire vers la compréhension des processus d'émission électronique et l'analyse de la répartition de l'énergie d'excitation du système.

## 5.1 Spectroscopie d'électrons du C<sub>60</sub>

Dans un premier temps, nous avons mesuré les spectres d'énergie des électrons éjectés à 35° par la C<sub>60</sub> en collision avec quatre différents projectiles monochargés (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, He<sup>+</sup>) et sur l'ensemble de la gamme de vitesse accessible.

### 5.1.1 Présentation des résultats expérimentaux

La Figure 94 montre les spectres des sections efficaces doublement différentielles d'émission électronique à 35° du C<sub>60</sub>, notées :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}$$

où E est l'énergie de l'électron émis à  $\theta=35^\circ$  dans l'angle solide  $\Omega$ .

Deux représentations semi-logarithmiques sont proposées pour mettre en évidence certaines des propriétés des spectres. Tous les spectres présentent en effet une structure commune, unique et piquée à des énergies supérieures à 5 eV (particulièrement visible dans la représentation du bas).

La présence de cette structure est éloignée de la forme générale des spectres d'électrons qui est un fond continu d'ionisation piquée à 0 eV avec dans certains cas des pics ou des structures particulières qui y sont superposées (voir Introduction, Figure 19 en particulier). Cette forme des spectres d'électrons est considérée comme une constante de la spectroscopie des électrons quel que soit le système.

Nos mesures réalisées avec le C<sub>60</sub> ne cadrent pas dans le schéma général des spectres d'électrons, établis pour majorité à partir des collisions atome-atome. L'« absence » d'électrons de basse énergie n'est donc pas une propriété généralement observée. Pour s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un défaut de détection expérimentale<sup>31</sup>, nous avons mesuré le spectre d'électrons H<sup>+</sup>+Ar<sup>0</sup> (cf. Figure 41) où les électrons de basse énergie sont apparus correctement détectés. Nous avons ainsi vérifié que l'utilisation du C<sub>60</sub> n'a pas engendré de problèmes particuliers de détection des électrons de basse énergie.

L'absence des électrons de basse énergie dans la spectroscopie des électrons du C<sub>60</sub> est ainsi confirmée comme une propriété de la molécule.

L'énergie correspondant au maximum de chaque spectre d'électrons augmente avec l'énergie de collision. Cette remarque est valable pour tous les projectiles. Il en est de même pour la largeur des spectres qui augmentent avec la vitesse de collision pour tous les projectiles.

#### *Nature du projectile*

On peut également remarquer la forte influence de la nature du projectile. De manière singulière, le proton présente les spectres les plus étendus en énergie, alors que l'énergie déposée est la moins importante de tous les projectiles employés. L'augmentation de l'énergie du maximum du pic et l'élargissement de la structure avec l'augmentation de l'énergie de collision est particulièrement intéressant. En comparant les projectiles, on s'aperçoit que les spectres d'électrons sont d'autant moins larges que la masse du projectile augmente.

Dans le cas du proton, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'énergie déposée dans le C<sub>60</sub> passe par un maximum sur la gamme de vitesse explorée dans nos études. L'énergie cinétique des électrons émis par le C<sub>60</sub> après collision avec des monochargés ne semble donc pas proportionnelle à la quantité d'énergie déposée.

---

<sup>31</sup> Le C<sub>60</sub> est en effet un isolant dont le dépôt sur les surfaces vues par les électrons peut alors générer des problèmes de détection.

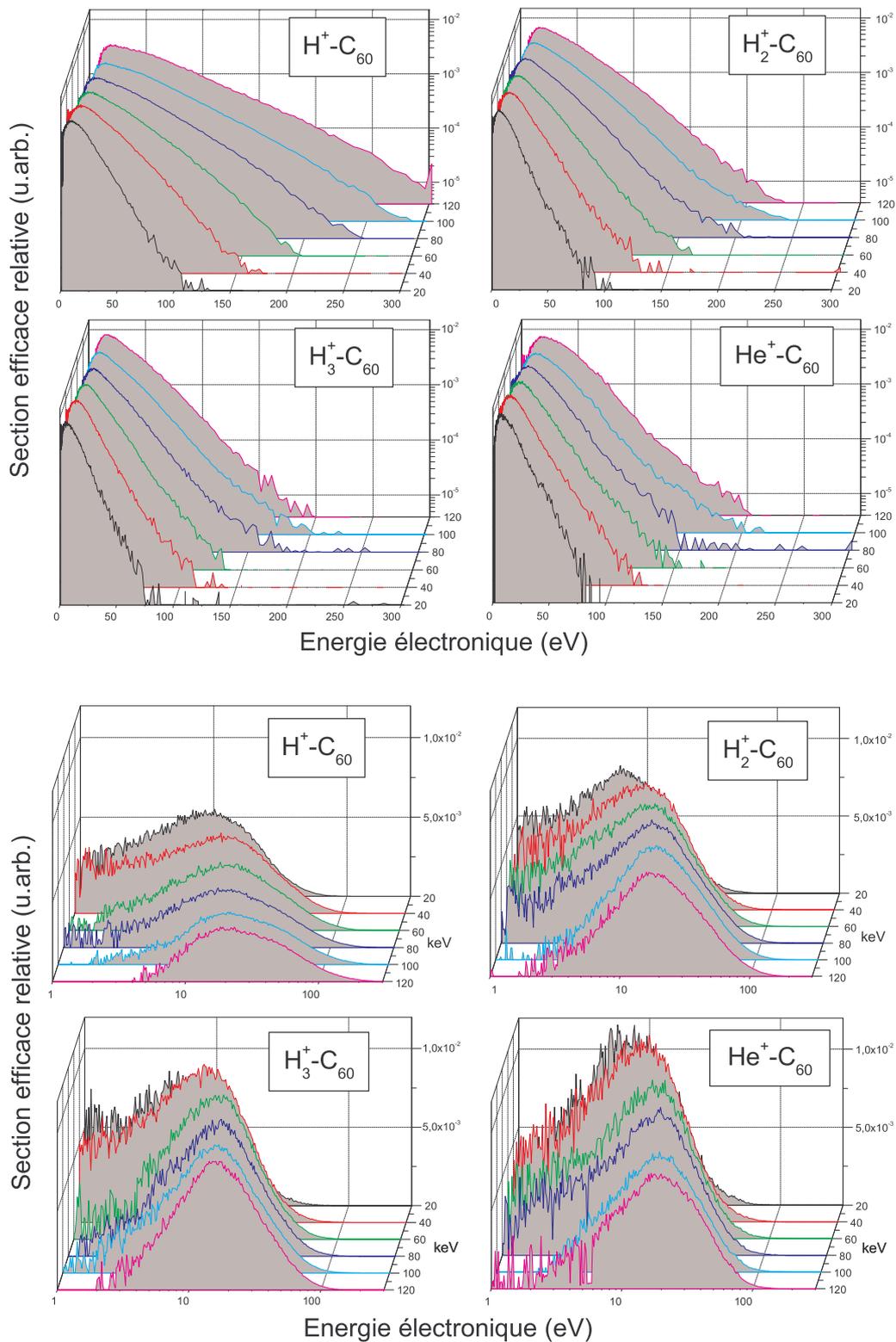


Figure 94 Spectroscopie des électrons émis à 35° par les collisions  $H_n^+, He^+ \rightarrow C_{60}$ .

Axe X : énergie électronique. Axe Y : énergie de collision. Axe Z : section efficace relative.

Deux représentations semi-logarithmiques sont proposées : la première permet de remarquer l'élargissement des distributions avec l'augmentation de la vitesse de collision ; la seconde montre l'augmentation de l'énergie la plus probable. Tous les spectres sont normalisés (expérience de type SES cf. chapitre 2).

### 5.1.2 Caractérisation des spectres expérimentaux : Energie du maximum, Energie moyenne, Largeur à mi-hauteur et Section efficace d'ionisation

A partir des spectres expérimentaux que nous venons de présenter, nous pouvons effectuer plusieurs mesures qui vont nous permettre de les analyser plus en détails.

#### *Energie la plus probable*

L'énergie la plus probable est l'énergie de l'électron où la section efficace est maximale. La Figure 95 montre l'évolution de cette caractéristique spectrale en fonction de la vitesse de collision.

On remarque (Figure 95) une dépendance commune pour l'ensemble des projectiles (voir ligne droite en pointillé), avec une augmentation linéaire en fonction du logarithme de la vitesse du projectile :

$$E_{\max} [\text{eV}] = (12,46 \pm 0,06) + (25,68 \pm 0,42) \times \log v[\text{u.a.}] \text{ pour } H_{n=1,2,3}^+ \quad (5.1a)$$

$$E_{\max} [\text{eV}] = (17,23 \pm 0,22) + (30,21 \pm 0,72) \times \log v[\text{u.a.}] \text{ pour } He^+ \quad (5.1b)$$

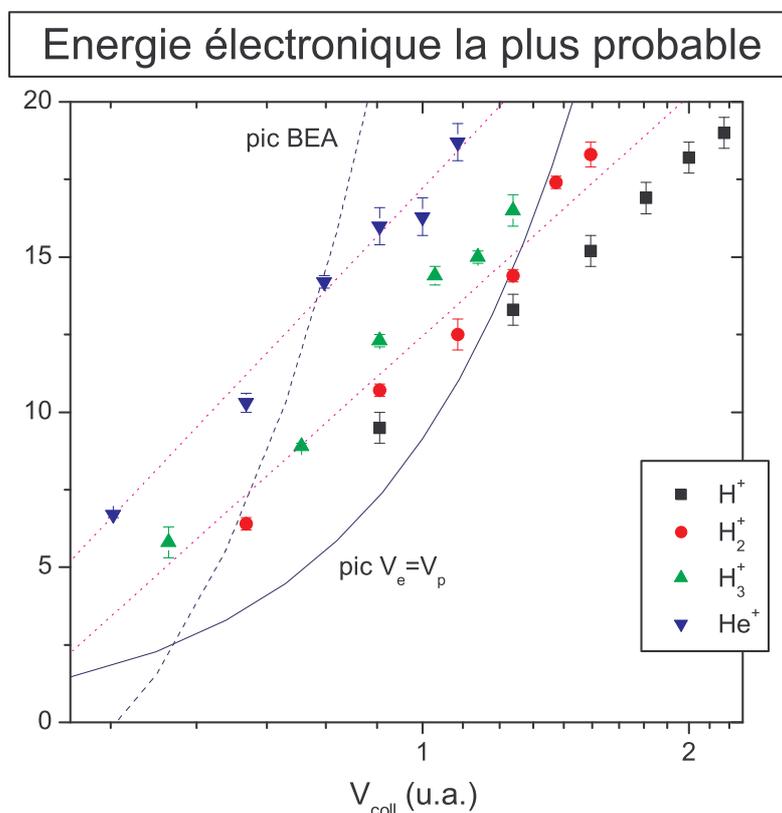


Figure 95 Energie la plus probable des distributions électroniques à 35° en fonction de la vitesse de collision.

A noter l'échelle logarithmique en abscisses. Le maximum dépend linéairement du logarithme de la vitesse.

#### *Energie moyenne et largeur à mi-hauteur*

La structure observée est commune à tous les projectiles et à toutes les énergies, et peut donc laisser imaginer que cette dernière est liée à une propriété intrinsèque au C<sub>60</sub>. Cependant, la largeur et le maximum du pic semblent montrer une dépendance nette en fonction du projectile.

La Figure 96 montre l'évolution de l'énergie cinétique moyenne des électrons (à gauche) et de la largeur des pics (à droite). En fonction de la vitesse de collision, l'ensemble des résultats de  $H_n^+$  montre une similarité remarquable dans leur comportement général :

$$E_{\text{moy}}[\text{eV}] = -31,4 + 34,6 \exp\left(\frac{v[\text{u.a.}]}{2,22}\right) \quad (5.2a)$$

$$\Delta E_{\text{FWHM}}[\text{eV}] = (27,01 \pm 0,64) \times \{v[\text{u.a.}] - (0,05 \pm 0,03)\} \quad (5.3a)$$

$He^+$  présente des dépendances particulières :

$$E_{\text{moy}}[\text{eV}] = -5,7 + 11,4 \exp\left(\frac{v[\text{u.a.}]}{0,857}\right) \quad (5.2b)$$

$$\Delta E_{\text{FWHM}}[\text{eV}] = (34,96 \pm 5,24) \times \{v[\text{u.a.}] - (0,02 \pm 0,12)\} \quad (5.3b)$$

Les données de  $H^+$  suffisent à remarquer que l'énergie déposée n'est pas un bon paramètre pour représenter les distributions d'électrons (le maximum d'énergie déposée est dépassé mais les différentes grandeurs continuent à augmenter avec la vitesse).

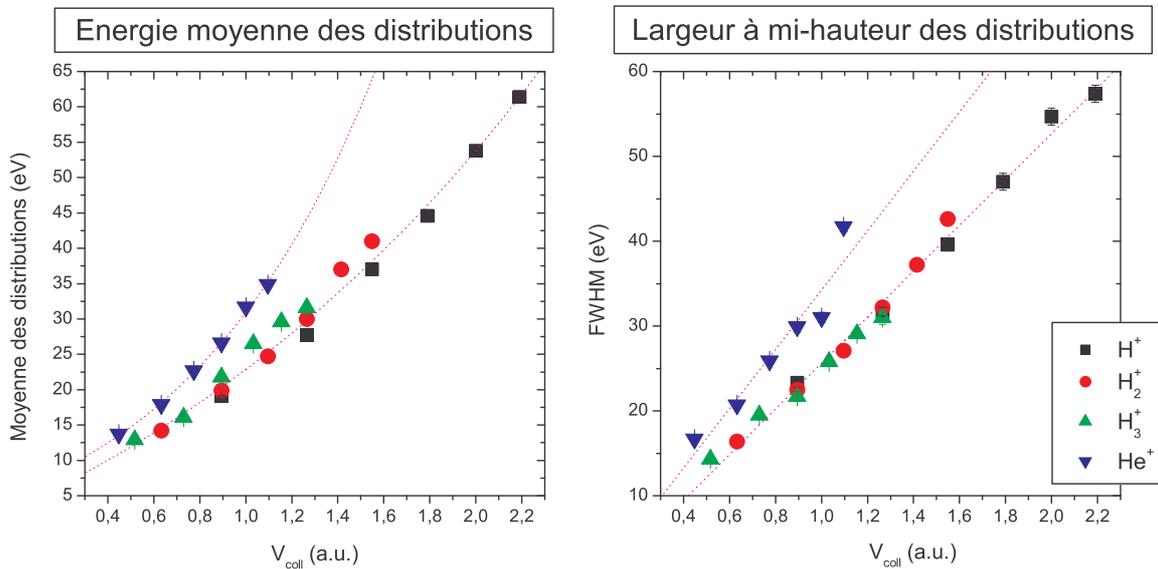


Figure 96 Energie moyenne et largeur à mi-hauteur des distributions électroniques à  $35^\circ$  en fonction de la vitesse de collision.

### Section efficace d'ionisation à $35^\circ$

En intégrant les distributions d'énergie électronique sur l'énergie, on obtient la section efficace simplement différentielle d'ionisation à  $35^\circ$  :

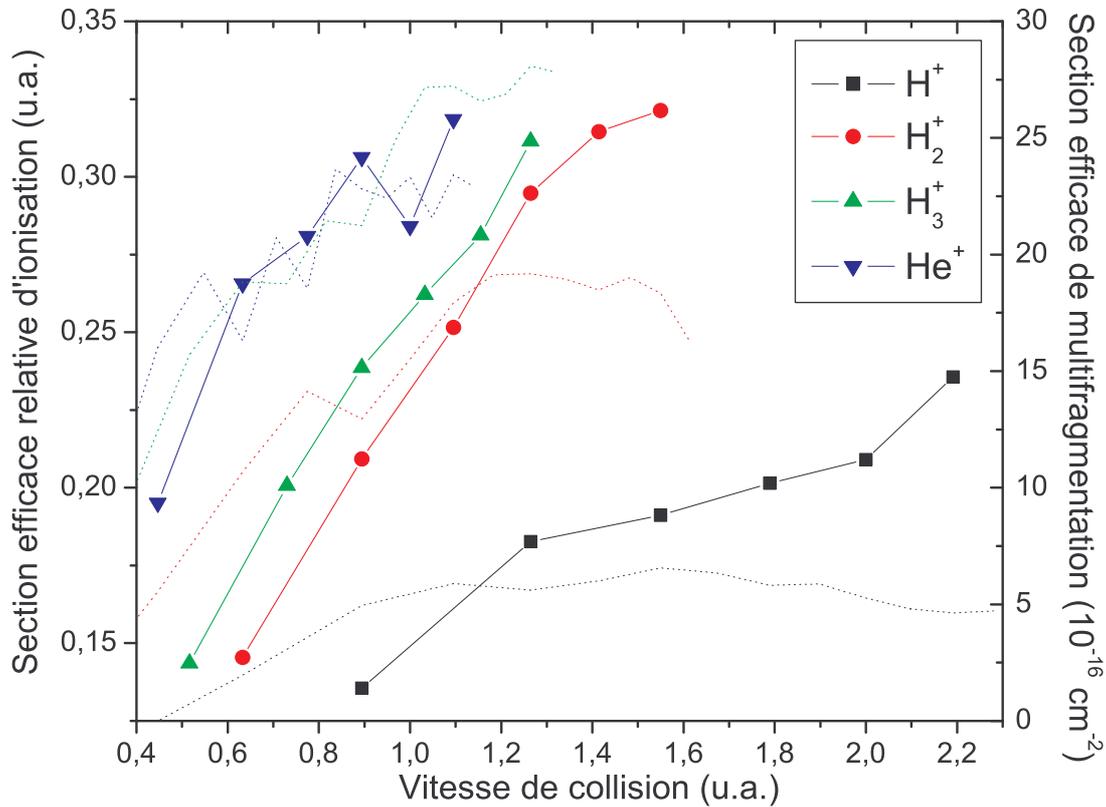
$$\frac{\partial \sigma(\Omega)}{\partial \Omega} = \int_0^\infty \frac{\partial^2 \sigma(\Omega, E)}{\partial \Omega \partial E} dE \quad (5.4)$$

Cette mesure est présentée Figure 97. Comme l'on pouvait s'y attendre à la vue de l'élargissement des spectres avec l'augmentation de la vitesse de collision, les sections efficaces d'ionisation augmentent avec la vitesse de collision. Chaque projectile a, de plus, une dépendance particulière même si l'augmentation est pour chacun à peu près linéaire. La masse du projectile semble jouer un rôle important puisque les sections efficaces d'ionisation sont d'autant plus importantes que le projectile est lourd : le nombre d'électrons émis apparaît augmenter avec la masse du projectile. Enfin, les données de  $H^+$ , qui ne présentent pas de maximum avec la vitesse de collision, paraissent exclure l'énergie déposée comme un paramètre correct à envisager, du moins pour notre angle d'émission.

Les dépendances en fonction de la vitesse en unité atomique sont les suivantes :

$$\frac{\partial\sigma(\Omega)}{\partial\Omega} = \begin{cases} (0,085 \pm 0,015) + (0,067 \pm 0,009)v \rightarrow \text{H}^+ \\ (0,028 \pm 0,019) + (0,200 \pm 0,016)v \rightarrow \text{H}_2^+ \\ (0,038 \pm 0,010) + (0,216 \pm 0,010)v \rightarrow \text{H}_3^+ \\ (0,143 \pm 0,032) + (0,163 \pm 0,039)v \rightarrow \text{He}^+ \end{cases} \quad (5.5a-d)$$

On remarque que la pente augmente avec la masse du projectile.



**Figure 97** Section efficace d'ionisation à 35° d'angle d'émission en fonction de la vitesse de collision.

En pointillé, sont tracées les sections efficaces de multifragmentation (cf. Figure 86) dont l'échelle correspondante est celle de droite.

Ces sections efficaces d'ionisation présentent quelques analogies avec les sections efficaces de multifragmentation dont la mesure a été présentée dans le chapitre précédent (qui est rappelée Figure 97 par les courbes en pointillé, échelle de droite). Je rappelle que les sections efficaces de multifragmentation suivent une loi d'échelle en fonction de l'énergie déposée, ce qui n'est pas le cas des sections efficaces d'ionisation. On observe pourtant que l'augmentation de l'ionisation (i.e. nombre d'électrons émis) va de pair avec l'augmentation de la multifragmentation (explosion de la cage  $C_{60}$ ). Il semble alors qu'un lien existe entre l'intensité du processus de multifragmentation et le nombre d'électrons émis. Cependant, les sections efficaces de multifragmentation atteignent un maximum avec le maximum de l'énergie déposée (cas de  $\text{H}^+$  particulièrement), ce qui n'est pas le cas des sections efficaces d'ionisation qui augmentent linéairement avec la vitesse. L'analogie (et le lien) ne peut donc être valable qu'en deçà du maximum de l'énergie déposée : ce paramètre ne peut donc offrir d'interprétation acceptable. La vitesse de collision doit être considérée comme le paramètre majeur pour comprendre l'évolution des énergies cinétiques des électrons.

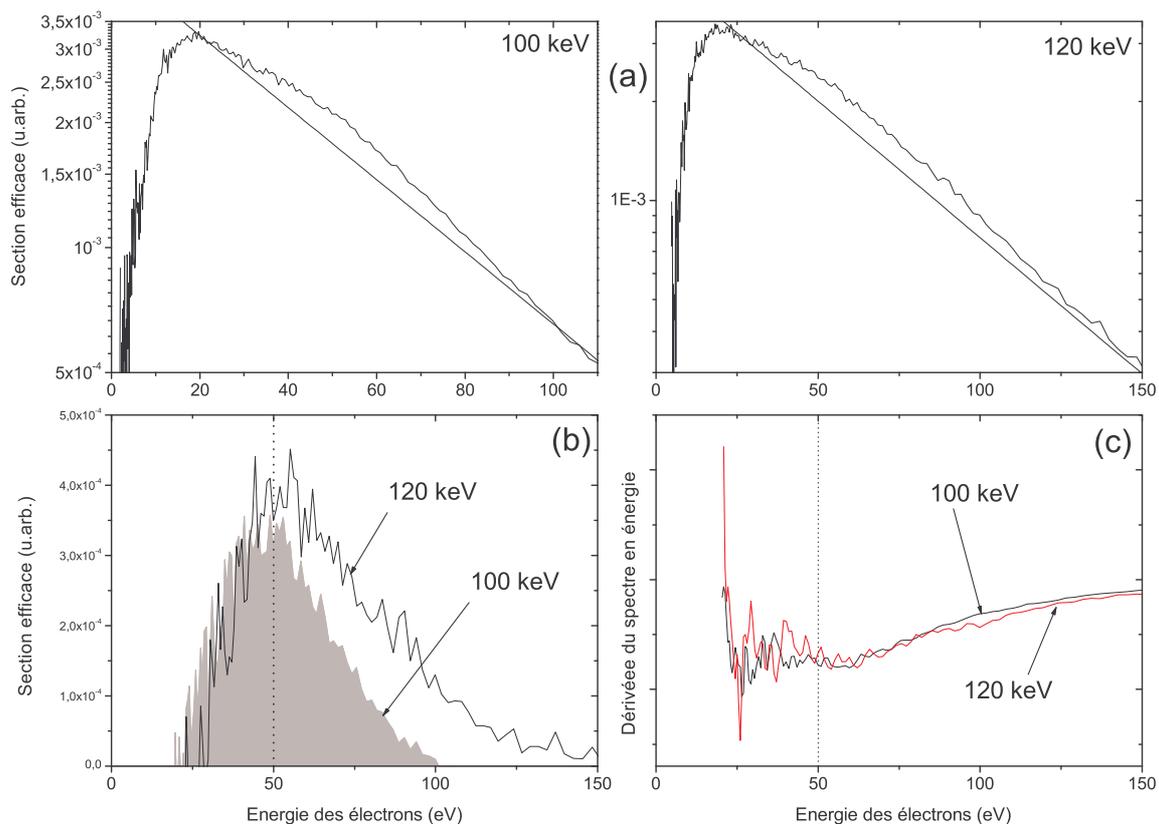
### *Structure particulière autour de 50 eV*

Les spectres de  $H^+$  à 100 et 120 keV laissent apparaître une structure autour de 50 eV.

Il est possible d'extraire cette structure particulière par soustraction du fond continu (cf. Figure 98(a)). La soustraction suppose que cette structure s'ajoute au spectre d'électron initial. La Figure 98(b) montre les deux structures après soustraction. Chacune d'entre elles est centrée autour de 50 eV. Celle de 120 keV apparaît plus large qu'à 100 keV.

On peut également mettre en évidence cette structure en dérivant le spectre expérimental par rapport à l'énergie des électrons (comme dans [187] par exemple). Les dérivées des spectres à 100 et 120 keV sont ainsi montrées Figure 98(c). On constate ainsi qu'il y a plusieurs changements de pente autour de 50 eV, confirmant la présence d'une structure. De plus, les dérivées des deux spectres présentent de très fortes analogies. Il semble donc qu'une structure particulière existe autour de 50 eV.

La présence de cette structure n'est pour l'instant pas comprise.



**Figure 98 Structure à 50 eV des spectres d'électrons à 100 et 120 keV du proton.**

(a) Spectres initiaux ; la ligne droite est le fond continu utilisé pour extraire les structures (échelle semi-log).

(b) Structures à 50 eV pour le proton à 100 et 120 keV (échelle linéaire).

(c) Dérivées des spectres d'électrons autour de 50 eV pour le proton à 100 et 120 keV.

### *En résumé ...*

Les caractéristiques des spectres d'électrons à  $35^\circ$  du  $C_{60}$  en collision avec des ions monochargés suivent des lois empiriques en fonction de la vitesse de collision :

$$\frac{\partial \sigma(\Omega)}{\partial \Omega} = \int_0^\infty \frac{\partial^2 \sigma(\Omega, E)}{\partial \Omega \partial E} dE \propto v_p \quad (5.6)$$

$$\langle E_c \rangle = \frac{\int E \frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega} dE}{\int \frac{\partial^2 \sigma(E, \Omega)}{\partial E \partial \Omega} dE} \propto \exp(v_p) \quad (5.7)$$

$$\Delta E_{\text{FWHM}} \propto v_p \quad (5.8)$$

$$E_{\text{max}} \propto \log(v_p) \quad (5.9)$$

où  $E$  est l'énergie de l'électron ionisé et  $v_p$  la vitesse du projectile ou vitesse de collision.

### 5.1.3 Discussion et interprétation

#### *Comparaison avec les mécanismes connus*

Nous l'avons vu dans l'Introduction (chapitre à consulter pour plus de détails sur les mécanismes envisagés), un ensemble de processus bien connu, dans le cas des collisions atome-atome ou « petite » molécule, peut être à l'origine de la structure piquée que nous observons. Pour relier notre structure à l'un de ces mécanismes, l'énergie la plus probable est une grandeur intéressante.

La Figure 95 montre l'évolution de l'énergie électronique la plus probable en fonction de la vitesse de collision. Nous avons remarqué au §5.1.2 que cette grandeur est proportionnelle au logarithme de la vitesse de collision, pour tous les projectiles employés (équation 5.9).

Sur cette même Figure 95, est tracée également la position énergétique des maxima théoriques pour (i) la *collision binaire* (BEA) et (ii) le *mécanisme*  $\vec{v}_e = \vec{v}_p$ <sup>32</sup> (où  $\vec{v}_p$  est le vecteur vitesse du projectile). Aucun de ces deux mécanismes, qui ont des dépendances linéaires avec la vitesse de collision, ne reproduit les résultats expérimentaux (voir les réseaux de courbe sur la Figure 95). On peut également voir les deux exemples montrés Figure 99.

A propos du mécanisme (ii), il faut garder à l'esprit que notre analyse des énergies électroniques est réalisée à un angle de 35° par rapport à la direction du faisceau ce qui ne permet d'analyser directement le phénomène. L'étude théorique de M. Groß et C. Guet [91] montre que la distribution angulaire de ce type d'électrons issu d'un agrégat métallique est piquée à 0° : à 35°, le nombre d'électrons émis avec une vitesse proche de celle du projectile est négligeable (voir figure 3 de [91]). La contribution de ce type d'électrons peut donc être attendue comme négligeable dans nos distributions.

Le *mécanisme SPE (Saddle point electron)* est généré par l'influence de la charge du projectile et de la cible ionisée. La vitesse de ces électrons est alors proportionnelle à la vitesse du projectile : dans le cas de deux charges simples par exemple (projectile monochargé et cible ionisée une fois) la vitesse de l'électron est  $v_p/2$  [96, 101]. On constate que ce n'est pas le cas de nos mesures, avec une loi proportionnelle au logarithme de la vitesse.

On peut donc ainsi exclure ces différents processus comme les processus dominants de l'ionisation du fullerène  $C_{60}$ . De plus, l'absence de structure typique aux projectiles avec au moins un électron encore lié ( $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $He^+$ ) comparé au résultat du proton montre que le *processus ELC*<sup>33</sup> n'est pas non plus un candidat satisfaisant. Au vu du nombre d'électrons délocalisés du  $C_{60}$  et du nombre d'électrons sur les projectiles (deux au maximum), il n'est pas surprenant que ce processus ne soit pas dominant.

<sup>32</sup> Mécanisme ECC : les électrons émis sont capturés dans le continuum du projectile et acquièrent sa vitesse et sa direction (cf. Introduction).

<sup>33</sup> *Electron Loss in the Continuum* : perte d'électrons du projectile dans le continuum (cf. Introduction).

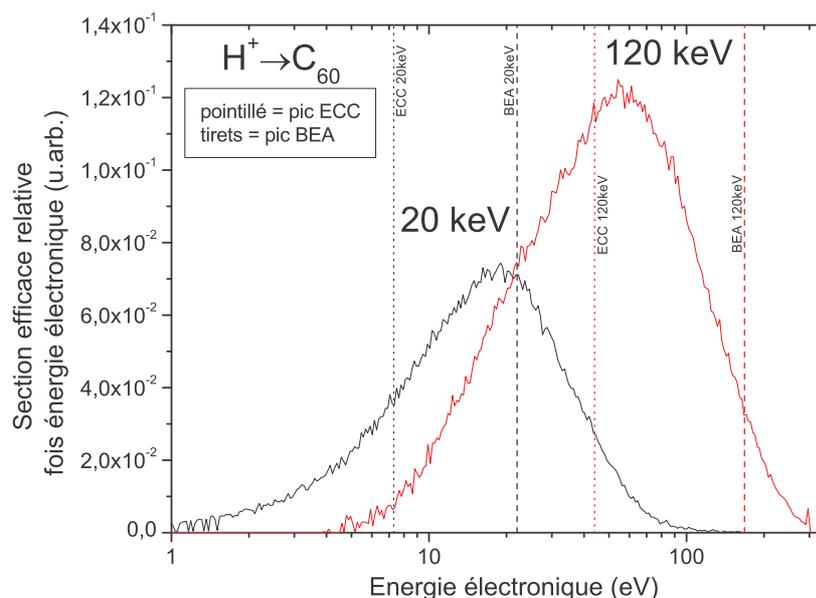


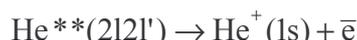
Figure 99 Spectres d'électrons expérimentaux comparés aux positions théoriques des pics ECC et BEA.

L'excitation plasmon a été observée pour le  $C_{60}$  avec des excitations laser [119-121]. Des photoélectrons centrés à 20 eV ont été observés [119-121] en accord avec un calcul théorique [114]. Ces études ont également montré que l'excitation plasmon simple induisait quasi-exclusivement une émission électronique. Nos mesures de spectroscopie d'électrons ne montrent cependant pas de pic systématique à 20 eV. L'excitation plasmon ne nous apparaît donc pas comme un phénomène important.

Dans le cas de  $He^+$ , les états auto-ionisants de l'hélium doivent être considérés. En collision avec des cibles atomiques, la capture électronique simple peut être accompagnée par l'excitation d'un électron de la couche 1s de He :



La configuration  $He(2l2l')$  est auto-ionisante :



Un phénomène de capture primaire peut ainsi conduire à l'émission de ces électrons. Les énergies typiques de ces électrons sont aux alentours de 35 eV majoritairement (configurations  $2sns \ ^1S$ ,  $2pnp \ ^1P/^1D$  et  $sp2n \ ^3P^0$ ) et 40 eV. En tenant compte de l'effet Doppler, la raie à 35 eV est décalée vers 51,7 eV à 20 keV jusqu'à 76,6 eV à 120 keV. Ces valeurs sont très supérieures aux valeurs de l'énergie cinétique la plus probable (Figure 95). Comme nous ne voyons pas d'autres structures, ce mécanisme également peut être négligé.

Les processus énumérés plus haut, qui sont, d'un point de vue général, les mécanismes principaux à l'origine de structures sur les spectres d'électrons, ne sont pas en accord avec nos observations expérimentales sur le  $C_{60}$ .

Un mécanisme n'a pas encore été évoqué. Il s'agit de la résonance de forme [105]. Les forces coulombiennes et centrifuge agissant sur les électrons ionisés peuvent en effet générer un puits de potentiel. La barrière de potentiel à franchir piège les électrons pour une énergie de résonance particulière, mais seulement pour des propriétés particulières des états du continuum. L'état lié (molécule ionisée-électron) a une certaine durée de vie : c'est un état transitoire. Lorsque les électrons ont une énergie hors résonance, leur fonction d'onde est délocalisée. Les calculs DFT de [107, 108] sur la photoionisation du  $C_{60}$  ont montré la présence de résonances de forme à faible énergie électronique.

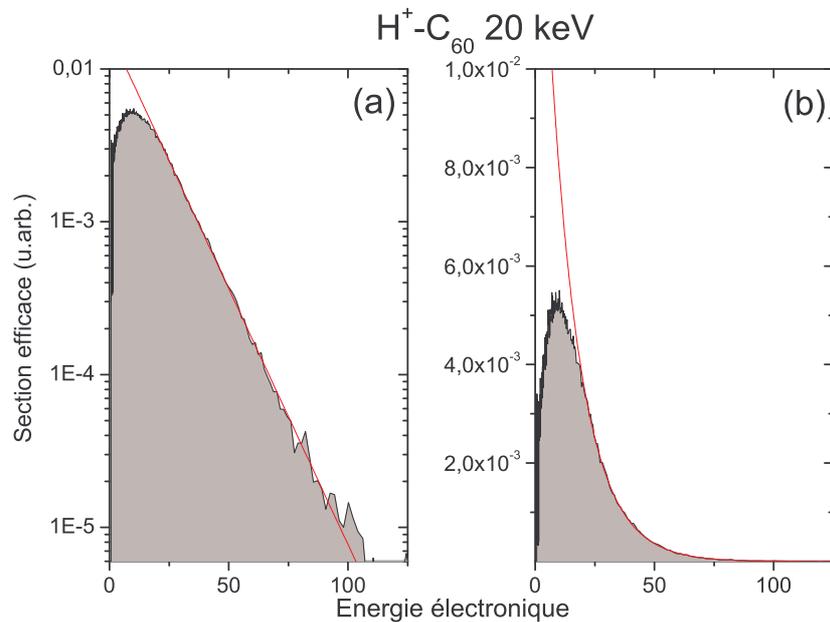
Cependant, ce processus, à lui seul, ne peut expliquer l'absence des électrons de basse énergie puisque le piégeage ne marche que pour des énergies électroniques particulières. La résonance de forme induit des structures très localisées en énergie.

### **Comportement aux hautes énergies : loi empirique de Rudd**

Pour les hautes énergies électroniques, le logarithme de la section efficace doublement différentielle (à 35°) a un comportement linéaire avec l'énergie de l'électron :

$$\log \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = aE + b \quad (a, b < 0) \quad (5.10)$$

ce qui induit une dépendance exponentielle de la section efficace doublement différentielle. Un exemple typique est montré Figure 100. Deux représentations sont proposées (semi-logarithmique et linéaire) qui permettent d'apprécier la dépendance des spectres électroniques pour la pente à haute énergie. Ce comportement est général pour tous les spectres mesurés quel que soit le projectile.



**Figure 100** Dépendance aux hautes énergies électroniques de la section efficace doublement différentielle.

Exemple choisi : H<sup>+</sup>-C<sub>60</sub> à 20 keV.

Spectre grisé = spectroscopie d'électrons. Ligne continue = fit aux hautes énergies.

(a) représentation semi-logarithmique. (b) représentation linéaire.

Les mesures du facteur  $a$  (de l'équation 5.10), en fonction de la vitesse de collision, sont présentées Figure 101 pour les différents projectiles employés. L'influence de la nature du projectile disparaît pour presque tous les projectiles ; seul He<sup>+</sup> (cette fois-ci encore) est décalé mais très légèrement et en conservant la même loi. Ainsi, seule la vitesse de collision est le paramètre à considérer pour la section efficace doublement différentielle d'émission électronique pour de grandes énergies d'électrons (>50 eV à peu près dans notre cas).

On peut parfaitement interpoler les courbes de la pente par des lois inverses de la vitesse de collision :

$$a(\text{H}_{n=1,2,3}^+) = \frac{-0,026}{v[\text{u.a.}]} \quad \text{et} \quad a(\text{He}^+) = \frac{-0,020}{v[\text{u.a.}]} \quad (5.11)$$

En analysant les sections efficaces d'émission d'électrons de six différents gaz en collision avec H<sup>+</sup> et H<sup>0</sup>, M.E. Rudd [144, 188] a établi une loi empirique sur la section efficace simplement différentielle :

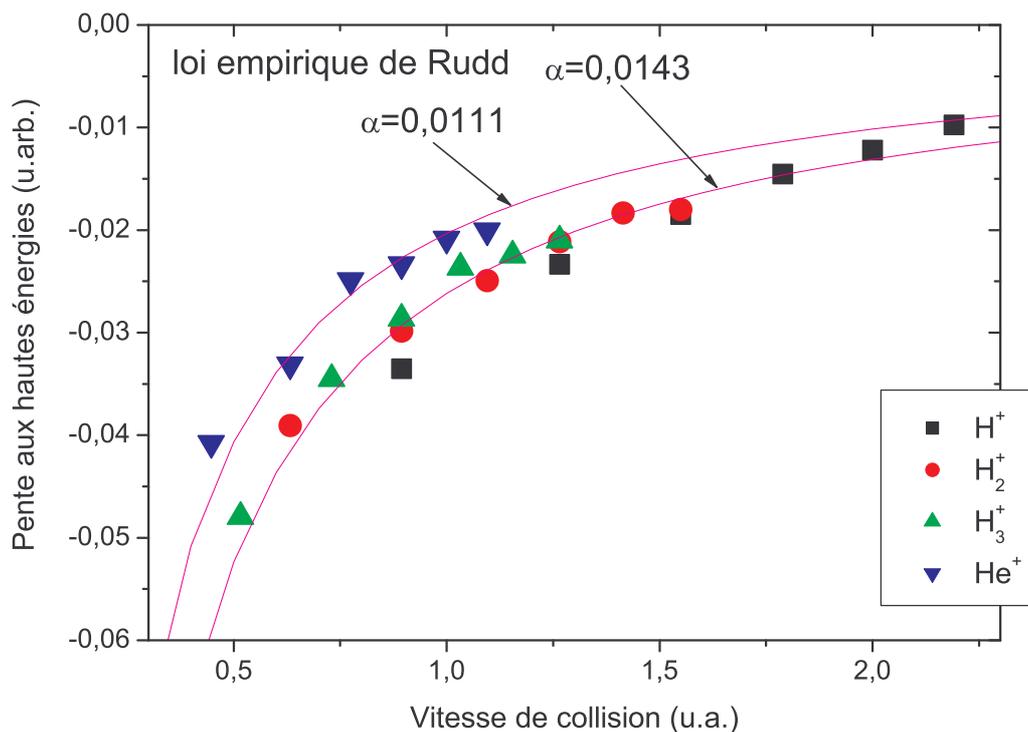
$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} \propto \exp\left(-\frac{\alpha E}{\sqrt{I_c T}}\right) \quad (5.12)$$

où  $I_c$  est le potentiel d'ionisation de la cible,  $T = \frac{1}{2} m_e v_p^2$  est l'énergie équivalente électron du projectile et  $E$  est l'énergie de l'électron éjecté.  $\alpha$  est un paramètre ajustable sans dimension, qui dépend de la nature du gaz cible : pour l'instant, ont été mesurés [188]  $\alpha=1,28$  pour  $H_2$  et  $He$ , et  $\alpha=0,91$  pour  $N_2$ ,  $O_2$  et  $Ne$ . Dans le cas de l'argon [144], cette loi empirique s'est avérée également valable pour les sections efficaces doublement différentielles surtout pour des angles d'émission inférieurs à  $110^\circ$  ; autour de  $30^\circ$ , cette loi a correctement reproduit la mesure expérimentale.

Cette loi présente une analogie remarquable avec notre observation expérimentale. On établit en comparant les équations 5.10 et 5.12 la relation suivante :

$$a \ln 10 = -\frac{\alpha}{\sqrt{I_c T}} \Rightarrow a = -\frac{\alpha}{\ln 10 \sqrt{I_c T}} \Rightarrow a \propto \frac{1}{v_p} \quad (5.13)$$

D'après la loi,  $a$  est inversement proportionnel à la vitesse de collision : c'est ce que nous avons observé (cf. équation 5.11). Avec  $\alpha=0,0143$ , les mesures expérimentales de la pente  $a$  de  $H_n^+$  sont parfaitement reproduites par la loi empirique de M.E. Rudd ; pour  $He^+$ ,  $\alpha$  est plus petit de 20 % environ avec  $\alpha=0,0111$  (cf. lignes continues sur la Figure 101).



**Figure 101** Pente des spectres d'électrons à haute énergie en fonction de la vitesse de collision.

Comme il n'existe que très peu de mesures du paramètre  $\alpha$  [188] et qu'il n'est relié à aucune propriété physique de la cible, il est bien difficile de savoir si le paramètre  $\alpha$  que nous avons mesuré ici est valable ou pas. Une remarque peut cependant être faite sur l'évolution de ce paramètre avec la nature de la cible et plus particulièrement sa masse :  $\alpha$  diminue en effet avec l'augmentation de la masse de la cible. De plus, pour les masses très proches,  $\alpha$  a la même valeur [188] :  $H_2$  (masse = 2 u.a.) et  $He$  (4 u.a.)  $\alpha=1,28$  ;  $Ne$  (20 u.a.),  $N_2$  (28 u.a.) et  $O_2$  (32 u.a.)  $\alpha=0,91$ . Notre mesure sur le  $C_{60}$  qui a une masse beaucoup plus grande (720 u.a.) est en adéquation avec cette remarque puisque  $\alpha=0,0143/0,0111$  est beaucoup plus petit que les autres mesures. Il existe cependant trop peu de points

de mesure pour établir une loi générale. Enfin, la différence observée entre les projectiles  $H_n^+$  et  $He^+$  montre peut-être que le paramètre  $\alpha$  n'est pas entièrement indépendant de la nature du projectile.

Si l'on utilise la loi empirique pour les hautes énergies électroniques, la section efficace simplement différentielle et l'énergie moyenne électronique s'expriment par :

$$\frac{\partial\sigma(\Omega)}{\partial\Omega} = \frac{\sigma_0}{\beta} v_p \propto v_p$$

$$\langle E_c \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{4\beta}} v_p \propto \sqrt{v_p}$$

Nous mesurons le même type de dépendance (linéaire avec la vitesse) pour la section efficace simplement différentielle. Pour l'énergie moyenne, la dépendance est complètement différente de la loi empirique. Comme le comportement à basse énergie est complètement différent de la loi empirique (cf. Figure 100), il n'est pas surprenant que l'énergie moyenne évolue différemment de cette loi. A l'inverse, l'intégrale des distributions électroniques, c'est-à-dire les sections simplement différentielles, est dominée par la partie à haute vitesse à cause de l'absence des électrons de basse énergie : c'est pourquoi la dépendance que nous mesurons est analogue à la loi empirique des hautes énergies.

En résumé, nous avons observé que la section efficace doublement différentielle d'émission électronique, pour les grandes énergies d'électrons, suit la loi :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \sigma_0(\Omega) e^{-\frac{\beta}{v_p} E} \quad (5.14)$$

où  $E$  est l'énergie de l'électron,  $v_p$  la vitesse de collision et  $\beta$  une constante :

$$\beta = \frac{\alpha}{\sqrt{\frac{1}{2} m_e I_c}}$$

où  $\alpha$  est un paramètre ajustable sans dimension semblant dépendre essentiellement de la nature de la cible,  $m_e$  la masse de l'électron et  $I_c$  le potentiel d'ionisation de la cible.

### **Potentiel central : une explication possible de la forme des spectres d'électron du $C_{60}$**

La comparaison avec la forme générale des spectres d'électrons montre une « absence » des électrons de basse énergie sur les spectres d'électrons du  $C_{60}$ . La structure de ces spectres, piqués à des énergies dépendant de la vitesse de collision, ne trouve pas son origine dans les mécanismes communs responsables de structures particulières sur les spectres d'électrons (collisions binaires, ECC, ELC ...).

Dans le cadre d'un potentiel central (potentiel qui ne dépend que de la distance  $r$  à l'origine des coordonnées), les états de fort moment angulaire (qui sont ceux des électrons les moins liés) génèrent des barrières de potentiel, à l'origine de seuils qui peuvent empêcher l'émission d'électrons dont les énergies sont en deçà de ces seuils. Le potentiel du  $C_{60}$  peut, en effet, être considéré avec une symétrie sphérique. C'est équivalent à considérer le  $C_{60}$  comme une sphère de jellium. Le potentiel du  $C_{60}$  est alors un potentiel central. Ce n'est bien sûr qu'une approximation : le « vrai »  $C_{60}$  est une somme de 60 potentiels  $C^{4+}(1s^2)$  qui agissent sur les 240 électrons de valence, globalement délocalisés [114]. Cette approche a été utilisée par Ruiz et al. [76] pour calculer des sections efficaces d'échange de charge de  $He^{2+}-C_{60}$  (la méthode employée a été détaillée dans l'Introduction, §1.5.2). Enfin, Colavita et al. [107] note la forte influence de la composante sphérique du potentiel du  $C_{60}$ .

En mécanique quantique, on cherche à résoudre l'équation aux valeurs propres. Pour une particule de masse  $\mu$  soumise à un potentiel  $V$ , cette équation s'écrit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

où  $\vec{r}$  est le vecteur position,  $\varphi(\vec{r})$  et  $E$  sont respectivement les fonctions et énergies propres du système. Dans le cas d'un potentiel central,  $V$  ne dépend que de la distance  $r$  de la particule à l'origine :  $V=V(r)$ . Les coordonnées sphériques sont alors la représentation la mieux adaptée pour décrire ce cas ; le laplacien prend alors la forme suivante :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^2$$

où  $L^2$  est l'opérateur du moment cinétique :  $L^2 \varphi(\vec{r}) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \varphi(\vec{r})$ , où  $\ell$  est le moment angulaire de la fonction d'onde. Ce terme contient toute la dépendance angulaire de l'hamiltonien. L'équation aux valeurs propres s'écrit maintenant :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \varphi(r, \theta, \varphi) = E \varphi(r, \theta, \varphi)$$

La fonction propre  $\varphi(r, \theta, \varphi)$  peut s'écrire sous la forme découpée suivante :

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

tout en restant fonction propre de l'opérateur  $L^2$ .  $R(r)$  est la fonction radiale et  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  l'harmonique sphérique.

Après factorisation de l'équation aux valeurs propres par l'harmonique sphérique, on obtient l'équation radiale :

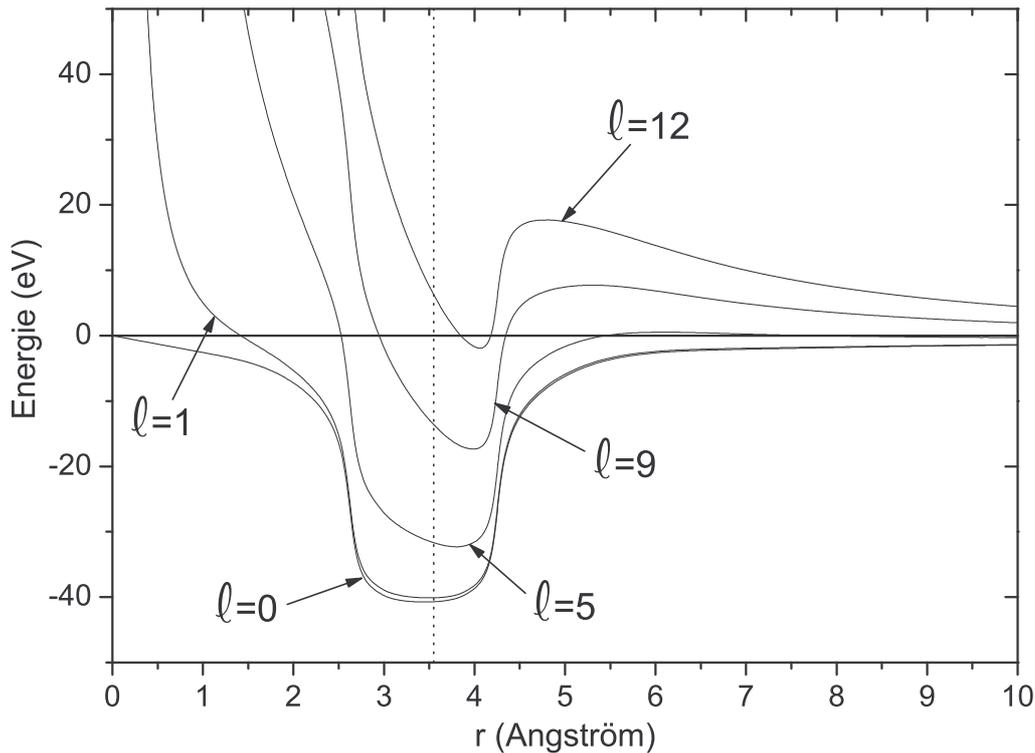
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

En conséquence, tout se passe comme si, dans un problème à une dimension, une particule de masse  $m$  subit l'influence d'un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(r)$  :

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (5.15)$$

Dans notre cas précis, nous prenons le potentiel issu d'un modèle de type jellium de Ruiz et al. [76], montré sur la Figure 102 ( $\ell=0$ ). Le potentiel effectif est donc constitué (i) d'une partie attractive  $V(r)$  et (ii) d'un potentiel central répulsif variant en  $1/r^2$  et en  $\ell(\ell+1)$ , appelé potentiel centrifuge.

Sur la Figure 102, les potentiels effectifs déterminés pour un électron pour différents  $\ell$  sont montrés en fonction de la distance par rapport au centre du fullerène. Pour  $\ell \geq 9$ , le potentiel présente une barrière de potentiel non négligeable. D'un point de vue classique, la présence de ces barrières implique nécessairement un seuil d'énergie pour l'émission électronique : en deçà du seuil, l'électron est piégé ; au-delà, l'électron est émis.



**Figure 102 Potentiels effectifs vus par un électron au voisinage d'un  $C_{60}$  dans le cas d'un potentiel central.**

Le potentiel effectif est la somme du potentiel du  $C_{60}$  et d'un terme lié au moment angulaire (cf. texte et équation 5.15). Le potentiel du  $C_{60}$  ( $l=0$ ) est tiré de [76]. La ligne pointillée correspond au rayon du fullerène.

Un début de simulation CTMC (à électron indépendant) a été réalisé par P. Moretto-Capelle (communication privée). Dans ce calcul classique, les potentiels électroniques sont ceux de l'équation 5.15. Les premiers résultats montrent que, pour certains moments angulaires ( $l \geq 9$ ), les électrons n'ayant pas assez d'énergie pour franchir la barrière de potentiel restent piégés. La conséquence est une émission défavorisée des électrons de basse énergie.

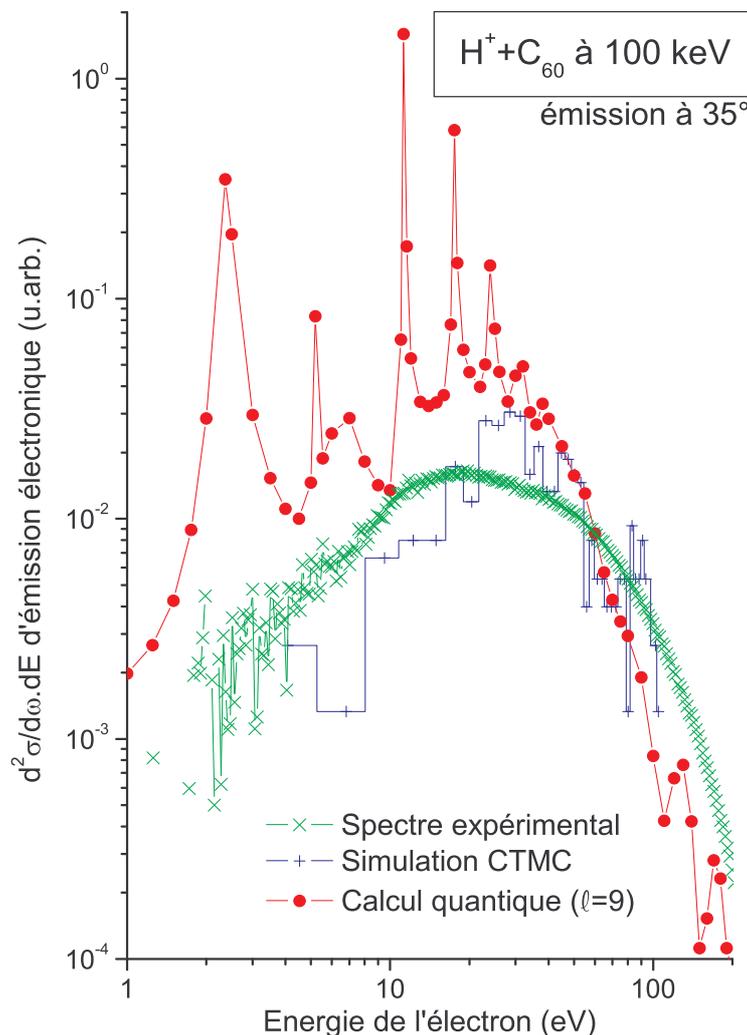
Sur la Figure 103, on peut voir la comparaison entre les sections efficaces expérimentales et la simulation CTMC, pour le système  $H^+ - C_{60}$  à 100 keV. Le résultat du calcul CTMC montre une structure du spectre électronique piquée à des énergies proches de la mesure expérimentale. Les états de fort moment angulaire peuvent donc être à l'origine de la structure observée des spectres d'électrons du  $C_{60}$ .

P. Moretto-Capelle (communication privée) a également mené un calcul quantique. La méthode employée est similaire à celle de [163, 189]. C'est une approche semi-classique où le projectile est traité classiquement et les électrons quantiquement. Sur la Figure 103, le résultat de ce calcul préliminaire est présenté pour l'état de moment cinétique  $l=9$ . Deux remarques sont suscitées par ce résultat : (i) l'enveloppe de la section efficace présente une structure proche du résultat expérimental (c'est-à-dire piquée à une énergie d'électron non-nulle) ; (ii) des pics se distinguent clairement.

La remarque (i) conforte l'hypothèse que les états de fort moment angulaire sont à l'origine de l'absence des électrons de basse énergie, d'autant plus que les spectres liés aux moments angulaires les plus bas (non montrés ici) sont piqués à 0 eV.

Les pics sont des pics de résonance de forme (cf. Introduction, §1.6.3). Ce phénomène n'est possible que pour certaines conditions de symétrie et de moment angulaire. Dans [107], Colavita et al. ont calculé les sections efficaces de photoionisation du  $C_{60}$  par utilisation de la DFT. Des pics de résonance de forme ont été également clairement identifiés. Ils constatent que les résonances de forme correspondent à des états de grands moments angulaires ( $l > 8$ ). De plus, les auteurs notent que toutes ces orbitales, étant anti-liantes, sont très faiblement couplées avec le continuum non résonnant : les électrons de basse énergie ne pénètrent alors pas dans le puits de potentiel et sont absents des spectres

d'ionisation liés à ces états. Cet effet (appelé résonance moléculaire géante) limite un peu plus l'absence des électrons de basse énergie, facilitant l'observation des résonances de forme. Ces résonances n'ont pas été observées sur nos spectres, peut-être par manque de comptage.



**Figure 103** Comparaison entre l'expérience et les calculs pour l'émission électronique du système  $H^+-C_{60}$  à 100 keV.

La simulation CTMC et le calcul quantique ont été réalisés par P. Moretto-Capelle (communication privée). Ces deux calculs ne concernent que l'émission électronique à  $35^\circ$ . Les trois spectres n'ont pas été normalisés entre eux.

Ainsi, la structure des spectres d'électrons expérimentaux peut trouver une explication dans la forme sphérique du potentiel du  $C_{60}$  (ce qui le rend proche d'un potentiel central) et l'influence des moments angulaires élevés (générant des seuils d'énergie). Le calcul quantique a mis en évidence des résonances de forme, mais que nous n'avons pas observé expérimentalement peut-être par manque de comptage. Une extension expérimentale à cette étude serait d'augmenter la statistique sur les spectres d'électron pour espérer voir d'éventuelles résonances de forme.

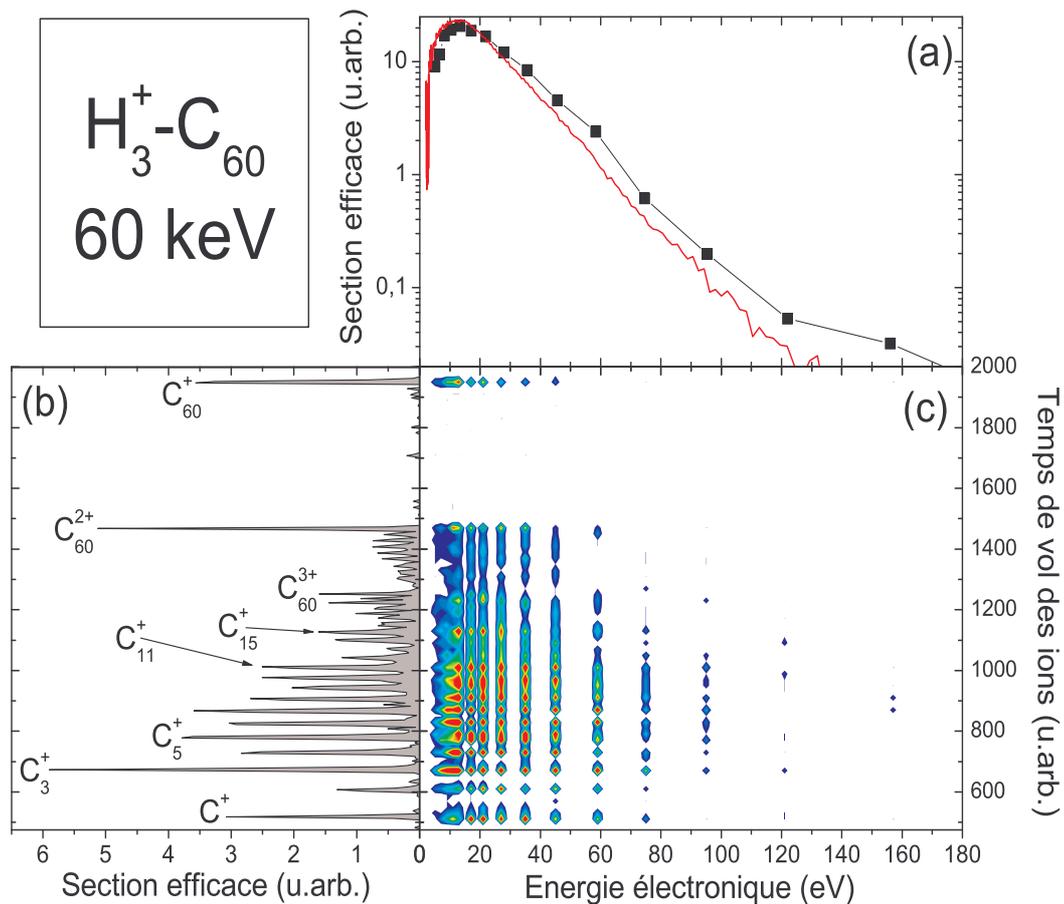
## 5.2 Spectroscopie d'électrons en corrélation avec les ions de recul

Après l'étude globale présentée ci-avant sur les énergies des électrons des  $C_{60}$  ionisés par collision, il est intéressant de chercher à savoir si les électrons issus de chacun des mécanismes de fragmentation présente des distributions particulières. Pour cela, des expériences de corrélation entre électrons analysés en énergie et ions de recul ont été réalisées. Les détails du dispositif expérimental et de la méthode d'acquisition ont été présentés dans le chapitre 2. Dans cette partie, je vais montrer les tous premiers résultats obtenus.

Le choix du système à étudier pour débiter s'est porté sur  $H_3^+$  à 60 keV. Le principal intérêt de ce système est de présenter des sections efficaces comparables pour les différents processus de fragmentation, permettant ainsi de comparer les distributions énergétiques associées à chacun d'entre eux.

### $H_3^+-C_{60}$ à 60 keV

La Figure 104 montre le résultat de l'expérience dans sa globalité.



**Figure 104** Spectres d'électrons en corrélation avec les ions de recul dans la collision  $H_3^+-C_{60}$ .

(a) Spectre d'électrons. Carrés : spectroscopie en corrélation. Ligne : spectroscopie simple.

(b) Spectre de temps de vol des ions de recul.

(c) Spectre bidimensionnel en temps de vol et énergie électronique.

Sur la Figure 104(a), est tracé le spectre d'électrons, réalisé en corrélation avec les ions de recul (carrés), comparé à la spectroscopie simple (ligne rouge) présentée auparavant. Nous constatons, ainsi que l'on pouvait l'espérer, que les deux mesures sont parfaitement équivalentes, validant nos mesures en corrélation.

En Figure 104(b), c'est le spectre de temps de vol des ions de recul associé. La multifragmentation ( $C_n^+$ ,  $n=1-15$ ) est prépondérante ; les ionisations stables ( $C_{60}^{q+}$ ,  $q=1-3$ ) et les séquences évaporatives/fission asymétrique associées ( $C_{60-2n}^{q+}$ ,  $q=2,3$ ) sont également très importantes. L'ensemble des processus d'ionisation et de fragmentation est présent avec une statistique équivalente : c'est la raison pour laquelle ce système constitue une première approche pertinente de la spectroscopie électronique en corrélation sur le  $C_{60}$ .

Figure 104(c), le spectre bidimensionnel est représenté. Chaque tâche signale une corrélation entre une espèce ionique et un électron défini en énergie, tâche d'autant plus rouge que la corrélation est importante. Cette représentation permet de faire quelques remarques préliminaires : (i) les petits fragments de carbone (multifragmentation) sont corrélés à des électrons de plus forte énergie que les ions fullerènes ; (ii) les énergies cinétiques des électrons associés à l'ionisation simple semblent augmenter à mesure que l'état de charge augmente.

### ***C<sub>60</sub> multichargés : ionisation, évaporation et fission asymétrique***

La Figure 105 (page 168) montre les spectres d'électrons corrélés avec la production de  $C_{60}^{q=1,2,3+}$  stables (sur les temps d'observation de l'expérience ( $\sim 1 \mu\text{s}$  pour  $C_{60}^+$ )), l'évaporation et la fission asymétrique, pour les trois états de charge analysables.

Pour l'état de charge 1, seul l'espèce  $C_{60}^+$  est visible (pas d'évaporation). Pour quantifier le spectre, l'énergie maximale, la largeur à mi-hauteur et l'énergie moyenne ont été mesurées. On obtient  $E_{\text{max}} = 12 \text{ eV}$ ,  $\text{FWHM} = 9 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{moy}} = 19 \text{ eV}$  (toutes ces mesures sont répertoriées dans le Tableau 7 page 171). Le maximum et la valeur moyenne ont des valeurs très proches du spectre d'électrons mesuré sans coïncidence ( $E_{\text{max}} = 12,3 \pm 0,2 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{moy}} = 21,8 \pm 0,1 \text{ eV}$ ) ; la FWHM est moitié moins inférieure ( $\text{FWHM} = 21,7 \pm 0,5 \text{ eV}$ ).

A l'état de charge 2, on peut comparer évaporation et production de stable. Les distributions énergétiques des électrons sont équivalentes pour les deux processus, aussi bien en intensité que pour la forme. Cette observation est confirmée à l'état de charge 3, où fission asymétrique et évaporation sont très proches ; la production de stables présente une intensité légèrement inférieure, mais les caractéristiques du spectre ( $E_{\text{max}} = 21 \pm 2 \text{ eV}$ ,  $\text{FWHM} = 16 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{moy}} = 21 \text{ eV}$ ) sont équivalentes (aux barres d'erreur près) aux deux autres processus (cf. Tableau 7).

L'émission électronique, qui est quasi-instantanée de la collision, intervient avant la fission (durée interaction  $\sim 10 \text{ fs}$ , durée évaporation  $\sim 500 \text{ fs}$ ). Selon ce schéma, les spectres d'électrons des stables et de l'évaporation/fission asymétrique doivent être équivalents pour une charge donnée : nos mesures le confirment ici.

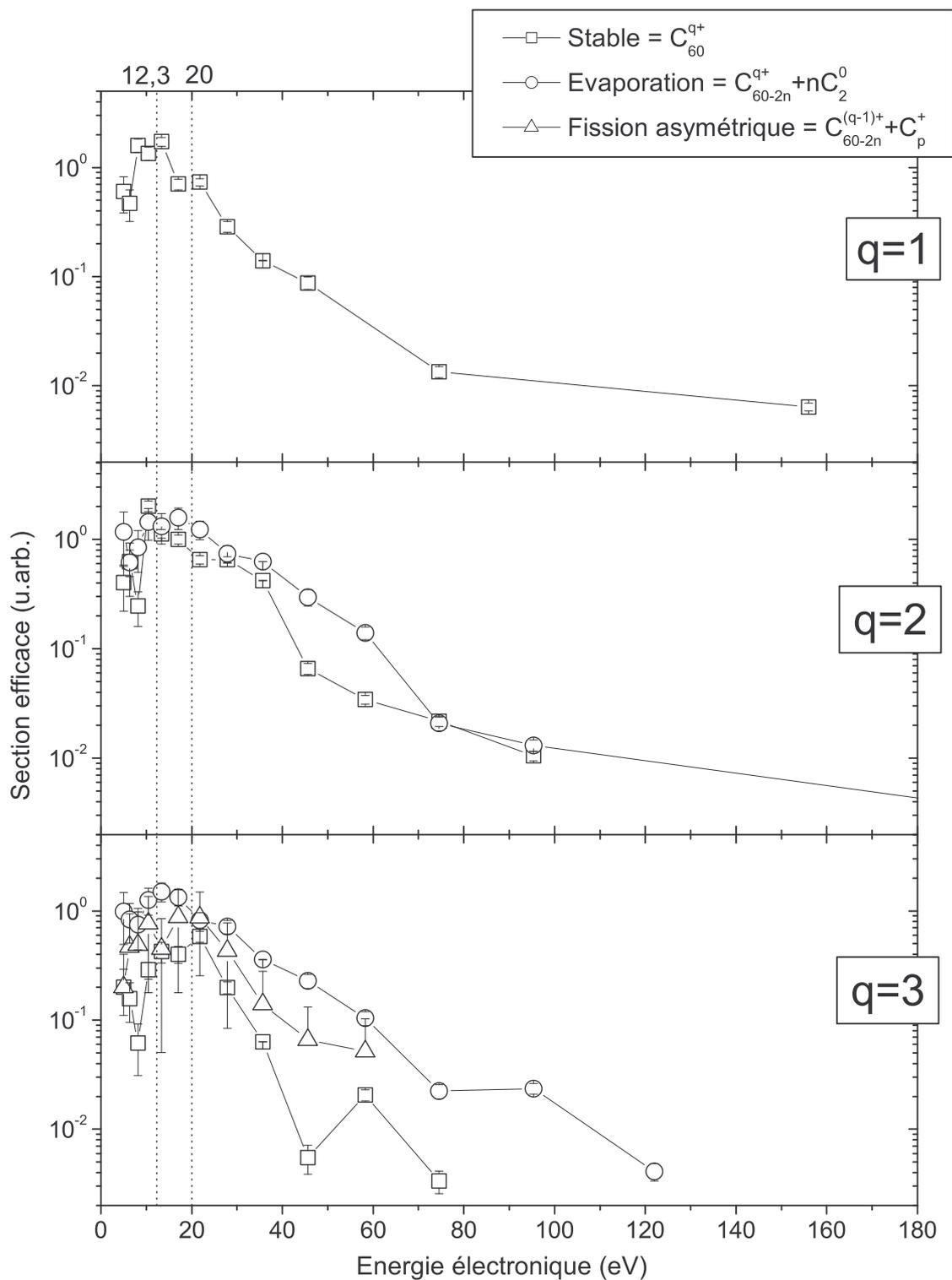


Figure 105 Spectres électroniques associés à l'ionisation, l'évaporation et la fission asymétrique de  $H_3^+ \rightarrow C_{60}$  à 60 keV.

Avec une telle conclusion, il est plus judicieux de comparer les états de charge en prenant la somme des processus (production de stable + évaporation + fission asymétrique). La Figure 106 montre le résultat.

La production des fullerènes doublement et triplement chargés ont des spectres énergétiques très semblables (cf. Tableau 7) :  $E_{\max} = 15 \pm 2$  et  $17 \pm 2$  eV respectivement,  $\text{FWHM} = 18$  et  $20$  eV respectivement,  $E_{\text{moy}} = 24$  et  $23$  eV respectivement. L'énergie maximale et l'énergie moyenne sont supérieures à celles du spectre d'électrons sans corrélations. Pour les simplement chargés, on observe une différence notable dans la forme de la distribution :  $E_{\max} = 13$  eV,  $\text{FWHM} = 9$  eV,  $E_{\text{moy}} = 19$  eV. Toutes ces valeurs sont significativement inférieures par rapport aux états de charge 2 et 3. L'énergie des électrons émis semble augmenter avec le degré d'ionisation, ou du moins la simple ionisation produit des électrons moins énergétiques que les autres processus d'ionisation responsables des états de charge supérieurs. On remarque enfin que cette augmentation de l'énergie cinétique des électrons correspond à des états de charge où la fragmentation (évaporation surtout et fission asymétrique) est un phénomène non négligeable. En d'autres termes, ce sont des états de charge où la déposition d'énergie est plus importante. Ainsi, il apparaîtrait un lien entre l'augmentation de l'énergie des électrons et l'augmentation de l'énergie déposée. L'étude de la multifragmentation, parce qu'il est le processus où l'énergie déposée est la plus importante, doit confirmer ou infirmer cette observation.

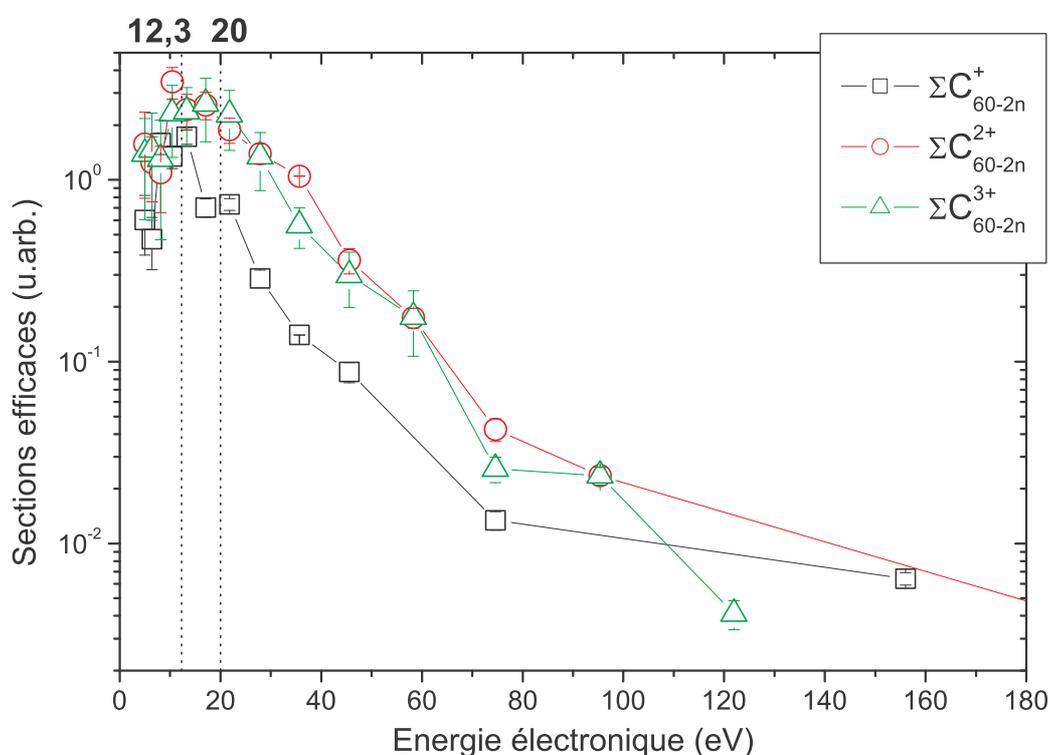


Figure 106 Spectres électroniques associés à la production de  $C_{60}^{q=1,2,3+}$ .

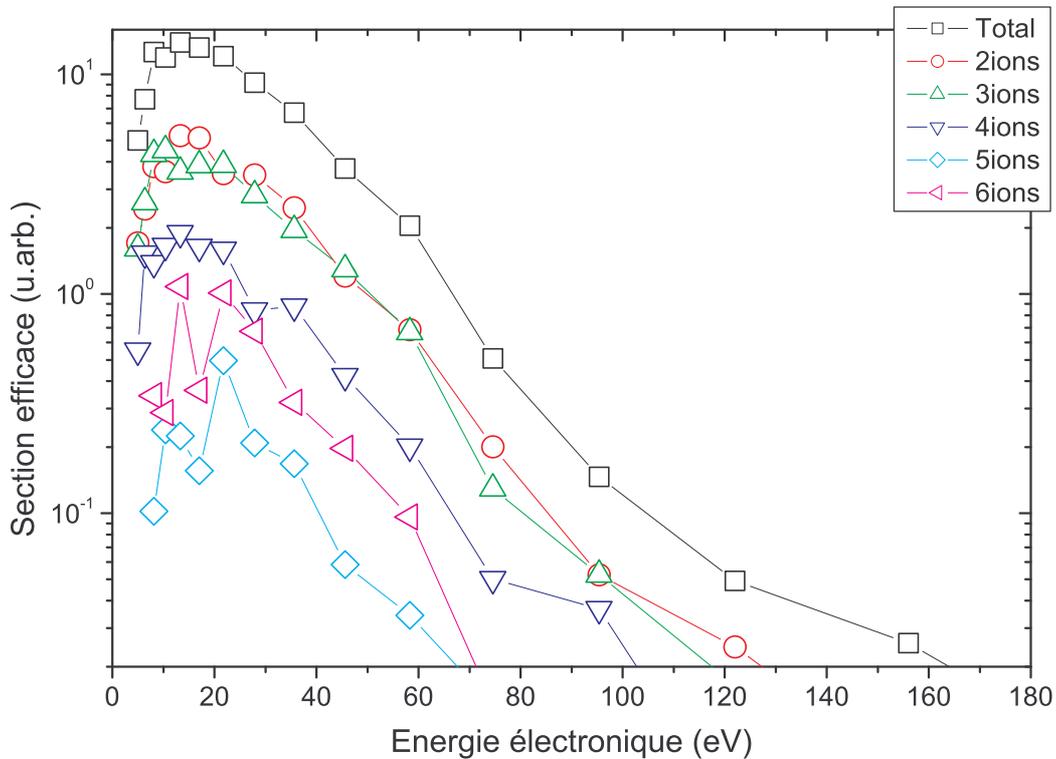
### **Multifragmentation**

La Figure 107 montre les spectres d'électrons associés à la multifragmentation. La particularité est ici de montrer les spectres suivant la multiplicité des ions chargés détectés, dont le maximum observé atteint 6.

La détermination des énergies moyennes, maxima et largeurs (cf. Tableau 7) montre, jusqu'à 4 ions, une équivalence des distributions suivant la multiplicité. Les écarts observés pour les multiplicités 5 et 6, à la vue du manque de statistique, ne peuvent être considérés comme significatives.

Si l'on compare ses données avec les autres processus, le maximum se situe à peu près au maximum du spectre total, ce qui n'est pas étonnant puisque la multifragmentation est le processus

dominant pour  $H_3^+$  à 60 keV. Il est par contre inférieur aux maxima mesurés sur les ionisations, l'évaporation et la fission asymétrique. La largeur à mi-hauteur et la moyenne sont, à l'opposé, bien supérieures à ceux des autres processus, et particulièrement des fullerènes instables (+3 eV pour les moyennes, +8 eV pour les largeurs à mi-hauteur).



**Figure 107 Spectres d'électrons corrélés à la multifragmentation.**

Les spectres d'électrons sont donnés pour les différentes multiplicités des ions chargés que nous avons observés.

Le lien entre l'augmentation des énergies cinétiques des électrons et l'augmentation de l'énergie déposée est conforté. La multifragmentation est le processus de dissociation du  $C_{60}$  le plus violent, puisque la molécule explose entièrement : ce processus correspond donc aux événements de collision déposant le plus d'énergie (c'est-à-dire les collisions centrales). Or, nous observons pour ce processus, une énergie électronique moyenne supérieure à celle mesurée sur les processus de simple ionisation et d'évaporation/fission asymétrique/ionisation multiple. L'augmentation de l'énergie des électrons est liée à l'augmentation de l'énergie déposée.

Cependant, je rappelle que nous avons remarqué dans la partie 5.1, que, prise dans la globalité des processus, l'énergie des électrons augmentait avec la vitesse de collision (équations 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9). Le lien énergie déposée-énergie des électrons n'est donc valable que pour un même système collisionnel lorsque l'on compare les processus entre eux : ce n'est plus le cas lorsque l'on compare différents systèmes collisionnels, c'est-à-dire lorsque l'on compare des énergies déposées moyennes (Figure 96). Il est ainsi préférable de parler de lien entre augmentation de l'énergie interne et augmentation de l'énergie des électrons.

	Charge	$E_{\text{moy}}$	$E_{\text{max}}$	$\Delta E_{\text{FWHM}}$
Tous processus		21,8±0,1	12,3±0,2	21,7±0,5
Ionisation	Simple	19	12±1	9
	Double	24	15±2	18
	Triple	23	17±2	20
Stable	$C_{60}^+$	19	12±1	9
	$C_{60}^{2+}$	22	10±1	7
	$C_{60}^{3+}$	21	21±2	16
Instable	q=1			
	q=2	25	17±2	20
	q=3	24	17±2	20
Evaporation	q=1			
	q=2	25	17±2	20
	q=3	24	13±1	18±3
Fission asymétrique	q=1			
	q=2			
	q=3	22	19±2	14±3
Multifragmentation	totale	28	13±1	28±1
	2 ions	28	13±1	27±1
	3 ions	27	14±2	28±3
	4 ions	27	13±1	22±1
	5 ions	28	21±1	17±5
	6 ions	28	16±3	21±2

**Tableau 7** Energies électroniques moyennes, maximales et largeurs des spectres d'électrons pour différents mécanismes collisionnels dans le système  $H_3^+ \rightarrow C_{60}$  à 60 keV.

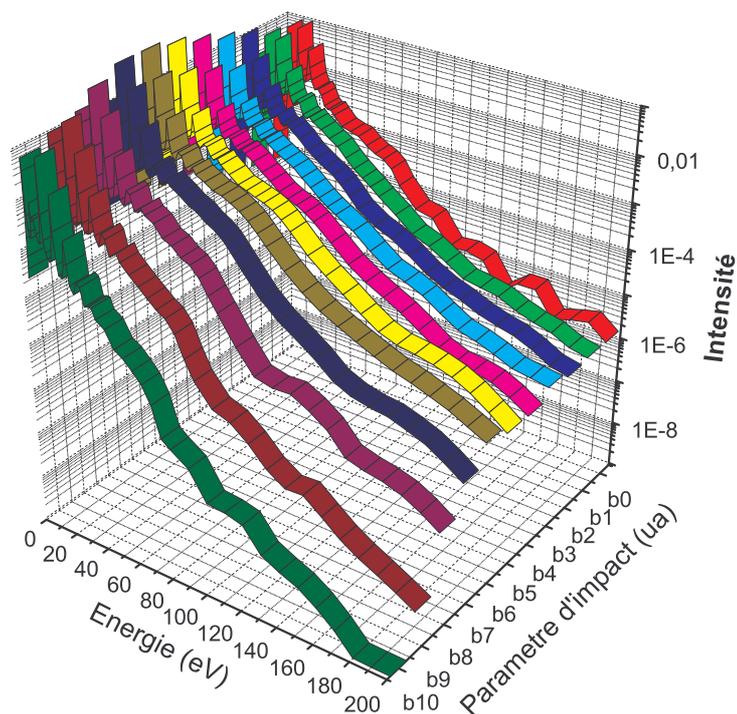
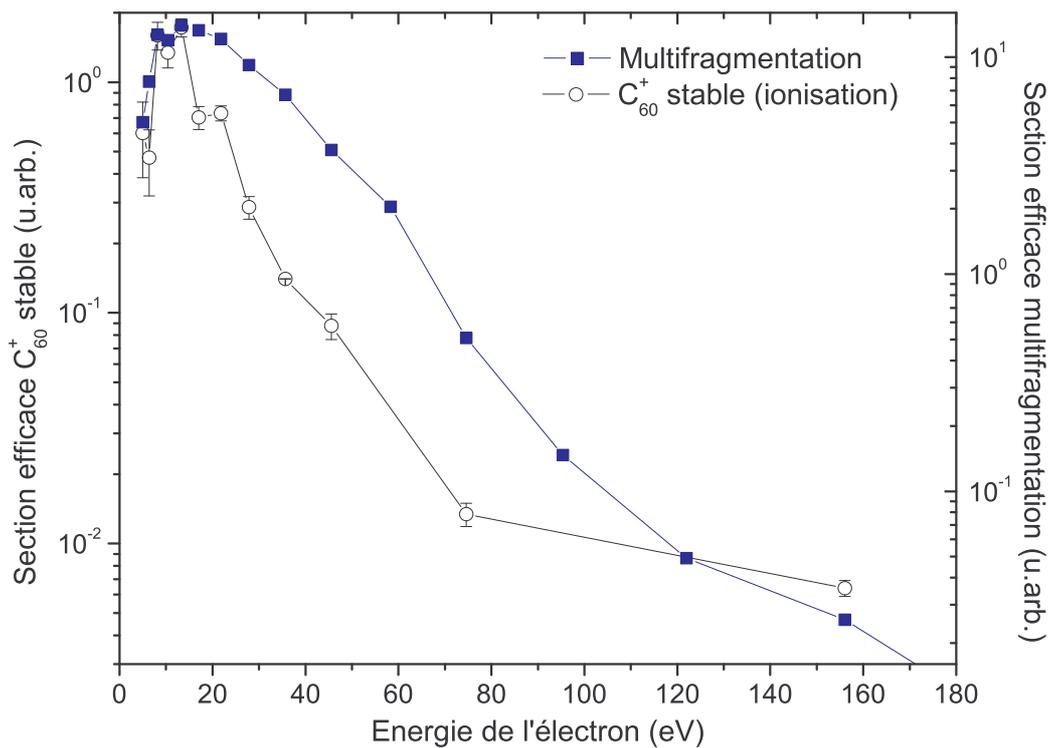
Les valeurs sont en eV.

Une dernière remarque peut être faite en comparant la forme des spectres d'électrons et les sections efficaces du calcul quantique de P. Moretto-Capelle (communication privée), comparaison montrée Figure 108.

Les spectres expérimentaux présentent une pente à hautes énergies des électrons (après le maximum) moins importante pour la multifragmentation que pour le  $C_{60}^+$  stable (produit par simple ionisation). La multifragmentation est le phénomène de collision le plus violent, c'est-à-dire celui correspondant aux énergies internes les plus importantes, donc aux paramètres d'impact les plus petits.

Dans le même temps, le calcul quantique montre que la pente à haute énergie des électrons des sections efficaces est d'autant plus grande que le paramètre d'impact est petit. Le calcul quantique trouve ainsi une nouvelle confirmation expérimentale. Mais, surtout, cela montre une nouvelle fois que l'énergie des électrons augmente avec l'énergie interne de la molécule.

Ainsi, l'ensemble des résultats convergent vers l'hypothèse d'une augmentation conjointe de l'énergie des électrons émis et de l'énergie interne de la molécule ionisée, lorsque l'énergie déposée augmente.



**Figure 108** Comparaison spectres d'électrons expérimentaux et calcul quantique montrant la dépendance de l'émission électronique avec le paramètre d'impact.

En haut : spectres d'électrons expérimentaux de multifragmentation et du  $C_{60}^+$  stable. En bas : évolution des sections efficaces d'émission électronique en fonction du paramètre d'impact, issue d'un calcul quantique mené par P. Moretto-Capelle (communication privée) pour l'état électronique de moment cinétique  $\ell=9$  dans la collision  $H^+-C_{60}$  à 100 keV.

## 5.3 Distribution d'énergie des électrons et énergie interne

Pour représenter les mesures de sections efficaces (cf. chapitre 4), j'avais utilisé à la fois la vitesse de collision et l'énergie déposée. En fonction de l'énergie déposée, et dans le cas du proton, certaines sections efficaces présentaient un « crochet » qui était lié au fait que le maximum de l'énergie déposée (atteint dans notre gamme de vitesse seulement avec le proton) ne correspondait pas au maximum des sections efficaces. J'avais alors évoqué l'étude de Pereira et al. [186] (§4.7 page 143) qui avait observé la non-linéarité des fractions de charge en fonction du pouvoir d'arrêt : les fractions de charge formaient des « crochets » parce que les maxima du pouvoir d'arrêt électronique et des fractions de charge ne correspondaient pas à la même énergie de collision. Le problème des « crochets » était résolu lorsque la perte effective d'énergie était prise en compte, grandeur qui est une modification du pouvoir d'arrêt électronique initiale.

Par analogie, j'avais émis l'hypothèse que l'origine des « crochets » observés avec les données de  $H^+$  sur les sections efficaces, en fonction de l'énergie déposée, réside dans l'absence de la prise en compte des énergies des électrons éjectés. Nous l'avons vu dans la section précédente, les énergies moyennes des électrons émis augmentent avec la vitesse de collision : on peut donc s'attendre à un décalage du maximum de l'énergie disponible par le  $C_{60}$  ionisé comparée à l'énergie déposée moyenne. Cette énergie disponible après l'ionisation de la cible est très proche de l'énergie interne de la molécule.

Dans ce paragraphe, nous allons vérifier si l'estimation de l'énergie interne que nous allons effectuer permet de résoudre nos problèmes de représentation.

### 5.3.1 Energie interne

L'énergie déposée dans le  $C_{60}$  se répartit dans les électrons ionisés (potentiel d'ionisation et énergies cinétiques) et dans les degrés de liberté interne de la molécule :

$$E_{\text{dép}} = E_{\text{int}}(C_{60}^{q+}) + \sum_{i=1}^q (IP(i) + E_c(\bar{e}_i)) \quad (5.16)$$

Cette formule est valable si l'on néglige la capture d'un électron par le projectile. L'autre postulat de départ est de supposer que l'énergie des électrons est indépendante du degré d'ionisation : les résultats présentés au paragraphe précédent (Figure 105 et Figure 106) montrent que ce postulat est acceptable.

Pour l'énergie déposée, nous prenons la valeur moyenne. Pour les potentiels d'ionisation, les valeurs standards donnés au cours du chapitre 1 ont été prises. Pour l'énergie cinétique des électrons éjectés, à la vue de structure piquée des spectres d'électrons, il est préférable de considérer l'énergie la plus probable avec une erreur égale à la moitié de la FWHM (valeurs données par les formules de l'interpolation 5.2 et 5.3) :

$$E_c(\bar{e}_i) = E_{\text{max}} \pm \frac{\Delta E_{\text{FWHM}}}{2}$$

qui permet de prendre en compte 70% des électrons émis. L'énergie interne moyenne s'exprime donc :

$$\langle E_{\text{int}}(C_{60}^{q+}) \rangle = \langle E_{\text{dép}} \rangle - \sum_{i=1}^q (IP(i) + E_c(\bar{e}_i)) \quad (5.17)$$

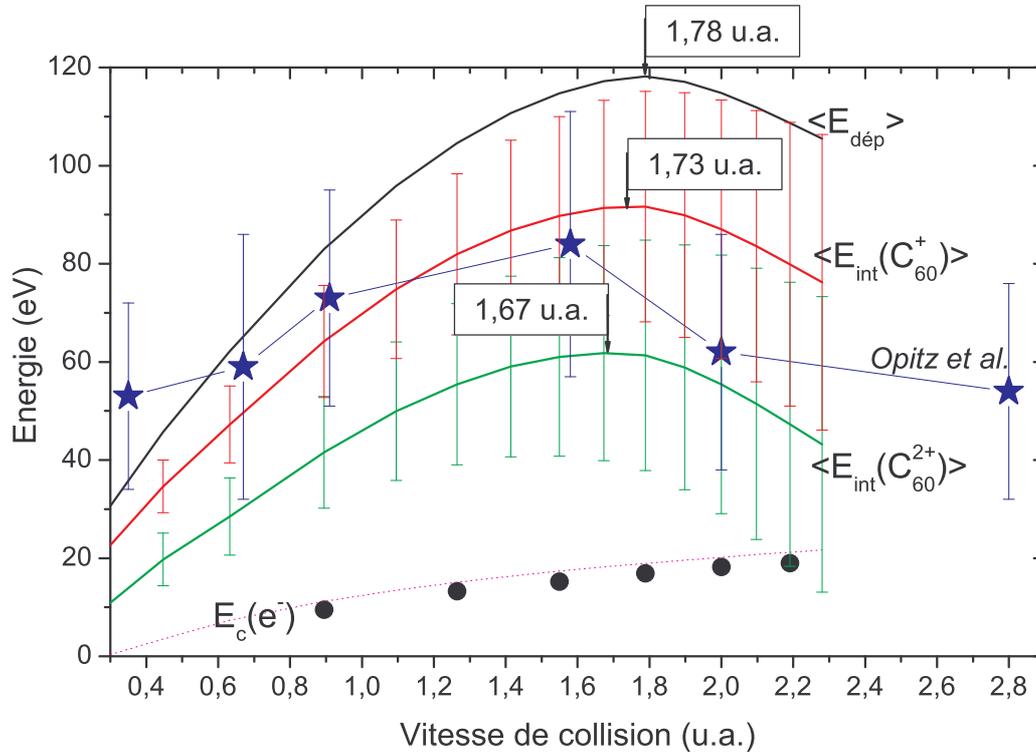
Ainsi pour un  $C_{60}^+$  et un  $C_{60}^{2+}$ , l'énergie interne moyenne est égale à :

$$\langle E_{\text{int}}(C_{60}^+) \rangle = \langle E_{\text{dép}} \rangle - E_c(\bar{e}_1) - 7,6 \quad \text{et} \quad \langle E_{\text{int}}(C_{60}^{2+}) \rangle = \langle E_{\text{dép}} \rangle - 2 \times E_c(\bar{e}_1) - 19$$

La comparaison de l'énergie interne moyenne pour ces deux états de charge avec l'énergie déposée moyenne est réalisée Figure 109. On constate un net décalage de la vitesse à laquelle est atteint le maximum d'énergie (les valeurs respectives des maximums sont encadrées) ; le décalage est d'autant plus grand que l'ionisation est importante. La prise en compte des énergies des électrons apparaît ainsi comme une explication probable de la présence du « crochet » dans les données de sections efficaces

du proton pour les différents mécanismes de dissociation observés (cf. fin du chapitre 3), surtout lorsque l'état de charge du  $C_{60}$  parent est grand.

Opitz et al. [66] ont déterminé les énergies internes moyennes des  $C_{60}^{q+}$  se fragmentant par évaporation, à partir du modèle RRK, pour différentes vitesses de collision. Ces énergies internes sont montrées sur la Figure 109 : les valeurs sont très proches de notre estimation de l'énergie interne du  $C_{60}^+$ . Ce qui est plus intéressant c'est la vitesse à laquelle le maximum est atteint qui montre également un décalage avec l'énergie déposée moyenne.



**Figure 109** Décalage du maximum de l'énergie interne moyenne d'un  $C_{60}^+$  après collision avec un proton comparée à l'énergie déposée moyenne par un proton dans le  $C_{60}$  (cf. texte).

L'énergie interne moyenne d'un  $C_{60}^+$  déterminée par Opitz et al. [66] est également montrée à titre de comparaison. Les barres d'erreur correspondent à la largeur à mi-hauteur des spectres d'électrons (cf. texte).

### 5.3.2 Application de l'énergie interne

L'application de ce résultat, c'est-à-dire la détermination de l'énergie interne pour représenter les sections efficaces des processus de fragmentation, est subordonnée à la connaissance de l'état de charge du  $C_{60}$  qui a fragmenté.

On peut ainsi remplacer l'énergie déposée moyenne par l'énergie interne moyenne (équation 5.17) dans la représentation des sections efficaces de multifragmentation, processus pour lequel la dépendance avec l'énergie déposée s'est révélée la plus évidente.

Cependant, nous savons que la multifragmentation arrive pour les collisions les plus frontales où l'énergie déposée est la plus importante, particulièrement dans le cas de  $H^+$ . De plus, les énergies internes calculées avec l'énergie déposée moyenne atteignent parfois 0 eV à partir de l'état de charge 3 (résultats non montrés), alors que les événements de multifragmentation comptent jusqu'à 4, 5 et 6 fragments chargés avec  $H^+$ . Ainsi, au lieu de considérer l'énergie déposée moyenne, il est préférable de considérer l'énergie déposée maximale :

$$\langle E_{\text{int}}(C_{60}^{q+}) \rangle = E_{\text{dép}}(\text{max}) - \sum_{i=1}^q (\text{IP}(i) + E_c(\bar{e}_i)) \quad (5.18)$$

Nous ne connaissons pas avec précision l'état de charge du  $C_{60}$  avant fragmentation. J'ai donc tracé les sections efficaces de multifragmentation du proton en fonction de cinq énergies internes correspondant de 1 à 5 électrons ionisés. Le résultat est montré Figure 110.

Le « crochet » disparaît peu à peu à mesure que l'état de charge considéré augmente. La multifragmentation apparaît ainsi associée aux états de charge les plus importants, ce qui n'est guère surprenant puisque nous observons avec le proton des événements de 4 à 5 fragments corrélés. Les collisions les plus violentes génèrent aussi beaucoup d'ionisation. Enfin, la seule mesure où aucune multifragmentation n'est observée (section efficace nulle) correspond à 0 eV à  $q=3$ . Le choix de l'énergie déposée maximale est ainsi validé pour ce cas précis. A  $q=4$ , on remarque que plusieurs points à sections efficaces non-nulles correspondent à 0 eV d'énergie interne. On peut ainsi supposer que les points à faible énergie maximale correspondent aux ionisations les plus faibles, et inversement. Qualitativement, on s'aperçoit que si on attribue un état de charge de 3 ou 4 pour les énergies déposées les plus faibles, et 4-5 pour les plus fortes, le recouvrement est plus satisfaisant. Il faudrait ainsi moduler l'état de charge à considérer en fonction de l'énergie déposée, c'est-à-dire la vitesse de collision. La démarche adoptée ici n'est pas tout à fait correcte : il serait nécessaire de déterminer un état de charge moyen de la multifragmentation pour chaque vitesse de collision.

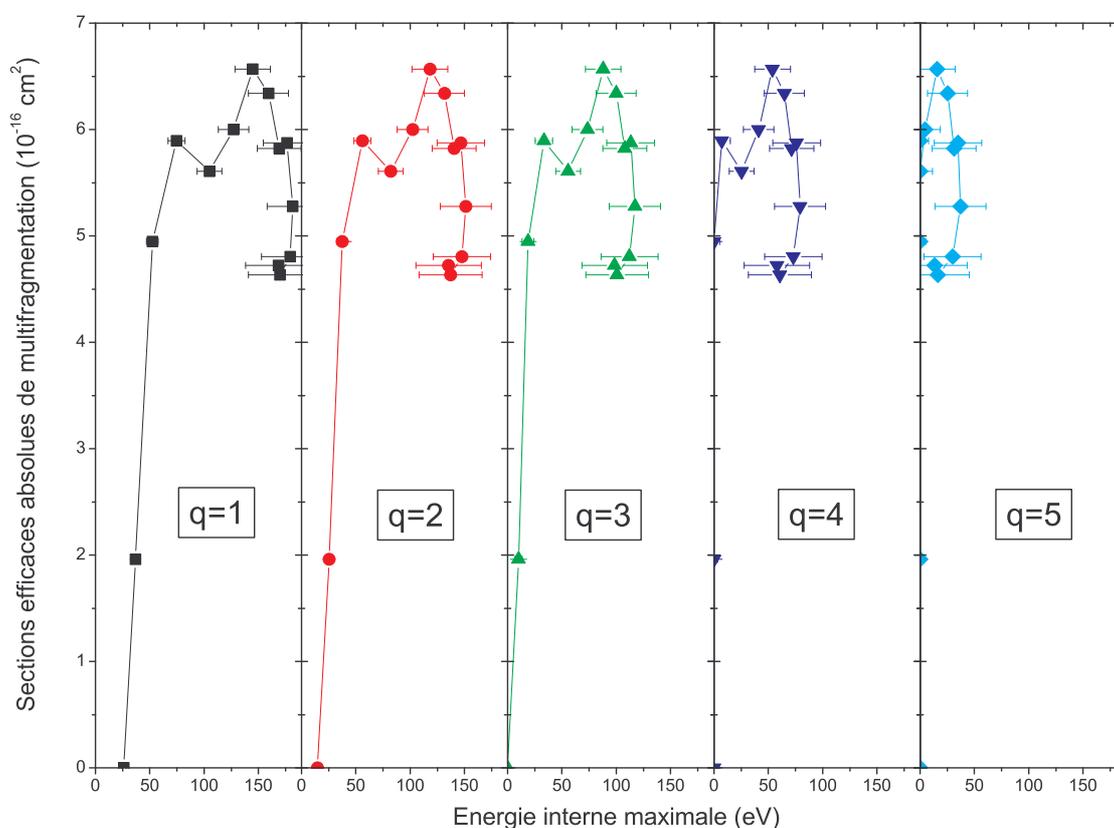


Figure 110 Sections efficaces de multifragmentation du proton en fonction de l'énergie interne calculée à partir de l'énergie déposée maximale et pour différents états de charge.



# Chapitre 6. MODES DE FRAGMENTATION

---

Nous avons vu dans les chapitres précédents comment évoluaient les sections efficaces des différents processus de désexcitation du  $C_{60}$  et quelles étaient les distributions énergétiques des électrons émis.

L'évolution des sections efficaces absolues nous a permis de dégager quelques points importants sur la dépendance de chacun des processus collisionnels. Cependant pour comprendre de manière plus complète les mécanismes de désexcitation, il est aussi nécessaire d'analyser l'évolution de tous ces processus les uns par rapport aux autres, par exemple en déterminant des taux de production. Les évolutions de ces taux, suivant tel ou tel paramètre collisionnel, doit permettre de mieux comprendre le rôle et la hiérarchie énergétique des différents processus dans la désexcitation du fullerène  $C_{60}$ .

L'introduction de l'énergie déposée comme paramètre a permis de mettre à jour la dépendance énergétique de la multifragmentation et de montrer les insuffisances de ce paramètre pour la fission asymétrique et l'évaporation. L'analyse des taux comparatifs de production peut permettre de dégager les énergies déposées typiques des différents processus et ainsi peut-être résoudre ces insuffisances. Une étude sur les distributions de taille des fragments sera également présentée : nous pourrons ainsi donner quelques renseignements sur les tailles caractéristiques des fragments émis et sur leur évolution notamment en fonction de l'énergie déposée. Une étude sera plus spécialement centrée sur la taille des fragments émis par fission asymétrique, où des comparaisons avec d'autres auteurs seront effectuées.

L'énergie cinétique des petits fragments de carbone sera également déterminée. La fragmentation du  $C_{60}$  sera analysée par le biais de la théorie de percolation. Enfin, nous exploiterons les sections efficaces d'évaporation directe et de fission « super » asymétrique pour déterminer l'évolution de la température des  $C_{60}$  multichargés et, surtout, dégager quelques-unes des propriétés des énergies d'activation de ces processus.

## 6.1 Comparaison des mécanismes de fragmentation

La fission asymétrique et évaporation sont deux mécanismes très proches. En étudiant les sections efficaces, nous avons remarqué que évaporation et fission asymétrique présentent les mêmes variations avec l'état de charge initiale de la molécule ; ces deux phénomènes sont en compétition lors de la désexcitation. Partant de ce constat, on ne peut dissocier ces deux phénomènes lorsque l'on cherche la comparaison avec la multifragmentation.

### 6.1.1 Taux de dissociation asymétrique

Pour ce faire, j'ai mesuré le taux de dissociation asymétrique, que je définis comme étant la somme de toutes les voies de dissociation par évaporation et fission asymétrique comparées à la multifragmentation (le terme dissociation asymétrique réunit la fission asymétrique et l'évaporation). En reprenant les notations du chapitre 4 sur les sections efficaces, ce taux s'écrit :

$$\tau_{DA} = \frac{\sum_q \sigma_e^q + \sum_q \sigma_{fa}^q}{\left( \sum_q \sigma_e^q + \sum_q \sigma_{fa}^q \right) + \sigma_m} = \frac{\sigma_e + \sigma_{fa}}{(\sigma_e + \sigma_{fa}) + \sigma_m} \quad (6.1)$$

où  $\sigma_e^q$  et  $\sigma_{fa}^q$  sont respectivement les sections efficaces d'évaporation (équation 4.15) et de fission asymétrique (équation 4.17) pour l'état de charge initial  $q$ , et  $\sigma_m$  est la section efficace de multifragmentation (équation 4.20).

La courbe obtenue (cf. Figure 111), en fonction de l'énergie déposée totale moyenne (puisque nous avons montré son influence sur la multifragmentation), montre encore une fois que les  $H_n^+$  offrent un comportement indiscernable à énergie déposée égale.  $He^+$  a une nouvelle fois un comportement décalé, comme si les énergies déposées étaient sous-estimées (à l'instar des sections efficaces de multifragmentation). On note aussi le *hook* des données de  $H^+$  (déjà évoqué à la fin du chapitre 4 et au chapitre 5 au sujet des sections efficaces).

Cependant, chaque courbe montre un même comportement qui est une chute continue du taux avec deux ruptures de pente nettement visibles dessinant trois zones énergétiques. En se basant sur les résultats des projectiles hydrogène, on définit : (i) en dessous de 80 eV, la dissociation asymétrique (évaporation et fission asymétrique) domine à 90% l'ensemble des fragmentations ; (ii) entre 80 et 240 eV, le taux chute de 90% à 20% de façon presque linéaire montrant l'influence croissante de la multifragmentation ; (iii) au-delà de 240 eV, la multifragmentation est devenue largement prédominante. Si l'on prend les résultats de  $He^+$ , les énergies déposées charnières sont de l'ordre de 60 et 150 eV mais avec un comportement identique.

Marcos et al. [21] et Xu et al. [19] ont observé, dans des simulations de dynamique moléculaire, que la fragmentation par émission successive de  $C_2^0$  (c'est-à-dire l'évaporation) du  $C_{60}$  était possible pour des énergies d'excitation respectivement de 89 eV et 78 eV, valeurs très proches de 80 eV et donc cohérentes avec notre observation. A noter que Xu et al. [19] précise que la fragmentation est une émission de  $C_2^0$  (évaporation) alors que Marcos et al. [21] parle de fragmentation sans autres détails.

Ce qui est plus remarquable est la cohérence de ce résultat avec la courbe calorifique de Campbell et al. [185]. Grâce à un modèle statistique reproduisant qualitativement les spectres expérimentaux, une courbe calorifique a été bâtie : une transition de phase entre 80 et 225 eV entre des distributions entièrement composées de fullerènes et de petits agrégats de carbone a été mise en évidence, à une température en accord avec une simulation de dynamique moléculaire [190] (qui montre la présence d'une transition de phase dans la structure du  $C_{60}$ ). Le taux de dissociation asymétrique est donc en accord avec la courbe calorifique.

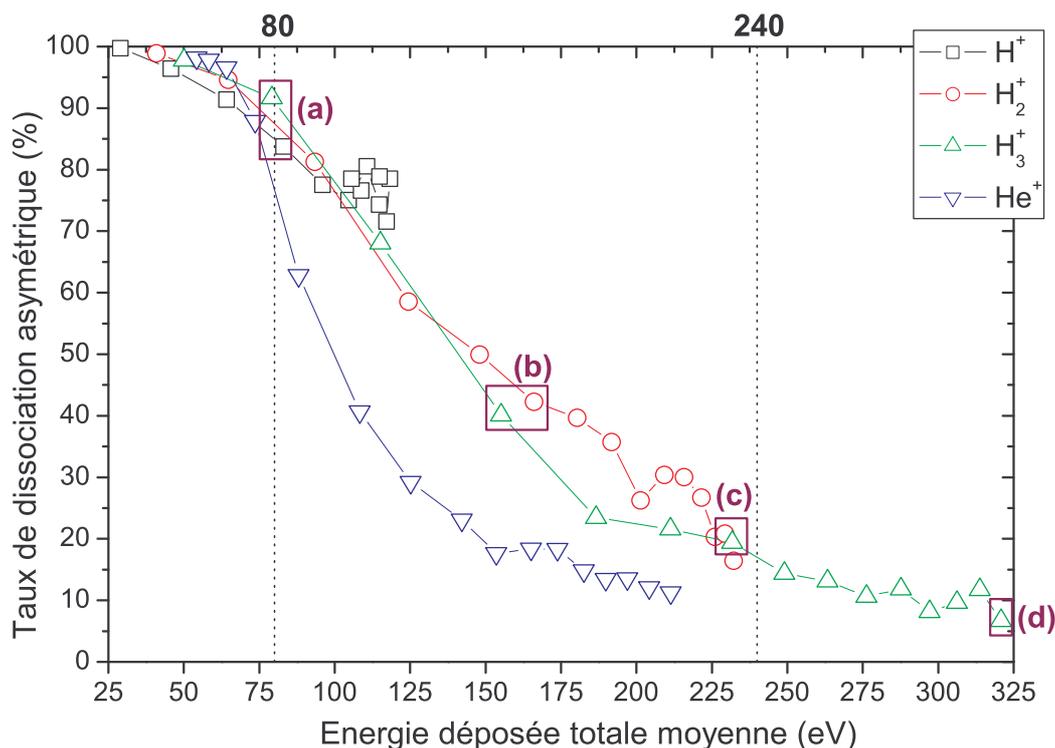


Figure 111 Taux de dissociation asymétrique  $\tau_{DA}$  (cf. texte) en fonction de l'énergie déposée.

Légende :  $\square = H^+$  ;  $\circ = H_2^+$  ;  $\triangle = H_3^+$  ;  $\nabla = He^+$ .

Nous voyons ainsi, sur notre gamme d'énergie déposée moyenne (28,9-320,8 eV), un changement de régime entre multifragmentation et dissociation asymétrique. J'avais émis un doute à la fin du chapitre 3 sur la pertinence d'une grandeur telle que l'énergie déposée utilisée en moyenne. En effet, tous les processus ne sont pas possibles sur toute la plage d'énergie où court le calcul de cette moyenne : par exemple, la multifragmentation correspond aux événements les plus violents (traversée de la cage), l'évaporation et la fission asymétrique demandant moins d'énergie d'excitation. Pour des taux tels que celui-ci, qui prennent en compte l'ensemble des processus de dissociation, l'énergie déposée moyenne est une grandeur pertinente puisqu'elle englobe toutes les excitations possibles.

### 6.1.2 Distribution globale de tailles

A même énergie déposée, le taux de dissociation asymétrique est donc le même pour les hydrogène. Ce taux est mesuré en utilisant les sections efficaces absolues de multifragmentation qui ont été mesurés en ne considérant que le nombre d'évènements de multifragmentation, c'est-à-dire que nous n'avons pas d'informations sur la taille des fragments émis. Il peut alors être intéressant de comparer les distributions de masse des fragments produits pour les différents systèmes collisionnels. Ces distributions permettent l'analyse des tailles typiques des agrégats de carbone produits.

Pour bâtir ces distributions, tous les ions détectés sont comptabilisés (je rappelle que nous ne détectons pas les atomes neutres émis) en ne prenant en compte que leur taille c'est-à-dire en sommant sur leur état de charge. Par exemple, la taille 60 atomes de carbone correspond à la somme de tous les  $C_{60}^{q+}$ . Ce type de comptage mélange tous les processus de fragmentation et ne tient pas compte de la multiplicité des événements (un événement de  $m$  fragments émis sera compté  $m$  fois) : dans ce cas présent, ce n'est pas grave puisque l'on cherche à analyser l'évolution des tailles typiques des fragments. Les fragments de taille comprise entre 20 et 30 inclus ne peuvent être comptés à cause de leur indiscernabilité avec le fullerènes multichargés : un  $C_{60}^{3+}$  a le même temps de vol qu'un  $C_{20}^+$  par exemple. Il est cependant admis que ces masses ne sont pas ou très peu produits à partir d'un fullerène  $C_{60}$  ; on peut donc les négliger.

Pour normaliser l'ensemble des distributions, nous n'utilisons pas les sections efficaces absolues mais plutôt la probabilité de présence de l'ion (qui correspondant à l'abondance de l'ion) qui est une grandeur plus parlante ici. La probabilité de présence de l'ion est calculée comme suit :

$$P(C_m) = \frac{I(C_m)}{\sum_{m=1}^{60} I(C_m)} \quad (6.2)$$

où  $I(C_m)$  est le nombre d'agrégats de carbone de taille  $m$  sommé sur l'ensemble de ces états de charge.

Sur la Figure 112, l'ensemble des distributions de taille (20 au total) courant sur l'ensemble de notre gamme d'énergie déposée (28,9-320,8 eV) et les projectiles monochargés  $H_{n=1,2,3}^+$  a été utilisé pour construire une représentation 3D : en ordonnées, la taille des fragments en atome de carbone, en abscisse l'énergie déposée moyenne et en z, la probabilité de présence de l'ion.

Une évolution avec l'énergie déposée moyenne est très nette. La prépondérance des agrégats fullerènes (taille comprise entre 40 et 60 atomes de carbones) diminuent fortement avec l'augmentation de l'énergie déposée. A l'inverse, les agrégats de carbone non-fullerènes (taille inférieure à 20 atomes de carbone) ont une probabilité de présence qui augmentent de 0 à plus de 10 % aux alentours de 300 eV. On observe également un « déplacement » des tailles prépondérantes des petits fragments : entre 150 et 250 eV d'énergie déposée, la taille prépondérante est autour de 11, pour devenir inférieur à 5 à environ 300 eV.

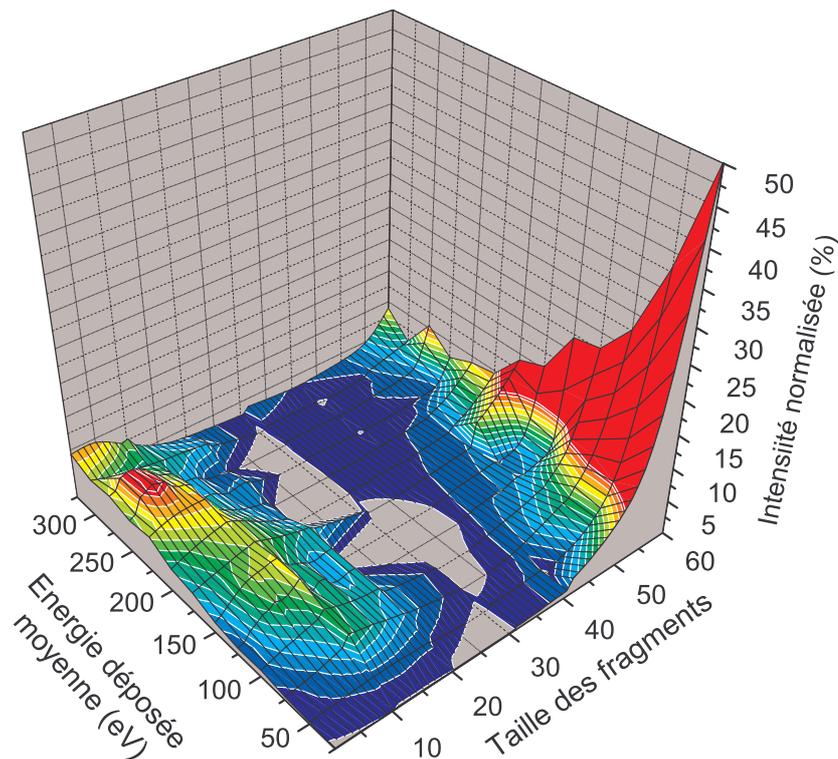


Figure 112 Evolution des distributions de taille en fonction de l'énergie déposée.

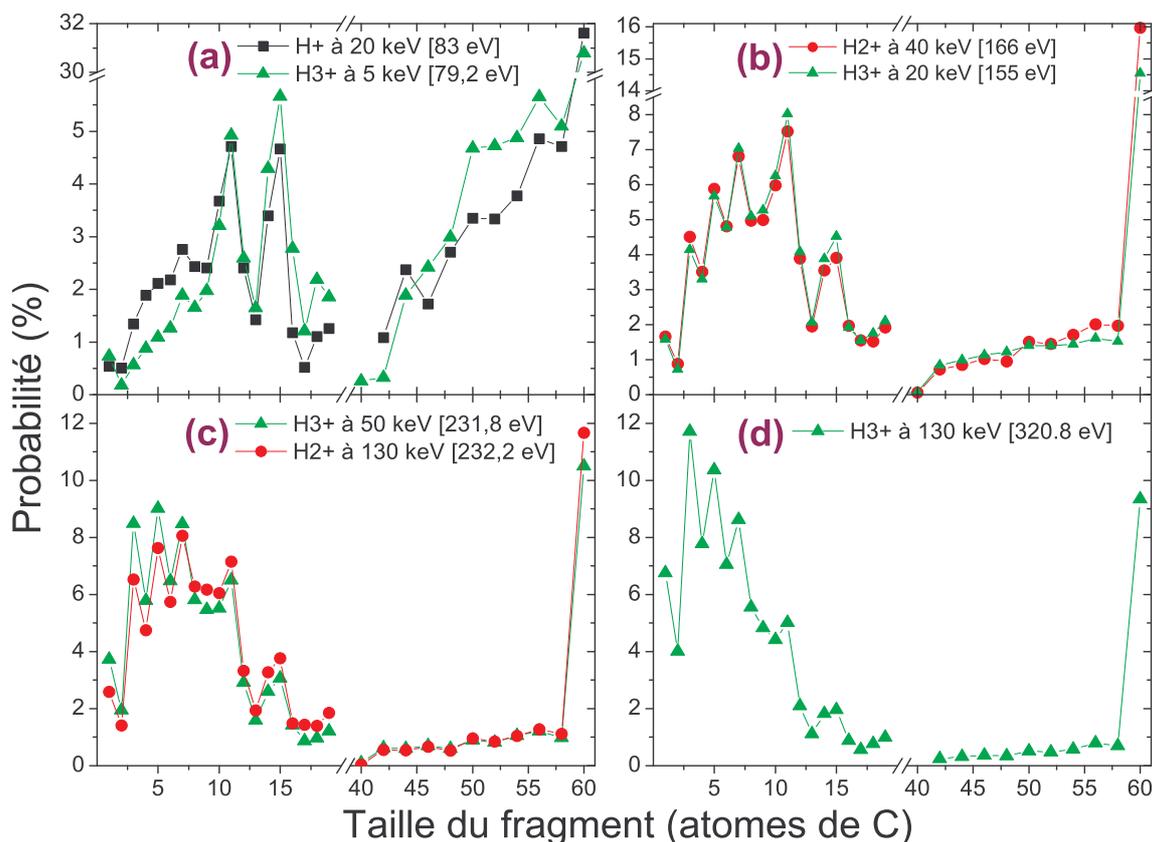
On peut détailler un peu plus cette approche en distribution de taille à la lumière du taux de dissociation asymétrique. Par exemple, on peut analyser les distributions de taille qui ont des  $\tau_{DA}$  identiques, c'est-à-dire des distributions de masse à même énergie déposée.

La Figure 113 montre quatre graphes de distributions de taille, (a), (b), (c) et (d), regroupés par taux de dissociation asymétrique identique (sur la Figure 111, les lettres correspondent aux taux de dissociation asymétrique de ces distributions). Ces quatre graphes suivent l'évolution du taux de dissociation asymétrique avec l'augmentation de l'énergie déposée, mais uniquement avec les projectiles hydrogène (car  $He^+$  a un comportement différent).

On constate alors que, pour des  $\tau_{DA}$  identiques, les distributions de taille sont rigoureusement identiques. De plus, à chacune des trois zones d'énergie déposée, déjà évoquées pour ce paramètre, correspond une distribution de taille particulière :

- (i) en dessous de 80 eV (Figure 113(a)) : les petits fragments sont clairement piqués à 11 et 15 et, dans une moindre mesure, à 7 et 19, témoignage de la plus grande stabilité de ces agrégats [16] (on parle parfois de la stabilité 7-11-15-19) ; la présence de fullerènes (non  $C_{60}$ ) est supérieure à celle des petits fragments ; les  $C_{60}$  (ionisés) représentent le tiers des espèces.
- (ii) entre 80 et 240 eV (Figure 113(b) et (c)) : l'alternance pair/impair des petits agrégats de carbone [16] est maintenant visible et la présence des fragments de taille inférieure à 11 est prépondérante ; la présence des fullerènes est très inférieure à celle des petits fragments ; les  $C_{60}$  ne sont plus que 15 à 20 % des espèces.
- (iii) au-delà de 240 eV : la distribution en taille des petits fragments est piquée à 3 et la probabilité diminue inversement à la taille ; les fullerènes sont négligeables ; les  $C_{60}$  ne représentent plus que 10 % des espèces et sont inférieures aux petits fragments les plus nombreux.

A mesure que la multifragmentation devient prépondérante, la taille des agrégats produits par la collision diminue. Autrement dit, l'augmentation de l'énergie déposée induit, certes logiquement, une augmentation du nombre de liaisons cassées : les fragments sont alors de plus en plus petits.



**Figure 113 Distributions de taille pour différentes énergies déposées et projectiles.**

Note : taille  $\leq 19$  agrégats non-fullerènes, taille  $\geq 40$  fullerènes.

L'absence d'agrégats de tailles entre 19 et 40 atomes de carbone est due à l'indiscernabilité avec des fullerènes multichargés : ils sont généralement supposés négligeables (voir introduction). Les lettres indiquent les spectres correspondants aux taux de dissociation asymétrique de la Figure 111 ; l'énergie déposée moyenne est la grandeur entre crochets.

L'évolution des distributions de masse a déjà été étudiée dans le cadre de la fragmentation d'agrégats [14, 34, 191-193]. On peut particulièrement évoquer le travail de Gobet et al. [191] sur la fragmentation de l'agrégat d'hydrogène  $H_{27}^+$  en collision avec  $He^0$ . Il a établi à partir des données expérimentales l'évolution des distributions de masse des fragments chargés émis en fonction de l'énergie déposée : on constate ainsi que les distributions évoluent d'une structure en U (présence de petits et gros fragments) vers des distributions de plus en plus piquées vers les plus petits fragments. De ce point de vue, notre observation est cohérente avec l'étude de Gobet et al. [191]. Cependant, au contraire de notre étude, Gobet et al. ont sélectionné les événements par énergie déposée : c'est-à-dire qu'ils ont déterminé pour chaque type d'événements la quantité d'énergie déposée, et ont ensuite construit les distributions de taille par énergie déposée. Cette méthode est bien plus précise que la nôtre, et toute comparaison ne peut être que qualitative.

Pour le  $C_{60}$ , LeBrun et al. [14], Cheng et al. [193] et Reinköster et al. [34] ont étudié les distributions de taille (déterminées exactement comme dans notre étude) pour des collisions avec des ions multichargés ( $Xe^{q=18,35+}$ ,  $Ar^{q=2,3+}$ ). Une structure en U a été observée à chaque fois. Cette structure particulière montre la présence importante à la fois des gros fragments fullerènes (c'est-à-dire ionisation, évaporation et fission asymétrique) et des petits fragments (fission asymétrique et surtout multifragmentation). Dans notre cas, nous n'observons pas vraiment une structure en U : nous avons soit une distribution piquée vers les fullerènes 60, soit dominée par les petits fragments ; nous n'avons jamais le deux à la fois. L'absence de cette structure en U est peut-être liée à l'utilisation de projectiles sont monochargés. Dans le cas des projectiles multichargés, la capture se fait généralement à grand paramètre d'impact, distances d'interaction telles que l'excitation de la cible ionisée est souvent très faible (on parle de « capture froide »). Ainsi, les  $C_{60}$  multichargés obtenus sont stables : c'est la raison pour laquelle ils sont observés en grand nombre. Dans notre cas des monochargés, les distances de capture et d'ionisation sont de l'ordre de la taille du  $C_{60}$  ([76] où  $H^+$  et  $He^+$  sont étudiés) : les fullerènes ionisés produits sont ainsi excités et fragmentent plus facilement. Pour observer des fullerènes stables, une faible excitation est nécessaire : c'est le cas dans notre gamme de vitesse la plus faible. Dès que la vitesse augmente, l'énergie déposée augmente : les fragmentations sont de plus en plus fréquentes, on forme beaucoup moins de fullerènes stables. C'est une raison qui peut expliquer l'absence de véritable structure en U dans nos mesures, en comparaison avec les études précédentes.

Enfin, un autre problème est que nous ne détectons pas les neutres comme [14, 34, 193]. Dans l'absolu, pour déterminer une structure en U, il est nécessaire d'inclure les atomes neutres. L'observation d'une structure en U dans les études sur le  $C_{60}$  est ainsi faussée par l'absence de la détection des neutres.

### 6.1.3 Fission asymétrique et évaporation

Nous venons d'étudier l'évolution de la fission asymétrique et de l'évaporation par rapport à la multifragmentation. L'étude comparative de ces deux phénomènes est la suite logique de cette étude.

#### *Evolution en fonction de la charge*

Pour quantifier les évolutions respectives entre évaporation et fission asymétrique, j'ai mesuré le taux de fission asymétrique  $\tau_{fa/e}^q$  défini par :

$$\tau_{fa/e}^q = \frac{\sigma_{fa}^q}{\sigma_{fa}^q + \sigma_e^q} \quad (\forall q = 2,3,4,5) \quad (6.3)$$

où la notation est la même que pour l'équation 6.1.

La Figure 114 montre l'évolution de ce paramètre en fonction de l'énergie de collision. Le taux est à peu près constant pour tous les états de charge et projectiles. De faibles augmentations peuvent être constatées pour les états de charge 2 et 3, particulièrement pour  $H_2^+$  et  $H_3^+$ . Cette faible évolution du taux montre que, dans notre gamme de vitesse (et donc aussi d'énergie déposée), les deux processus sont pratiquement « à l'équilibre » l'un comparé à l'autre.

Quel que soit le projectile, on constate une augmentation de presque un facteur 10 de la valeur moyenne des taux à mesure que la charge augmente :  $\langle \tau_{fa/e}^2 \rangle \approx 2\%$  ;  $\langle \tau_{fa/e}^3 \rangle \approx 25\%$  ;  $\langle \tau_{fa/e}^4 \rangle \approx 70\%$ .

Ainsi, la répartition en fonction des états de charge initiaux apparaît clairement : plus la charge initiale augmente, plus la fission asymétrique est probable. La charge est, en effet, un facteur d'instabilité pour la molécule puisqu'elle provoque des tensions électrostatiques au sein de sa structure électronique qui s'oppose aux énergies de cohésion. On pense ici au modèle de la goutte liquide ou au critère de Rayleigh qui sont basés sur la comparaison entre la tension de surface (stabilisatrice) et la tension coulombienne (fragmentation). Il n'est donc pas surprenant que le fullerène multi-ionisé ait tendance à « perdre » une charge lors de la désexcitation, tendance d'autant plus forte que la charge initiale est grande, quelle que soit l'excitation initiale.

Les seules données complètes à  $q=5$  sont celles de  $H^+$  : l'augmentation du taux avec l'énergie de collision est ici nette ; de plus, la tendance à l'augmentation du taux moyen ( $\langle \tau_{fa/e}^5 \rangle \approx 85\%$ ) avec la charge initiale du  $C_{60}$  est respectée. Ces données à  $q=5$  sont davantage à considérer qualitativement car les incertitudes sont ici plus importantes que pour les autres mesures

Les dépendances de la fission asymétrique deviennent ainsi évidentes : de manière générale, elle n'augmente pas avec la vitesse mais avec l'état de charge du fullerène initial.

Ce résultat est général. Il caractérise l'ensemble des fullerènes produits lors de ces collisions. Cependant, afin de comprendre la fragmentation de chaque fullerène, il est nécessaire de détailler les corrélations entre fullerènes et petits fragments pour mettre à jour les stabilités de chaque fullerène par état de charge et la taille caractéristique des petits fragments émis. Cette analyse, un peu plus fine, sera présentée § 6.2.

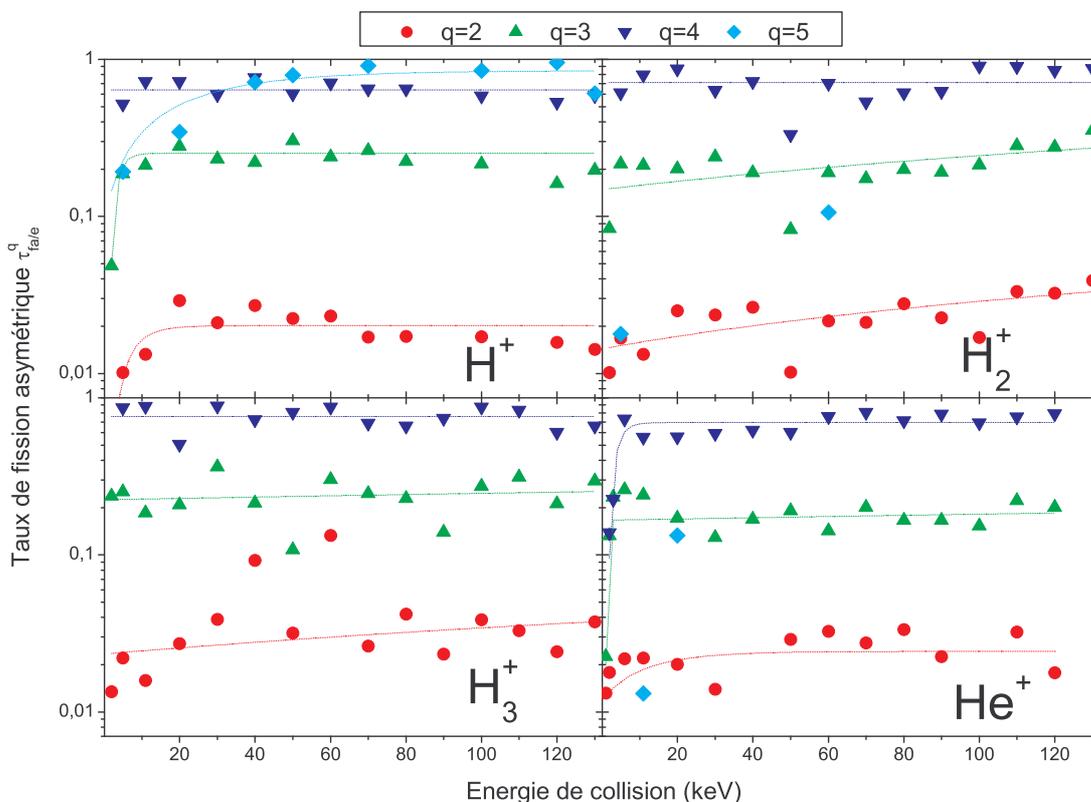


Figure 114 Taux de fission asymétrique  $\tau_{fa/e}^q$  en fonction de l'état de charge et de l'énergie de collision : proportion de fission asymétrique dans la désexcitation des  $C_{60}$  multichargés.

### Comparaison avec d'autres résultats sur le proton

Reinköster et al. [194] ont mesuré des rapports entre les intensités des évènements d'évaporation et de fission asymétrique à  $q=3$  et  $4$  normalisé à l'intensité de l'ion stable, pour les projectiles  $H^+$  ( $v=1,0-3,46$  u.a.) et  $He^+$  ( $v=0,71-1,73$  u.a.). Grâce à ses résultats, il est possible de déterminer les taux de fission asymétrique  $\tau_{fa/e}^q$  (équation 6.3). Nous pouvons ainsi comparer nos résultats de  $H^+$  et  $He^+$  (Figure 114) avec ceux de [194].

La Figure 115 montre cette comparaison pour les deux projectiles  $H^+$  et  $He^+$ . A  $q=3$ , les données de [194] sont inférieures d'un facteur 4 à nos propres mesures pour les deux projectiles. A  $q=4$ , l'accord est bon pour  $H^+$  ; pour  $He^+$ , on constate un écart moyen de l'ordre de 20 %, c'est-à-dire de l'ordre des barres d'erreur de nos mesures. On ne peut donc pas, globalement, parler d'accord numérique entre les deux expériences. Les évolutions en fonction de la vitesse sont tout de même relativement proches avec (i) des taux constants pour  $H^+$ , et (ii) une très légère augmentation pour  $He^+$ .

L'origine de tels écarts de valeurs entre ces deux expériences est difficilement explicable. On peut évoquer une différence d'efficacité de détection. Dans l'article [194], il n'est pas explicitement dit quelle est l'efficacité de détection, mais un précédent article du même auteur (sur le même dispositif) évoquait une efficacité de 100% pour  $q=3$  et  $4$  (ce qui est très souvent le cas avec de tels états de charge). Cette origine peut donc être exclue.

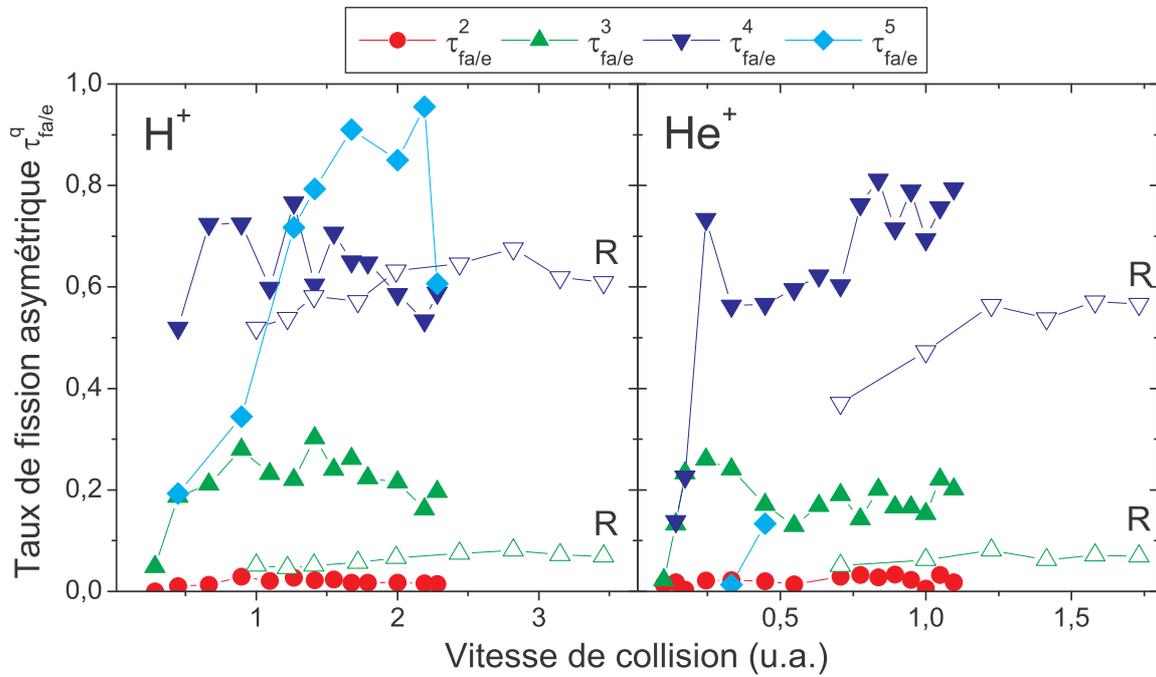


Figure 115 Comparaison du taux de fission asymétrique  $\tau_{fa/e}^q$  entre deux expériences.

Points ouverts (signalés par un R) : résultats de Reinköster et al. [194].

Points pleins : nos résultats (cf. Figure 114).

### Taux intégré sur les états de charge

On peut également déterminer un *taux global* intégré sur l'ensemble des états de charge :

$$\tau_{fa/e} = \frac{\sum_{q=2}^5 \sigma_{fa}^q}{\sum_{q=2}^5 (\sigma_{fa}^q + \sigma_e^q)} \quad (6.4)$$

La représentation de ce taux en fonction de l'énergie déposée ou de la vitesse de collision (Figure 116) ne permet pas de dégager un paramètre qui caractérise le mieux l'évolution des deux processus de dissociation. La même remarque avait été faite à propos de sections efficaces d'évaporation et de fission asymétrique (cf. chapitre 4) : on ne pouvait clairement écarter soit la vitesse de collision soit l'énergie déposée comme paramètre essentiel. Dans ce cas présent, l'évolution très faible du taux (cf. Figure 114) est sans doute à l'origine de cette indiscernabilité : il n'y a d'évolution que sur les deux ou trois premiers points, le reste des mesures est plus ou moins constante.

En remarque, on notera que le comportement atypique de l' $\text{He}^+$  n'est pas constaté ici, ainsi que le *hook* des données de  $\text{H}^+$  (dont la cause a été déjà discutée à la fin du chapitre 3).

Ce qui reste intéressant ici est que le taux de fission asymétrique n'évolue plus à partir de 80 eV d'énergie déposée moyenne ou 0,5 u.a. de vitesse. Ce taux devient constant (~30 %) : les deux processus n'évoluent plus l'un par rapport à l'autre. En se référant au taux de dissociation asymétrique, 80 eV correspond à l'énergie à partir de laquelle le taux chute brutalement (cf. Figure 111) : on comprend ainsi que cette énergie déposée correspond à la fois à la fin de l'évolution de l'évaporation/fission asymétrique et à l'apparition de la multifragmentation. On peut alors estimer autour de 80 eV le seuil d'excitation de la molécule  $\text{C}_{60}$  à partir de laquelle la multifragmentation commence à être une voie possible.

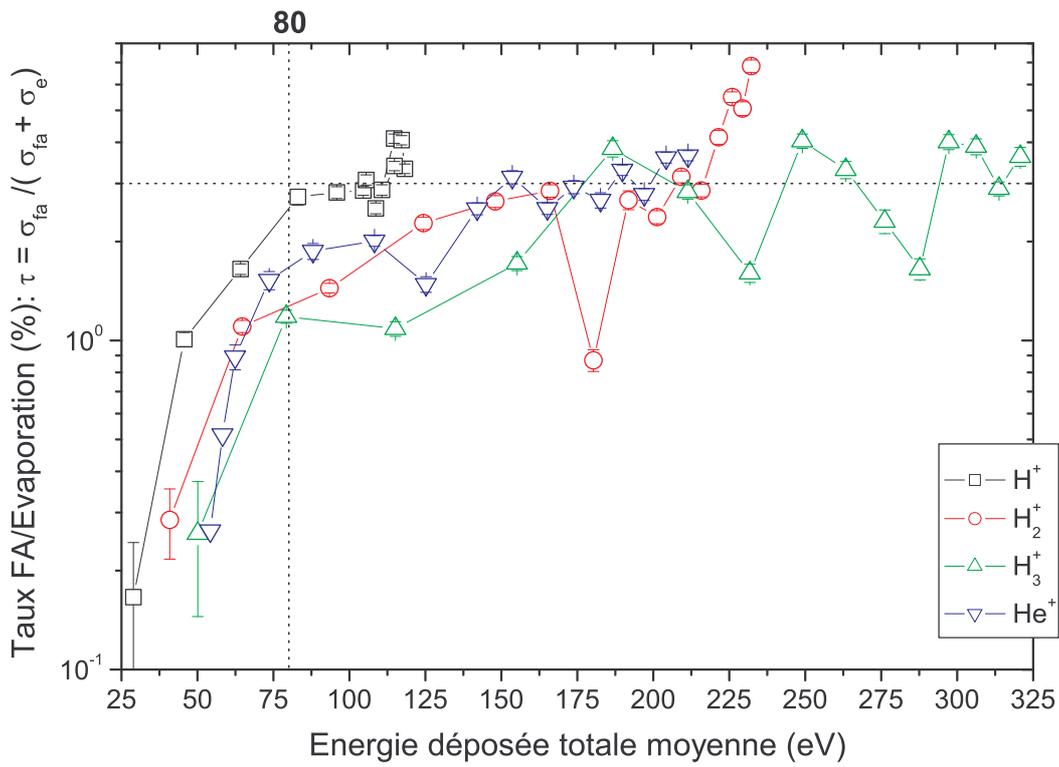
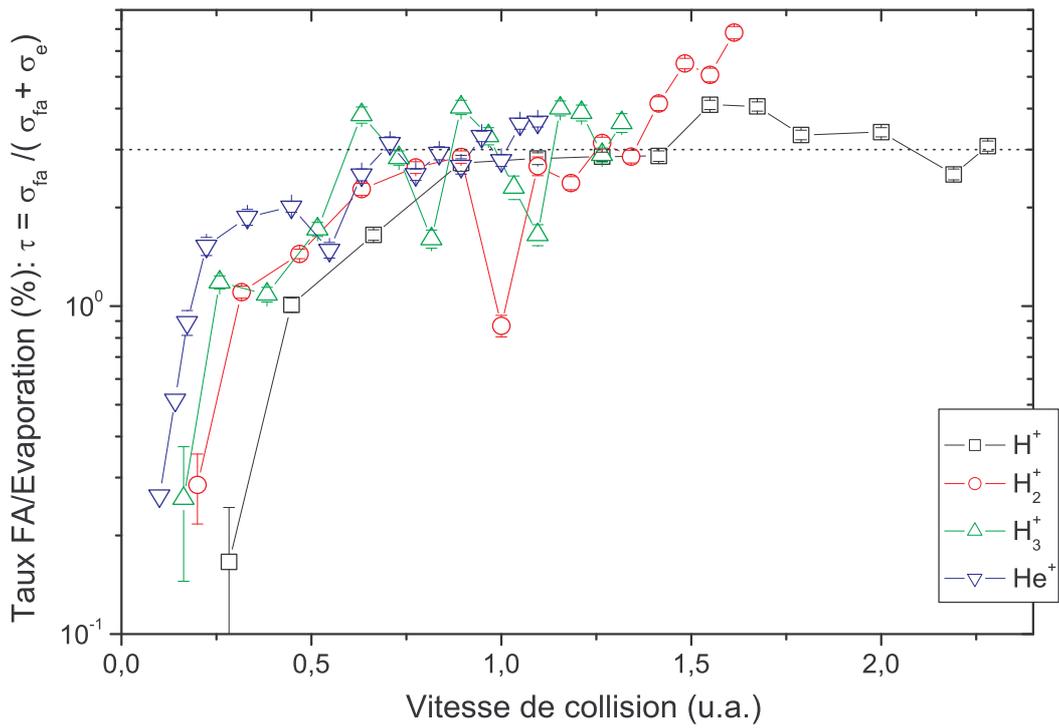


Figure 116 Taux de fission asymétrique comparée à l'évaporation  $\tau_{fa/e}$  en fonction de la vitesse de collision et de l'énergie déposée.

Légende :  $\square = H^+$  ;  $\circ = H_2^+$  ;  $\triangle = H_3^+$  ;  $\nabla = He^+$ .

### 6.1.4 Taille moyenne globale

Reinköster et al. [34] ont réalisé une étude de la taille moyenne des fragments produits par multifragmentation sur des collisions  $\text{Ar}^{q=1-8+}-\text{C}_{60}$ . Ils ont alors remarqué une dépendance linéaire en fonction de l'énergie déposée électronique en représentation logarithmique :  $\langle n \rangle \propto \langle E_{\text{el}} \rangle^{-1,26}$  (cf. Figure 117 carrés mi-pleins). Le point remarquable de ce résultat est que l'énergie déposée extrapolée pour une taille moyenne de 1 atome de carbone (production de 60 atomes de carbone non liés) est de 430 eV, valeur très proche de l'énergie totale de liaison du fullerène  $\text{C}_{60}$  autour de 444 eV<sup>34</sup>. Les auteurs en concluent que la multifragmentation résulte de l'excitation électronique, dans le cas de collisions centrales, et non de l'excitation nucléaire. Ce résultat est justifié en argumentant sur la localité de l'excitation nucléaire (collision binaire) où l'énergie ne serait pas répartie dans les degrés de liberté interne de la molécule mais emportait par les particules éjectées, contrairement à une excitation électronique via le couplage électron-phonon. Cependant, en l'absence de comparaison avec l'énergie totale déposée, il est difficile d'établir toute autre comparaison que qualitative.

De plus, le calcul d'énergie déposée a été effectué grâce la méthode NA-QMD [156] pour un paramètre d'impact de 2 u.a., dont nous avons montré les limites au chapitre 3<sup>35</sup>. Le choix de prendre l'énergie déposée de [156] est lié au fait qu'une saturation est observée à la fois pour la taille moyenne des fragments et l'énergie déposée lorsque représentée en fonction de la vitesse. Cependant, la saturation de la taille moyenne s'explique puisque la taille moyenne limite est obligatoirement de 1 atome de carbone. Si l'on représente maintenant les données de [34] en fonction de l'énergie déposée électronique donnée par SRIM 2003 [159] pour le système Ar-feuille de C d'épaisseur 6,7 Å (pour les détails cf. chapitre 3), la loi est conservée avec un exposant de 0,926 (cf. Figure 117 carrés ouverts). La même remarque est valable si l'on considère l'énergie déposée totale<sup>36</sup> (cf. Figure 117 carrés pleins). La loi de fit apparaît indépendante de l'énergie déposée envisagée. On ne peut donc pas lier la saturation de la taille moyenne avec la saturation de l'énergie déposée. Surtout, l'exclusion de l'énergie nucléaire comme à l'origine de la multifragmentation n'apparaît plus justifiée.

A titre de comparaison avec ce résultat, j'ai réalisé la mesure de taille moyenne des agrégats sur nos résultats expérimentaux.

La taille moyenne des fragments  $\langle n \rangle$ , quel que soit le processus de production, est définie par la relation :

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{60} n \left( \sum_q I(\text{C}_n^{q+}) \right)}{\sum_{n=1}^{60} \sum_q I(\text{C}_n^{q+})} \quad (6.5)$$

où  $I(\text{C}_n^{q+})$  est l'intensité de l'ion  $\text{C}_n^{q+}$ .

La Figure 117 montre le résultat de notre étude des tailles moyennes réalisées avec les projectiles  $\text{H}_{n=1,2,3}^+$  (points ronds pleins). J'ai choisi de représenter nos résultats en fonction de l'énergie déposée totale et non pas l'énergie déposée électronique comme Reinköster et al. [34]. Cependant, lors de la présentation du résultat des calculs d'énergie déposée (chapitre 3), j'avais fait remarquer que, quel que soit le projectile employé, sur toute notre gamme de vitesse, l'énergie déposée nucléaire n'excédait pas 10 % de l'énergie déposée totale pour  $v < 0,5$  u.a. et était inférieure à 2 % pour  $v > 0,5$ . Dans notre cas, énergie déposée totale et énergie déposée électronique sont pratiquement égales.

<sup>34</sup> Dans [1] (tableau 3.1 page 63), l'énergie de liaison par atome de carbone est donnée égale à 7,4 eV/C ce qui donne une énergie de liaison de la molécule  $\text{C}_{60}$  de 444 eV.

<sup>35</sup> Les calculs NA-QMD de [156] sur  $\text{H}^+-\text{C}_{60}$  présentent une saturation de l'énergie déposée à faible vitesse de collision en contradiction avec tous les autres calculs et toutes les données expérimentales.

<sup>36</sup> Dans le cas de l'Argon, l'énergie déposée nucléaire est du même ordre de grandeur de l'énergie déposée électronique ; la différence entre les représentations est donc importante.

Le fit conserve la loi énoncée par Reinköster et al. [34] mais avec un exposant de 0,737 très éloignés des mesures de ces derniers ( $\alpha=1,26$ ), bien que les gammes d'énergie déposée électronique soient similaires. On constate ainsi que la loi avancée pour le comportement de la multifragmentation est globalement valable pour tous les processus.

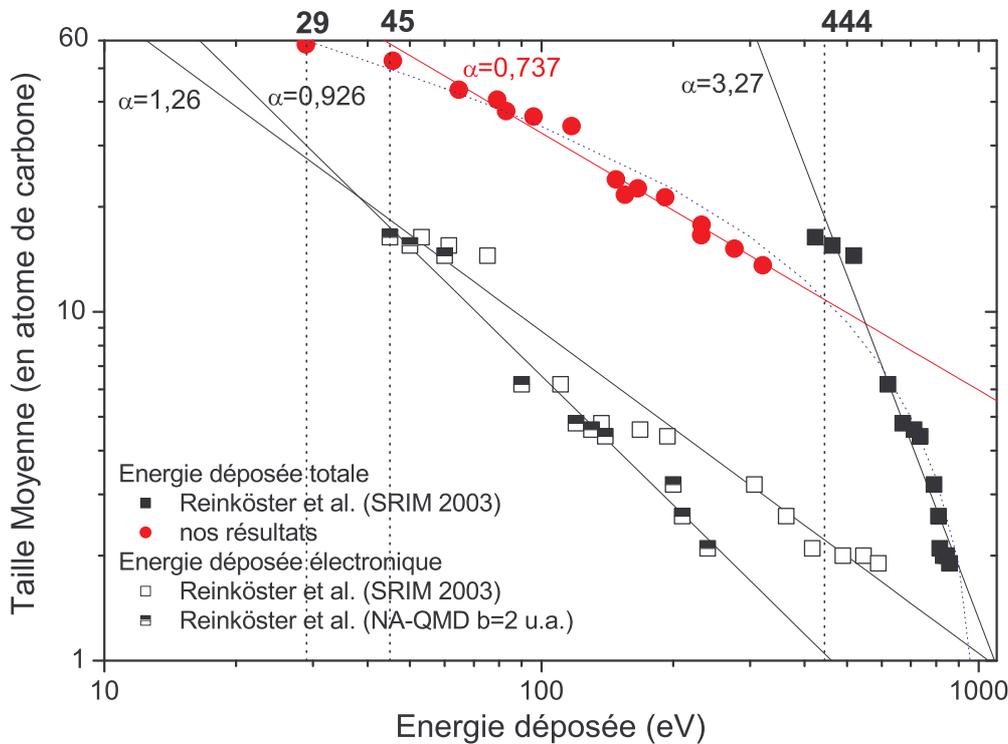


Figure 117 Taille moyenne des agrégats en fonction de l'énergie déposée moyenne.

Le coefficient  $\alpha$  est le paramètre de fit de la loi  $\langle n \rangle \propto \langle E_{\text{dep}} \rangle^{-\alpha}$  proposée pour la première fois par [34]. La ligne pointillée est le fit de type logarithmique réalisé en considérant nos propres données et celles de [34]. Les résultats de [34] sont proposés selon trois types d'énergie déposée : NA-QMD à  $b=2u.a.$  (comme dans l'article [34]), l'énergie déposée électronique de SRIM 2003, et l'énergie déposée totale de SRIM 2003.

Un point négatif de nos résultats est que, par extrapolation, l'énergie d'obtention de 60 atomes de carbone dissociés est respectivement de 10000 ; cette valeur est beaucoup trop excessive (10 keV !) par rapport à l'énergie de liaison totale du  $C_{60}$  (444 eV). Cependant la représentation des données de [34] en fonction de l'énergie déposée totale (carrés pleins) semble prolonger les nôtres mais avec une rupture de pente : un décalage relativement faible est visible autour de la jonction mais avec un écart de l'ordre de 10% (notre dernier point est à  $\langle n \rangle \sim 14$  atomes de carbones et le premier de Reinköster à  $\sim 16$ ). Cette comparaison n'est pas tout à fait valable puisque [34] n'a déterminé que la taille moyenne de la multifragmentation, ce qui peut expliquer les écarts au point de jonction. Cependant, les spectres de Reinköster et al. [34] apparaissent dominés par la multifragmentation particulièrement à partir du 4<sup>ème</sup> point : la comparaison est ainsi raisonnable.

En combinant les deux ensembles de mesure, l'extrapolation à 1 atome de carbone donne alors une énergie de 1100 eV. On remarque que cette énergie est bien supérieure à l'énergie de liaison totale du  $C_{60}$  qui est de 444 eV. Cependant, la comparaison avec cette énergie n'est sans doute pas valide ; en effet, nos dispositifs de détection, aussi bien les nôtres que ceux de Reinköster et al. [34], ne peuvent collecter les atomes neutres émis : les moyennes sont alors réalisées sur les fragments *chargés*. La détection de 60 atomes de carbone ne peut donc être que 60 atomes de carbone chargés au moins une fois. L'énergie nécessaire pour cette réaction est donc 444 eV de dissociation plus  $60 \times 11,2 = 672$  eV de

simple ionisation [16, 17], c'est-à-dire 1116 eV. La valeur expérimentale de 1100 eV apparaît, dans ce contexte, raisonnable.

En continuant le même type d'analyse, l'extrapolation du fit linéaire des tailles moyennes donne une énergie déposée de 45 eV pour une taille de 60 atomes de carbone, c'est-à-dire uniquement la présence de fullerène au mieux ionisé ; le plus stable étant le  $C_{60}^+$ , on peut considérer cette énergie comme l'énergie interne maximale d'un  $C_{60}^+$  stable sur notre durée d'observation ( $\sim 1 \mu s$ , cf. chapitre 2). Par contre si l'interpolation de l'ensemble des résultats est prise (nos résultats + [34]), nous obtenons 29 eV. Cette valeur est plus cohérente avec l'observation expérimentale. En effet, le système le plus bas en énergie d'excitation est  $H^+$  à 2 keV, avec 28,9 eV d'énergie déposée moyenne et 34 eV d'énergie déposée maximale. Ce spectre (non montré) présente une distribution de taille avec 75 % de  $C_{60}$  ionisé stable et 25 % de fullerènes (jusqu'à la taille 44) produits par évaporation (pas de petits fragments observés donc pas de fission asymétrique et de multifragmentation). On peut ainsi estimer au-dessus de 30 eV, l'énergie interne nécessaire pour déclencher une évaporation d'un  $C_{60}$  monochargé. Ces deux valeurs expérimentales doivent être majorées de l'énergie interne à la sortie du four du  $C_{60}$  (estimée chapitre 2, partie 2.2) qui est de 3 eV.

### 6.1.5 Energies d'excitation caractéristiques

Pour compléter ces estimations, on peut s'appuyer sur les modélisations les plus employées. Par exemple, le taux de désexcitation peut être pris sous une forme de type RRK (cf. Introduction) :

$$k(E^*) = A \left( 1 - \frac{E_a}{E^*} \right)^{3n-7} \Rightarrow E^* = \left[ 1 - \frac{k}{A} \right]^{-1} E_a$$

où  $(3n-7)$  est le nombre de degrés de liberté dans le système ( $n$ =nombre d'atomes=60),  $E^*$  l'énergie interne de la molécule,  $A$  et  $E_a$  étant respectivement le pré-facteur et l'énergie d'activation associée au processus de désexcitation. Le processus de fragmentation qui nécessite le moins d'excitation pour un  $C_{60}^+$  est l'évaporation (cf. chapitre 1) ; on prend  $E_a=10,0$  (cf. chapitre 1). La valeur du pré-facteur est primordiale mais n'est pas encore très bien établie; les derniers résultats expérimentaux la situent entre  $2.10^{19}$  et  $10^{21}$  [54, 55, 157]. Pour les calculs on va considérer les valeurs extrêmes de cette fourchette. Avec un temps d'observation d'un  $C_{60}^+$  stable de  $1 \mu s$  ( $k=10^6$  Hz), on en déduit une estimation de l'énergie interne  $E^*$ . On évalue l'énergie interne maximale d'un  $C_{60}$  monochargé stable sur  $1 \mu s$  :

$$E_{\max} = 54-62 \text{ eV}$$

On peut donc raisonnablement établir que, théoriquement, 60 eV est un ordre de grandeur correct pour l'énergie interne maximale d'un  $C_{60}$  stable après ionisation. Notre première valeur expérimentale (45 eV), la plus simpliste, est relativement cohérente avec cette estimation.

En comparant les mesures expérimentales de taux de production, on a établi de manière qualitative, car basée sur l'énergie déposée moyenne, mais très cohérente sur les différentes analyses, une quelques caractéristiques énergétiques de la fragmentation du  $C_{60}$  :

1. jusqu'à 40-60 eV : un  $C_{60}^+$  est stable sur  $1 \mu s$ .
2. de 50 à 80 eV à peu près : seules l'évaporation et la fission asymétrique sont possibles ; la multifragmentation n'est pas observée.
3. entre 80 et 240 eV environ : les trois processus sont en compétition, mais la multifragmentation est de plus en plus prépondérante.
4. au-delà de 240 eV : seule la multifragmentation est possible, la taille des petits fragments diminuent avec l'augmentation de l'énergie déposée.
5. autour de 1100 eV : tous les carbones du  $C_{60}$  sont dissociés et ionisés.

On distingue ainsi un domaine de coexistence des phénomènes de fragmentation séparant deux domaines où certains processus sont exclus.

## 6.2 Fission asymétrique : distributions en taille

Les études, que nous avons faites du processus de fission asymétrique, ont été principalement basées sur une intégration de tous les événements relevant de ce processus (mesures de sections efficaces), à l'exception de la fission « super » asymétrique. Une analyse événement par événement permet de déterminer la taille des petits fragments émis et des fullerènes produits. Ces informations révèlent ainsi la nature exacte des fragments, complétant l'approche quantitative adoptée jusqu'à présent.

Cette étude est complémentaire des distributions de taille globale présentées au § 6.1.2. Pour simplifier l'étude, un seul système collisionnel,  $H^+$  à 11 keV, a été considéré. Nous verrons cependant que les résultats obtenus pour ce système particulier sont les mêmes que pour d'autres systèmes collisionnels (ions multichargés), soulignant une fois de plus l'importance de considérer l'énergie déposée.

Les principaux points de cette étude sont :

- (a) Pour la première fois la fission asymétrique de fullerènes doublement chargés est mise en évidence :  $C_{60-2n}^{2+} \rightarrow C_{60-2n-p}^+ + C_p^+ + \sum C_m^0$ .
- (b) L'évolution des distributions de taille avec la charge initiale de l'ion parent montre une diminution de la taille de l'ion avec l'augmentation de la charge initiale.
- (c) Les tailles moyennes des fragments émis (petits fragments et fullerènes) obéissent à des lois linéaires simples (mais non expliquées).
- (d) La présence des petits fragments impairs apparaît systématiquement liée à la dissociation des petits fragments pairs émis par fission asymétrique. La dissociation du  $C_4^+$ , en particulier, est cohérente avec celle d'un isomère cyclique.
- (e) La production de fragments neutres de taille supérieure à 2 (mécanisme supposé largement majoritaire) a été mise en évidence.
- (f) La comparaison avec d'autres systèmes collisionnels ( $H^+$  à d'autres énergies, projectiles multichargés) montre que la structure et les rapports de branchement de la fission asymétrique et de l'évaporation sont indépendantes du système collisionnel : cette propriété est en accord avec l'assertion que ces deux processus sont provoqués par des collisions « douces » (à petit paramètre d'impact).

*Désignation de la publication:*

« Asymmetric fission and evaporation of  $C_{60}^{q+}$  ( $q=2-4$ ) fullerene ions collisions with  $C_{60}$  molecule » divisée en deux parties « I – Present proton results » et « II - Dependent on collisional processes ? », acceptée pour publication à *Journal of Physics B*, prévue pour juin 2004.

Accepté au J. Phys. B  
(juin 2004)

## Asymmetric fission and evaporation of $C_{60}^{q+}$ ( $q=2-4$ ) fullerene ions in ion - $C_{60}$ collisions. I - Present proton results

A. Rentenier, A. Bordenave-Montesquieu, P. Moretto-Capelle,  
and D. Bordenave-Montesquieu

*LCAR-IRSAMC, UMR 5589 Université Paul Sabatier – CNRS,  
118 rte de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX, France*

### Abstract

A quantitative description of the asymmetric fission (AF) of  $C_{60}^{r+}$  fullerene ions ( $r = 2-4$ ), using a multistop coincidence technique between both fragment ions, is presented. Charged light fragment (LF) and heavy fragment (HF) size distributions are discussed together with the corresponding averaged sizes. Complete AF distributions are reported for the first time for  $C_{60}^{2+}$  ions. Simple dependences of the more probable channels and averaged fragment sizes on the partner size are found and discussed. The LF ones are not very sensitive to the parent fullerene ion charge  $r$  and vary linearly with the HF size at least for the largest ones. On the other hand the HF ones present an oscillating dependence against the LF size, the odd-numbered LFs being correlated to a smaller HF size, and depend on  $r$ . In the comparison of branching ratios between AF and the competing pure neutral evaporation channel, some emphasis is given on the behaviour of the unimolecular processes with  $r$  which are compared with the evolution of the activation energies and fission barriers. From a close examination of the individual HF distributions the production mechanisms of odd- $n$  fragments are discussed, and the most probable dissociation channels of even-numbered  $C_n^+$  excited carbon clusters identified. Finally, a first analysis of the neutral channels is also presented, the total neutral mass  $N$  (in carbon units) being deduced from the mass conservation law. Surprising similarities between the charged LF and neutral distributions are found. AF processes are also identified where light neutrals and ions play a symmetrical role. These findings lead us to suggest that a concerted emission of ions and heavy neutrals is probably a fission mechanism to be considered to understand the AF process of the  $C_{60}$  molecule in addition to the often assumed multi-step fragmentation cascade scheme.

PACS classification number : 34.50 Gb + 36.40Qv

## 1. Introduction

Numerous studies have been devoted during the last years to the stability and fragmentation of multicharged  $C_{60}^{r+}$  fullerene ions using various collisional techniques: electron impact [1-6], photon impact [7], multicharged heavy ion impact at low velocity [8-13], fast ion collisions [5, 14], monocharged light ion impact [15-18], and also the reverse collision of multicharged fullerene ions with gas targets [19-22]. A lot of detailed results have been obtained for the dissociation channels of these ions including neutral evaporation [2, 11, 14, 16, 23], multifragmentation [17] and AF [9-12, 18, 24].

An excited  $C_{60}^{r+}$  parent ion, produced in various collisional processes, may stabilize by unimolecular processes like neutral evaporation,



or AF [1, 25],



with  $m'=60-n$ . As only even- $m'$  fullerene ions are stable (see for example [26]), the  $n$  values are also even in both reactions. One of the more interesting questions which concerns the evaporation reaction (1) is whether fragmentation occurs by evaporation of a large neutral fragment or by a sequential loss of  $C_2^0$  units. At very low center-of-mass energies, Young et al have shown that only evaporation of large neutrals explain their evaporation mass spectra [27] while at higher energies the exponential intensity decay of the evaporation sequence was interpreted as a sequential evaporation of  $C_2^0$  molecules by Hvelplund et al [20]. Since then the latter mechanism was proved to be the correct one when the metastable decay of the molecule is considered in mass spectrometry experiments [2, 25] as well as in molecular dynamics simulations [28]. Emission of large neutrals has however been regularly invoked to explain the observed loss of large- $n$  clusters (see the discussions in [22, 25, 29-32]) and have even been observed in reionization experiments [33, 34]. As concerns the AF reaction (2), observation of monocharged ions  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  or  $C_6^+$  was interpreted by the Innsbrück group as resulting from a two-step process where the evaporation of a neutral molecule ( $C_2^0$ ,  $C_4^0$  and  $C_6^0$  respectively) is followed by an electron transfer with the residual fullerene ion [1, 4, 35], the so-called auto-charge transfer (ACT) process; the absence of AF for  $C_{60}^{2+}$  ion, as reported by the authors, was also understood as a confirmation of the ACT process which indeed becomes endothermic for  $r = 2$ , while it is exothermic for  $r \geq 3$  fullerene parent ions [1]. The importance of this indirect mechanism was recently discussed by other authors who favour a direct charge separation process [13, 36].

Excited  $C_{60}^{r+}$  ions may also decay by more complex AF processes, accompanied by the evaporation of a few  $C_2^0$  molecules:



with  $m' = 60-2m-n$ . This fission is generally understood as a multistep fragmentation cascade in which no large neutral emission was allowed and where the emission of one charged LF or one  $C_2^0$  neutral unit can occur at various steps of the dissociation cascade [11]. Different combinations of  $n$  and  $m$  are correlated to the same HF size  $m'$  (or  $m'$  and  $m$  to a given  $n$ ) which means that  $C_n^+$  LFs may be found in coincidence with a distribution of  $C_{m'}^{(r-1)+}$  HF sizes, or the reverse. As only even- $m'$  fullerene ions are observed, odd- $n$  LFs are understood as resulting from a later dissociation of excited even-numbered  $C_n^+$  ions which are first emitted [22, 37]. More complex AF processes involving two light charged fragments were observed for highly charged parent ions ( $r = 5$  and  $7$  in [10] and [12] respectively). Apart from the one found in [11] another tentative of simulation of the AF reaction which does not exclude the possibility of emission of large neutral carbon clusters has also been reported in [22].

AF process (3) is much more probable than (2); most of the data quoted hereafter refer to this second kind of process.

Experimental quantitative data for AF are scarce. AF of  $C_{60}^{2+}$  ions was specifically considered in reverse collisions of  $C_{60}^{2+}$  projectiles with helium target by the group of Aarhus; Hvelplund and co-workers [20] found a signature of the AF in the 'abnormal' mass distribution of  $C_{60-2n}^+$  ions while

Brink et al [21] measured the mass distribution of light ions in coincidence with a heavy one belonging to the  $C_{42}^+ - C_{48}^+$  mass range. Because of low mass resolution and smallness of the signal, they could not determine in the latter work correlated mass distributions between two well-identified ions. Vandenbosch et al [37] published some detailed HF distributions in correlation with  $C_n^+$  ( $n = 4, 8$  and  $11$ ) ions and one LF distribution correlated to  $C_{50}^+$  corresponding to the AF of  $C_{60}^{2+}$  ions; these data were also obtained in reverse collisions of  $75 \text{ keV } C_{60}^-$  projectiles with  $H_2$  target; they also propose a statistical model to explain these distributions [22]. Opitz and Huber [24] made a qualitative comparison of 2-stop correlation spectra measured in collisions with  $10 \text{ keV}$  protons and  $245 \text{ keV } Xe^{25+}$  multicharged ions; they did not mention an asymmetrical fission of  $C_{60}^{2+}$  ions. The group of S. Martin at Lyon made the more detailed analysis of AF in several papers but using only multicharged ions as projectiles, at low collision velocity ( $v_{\text{coll}} < 0.5 \text{ au}$ ). AF induced by  $Xe^{8+}$  multicharged ion was considered by Martin et al [8]; HF distributions summed over the LF size are given for  $r = 3$  to  $5$  parent ions. They found that neutral evaporation strongly dominates AF for  $C_{60}^{3+}$  parent ions. The more detailed work on AF was made by Chen et al [9, 11] who determined many channel intensities for  $r \geq 3$  fullerene parent ions in collisions with  $Ar^{8+}$  projectile; no detailed analysis of these data was made by the authors except for a model developed by them to simulate the experimental abundance of neutral  $C_2^\circ$  evaporation and  $C_2^+, C_4^+$  emission in the fragmentation of  $C_{60}^{4+}$  parent ions [11]. In more recent papers Martin et al compare AF and evaporation channels in collisions with  $Xe^{30+}$  projectiles [38] whereas informations on the relative intensities of unimolecular AF induced by  $Xe^{25+}$  ions can be found in [10]. In the latter paper Martin et al also stress the influence on the fragmentation patterns of the target internal energy which was adjusted to reproduce the measured fragmentation ratios. A detailed comparison with all the data of the Lyon group will be developed in the present work (mainly in part II). Finally, in a very recent paper Reinköster et al [18] consider the velocity dependence of AF and evaporation processes in collisions with protons in the  $1$  to  $3.5 \text{ au}$  velocity range, at slightly higher velocities than the one considered in the present work ( $0.66 \text{ au}$ ); only  $m'$  distributions summed over the LF sizes were reported (reaction (3)), together with total evaporation intensities. Examples of  $m'$  dependence of the evaporation were published by the authors in [23] for  $r = 1$  to  $3$  parent ion charges but only at  $3.5 \text{ au}$  collision velocity; a comparison was made with the proton data of Tsuchida et al [39] obtained at higher velocities  $v_{\text{coll}} \geq 3.5 \text{ au}$ . A comparison with all these proton data will of course be made in the present work (part II). Evaporation fractions in proton collisions have also been published by Opitz et al [16], the low collision velocity data coming from our own earlier experiments.

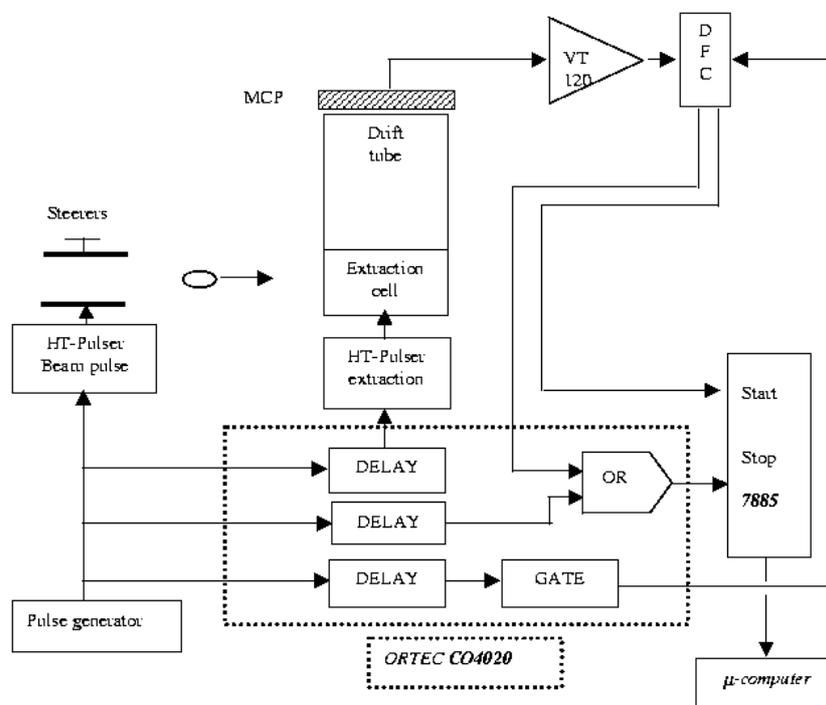
In the present paper (part I) we will give, often for the first time, a quantitative coherent description of the AF process of  $C_{60}^{r+}$  ( $r = 2$  to  $4$ ) fullerene ions by considering the production of ions, as measured in a coincident experiment, and also of neutrals, the latter information being deduced from the former one because of mass conservation. Present results are obtained in collisions of low velocity protons ( $v_{\text{coll}} = 0.66 \text{ au}$ ) and  $C_{60}$  molecule. The following aspects of AF and neutral evaporation will be developed:

- Ion channels will be analyzed in section 3, discussing LF and HF size distributions and various relative weights.
- A more detailed discussion of the odd- $n$   $C_n^+$  ion production mechanisms and of the dissociation channels of excited even- $n$   $C_n^+$  ions will appear in section 4.
- A quantitative characterization of the ion distributions (most probable channels, fragment averaged sizes) will be given in section 5.
- Branching ratios between AF fission and pure neutral evaporation will be compared in section 6 together with a brief comparison of the more specific unimolecular fragmentation channels.
- Finally, *indirect* informations for the neutral channels (neutrals are not detected in the present work), size distributions and averaged sizes, will be given for the first time in section 7 and compared with the  $C_n^+$  ones.

In addition, the first quantitative comparison between present results and all the available experimental quantitative data will appear in part II of this paper. It will be established the counter intuitive result that relative weights and branching ratios presented here for the very specific collisional system ( $11 \text{ keV}$  protons) are of general interest, being the same as those measured in other collisional systems.

## 2. Experimental method

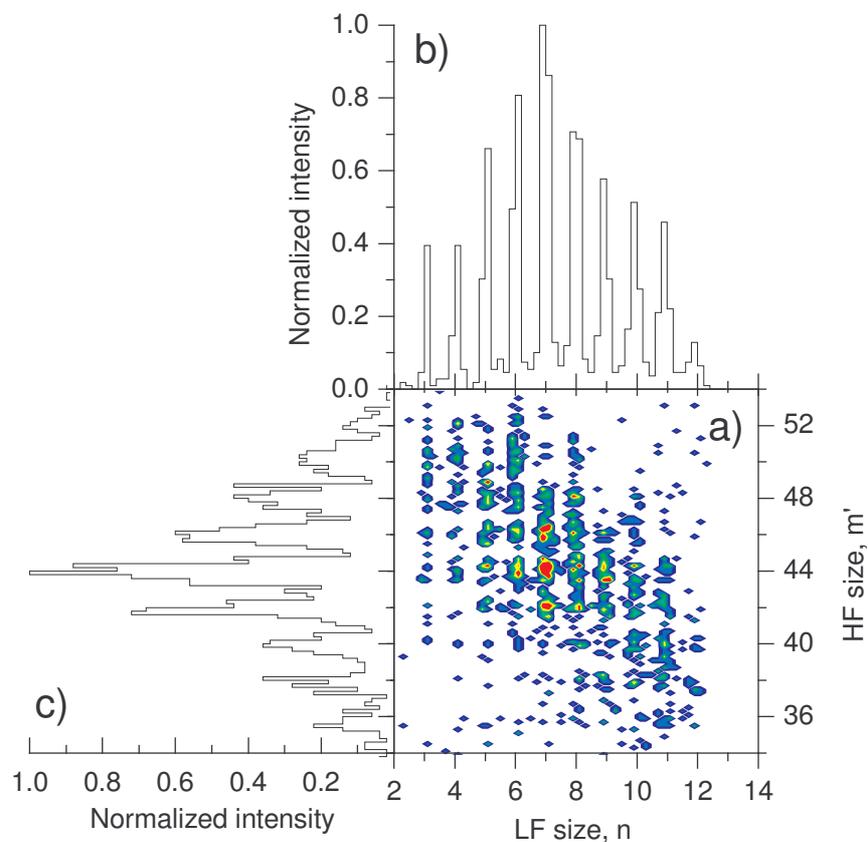
A new experimental setup has been developed to study correlations between charged fragments. The acquisition system is schematically displayed in figure 1. A pulsed proton beam (pulse width  $\approx 5$  ns, frequency up to 50 kHz) collides with a  $C_{60}$  jet produced by an oven heated at  $450^\circ\text{C}$ . Ions created in the collision process are extracted by a 600 V/cm electric field and travel along a 15.7 cm long drift tube. Electrons are not detected. The Time-of-Flight (TOF) cell is designed to fulfill second order focusing [40]. In order to avoid deflection of the low energy proton beam a pulsed extraction voltage (1800 volts, 10 ns rise time) is applied just after the proton beam pulse crosses the  $C_{60}$  target. In order to detect low intensity processes it is important that particles be transmitted with a good total transmission. (i) Monocharged fragment ions are post-accelerated to 4 keV before reaching the Multi Channel Plate (MCP) assembly. (ii) A polarized grid is added in front of the first plate in order to increase the MCP detection efficiency by returning secondary electrons emitted by the surface [41]; the potential difference applied between MCP and grid (-80 volts) increases the MCP detection efficiency from 60 % (open area ratio of the MCP) up to 95 %. (iii) Three 95% transmission grids are also used in the TOF cell to ensure field homogeneity. A total ion transmission equal to 86 % is achieved in this way.



**Figure 1 - Synoptic scheme of the electronics involved in the present experiment. VT120: preamplifiers, CFD: Constant Fraction discriminator, multi-stop: Fast Comptek 7885 module.**

The coincidence method used to obtain the present data can be summarized, with the help of figure 1, as follows. The ion timing signal generated by the MCP + preamplifier + constant fraction discriminator is sent to a multistop module (Fast Comptek 7885, 5 ns resolution) as the Start pulse (this ion signal is used in order to minimize dead time) and also as a Stop pulse to account for correlation between fragments. The signal which triggers the beam pulse opens a gate to keep fragment pulses coming from the good (physical) time window in order to reduce noise, and is delayed to serve also as a Stop after mixing with the fragment Stop pulse. Mixing of signals, delay, delayed trigger pulse and gate generation are done using two ORTEC CO4020 modules. Data are collected in an event by event mode on a personal computer; each event being characterized by the number of detected ions and their corresponding time-of-flight. The mass over charge ratio of the fragment is obtained via the time-of-flight  $T$  by the relation  $T = a + b\sqrt{n/q}$ , where  $n$  and  $q$  are the number of carbon atoms and fragment charge respectively; constants  $a$  and  $b$  are determined from well-known

peaks. Fragmentation is observable within the time limit given by the time-of-flight within the extraction zone which is equal to  $1 \mu\text{s}$  for  $\text{C}_{60}^+$  ions; detection time-of-flights which include the time spent within the drifting zone down to the detector vary from 5 to about  $7 \mu\text{s}$  for  $\text{C}_{60}^{4+}$  and  $\text{C}_{60}^{2+}$  ions respectively.



**Figure 2 - AF process of  $\text{C}_{60}^{2+}$  parent ions in  $\text{H}^+\text{C}_{60}$  collisions at  $v_{\text{coll}} = 0.66 \text{ au}$ . (a): 2D correlation spectrum between two monocharged ions. (b): LF size distribution summed over the HF sizes. (c) the same for HFs.**

AF and pure neutral evaporation result from 2-stop and 1-stop coincidence events respectively in our list mode data. We recall that neutral particles remain undetected.

An example of correlations between both ions emitted in AF of  $\text{C}_{60}^{2+}$  parent ion is shown in figure 2(a); this 2D-TOF spectrum gives the first complete description of the AF process for this ion, a process often considered as completely negligible [1, 25]; the related summed LF and HF distributions appear in figures 2(b) and 2(c) respectively.

### 3. Size distributions in the AF process

#### 3.1 Over-all view of the AF process

We must first mention that we did not observe any AF process involving more than one LF.

An over-all view of the correlation patterns between two charged particles emitted by AF of the  $\text{C}_{60}^{r+}$  fullerene ions ( $r = 2$  to 4) is given in figure 3. A strong shift of the correlations towards more asymmetrical processes is observed when the parent ion charge  $r$  increases, a behaviour which is a consequence of the relative variation of dissociation energies and fission barriers when both  $m'$  and  $r$  vary. Most of the LF emissions are accompanied by evaporation of neutrals since very often the sum ( $n+m'$ ) is smaller than 60. Only few binary fission events are observed:  $\text{C}_8\text{-C}_{52}$  emission is the only unimolecular fission for  $r = 2$  which is also seen for  $r = 3$ , whereas more intense  $\text{C}_2\text{-C}_{58}$ ,  $\text{C}_4\text{-C}_{56}$  and  $\text{C}_6\text{-C}_{54}$  unimolecular channels are detected for  $r \geq 3$ . All these findings look like the  $r \geq 3$  AF results

published by Chen et al [9] in  $\text{Ar}^{8+} + \text{C}_{60}$  collisional system at low velocity (0.23 au) which will be examined more closely in part II of this paper.

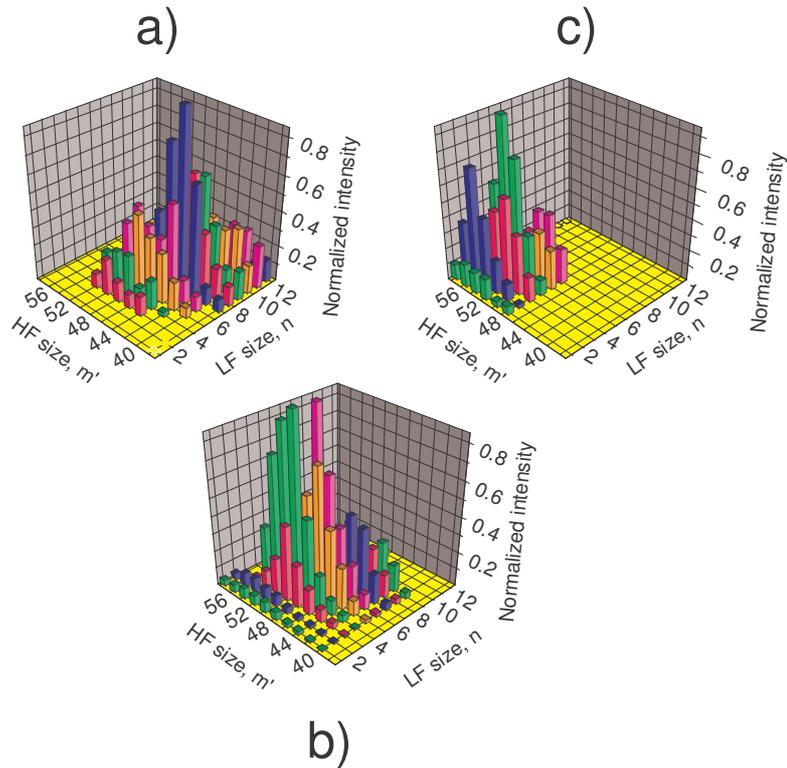


Figure 3 - Correlation patterns for AF of the  $\text{C}_{60}$  molecule in collisions with 11 keV protons. (a)  $\text{C}_{60}^{2+}$  parent ion; (b)  $\text{C}_{60}^{3+}$ ; (c):  $\text{C}_{60}^{4+}$ .

### 3.2 Distribution sizes associated with a given $n$ or $m'$ value

For a given HF channel  $m'$ , the relative weight of the LF channel  $n$  among all the other  $n$  values also correlated to  $m'$  is defined as,

$$W_n^{m'} = I_{n,m'} / \sum_{n=1}^{12} I_{n,m'} \quad (4a)$$

while symmetrically, for a given  $n$  value, the relative weight of the HF channel  $m'$  is given by,

$$W_{m'}^n = I_{n,m'} / \sum_{m'_{\min}}^{m'=58} I_{n,m'} \quad (4b)$$

the minimum  $m'$  value ( $m'_{\min}$ ) which is observed depends on the charge  $r$  of the parent fullerene ion before fragmentation; in the present collisional system,  $m'_{\min} = 38, 44$  and  $48$  for  $r = 2$  to  $4$  respectively.  $I_{n,m'}$  denotes the intensity of a 2-stop signal corresponding to the correlated detection of both ions appearing in reaction (3).

A few examples of these  $n$ - and  $m'$ -distributions are plotted in figure 4(a) and 4(b) respectively. Several results must be noted. (i) The *relative weights* for a given  $m'$  or  $n$  value are weakly dependent on the parent ion charge  $r$ . The only significant discrepancy is observed for  $n = 2$  ( $m' = 56$ : fig. 4(b)). (ii) Distributions *shapes* measured for various  $r$  values are also very near from each other. Multi-peaked distributions are often observed for both light and heavy fragments. It is worth noting the progressive evolution of the shape and shift of the distributions when  $m'$  or  $n$  increases (fig. 4(a) and 4(b) respectively): see for example the regular increase of the  $n = 6$  component intensity when  $m'$  decreases from  $m' = 54$  to  $m' = 50$ , which is followed by a regular decrease for larger  $m'$  values associated with a shift of the distributions towards larger  $n$  values (fig. 4(a)). (iii) The *maxima* of the  $n$ - and  $m'$ -distributions (noted  $n_{\max}$  and  $m'_{\max}$  respectively) are roughly independent of the parent ion charge, but we note a slight tendency of the  $r = 2$  ones to be peaked on smaller  $m'$  values (fig. 4(b)).

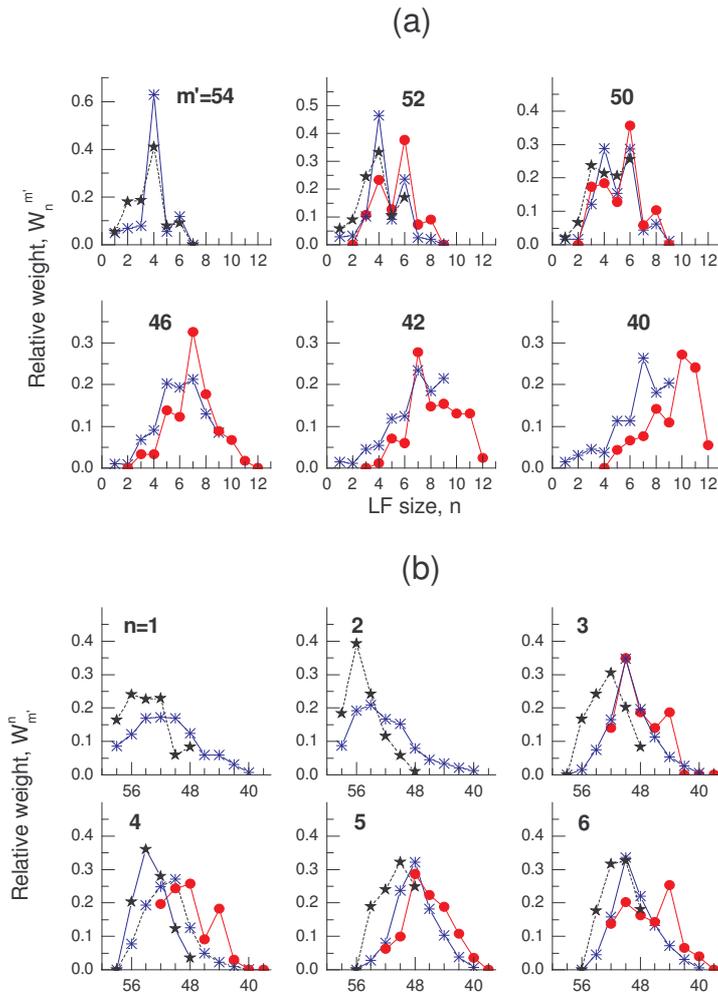


Figure 4 - Examples of size distributions  $W_n^{m'}$  (fig. 4(a)) and  $W_m^n$  (fig. 4(b)) defined by relations (4a) and (4b) respectively; influence of the charge the  $C_{60}^{r+}$  parent fullerene ion. Dots:  $C_{60}^{2+}$ ; asterisks:  $C_{60}^{3+}$ ; stars:  $C_{60}^{4+}$ .

They identify the lowest fission barriers for fragmentation, at least for even- $n$  ions (odd- $n$  ones partly result from secondary processes as it will be discussed hereafter); these informations are summarized in figure 7(a) and will be discussed in section 5 in connection with the behaviour of the averaged fragment sizes. Observations (i) and (iii) also indicate that the relative fission barrier heights and internal energy are roughly independent of  $r$ , at least within the present  $r$  range.

### 3.3 Branching ratios

In order to compare the various AF channels of  $C_{60}^{r+}$  ions, a more general definition of the relative weights must be adopted, using the total AF intensity as the normalization factor. We thus define the following branching ratios:

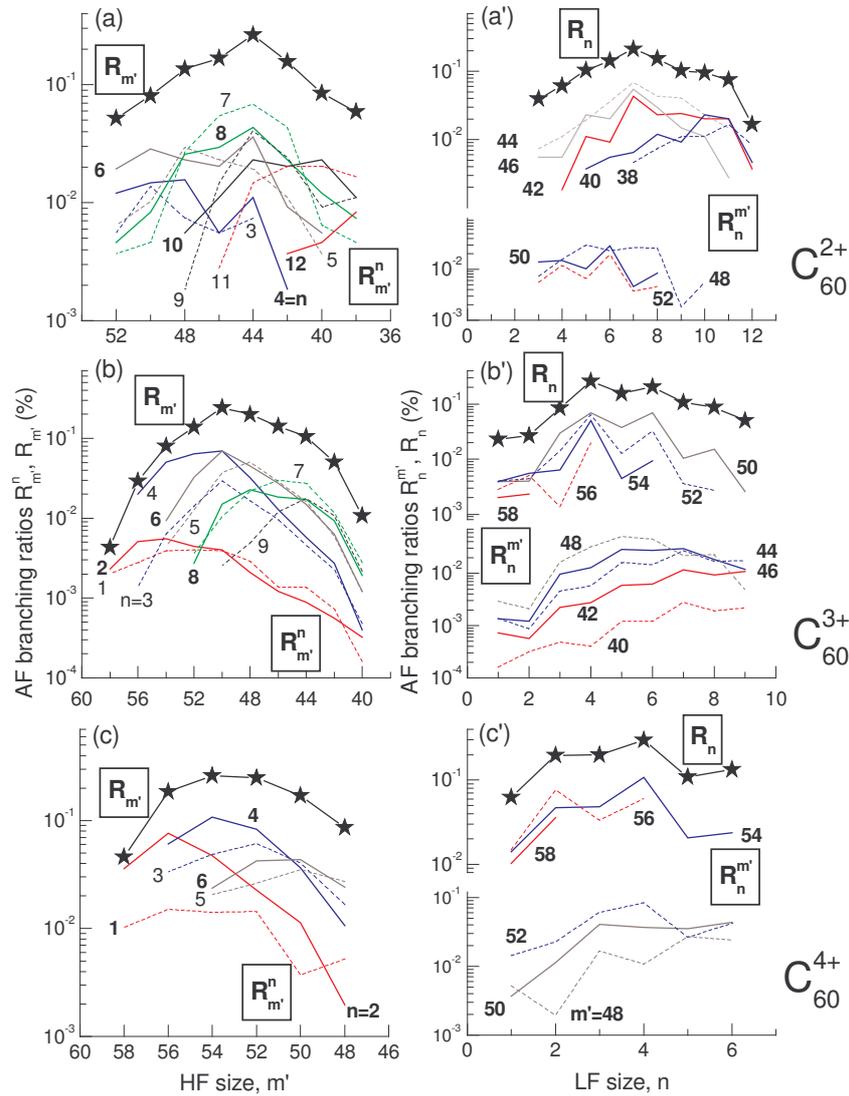
$$R_n^{m'} = I_{n,m'} / \sum_{n,m'} I_{n,m'} \quad (5)$$

a similar relation being used for  $R_m^n$ . These two quantities are plotted in figure 5 together with the summed distributions,

$$R_n = \sum_{m'} R_n^{m'}, \quad R_{m'} = \sum_n R_m^n \quad (5a)$$

Contrarily to ratios (4a) and (4b) the new ones depend on the parent ion charge because the relative weights of the  $m'$  (or  $n$ ) channels are indeed strongly dependent on this parameter as can be verified in figure 5 (see also fig. 3). The  $n_{\max}$  and  $m'_{\max}$  values are of course the same as in figure 4 but

these more probable channels are less easily identified using the semilogarithmic plot of figure 5 which, on the other hand, allows a comparison of the relative intensities of all the AF channels.



**Figure 5 - Relative weights  $R_{m'}^n$ ,  $R_{m'}^{m'}$  and  $R_n^{m'}$ ,  $R_n^n$  (see relations (5) and (5a)) for AF against the size of the ion partner (figures (a)-(c) and (a')-(c') respectively). The size of the partner is specified near the  $R_{m'}^n$  and  $R_n^{m'}$  curves. (a),(a'):  $C_{60}^{2+}$  parent ion; (b),(b'):  $C_{60}^{3+}$ ; (c),(c'):  $C_{60}^{4+}$ .**

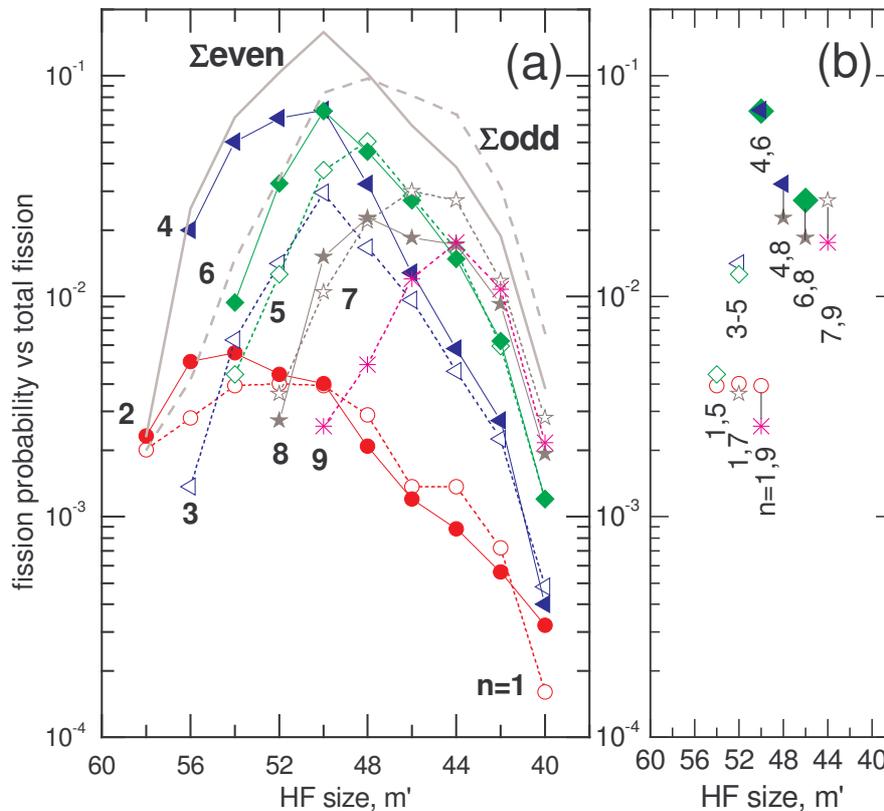
The  $R_n^{m'}$  distributions shift towards larger  $n$  values when  $m'$  decreases; in the  $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$  cases, this shift makes the maximum of the distribution to lie outside the measured  $n$  range for small enough  $m'$  values (fig. 5(a')-(c')). On the other hand, most of the  $R_{m'}^n$  curves present maxima at intermediate  $m'$  values lying within the measured  $m'$  range; a shift of the  $n$  distributions towards smaller  $m'$  values when  $n$  increases is observed (fig. 5(a)-(c)). All these observations will help us to understand the behaviour of the averaged sizes in section 5.

Figure 5 also allows an identification of the most probable fission channels which contribute to the total  $R_n$  and  $R_{m'}$  branching ratios which peak at intermediate  $n$  and  $m'$  values. The  $R_n$  curve structure is often more complex than the  $R_{m'}$  one, with several maxima (fig. 5(b') and (c')). For  $C_{60}^{2+}$  the peaking of  $R_n$  at  $n = 7$  is explained by strong contributions of the  $m' = 42$  to  $46$  channels (fig. 5(a'))

and 2(b)); the  $R_m$  one is maximum at  $m' = 44$  (fig. 5(a) and 2(c)), a finding similar to the one observed in reverse collisions [20, 42], due to the  $n = 6$  to 9 contributions (fig. 5(a)), the  $n = 7$  being the strongest one. For  $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$  the preponderant channels shift to ( $n = 4-6$ ,  $m' = 48-54$ ) and ( $n = 2-4$ ,  $m' = 52-56$ ) respectively, in agreement with the findings of Chen et al for  $Ar^{8+}$  projectiles [9] which will be discussed in part II.  $R_m$  and  $R_n$  data also show the unexpected and unexplained result that the maximum total weights are almost independent of the parent ion charge  $r$  and equal to about 30% and 20-30% respectively.

#### 4. Odd- $n$ cluster production mechanisms - Dissociation of small even- $n$ carbon clusters

A more thorough discussion of the individual  $R_m^n$  distributions will now be developed in the  $C_{60}^{3+}$  case. An enlarged view of the data already given in figure 5(b) is given in figure 6(a); even- $n$  curves and the odd- $(n-1)$  ones are plotted as full and dotted lines respectively, using the same symbols (full and open respectively).



**Figure 6 - (a): Enlarged view of figure 5(b) for the AF of  $C_{60}^{3+}$  parent ion; comparison of HF distributions associated with even- and odd- $n$  LFs (full dots / lines, and open dots / dashed lines respectively). (b):  $(n_1, n_2)$  couples having about the same probability (see text), values extracted from (a) at (near) curve crossings.**

As already recalled, odd- $n$  fragments are generally thought to result from a further dissociation of even-numbered excited  $C_n^+$  fragments first produced in the AF processes (2) or (3) [11, 22, 33, 37]; emission of (two) odd- $n$  ions in the first step of an AF has been reported by the group of Martin [9, 10, 43] but for more highly charged parent ions (recall that we did not observe three-ion AF processes in the present experiment). It appears rather clearly in figure 6(a) that the odd- $(n-1)$  curves often follow the trend of the even- $n$  ones indicating some correlation between both ion productions. The same is true for  $C_{60}^{4+}$  curves (fig. 5(c)) while it is more difficult to discuss the  $C_{60}^{2+}$  data since they suffer from too large uncertainties due to bad statistics, the same kind of observation can however be noticed between the  $n = 7$  and 8 curves (fig. 5(a)) (see also the discussion in subsection 4.4). As

this behaviour appears to be  $r$ -dependent, we will discuss separately the findings for  $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$  parent ions. As an oversimplification, it will be assumed in the following that odd fragments have not enough internal energy to further dissociate.

Total contributions to the AF process of even- and odd- $n$  fragments are also given in figure 6(a) and show a strong predominance of the even- $n$  production for the largest HFs ( $m' = 56-52$ ), except for  $m' = 58$ , results which can be explained by the strong production of stable  $C_4^+$  ions. On the other hand even- and odd- $n$  have about the same weight when  $m' < 52$ , the odd one becoming even stronger for the smallest  $m'$  values. This is probably a first indication that the even- $n$  clusters become more instable in this  $m'$  range because their internal energy increases when  $m'$  decreases (see below).

#### 4.1 $C_1^+$ production

For  $C_{60}^{3+}$  parent ions  $C_1^+$  and  $C_2^+$  emission probabilities follow exactly the same trend when  $m'$  decreases and remain roughly equal in the whole  $m'$  range (fig. 6a); this behaviour is at first sight the signature of the dissociation of excited  $C_2^+$  ions following the reaction:  $C_2^+ \rightarrow C_1^+ + C_1^0$ . Other  $C_1^+$  production channels are possible. With the  $m' = 58$  partner, no other decay channel is possible if we disregard a simultaneous direct emission of two light fragments ( $C_{60}^{3+} \rightarrow C_{58}^{2+} + C_1^+ + C_1^0$ ). When  $m' \leq 56$  a contribution of  $C_4^+$  ions can be disregarded because the strong  $C_4^+$  asymmetrical fission channel which opens for  $m' = 56$  as well as the strong decrease of the  $C_4^+$  production when  $m' < 50$  (by two orders of magnitude) is not reflected in the behaviour of the  $C_1^+$  curve.  $C_4^+$  ions can exist both in linear or cyclic forms [44, 45] but the more probable dissociation channels are different [46]:  $C_4^+$  (linear)  $\rightarrow C_1^+ + C_3^0$  and  $C_4^+$  (ring)  $\rightarrow C_3^+ + C_1^0$  (experimental branching ratios between these two dissociation channels can be found in [47, 48]). Therefore, the absence of correlation between the  $C_1^+$  and  $C_4^+$  productions could be interpreted either by considering that the linear  $C_4^+$  cluster has not enough internal energy to dissociate ( $E_{\text{int}} < 5.6$  eV, see [44, 46]), or that the AF process mainly produces a ring isomer (the latter deduction is probably the good one as will be seen in the next section). Finally, we can observe that the opening of the  $C_6^+$  channel when  $m' \leq 54$  as well as its strong variation with  $m'$  has no influence on the  $C_1^+$  production, certainly because  $C_6^+$  mainly decays by  $C_3$  units [44, 45, 47, 48]; the same is true for heavier even- $n$  fragments whose emission probabilities are maximum while  $C_1^+$  is disappearing. When considering the  $C_{60}^{4+}$  parent ion (fig. 5(c)), the  $C_1^+$  channel intensity is much less than the  $C_2^+$  one for large HF sizes probably because  $C_2^+$  ions have not enough internal energy to dissociate. However the increase of the  $C_1^+/C_2^+$  ratio when  $m'$  decreases may be an indication that  $C_2^+$  ions gain more internal energy when  $m'$  decreases but as the  $C_1^+$  and  $C_4^+$  curves vary in about the same way we cannot eliminate an increasing contribution of the dissociation of linear  $C_4^+$  ions. However as we can surmise that dissociation processes are not very different with  $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$  parent ions, it seems preferable to only retain the first explanation (increase of  $E_{\text{int}}(C_2^+)$  when  $m'$  decreases).

#### 4.2 $C_3^+$ production

With  $C_{60}^{3+}$  parent ions, the  $C_3^+$  channel appears as soon as the  $(n+1)$  even one contributes ( $m' = 56$  in fig. 6(a)), as in the  $C_1^+$  case, and roughly evolves like the  $C_4^+$  one, both being maximum at  $m' = 50$ ; these observations are a strong indication that the  $C_3^+$  cluster partly results from a dissociation of the cyclic  $C_4^+$  isomer [46]:  $C_4^+$  (ring)  $\rightarrow C_3^+ + C_1^0$ . The strong increase of the  $C_3^+$  channel in the  $m' = 54-50$  range is not probably due to a sudden increase of the internal energy of the cyclic  $C_4^+$  ion but instead to the additional contribution of the  $C_6^+$  dissociation [32, 44-48]:  $C_6^+ \rightarrow C_3^+ + C_3^0$ , the  $C_6^+$  curve being also maximum at  $m' = 50$ . With  $C_{60}^{4+}$  parent ions (fig. 5(c)), the correlation between  $C_3^+$  production and  $C_4^+$  is obvious when  $m' > 50$ ; the  $C_3^+$  yield is closer the  $C_4^+$  one compared with  $C_{60}^{3+}$ , probably because more  $C_4^+$  ions have enough internal energy ( $E_{\text{int}} > 6.1$  eV). The  $C_6^+$  dissociation probably plays a role when  $m' < 50$ . To explain such a large production of  $C_3^+$  ions Chen et al [11] have proposed instead a simultaneous ejection of  $C_3^+$  and  $C_1^0$  particles.

### 4.3 C<sub>5</sub><sup>+</sup> production

C<sub>5</sub><sup>+</sup> appears as soon as C<sub>6</sub><sup>+</sup> contributes for all the parent ions; as its yield evolves like the C<sub>6</sub><sup>+</sup> one in the m' = 54-50 range (fig. 6(a) and 5(c)), it is mainly produced by the following dissociation of C<sub>6</sub><sup>+</sup> ions: C<sub>6</sub><sup>+</sup> → C<sub>5</sub><sup>+</sup> + C<sub>1</sub><sup>0</sup>. This correlation is at variance with calculations of dissociation energies, which indicate that C<sub>6</sub><sup>+</sup> mainly dissociates by C<sub>3</sub> units as mentioned before, or with the very small corresponding branching ratio found in photofragmentation experiments [32, 45]. When m' < 50 its weight even exceeds that of C<sub>6</sub><sup>+</sup> but also that of C<sub>8</sub><sup>+</sup>, the latter ion giving probably an important contribution when m' < 52 through its more probable decay channel C<sub>8</sub><sup>+</sup> → C<sub>5</sub><sup>+</sup> + C<sub>3</sub><sup>0</sup> [32, 45, 47, 48]. This strong production of C<sub>5</sub><sup>+</sup> may be understood by considering that these even clusters are so excited that only a small fraction of them remain undissociated. Alternatively Chen et al [11] suggest the possibility of a direct simultaneous emission of C<sub>5</sub><sup>+</sup> and C<sub>1</sub><sup>0</sup> particles.

### 4.4 Other odd-n carbon clusters

C<sub>7</sub><sup>+</sup> is clearly associated with C<sub>8</sub><sup>+</sup> for C<sub>60</sub><sup>2+</sup> and C<sub>60</sub><sup>3+</sup> parent ions (figures 5(a) and 6(a) respectively), in agreement with calculated activation energies [44, 46]: C<sub>8</sub><sup>+</sup> → C<sub>7</sub><sup>+</sup> + C<sub>1</sub><sup>0</sup>. It is worth noting that this is not the more probable fragmentation of C<sub>8</sub><sup>+</sup> clusters following photofragmentation experiments [32, 45, 47, 48], as just recalled. When the C<sub>7</sub><sup>+</sup> branching ratio becomes larger than the C<sub>8</sub><sup>+</sup> one, it is more difficult to invoke contributions of heavier even-n fragments which are not observed (fig. 6(a)) without assuming that they are so excited that most of them dissociate. The same problem arises with C<sub>9</sub><sup>+</sup> (fig. 6(a)) or with C<sub>11</sub><sup>+</sup> in the C<sub>60</sub><sup>2+</sup> data (fig. 5(a)) which appears in a m'-range (m' = 46-44) where no heavier even-n fragments is observed or which is much more intense than the n = 12 when m' < 44. An alternative explanation would be that, as suggested previously by Chen et al for n = 3 and 5 [11], all the heavier n > 3 odd charged fragments are *directly* emitted in association with a neutral. Within this interpretation the role of the internal energy of the even fragments in the production of the odd ones will be of course minimized.

## 5. Most probable AF channels and averaged fragment sizes

Distributions presented in figure 5 can be characterized by the identification of the most probable channel at maximum n<sub>max</sub> and m'<sub>max</sub> (fig. 6(a) and (b) respectively) and by the fragment averaged sizes defined as,

$$\langle n_{m'} \rangle = \frac{\left[ \sum_{n=1}^{12} n I_{n,m'} \right]}{\left[ \sum_{n=1}^{12} I_{n,m'} \right]} \quad (6a)$$

and,

$$\langle m'_n \rangle = \frac{\left[ \sum_{m'=m'_{\min}}^{58} m' I_{n,m'} \right]}{\left[ \sum_{m'=m'_{\min}}^{58} I_{n,m'} \right]} \quad (6b)$$

for LFs and HF's respectively (fig. 7(c) and (d) respectively).

### 5.1 n<sub>max</sub> and averaged LF size <n<sub>m'</sub>>

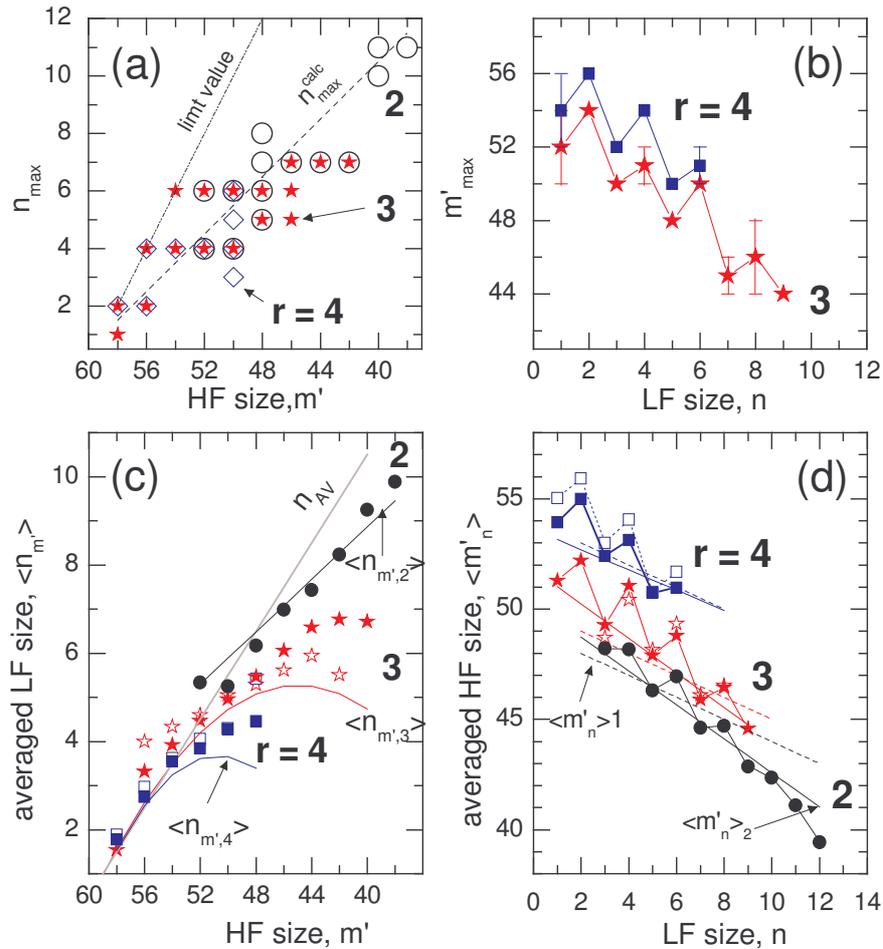
The most probable n-channel associated with a HF size m' does not strongly depend on the parent ion charge r as seen in figure 7(a) and already mentioned in section 3.2. To a single m' value often two n<sub>max</sub> values correspond (doubly-peaked distributions in fig. 5(a')-(c') and fig. 4(a)). A regular shift towards larger n values when m' decreases is observed. The dash-dot line labelled 'limit value' gives the largest possible value for n (n<sub>max</sub>=60-m') in an unimolecular process (no neutral emission). It appears that for m' > 52 this value corresponds to the position of one of the observed maximum in case of doubly-peaked distributions. For smaller m' values the more probable channels shift rather quickly to sizes lower than (60-m') due to the increasing importance of the neutral emission. The over-all shift of the more probable fission channels is roughly taken into account by the simple linear law n<sub>max</sub><sup>calc</sup> = (60-m'+1)/2 (dashed line in fig. 7(a)), characterized by a slope equal to (-1),

which indicates that the most probable channel is often near the central value of the allowed interval  $[60-m', 1]$  for  $n_{\max}$ . Note in particular that the  $n_{\max}$  values at both ends, for  $m' = 58$  ( $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$ ) and  $m' = 38-40$  ( $C_{60}^{2+}$ ), are correctly reproduced. This general behaviour corresponds to the shift of the  $R_n^{m'}$  distributions towards smaller  $m'$  values when  $n$  increases seen in figures 5(a')-(c'). This rough estimation also indicates that the more probable fission channels, probably explained by lower fission barriers for these  $(n_{\text{even}}, m')$  couples, are  $r$ -independent at least in the  $r$ -range investigated.

The averaged fragment sizes  $\langle n_{m'} \rangle$  are characterized by remarkable simple behaviours (fig. 7(c)) considering the complex distributions from which they are extracted (fig. 5(a')-(c')). As most of the distributions are not very asymmetrical, the  $\langle n_{m'} \rangle$  behaviour has some similarities with the  $n_{\max}$  one but the evolution with  $m'$  is more clear. It increases almost linearly when  $m'$  decreases, at least for the highest HF sizes, and is weakly  $r$ -dependent in a broad  $m'$  range (fig. 7(c)). The observed variations may be qualitatively 'understood' through the following two approaches:

(i) The simple previous law which roughly described the evolution of  $n_{\max}$  with  $m'$  when applied to the averaged size,  $n_{\text{av}} = (60-m'+1)/2$ , also gives a first description of the observed behaviour (grey line in figure 7(c)), both for the linear variation but also for the measured values, at least for the largest  $m'$  values for which the neglect of neutral channels in the above estimation of  $n_{\text{av}}$  is more acceptable. Important departures from a linear variation are however observed for smaller  $m'$  values for  $r = 3$  and 4, together with a  $r$ -dependence for the smaller HF sizes. The latter is due in some cases to slight differences in the measured distributions and to uncertainties in the measurement of  $\langle n_{m'} \rangle$ . For example, the  $m' = 46$  distributions are not exactly peaked at the same  $n$  value for  $C_{60}^{2+}$  and  $C_{60}^{3+}$  ( $n \approx 7$  and 6 respectively in figures 5(a') and 5(b') respectively) and this induces distinct averaged sizes in figure 7(c). Departure from linearity is the smallest one for the  $C_{60}^{2+}$  case and may only be due in this case to the neglect of the neutral production and to an allowed  $n$ -interval which differs from the assumed  $[60-m', 1]$  one. In addition, the peaking of the  $R_n^{m'}$  distributions outside the measured  $n$  range for  $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$  (section 3.3 and figures 5(a') to (c')) plays a role in the underestimation of  $\langle n_{m'} \rangle$ .

(ii) A better agreement with experiment is achieved when estimating the averaged LF size within the *observed*  $[n_1(m', r), n_2(m', r)]$  intervals. After calculating these new  $\langle n_{m', r} \rangle$  values and fitting them with a straight line for  $r = 2$  or with parabolic curves for  $r = 3$  and 4, we obtain the  $\langle n_{m', r} \rangle$  curves plotted in figure 7(c). The non linear variation of the  $r = 3$  and 4 data and the convergence of the experimental  $\langle n_{m'} \rangle$  values towards the  $n_{\text{av}}$  value for the largest HF sizes are well reproduced. The remaining underestimation of the  $r = 3$  and 4 values for small  $m'$  comes from the fact that the  $R_n^{m'}$  distributions are peaked outside the measured  $n$ -range (fig. 5(b'), (c')); this does not occur for  $C_{60}^{2+}$  data which are very nicely reproduced. The agreement with these estimated averaged values simply says that the  $n$ -distributions are peaked near the centre of the observed interval, a behaviour which cannot be understood without a more thorough understanding of the AF process, and in particular of all the fission barriers.



**Figure 7 - More probable AF channels ((a) and (b)) and averaged fragment sizes ((c) and (d)) against the size of the partner for various parent ion charges  $r$ . (a): More probable  $n$  value associated with a given  $m'$ ; open dots:  $C_{60}^{2+}$ , full stars:  $C_{60}^{3+}$ , open squares:  $C_{60}^{4+}$ . The dashed line gives the value  $n_{\max}^{\text{calc}} = (60 - m' + 1)/2$  (see text). (b): As in (a) for  $m'$ . (c) Averaged LF size against the HF size  $m'$ . Full dots, present results: circles, stars and squares for  $r = 2, 3$  and  $4$  respectively. Comparison with  $Ar^{8+}$  data [9] (open symbols). Grey straight line and other full curves: predicted LF averaged  $n_{\text{av}}$  and  $\langle n_{m',r} \rangle$  sizes (see text). (d): As in (c) for the averaged HF size  $\langle m'_n \rangle$  against the LF size  $n$ ; dashed and full straight lines: predicted  $\langle m'_n \rangle_1$  and  $\langle m'_n \rangle_2$  values respectively (see text).**

## 5.2 $m'_{\max}$ and averaged HF size $\langle m'_n \rangle$

The more probable  $m'$  values associated with a given  $n$  value present a very clear and surprising behaviour (fig. 7(b)) compared with the  $n$  case (fig. 7(a)). A regular odd- / even- $n$  oscillation together with a linear decrease of both odd- and even- $n$  values with  $m'$  is observed. This oscillation is a consequence of the different mechanisms which explain the production of even- and odd- $n$  carbon clusters. Let us consider, as an example, the  $m'_{\max}$  values correlated to  $n = 5$  and  $6$  for  $C_{60}^{3+}$  parent ions. When discussing the data shown in figure 6(a) it was explained that the dissociation of heavier even- $n$  ions ( $n > 6$ , for example  $C_8^+$ ) play an increasing role in the  $C_5^+$  production when  $m'$  decreases. As a consequence the  $C_5^+$  curve must peak at smaller  $m'$  values than the  $C_6^+$  one (fig. 6(a) and 7(b)). The same is true for the alternative production mechanism of odd- $n$  clusters, also discussed in section 4, which related the increase of odd- $n$  cluster production when  $m'$  decreases to an increase of the dissociation probability of even- $n$  clusters (because of the assumed increase of their excitation energy). The regularity of the oscillation (fig. 7(b)) remains however surprising and difficult to interpret more quantitatively.

The HF averaged sizes  $\langle m'_n \rangle$  confirm the observations made for  $m'_{\max}$  and extend them to the  $C_{60}^{2+}$  parent ion (fig. 7(d)). The same explanations hold here. In addition we can try to predict the linear variation in the same way as for the LF sizes by calculating the simplest averaged value within a given interval of allowed  $m'$  values. However a difficulty arises here because the minimum value  $m'_1$  is not fixed but determined by experiment and is  $r$ -dependent (see values given in section 3.2); then the available  $m'$  range becomes  $[m'_2, m'_1(r)]$ , with  $m'_2 = (60-n)$ . The averaged values  $\langle m'_n \rangle_1 = (m'_2 + m'_1)/2$  are plotted as dashed lines in figure 7(d). This gives a reasonable description of the linear decrease of  $\langle m'_n \rangle$  when  $n$  increases and of the  $r$ -dependence, the latter coming from the experimental  $m'_1$  limits. However slopes are different. As before, a better agreement with experiment is obtained when the averaged values are calculated when both interval bounds are taken from experiment; doing so and fitting the averaged values with straight lines gives the  $\langle m'_{av} \rangle_2$  curves reported in figure 7(b) (full lines). They reproduce rather well the slopes of the data curves. As for the  $\langle n_{m'} \rangle$  case, an agreement with experiment is obtained because the  $R_{m'}^n$  distributions shown in figure 5(a) to (c) peak at intermediate  $m'$  values, a finding which is more clear than for the  $n$ -distributions. No simple explanation is presently available to understand such a behaviour. However it is interesting to note that this peaking at intermediate  $m'$  values was reproduced by Chen et al in the case of  $n = 2$  and 4, for  $C_{60}^{4+}$  parent ion, by using a statistical fragmentation cascade scheme [11], the fission barrier heights as well as the internal energy of the parent ion being adjusted in order to reproduce their distributions measured in collisions with  $Ar^{8+}$  ions (see II).

## 6. AF and pure evaporation

As it is well known, excited fullerene ions produced in various collisional processes can stabilize not only by AF (reactions (2) and (3)) but also by pure neutral evaporation (reaction (1)). It is therefore interesting to measure branching ratios between these two competing channels. A lot of qualitative conclusions have been published on this topics but very few quantitative data exist (see the Introduction).

### 6.1 Branching ratios

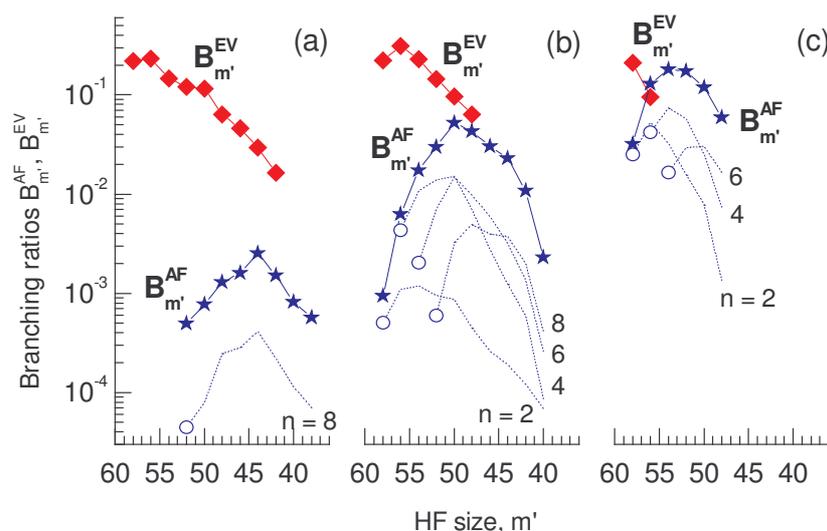
In order to compare the behaviour of evaporation and asymmetric fission when the mass of the HF ion evolves, the following branching ratios  $B$  are defined:

$$B_{n,m'}^{AF}(B_{m'}^{EV}) = I_{n,m'}^{AF}(I_{m'}^{EV}) / \left( \sum_{m'_{\min}}^{m'=58} I_{m'}^{EV} + \sum_{n=1}^{12} \sum_{m'_{\min}}^{m'=58} I_{n,m'}^{AF} \right) \quad (7)$$

with,

$$B_{m'}^{AF} = \sum_n B_{n,m'}^{AF} \quad (7a)$$

AF and evaporation intensities result from 2-stop and 1-stop events respectively ( $I_{n,m'}^{AF}$  and  $I_{m'}^{EV}$  respectively;  $I_{n,m'}^{AF}$  is the same as  $I_{n,m'}$ , considered in relations (4) and (5)). As mentioned before,  $m'_{\min}$  depends on the parent ion charge  $r$  (section 3.1).



**Figure 8 - Branching ratios for pure evaporation channel and total AF (relations (7) and (7a)) against the HF size. In addition are given contributions of some even- $n$  channels; unimolecular processes are identified by open dots.**

$B_{m'}^{AF}$  and  $B_{m'}^{EV}$  are compared in figure 8(a)-(c) for parent ion charges  $r = 2$  to 4 respectively. Our data confirm the well-known result that evaporation is always dominant for low charge parent ions. In particular it is always dominant for  $C_{60}^{2+}$  ions whatever the HF size is, and is even the only dissociation channel associated with the production of  $C_{58}^{2+}$  down to  $C_{54}^{2+}$  ions (fig. 8(a)). In the case of  $m' = 58$ , this is in agreement with the calculated dissociation energies which favour evaporation over AF [49] (see also the next subsection).  $B_{m'}^{EV}$  decreases with  $m'$ , i.e with the number of evaporated  $C_2^\circ$  molecules following the sequential evaporation model, whatever the parent ion charge is, and the  $m'$  range where evaporation is possible shrinks more and more towards heavier ions (fig. 8(a) to (c)). The often reported exponential decay of the line intensities along the evaporative sequence [20, 25] is roughly verified but the  $m' = 58$  value is found to be significantly smaller than the  $m' = 56$  one for  $r = 3$  (fig. 8(b)). On the other hand the total AF branching ratio shows a very fast increase when  $m'$  begins to decrease, followed by a maximum, a behaviour which is independent of  $r$ . The maximum value of  $m'$  increases with  $r$ :  $C_{44}^+$ ,  $C_{50}^+$  and  $C_{52-54}^+$  for  $r = 2, 3$  and 4 respectively.  $B_{m'}^{AF}$  is always smaller than  $B_{m'}^{EV}$  for  $r = 2$  but becomes larger for  $r > 2$  and  $m'$  values smaller than a 'critical' size  $m'_c$ : values  $m'_c = 50$  and 56 for  $r = 3$  and 4 respectively, reported in collisions with  $Ar^{8+}$  projectiles [9] agree with our own observations.

It is also apparent that the  $r$ -dependence of both branching ratio *values* are in strong contrast with each other. While  $B_{m'}^{EV}$  values remain roughly independent of  $r$ ,  $B_{m'}^{AF}$  increase by two orders of magnitude with the parent ion charge, behaviours which reflect the weak  $r$  dependence of the activation energies and the strong decrease of the fission barrier heights. This will be examined now more closely in the particular case of the unimolecular processes.

## 6.2 Unimolecular AF processes

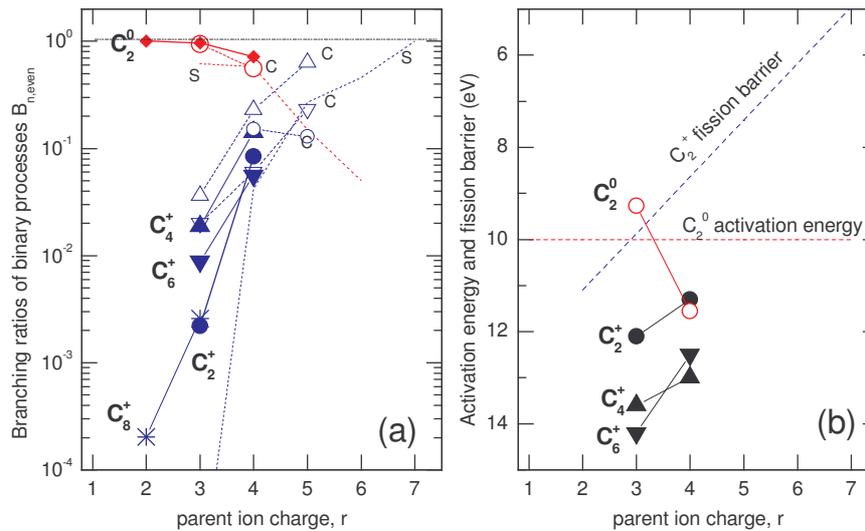
Some emphasis will be given here on branching ratios for the simple unimolecular fragmentation processes (reactions (1) and (2)). For evaporation we will only consider the  $C_{58}^{r+}$ - $C_2^\circ$  channel since there is no indication that heavier neutrals are evaporated [25], which will be compared with the production of stable even- $n$  ions, disregarding the contributions of excited even- $n$  ions which dissociate (section 4). The relative importance of the unimolecular processes among all the AF processes can be judged in figure 8 where they are identified by open dots; the  $C_4^+$  emission always dominates for  $r = 3$  and 4.

In the following we consider the more specific branching ratios,

$$B_{n,\text{even}}^{\text{AF}} = I_{n,\text{even}}^{\text{AF}} \left( I_{n,\text{even}=2}^{\text{EV}} + \sum_{n,\text{even}=2}^8 I_{n,\text{even}}^{\text{AF}} \right) \quad (8)$$

$B_{n,\text{even}}^{\text{EV}}$  being defined by a similar relation.

The evolution of both quantities against the parent ion charge is shown in figure 9(a). Clear tendencies are seen. (i)  $C_2^\circ$  evaporation is always the more favourable process for  $r = 2$  to 4, an indication that the corresponding activation energy is smaller than all the fission barrier heights. It only decreases slightly when  $r$  increases from  $r = 2$  to 4. This result is compatible with the strong decrease with  $r$  of the total evaporation weight seen in figure 8: when  $r$  increases the evaporation concentrates on large  $m'$  values,  $m' = 58$  and  $56$  for  $r = 4$  (fig. 8(c), and hence the unimolecular evaporation process, correlated to  $m' = 58$ , may remain important even for  $r = 5$  as surmised by extrapolation of the data shown in figure 9. If this evaporation channel was not seen for  $r = 5$  with  $\text{Ar}^{8+}$  projectiles [9], it was on the other hand reported with  $\text{Xe}^{8+}$  projectiles [8] (see II). (ii) All the ion channel probabilities increase strongly with  $r$ , and even more than indicated in the figure if we were able to include the contributions of excited ions which dissociate into odd- $n$  fragments (section 4). (iii) The  $C_4^+$  channel in all cases, and the  $C_6^+$  one for  $r = 3$ , are also more probable than the  $C_2^+$  one in our  $r$ -range. From our data it may be inferred that the  $C_{56}^{(r-1)+}-C_4^+$  fission barrier height is always the smallest one, followed by the  $C_{54}^{(r-1)+}-C_6^+$  and  $C_{58}^{(r-1)+}-C_2^+$  ones. This finding agrees with the  $C_4^+$  and  $C_2^+$  Coulomb fission barrier heights deduced by Chen et al [11] from a simulation of their  $C_{60}^{4+}$  data ( $\text{Ar}^{8+}$  projectile) using the Rice, Ramsperger and Kassel (RRK) statistical model [50, 51], data which also indicate a predominance of the evaporation channel over the AF ones; note however that this simulation used a too low activation energy for evaporation.



**Figure 9 - (a): Evolution of the relative weights of unimolecular processes with the parent ion charge  $r$  (relation (8)). Comparison with  $\text{Ar}^{8+}$  [9]. Present results, full dots: squares,  $C_2^\circ$  neutral evaporation; triangles, inverted triangles, dots and asterisks:  $C_2^+$ ,  $C_4^+$ ,  $C_6^+$  and  $C_8^+$  channels respectively.  $\text{Ar}^{8+}$  data, open dots. (b): Calculated  $r$ -dependence of activation energies and fission barrier heights; dashed lines: activation energy for  $C_2^\circ$  evaporation from  $C_{60}^+$  from [52] (see text) and scaling law for  $C_2^+$  fission barriers as proposed by Tomita et al [13]; dots: calculated activation energies and fission barriers (see text).**

For the  $C_2^+$  fission barrier a linear scaling law against the parent ion charge deduced from their KER measurements was proposed by Tomita et al [13], and an  $r$ -independent activation energy for evaporation was assumed by the authors (see also [36]). This estimated  $C_2^+$  fission barrier is plotted in figure 9(b) together with a constant activation energy for  $C_2^\circ$  evaporation, taken equal to the one compiled by Matt et al for  $C_2^\circ$  evaporation from  $C_{60}^+$  [52]. These curves roughly reproduce the experimental trends, in particular the growing importance of AF with respect to evaporation when  $r$  increases.

Another comparison can be developed with direct estimates of the  $C_2^\circ$  activation energies and  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  fission barriers, both noted  $E_a$  in the following.  $E_a$  may be estimated from the relation,

$$E_a = (E_f - E_i) + \text{KER} \quad (9a)$$

where KER designates the kinetic energy release of the fission reaction, and  $(E_f - E_i)$  the difference between total energies of final and initial states respectively which is given by,

$$(E_f - E_i) = [E(\text{HF}) + \sum E(\text{LF})] - E(\text{parent ion}) \quad (9b)$$

(9a) can be estimated from calculated  $(E_f - E_i)$  and KER measurements. In the estimation of (9b) coherent theoretical data must be used to obtain reliable estimates:  $E(\text{HF})$  and  $E(\text{parent ion})$  have been taken from a recent paper of Díaz-Tendero et al [53] while the  $E(\text{LF})$  data were those of ref. [46] (instead of [53] because they give the best agreement with the atomization energies of Zhang et al [54]). Assuming that KER values measured by Senn et al [35, 55] apply to our case, we found the activation energies reported in figure 9(b) for  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  and  $C_2^\circ$  emissions. The relative behaviour of the activation energy for  $C_2^\circ$  evaporation and the  $C_2^+$  fission barrier as well as the decrease of the fission barriers with  $r$  agree with the experimental trends (fig. 9(a)), but these data also predict, in disagreement with experiment, that the  $C_2^+$  emission must dominate the  $C_4^+$  et  $C_6^+$  ones; this disagreement is perhaps due to the KER values which may be different in the present experiment compared with [35, 55].

A few comments must be added now on the alternative interpretation of what has been called previously a unimolecular fission process and which has been proposed by the Innsbrück group, as recalled in the Introduction, the so-called ACT model. Following this model, the emission of a monocharged ion ( $C_2^+$ ,  $C_4^+$ ,  $C_6^+$ ) come from a two-step process where a first evaporation of a neutral molecule ( $C_2^\circ$ ,  $C_4^\circ$  and  $C_6^\circ$  respectively) is followed by an electron transfer between this neutral and the residual heavy ion [1, 4, 25, 35]. Following this interpretation, the increase of the ion production with the parent ion charge seen in figure 9 should not be correlated to the fission barriers, as discussed previously but, instead, should be a consequence of the evolution of the electron capture probabilities with  $r$  in the second step of the ACT process. Even if the authors have accumulated evidence for this indirect process in the case of metastable decay of fullerene ions, its importance has recently been questioned by other authors [13, 36]. Using available data for activation energies, it can be verified using a statistical RRK simulation that the probabilities for  $C_4^\circ$  and  $C_6^\circ$  neutral emission are *negligible* with respect to the  $C_2^\circ$  one, as also found by Foltin et al [26] in mass spectrometry experiments. Then, to our opinion, it can hardly be understood how the preponderant production of  $C_4^+$ ,  $C_6^+$  ions observed in figures 5(b),(c) and 9 could be explained by the ACT process if evaporation of  $C_4^\circ$  and  $C_6^\circ$  neutral clusters is negligible.

## 7. Neutral emission in the AF process

An analysis of neutrals emitted in the AF process may be thought to be a strange work since the present neutral data are deduced from a coincidence experiment between charged particles and are therefore not independent of the ion results presented in the previous sections. However, doing so, simple results have been obtained which cannot be surmised at first sight from the analysis of the LF and HF ion data alone, as it will be shown. More important, a comparison of neutral and charged LFs also revealed surprising similarities.

In this work we will only consider the total neutral mass  $N$ , deduced from the mass conservation law  $N = 60 - m' - n$ , which may be considered as the size of a single virtual neutral particle  $C_N^\circ$  forgetting that such a total size  $N$  may result from a sum of processes as recalled when writing relation (3) (even-  $N$ : evaporation of neutrals accompanying the emission of an even- $n$  charged LF; odd- $N$ : include secondary dissociation of even- $n$  charged LFs as discussed in section 4). Writing the AF reaction as,



symmetries the role played by light ions and neutrals and, therefore, the emission of large neutrals, subject of many discussions in the literature (see Introduction), is not a priori disregarded.

Relative weights given in the following are calculated with respect to the sum of all the AF channels; we will focus on data obtained for the  $C_{60}^{3+}$  parent ion. In the discussion of distributions and corresponding averaged sizes, we will disregard the trivial case which concerns the  $f_m(N)$  neutral distributions associated with a given HF size  $m'$ , because they are simply deduced from the  $C_n^+$  ones by symmetry with respect to the value  $N = n = (60-m')/2$  ( $f_m(n)$  are given in figures 5(a')-(c')). In the same way, the averaged neutral sizes  $\langle N_m \rangle$  are symmetrical to the  $\langle n_m \rangle$  ion ones<sup>37</sup> with respect to the straight line  $n_{av} = (60-m')/2$ .

## 7.1 $f_N(m')$ distributions and $\langle m'_N \rangle$ averaged sizes

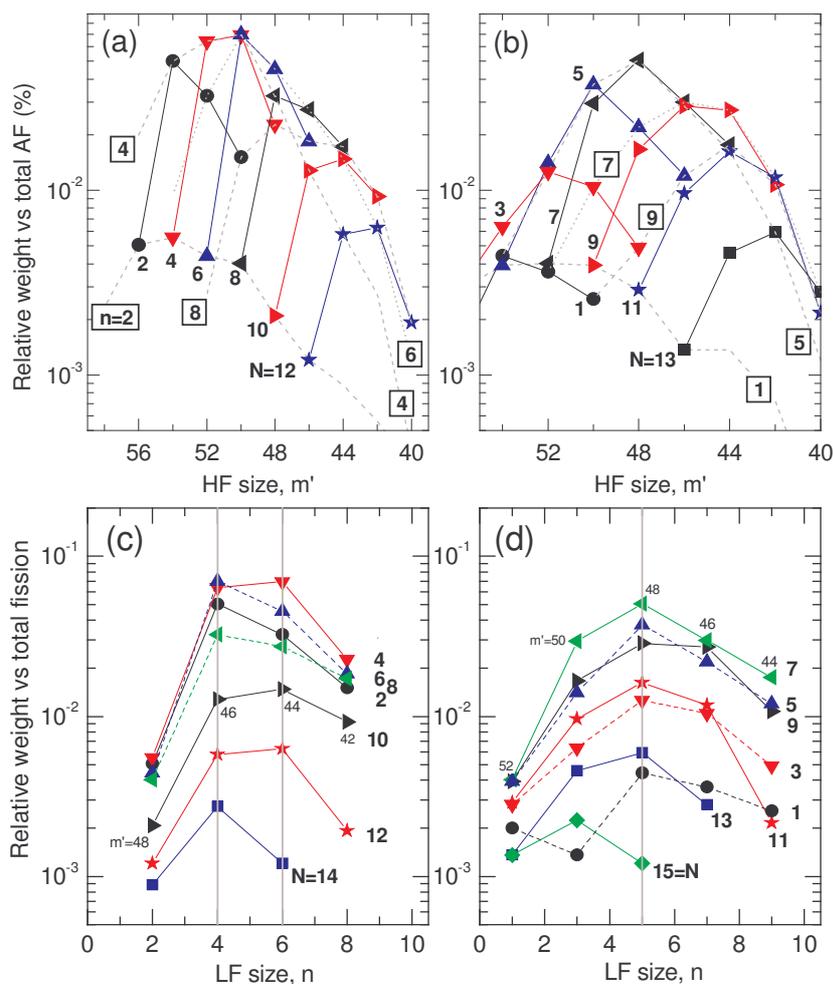
### 7.1.1 $f_N(m')$ distributions

(i) Examples of HF size distributions  $f_N(m')$  associated with a given N value are given in figures 10(a) and (b) for even- and odd-Ns respectively. The link that exists between the measured  $f_n(m')$  distributions and the  $f_N(m')$  ones is also made apparent by recalling some  $f_n(m')$  curves already given in figures 5(b) or 6 (dashed and dotted lines in figures 10(a) and (b)). Several properties of the  $f_N(m')$  distributions are worth to be noted:

- The preponderant  $C_4^+$  and  $C_6^+$  channels make the maxima  $f_N(m'_{max})$  of the even-N distributions to lie on these two curves (fig. 10(a)); the same is true for the odd-N distributions but the maximum location is shifted to the  $C_5^+$  curve (fig. 10(b)).
- Ion and neutral distributions are peaked at about the same HF size  $m'_{max}$  for even  $n = N$  values (fig. 10(a)) whereas for the odd ones the ion curve goes through a maximum for smaller  $m'$  values (see the  $n = N = 5, 7$  and  $9$  cases in figures 10(b)); these maximum locations are compared in figure 11(a), several values being reported because of the uncertainty in finding the more probable process.  $m'_{max}$  varies linearly with N as shown by a fit of the experimental data (full line), the slope of the straight line being equal to (-0.97). From the mass conservation law, a (-1) slope is only waited for if n is constant; this condition may be considered as fulfilled by accident for the even-N values because the  $n = 4$  and  $6$  curves, loci of the  $f_N(m'_{max})$  values, are very near from each other as can be verified in figure 10(a).
- The more probable reactions, like the  $n = N = 4$  one ( $C_{50}^{2+} + C_4^+ + C_6^\circ$  and  $C_{50}^{2+} + C_4^\circ + C_6^+$ ), are symmetrical with respect to the sizes of the light particles which are emitted (4 and 6 in this example) but the emission probabilities, although often very near from each other, may be different, the more striking example being the  $n = N = 2$  case where they differ by an order of magnitude because of the preponderance of the  $C_4^+$  channel with respect to the  $C_2^+$  one (fig. 10(a)).

(ii) At (near-) crossings of the  $f_n(m')$  distributions shown in figure 6(a), we found processes which have the same probability to emit different n values. Among them, the couples of n values selected in figure 6(b) correspond to fully symmetrical reactions, for example (the couple of n values are underlined): ( $C_{54}^{2+} + C_1^+ + C_5^\circ$ ) and ( $C_{54}^{2+} + C_5^+ + C_1^\circ$ ), ( $C_{50}^{2+} + C_4^+ + C_6^\circ$ ) and ( $C_{50}^{2+} + C_6^+ + C_4^\circ$ ), ( $C_{48}^{2+} + C_8^+ + C_4^\circ$ ) and ( $C_{48}^{2+} + C_4^+ + C_8^\circ$ ), ( $C_{46}^{2+} + C_8^+ + C_6^\circ$ ) and ( $C_{46}^{2+} + C_6^+ + C_8^\circ$ ). In some cases we retrieve the couples of reactions mentioned in (i) as for the second couple of reactions. With  $C_{60}^{4+}$  parent ion, only one couple of fully symmetrical reactions ( $C_{50}^{2+} + C_4^+ + C_6^\circ$ ) - ( $C_{50}^{2+} + C_6^+ + C_4^\circ$ ) was found because the number of observed channels and the  $m'$  range are more restricted (fig. 5(c)). In addition to the above examples, particular reactions with  $N = n = (60-m')/2$  are obviously fully symmetrical reactions; the  $N = n = 4$  to  $8$  ( $m' = 52$  to  $44$  respectively) cases are characterized by rather large probabilities, the largest one being observed for ( $C_{52}^{2+} + C_4^+ + C_4^\circ$ ).

<sup>37</sup> These  $\langle n_m \rangle$  values are not exactly the same as the ones shown in figure (7(c)) because we must exclude in the average calculation the AF binary processes not associated with neutral emission.



**Figure 10 - Even- and odd-N  $f_N(m')$  distributions correlated to the total neutral size N for  $C_{60}^{3+}$  parent ions (fig. 10(a) and (b) respectively; see text). Some  $f_n(m')$  curves are also recalled by dashed and dotted lines, the n value being given within a box. (c) and (d): the same for  $f_N(n)$  distributions; grey vertical lines identify the more probable  $C_n^+$  channels (see text).**

All these results seem to indicate that charged and neutral light carbon clusters play a symmetrical role in the fragmentation process provided that we admit that a single neutral with total mass N can be emitted. If instead, neutrals with  $N > 2$  are replaced by a sequential emission of  $C_2^\circ$  units, and one  $C_1^\circ$  when N is odd – as an example, the above (1,5) couple of reactions becomes  $(C_{54}^{2+} + C_1^+ + 2C_2^\circ + C_1^\circ) / (C_{54}^{2+} + C_5^+ + C_1^\circ)$  – then, reactions become very asymmetrical and the equality of emission probabilities must be considered as accidental, a possibility which is disregarded at this stage because too many cases are observed (fig. 6(b)).

In order to investigate whether the couples of reactions listed in figure 6(b) may have nearly equal emission probabilities, we should estimate the corresponding activation energies given by (9a). Unhappily, KER values remain unknown so that we only evaluate the  $(E_r - E_i)$  quantity given by relation (9b); these values are reported in table 1. From these evaluations it appears that emission of a heavy single neutral unit instead of several small neutrals is systematically favoured by several eV (see also [29]). Also, the couples of reactions specified in figure 6(b) have indeed very near activation energies (column 2), and hence very near probabilities, provided that KER values do not change too much for the two reactions. On the other hand, the very different probabilities found for the  $(C_{54}^{2+} + C_2^+ + C_4^\circ) - (C_{54}^{2+} + C_4^+ + C_2^\circ)$  couple may be understood by assuming that in this case two  $C_2^\circ$  units are emitted instead of a single  $C_4^\circ$  neutral cluster (table 1).

One single large neutral		Several small neutral units	
Dissociation	$E_f - E_i$ (eV)	Dissociation	$E_f - E_i$ (eV)
$(C_{54}^{2+} + C_1^+) + C_5^\circ$	15.5	$(C_{54}^{2+} + C_1^+) + C_1^\circ + 2C_2^\circ$	29.8
$(C_{54}^{2+} + C_5^+) + C_1^\circ$	15.5	$(C_{54}^{2+} + C_1^+) + C_2^\circ + C_3^\circ$	22.1
$(C_{52}^{2+} + C_1^+) + C_7^\circ$	16.4	$(C_{54}^{2+} + C_1^+) + C_1^\circ + 3C_2^\circ$	37.2
$(C_{52}^{2+} + C_7^+) + C_1^\circ$	14.3		
$(C_{50}^{2+} + C_4^+) + C_6^\circ$	18.1	$(C_{50}^{2+} + C_4^+) + 3C_2^\circ$	31.9-32.1
$(C_{50}^{2+} + C_6^+) + C_4^\circ$	16.9	$(C_{50}^{2+} + C_4^+) + 2C_3^\circ$	22.6
		$(C_{50}^{2+} + C_6^+) + 2C_2^\circ$	23.9-24.2
$(C_{54}^{2+} + C_2^+) + C_4^\circ$	17.0	$(C_{50}^{2+} + C_6^+) + C_1^\circ + C_3^\circ$	22.4
$(C_{54}^{2+} + C_4^+) + C_2^\circ$	16.4	$(C_{54}^{2+} + C_2^+) + 2C_2^\circ$	24.0

**Table 1: Evaluations of  $(E_f - E_i)$  (relation (9b)) for emission of a single or several neutral units (left- and right-hand columns respectively).**

### 7.1.2 $\langle m'_N \rangle$ averaged sizes

The averaged sizes  $\langle m'_N \rangle$  of HF ions correlated with the neutral size  $N$  can be calculated from the above  $f_N(m')$  distributions. They are compared in figure 11(b) with the averaged sizes  $\langle m'_n \rangle$  of the HF ions correlated with the LF ion size  $n$  ( $C_{60}^{3+}$  case)<sup>38</sup>. Simple and unexpected results are obtained. (i) A very simple linear dependence of  $\langle m'_N \rangle$  on  $N$  is found, which is related to the linear dependence of  $m'_{\max}(N)$  already discussed. (ii) The averaged sizes  $\langle m'_n \rangle$  and  $\langle m'_N \rangle$  are equal for even  $n = N$ , while those for odd values differ, trends already observed for the  $m'_{\max}$  values. These different behaviours make the even-odd oscillation of  $\langle m'_n \rangle$  discussed in section 5.2 to disappear in the  $\langle m'_N \rangle$  curve. This is because now, and contrarily to the ion case, all the  $m'$  values contribute to the production of even- and odd- $N$  neutral sizes with about the same relative weight.

### 7.2 $f_N(n)$ distributions and $\langle n_N \rangle$ averaged sizes

Let us now examine the dependence of the charged LF distributions  $f_N(n)$  on the neutral size  $N$ . Remarkable simple behaviours are obtained as seen in figures 10(c) and (d) for even- and odd- $N$  values respectively ( $C_{60}^{3+}$  parent ion). The odd- $N$  distributions are found to be peaked on  $n_{\max} = 5$  (fig. 10(d)) when  $N < 15$  while the even- $N$  ones are symmetrical with respect to this  $n$  value when  $N < 14$  (fig. 10(c)), being peaked at  $n_{\max} = 4-6$ . These characteristics are a consequence of the predominance of the  $C_4^+$ ,  $C_6^+$  and  $C_5^+$  channels in the AF process (fig. 10(a) and 10(b) respectively) as recalled by the grey lines in figures 10(c) and (d) respectively.

This symmetry in turn makes the related averaged ion size  $\langle n_N \rangle$  to be independent of  $N$  in the  $N < 13$  range as shown in figure 11(d); the constant  $\langle n_N \rangle$  value deduced from a fit (dashed line in figure 11(d), plotted in the  $N$ -interval considered in the fit), is specified near the data. The same behaviour is also obtained for  $C_{60}^{2+}$  and  $C_{60}^{4+}$ . As these constant values nearly identify the more probable  $C_n^+$  channels in the AF process (section 3.3 and figures 5(a') to (c')): 7, 4-6 and 4 for  $C_{60}^{2+}$  to  $C_{60}^{4+}$  respectively) they show the same shift towards lower values when  $r$  increases (fig. 11(d)).

These constant  $\langle n_N \rangle$  values allow us to reproduce both the linear variation and the absolute values of  $\langle m'_N \rangle$  (fig. 10(c)) since both results are not independent from each other due to mass conservation ( $\langle m'_N \rangle_2 = 60 - \langle n_N \rangle - N$ ; see fig. 11(c)).

<sup>38</sup> As in note 1, the  $\langle m'_n \rangle$  values have been calculated by disregarding the AF unimolecular channels (no neutral is emitted) in order to be consistent with the calculation of the  $\langle m'_N \rangle$  ones; this only slightly affects the even- $n$  values compared with those already shown in figure 7(d).

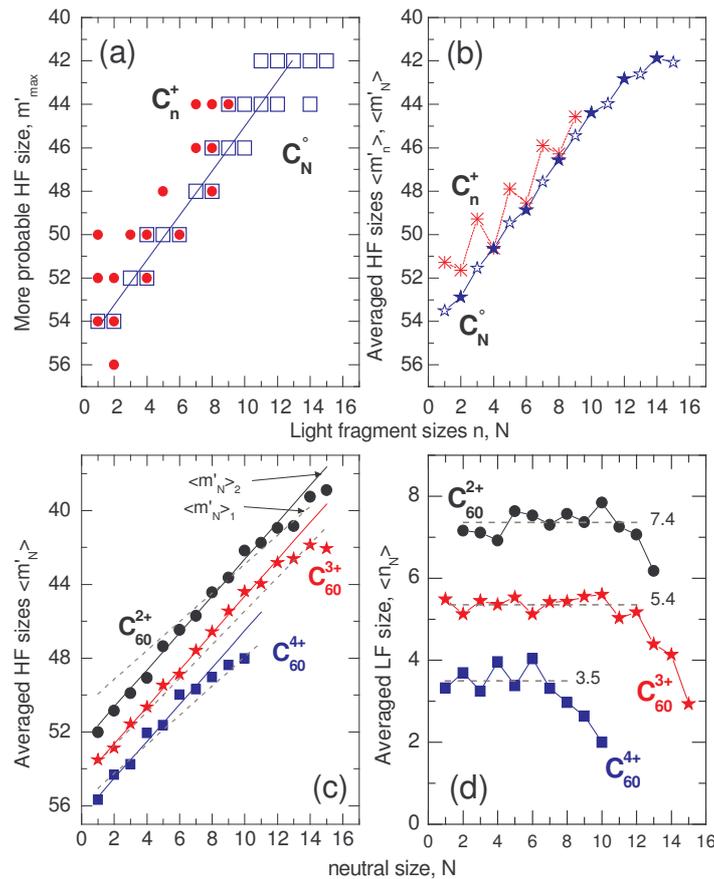
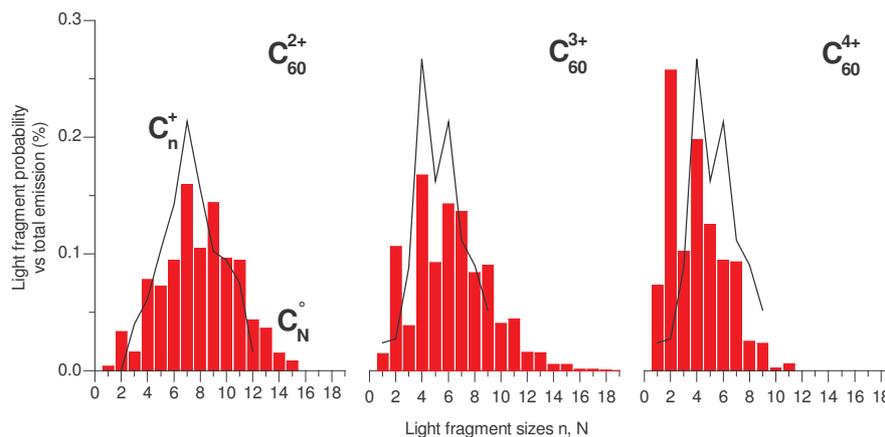


Figure 11 - (a): Comparison of distribution maxima for charged and neutral LFs for  $C_{60}^{3+}$  parent ions. (b): Comparison of averaged HF sizes correlated to  $C_n^+$  ions ( $\langle m'_n \rangle$ ) and  $C_N^\circ$  neutrals ( $\langle m'_N \rangle$ ) calculated from the distributions shown in figures 10(a),(b) for  $C_{60}^{3+}$  parent ions. (c): Averaged HF sizes  $\langle m'_N \rangle$  for various parent ions. Dashed lines: estimated averaged sizes  $\langle m'_N \rangle_1$  from the observed interval  $[m'_{\min}, m'_{\max}]$  (see text). Full lines: calculated averaged sizes  $\langle m'_N \rangle_2$  from the constant  $\langle n_N \rangle$  values reported in (d) (see text). (d): Averaged LF sizes  $\langle n_N \rangle$  for various parent ion charges, the  $C_{60}^{3+}$  ones being calculated from the distributions shown in figures 10(c),(d).

### 7.3 Comparison of total light ion and neutral probabilities

Total neutral emission probabilities obtained by summing the neutral data over the HF sizes are plotted as column bars in figure 12 and compared with the corresponding  $n$ -distributions (full lines). These probabilities are calculated with respect to the total AF signal disregarding the unimolecular processes which do not contribute to the neutral emission. Very similar *shapes* and *probabilities* are observed except for the  $n = N = 2$  discrepancy already discussed in section 7.1 in the  $C_{60}^{3+}$  case (see also figure 10(a)). We also observed in both cases a shift of the distributions towards smaller sizes when the parent ion charge increases, a consequence of the general shift of AF towards large HFs observed in figure 3. A similar  $r$ -dependence has already been reported by McHale et al [33, 34] for their neutral distributions measured with a reionization technique; a more thorough comparison is however meaningless because their data concern a summation over evaporation and AF processes<sup>39</sup>.

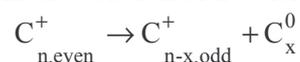
<sup>39</sup> The authors identified their neutral spectra as pure evaporation by assuming that AF only produces  $C_1^\circ$  and  $C_3^\circ$  neutrals, a conclusion which is not considered further in the present discussion. Multifragmentation is not seen either since, following them, only small neutral sizes are produced which cannot be detected after reionization, because of experimental discrimination effects. Note also that if we try to sum our AF and pure evaporation data, the latter strongly dominates and the sum shows strong oscillations with maxima for successive *even*  $N$ s, as it must be since only even particles are directly produced in a pure evaporation process. This finding seems to be in strong contradiction with the data of McHale et al which report a preponderance of the so-called magic *odd* numbers  $N = 5, 7, 11$  and  $15$  in their neutral spectra; this is because even- $N$  predominant  $C_N^+$  ions



**Figure 12 - Comparison of total size distributions for  $C_n^+$  ions (full lines) and  $C_N^0$  neutrals (columns) for various parent ions.**

#### 7.4 Discussion

In the previous comparison of HF distributions correlated to even- and odd- $n$   $C_n^+$  particles, we found that odd- $n$  ions partly come from dissociation of heavier even- $n$  ones (section 4):



It might be thought that this mechanism contradicts the above reported similarities between ion and neutral emissions since here the neutral size is determined by dissociation energies and is not strongly correlated to  $n$  (all ions with  $n > 3$  mainly dissociate by emission of  $C_3^0$  [29, 32, 44, 45, 47]). As only small odd neutrals are typically emitted in these reactions, this neutral contribution to  $N$  is small, at least when  $N$  is correlated to small enough  $m'$  values ( $N \gg 1$ ) and, therefore, this apparent contradiction between both results is removed. It is not clear however why the neutral data discussed previously do not reveal any specific behaviour for these low odd- $N$  values.

What is known about the production mechanism of even- $N$  neutrals?

For pure evaporation processes, the successive emission of  $C_2^0$  units is well established, at least when considering a metastable decay ([25, 26, 30], typically on a time scale of at least 10  $\mu\text{s}$ ), while the competing process of emission of large neutral units is still controversial [25, 30, 56-59] and may depend on the collisional reaction and the time scale which is considered [25, 30]; it is perhaps important to recall that our experiment selects prompt decay occurring within less than 1  $\mu\text{s}$  (section 2).

Till now it has been generally thought that *the AF process* results from a complex fragmentation cascade where, at each step, can be emitted a small neutral or ion. A simulation developed along these lines by Chen et al [11] successfully describes some of the  $m'$  distributions correlated to the emission of  $C_2^0$ ,  $C_2^+$  and  $C_4^+$  particles by  $C_{60}^{4+}$  parent ion (see also Vandenbosch [22]). Within this scheme no obvious correlation exists at the end of the cascade between the probabilities to produce a  $C_n^+$  ion and the total size  $N$  of evaporated neutrals. So far no direct experimental information exists to characterize the neutral emission accompanying AF because low energy neutrals can not be detected; the indirect analysis presented above gives the first information on this topics. Then, to our opinion, the similarities found previously between the emission of  $C_n^+$  ions and the total neutral mass  $N$  seem to say that another AF mechanism must be invoked, namely a concerted emission of ions and neutrals in one-step processes, in which large neutrals, both even and odd ones, are ejected. Often neglected, the emission of large neutrals was observed and discussed in ref. [31, 33, 34]; it prevails over successive losses of  $C_2^0$  unit, at least for multicharged  $C_{60}^{4+}$  parent ions, following the authors [33, 34]. All these experimental evidences seem to suggest that a concerted two-particle emission of ions and neutrals plays an important role in the AF scheme of the  $C_{60}$  molecule.

---

which are produced in excited states in the reionization process stabilize by emission of a secondary neutral giving the predominant odd- $N$  values reported by McHale et al.

## 8. Conclusion

In part I of the paper, the first detailed quantitative characterization of the AF process of  $C_{60}^{r+}$  ions ( $r = 2$  to  $4$ ) is given through the measurement of distributions and averaged sizes of ions. The peaking of distributions at intermediate sizes make the LF and HF averaged sizes to behave in a simple way with respect to the size of the ion partner. The more probable fission channels shift with the charge of the parent ion from  $C_7^+$  associated with  $C_{42}^+-C_{46}^+$ , to  $C_4^+-C_6^+ / C_{48}^{2+}-C_{54}^{2+}$  and  $C_2^+-C_4^+ / C_{52}^{3+}-C_{56}^{3+}$  for  $C_{60}^{2+}$  to  $C_{60}^{4+}$  parent ions respectively. Branching ratios between AF and pure evaporation show that, for the smallest HFs, AF dominates over evaporation when  $r > 2$  and remains measurable for  $C_{60}^{2+}$  ions. As concerns the unimolecular processes, it is found that the relative weight of the ion emission with respect to the pure neutral evaporation follows the relative trend of the fission barriers and activation energies and strongly increases with the  $C_{60}^{r+}$  ion charge.

From a comparison of even- and odd-n HF distributions some dissociation channels of excited even-n fragments which contribute to the indirect production of odd-n clusters are identified. Our analysis confirms earlier findings that dissociation of even-n  $C_n^+$  ( $n \geq 4$ ) fragments is often associated with emission of a  $C_3$  unit (charged or neutral) but, in some cases, other dissociation channels must also be invoked. Finally the present analysis also seems to confirm that a concerted emission of one odd-n charged cluster and one neutral atom ( $C_n^+ + C_1^0$ ), as already proposed by Chen et al [11], may be an alternative way to directly produce the heavier odd-n carbon clusters which are observed.

A first analysis of neutral channels is also presented, the total neutral mass  $N$  (in carbon units) being determined from the mass conservation law. Surprising similarities between the  $C_n^+$  and  $C_N^0$  distributions are found. In the analysis of individual reactions, AF processes are also found where neutrals and charged LFs play a symmetrical role. These findings lead us to suggest that a concerted emission of ions and heavy neutrals could be an important fission mechanism to be considered to understand the AF process, a suggestion which is at variance with the often assumed multistep fragmentation cascade scheme.

## References

- [1] Scheier, P., Dünser, B. and Märk, T.D. 1995 Phys. Rev. Lett. **74** 3368-71
- [2] Scheier, P. et al. 1996 Phys. Rev. Lett. **77** 2654-7
- [3] Scheier, P. et al. 1998 Int. J. Mass Sp. and Ion Proc. **172** L1-6
- [4] Dünser, B., Scheier, P. and Märk, T.D. 1995 Chem. Phys. Letters **236** 271-6
- [5] Itoh, A. et al. 1999 Phys. Rev. A **59** 4428-37
- [6] Schäfer, V. et al. 1997 Il Nuovo Cimento **110A** 1223-6
- [7] Campbell, E.E.B. et al. 2001 J. Chem. Phys. **114** 1716-9
- [8] Martin, S. et al. 1998 Phys. Rev. A **57** 4518-21
- [9] Chen, L. et al. 1999 Physica Scripta **T80** 209-11
- [10] Martin, S. et al. 2002 Phys. Rev. A **66** 063201
- [11] Chen, L. et al. 1999 Phys. Rev. A **59** 2827-35
- [12] Chen, L. et al. 2001 Phys. Rev. A **64** 031201
- [13] Tomita, S. et al. 2003 Phys. Rev. A **67** 063204
- [14] Nakai, Y. et al. 2001 Phys. Rev. A **64** 043205
- [15] Opitz, J. and Huber, B.A. 2001 Physica Scripta **165**-7
- [16] Opitz, J. et al. 2000 Phys. Rev. A **62** 022705
- [17] Bordenave-Montesquieu, D. et al. 2001 J. Phys. B **34** L137-46
- [18] Reinköster, A. et al. 2003 Radiation Physics and Chemistry **68** 263-7
- [19] Ehlich, R., Westerburg, M. and Campbell, E.E.B. 1996 J. Chem. Phys. **104** 1900-11
- [20] Hvelplund, P. et al. 1992 Phys. Rev. Lett. **69** 1915-8
- [21] Brink, C. et al. 1994 Z. Phys. D **29** 45-8
- [22] Vandenbosch, R. 1999 Phys. Rev. A **59** 3584-7
- [23] Reinköster, A. et al. 2001 Phys. Rev. A **64** 023201

- [24] Opitz, J. and Huber, B.A., in Proceedings *Similarities and differences between atomic nuclei and clusters. Toward a Unified Development of Cluster Science*, 1998), ed. Springer, AIP Conference Proceedings, Vol. 416, p. 422-5.
- [25] Scheier, P. et al. 1996 Int. Review in Physical Chemistry **15** 93-131
- [26] Foltin, M. et al. 1997 J. Chem. Phys. **107** 6246-56
- [27] Young, A.B., Cousins, L.M. and Harrison, A.G. 1991 Rapid Comm. in Mass Spectrometry **5** 226-9
- [28] Xu, C.H. and Scuseria, G.E. 1994 Phys. Rev. Lett. **72** 669-72
- [29] O'Brien, S.C. et al. 1988 J. Chem. Phys. **88** 220-30
- [30] Lifshitz, C. 2000 Int. J. Mass Spectr. **200** 423-42
- [31] Lykke, K.R. 1995 Phys. Rev. A **52** 1354-7
- [32] Radi, P.P. et al. 1988 J. Chem. Phys. **88** 2809-14
- [33] Mchale, K., Polce, M.J. and Wesdemiotis, C. 1995 J. Mass Spectrom. **30** 33-8
- [34] Polce, M.J. et al. 1996 J. Mass Spectrom. **31** 1073-85
- [35] Senn, G. et al. 1997 Chem. Phys. Letters **266** 276-82
- [36] Cederquist, H. et al. 2003 Phys. Rev. A **67** 062719
- [37] Vandenbosch, R. et al. 1998 Phys. Rev. Lett. **81** 1821-4
- [38] Martin, S. et al. 2000 Phys. Rev. A **62** 022707
- [39] Tsuchida, H. et al. 1998 J. Phys. B **31** 5383-91
- [40] Eland, J.H.D. 1993 Meas. Sci. Technol. **4** 1522-4
- [41] Deconihout, B. et al. 1996 Applied Surface Science **94/5** 422-7
- [42] Doyle, R.J. and Ross, M.M. 1991 J. Phys. Chem. **95** 4954-6
- [43] Chen, L. et al. 2001 Physica Scripta **T92** 138-40
- [44] Raghavachari, K. and Binkley, J.S. 1987 J. Chem. Phys. **87** 2191-7
- [45] Brown, W.L. et al. 1987 Science **235** 860-5
- [46] Díaz-Tendero, S. 2002, Universidad Autonoma de Madrid: Madrid. p. 129.
- [47] Geusic, M.E. et al. 1987 J. Chem. Phys. **86** 3862-9
- [48] Geusic, M.E. et al. 1986 J. Chem. Phys. **84** 2421-2
- [49] Diaz-Tendero, S., Alcami, M. and Martín, F.. 2003 J. Chem. Phys. **119** 5545-57
- [50] Rice, O.K. and Ramsperger, H.C. 1927 J. Am. Chem. Soc. **49** 1617-29
- [51] Kassel, K.S. 1928 J. Phys. Chem. **32** 225-42
- [52] Matt, S. et al. 2001 Chem. Phys. Letters **348** 194-202
- [53] Díaz-Tendero, S., Alcami, M. and Martín, F. 2003 J. Chem. Phys. **119** 5545-57
- [54] Zhang, B.L. et al. 1992 J. Chem. Phys. **97** 5007-11
- [55] Senn, G., Märk, T.D. and Scheier, P. 1998 J. Chem. Phys. **108** 990-1000
- [56] Hohmann, H. et al. 1994 Phys. Rev. Lett. **73** 1919-22
- [57] Hohmann, H. et al. 1995 Z. Phys. D **33** 143-51
- [58] Deng, R., Littlefield, G. and Echt, O. 1997 Z. Phys. D **40** 355-60
- [59] Stanton, R.E. 1992 J. Phys. Chem. **96** 111-8

Accepté au J. Phys. B  
(juin 2004)

## **Asymmetric fission and evaporation of $C_{60}^{q+}$ ( $q=2-4$ ) fullerene ions in ion - $C_{60}$ collisions. II - Dependent on collisional processes ?**

A. Rentenier, A. Bordenave-Montesquieu, P. Moretto-Capelle  
and D. Bordenave-Montesquieu

*LCAR-IRSAMC, UMR 5589 Université Paul Sabatier – CNRS,  
118 rte de Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX, France*

### **Abstract**

In this paper a quantitative comparison of our experimental data for the asymmetrical fission (AF) and neutral evaporation of the  $C_{60}$  molecule under proton impact (part I) is made with data published by other authors and often obtained in rather different collisional systems. Focus is given on the comparison with multicharged ions for which more quantitative data are available. It is demonstrated that size distributions of fragments, averaged fragment sizes, branching ratios between AF and evaporation or between AF channels, are common to all the collisional systems. Differences only appear when the comparison includes the undissociated stable fullerene ion signals.

PACS classification number : 34.50 Gb + 36.40Qv

## 1. Introduction

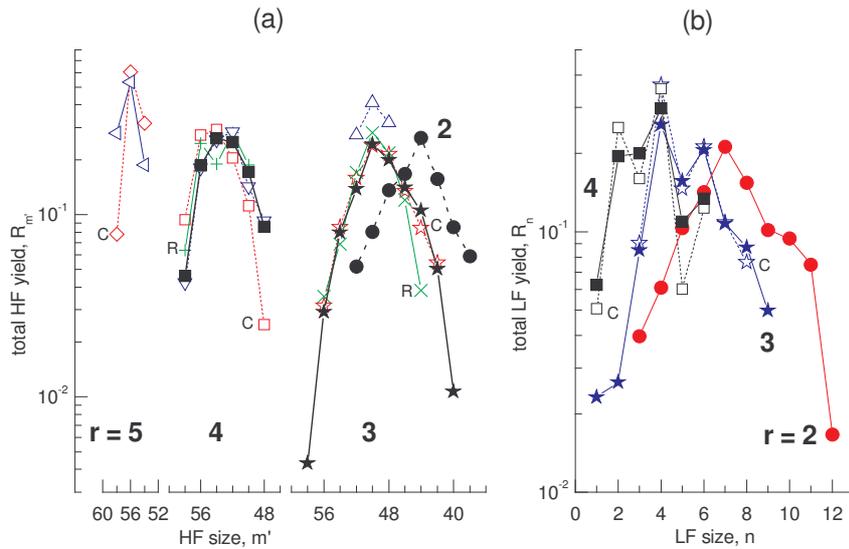
A quantitative characterization of the asymmetrical fission (AF) and evaporation processes of the  $C_{60}$  molecule in collisions with 11 keV protons has been given in the preceding companion paper (hereafter quoted as I). In the present paper a comparison with data published by other authors will be developed in order to try to shed some light on the mechanisms which underlie such processes. Some branching ratios obtained very recently by Reinköster et al [1] in collisions with protons will allow a few comparisons with our own results. A much more detailed confrontation will be developed with the multicharged ion impact data measured by the group of S. Martin at Lyon at low velocity. For  $Ar^{8+}$  projectile tabulated intensities for the various AF channels have been published by Chen et al [2] but no detailed analysis of these data was made by the authors except for a comparison of a statistical fragmentation cascade model with some  $C_{60}^{4+}$  heavy fragment (HF) distributions and the related  $C_2^\circ$  evaporation channel [3]. Data summed over light fragment (LF) sizes are also available for the isocharged  $Xe^{8+}$  ion [4].  $Xe^{25+}$  and  $Xe^{30+}$  data published by the same group ([5] and [6] respectively) will allow a more restricted comparison because only unimolecular AF channel intensities are available for  $Xe^{25+}$  projectile and a  $r$ -dependence of total AF and evaporation can be found for  $Xe^{30+}$ . For completeness we will also include a brief comparison with the few LF distributions measured in the reverse  $C_{60}^- + H_2$  collision by Vandenbosch [7, 8].

Following the statistical RRK model developed by Rice, Ramsperger and Kassel [9, 10], the fission rate constant is proportional to  $(1 - E^*/E_{int})^{3p-7}$  where  $p = 60$  for the  $C_{60}$  molecule,  $E_{int}$  is the total internal energy of the molecule which is statistically distributed among the vibrational modes and  $E^*$  is the critical energy, given by the fission barrier height, which it is necessary to concentrate on a particular vibrational mode in order to achieve a bond breaking. Examples of simulations of the AF process using this model can be found in ref. [3, 5]. The dependence on  $E_{int}$  and hence, on the total deposited energy, means that branching ratios should depend on the conditions of preparation of the charged fullerene ions (collision energy and collisional partners). Therefore the present proton data (see I) should a priori be different from those obtained at similar low collision velocities with multicharged ions which are known to deposit less energy in the cluster [11-13]. It will be shown in the following that this is not generally true.

It is worth remembering that data are only comparable when fission is observed within about the same time delay which is given in collision experiments by the time of flight within the extraction cell (about 1  $\mu s$  for  $C_{60}^+$  in our case, see I).

## 2. Proton impact

Very recently Reinköster et al published relative weights for evaporation and AF against the collision velocity, for  $C_{60}^{3+}$  and  $C_{60}^{4+}$  parent ions [1]. These ratios were found to be almost independent of the proton velocity. Hence it is very interesting to compare our data obtained at  $v_{coll} = 0.66$  au with their lowest collision velocity results measured at  $v_{coll} = 1$  au. Their time window is probably rather similar to ours since the total TOF before detection for  $C_{60}^{4+}$  and  $C_{60}^{2+}$  ions is equal to about 2.8-4  $\mu s$  respectively (compare with our values given in section 2 of I). The published data only concern the summed-over  $n$  evaporation and AF channels, the parameter  $n$  characterizing the  $C_n^+$  LF size (relation (3) in I). As the authors defined their relative weights with respect to the intensity of the stable ion having the same charge  $r$  as the  $C_{60}^{r+}$  parent ion, we recalculated from their data the new ratios  $R_{m'} = \sum_n R_{m'}^n$ , and  $B_{m'}^{AF} = \sum_n B_{n,m'}^{AF}$ , (relations (5a) and (9a) respectively in I), where  $m'$  characterizes the size of the  $C_{m'}^{(r-1)+}$  heavy fragment, in order to develop a comparison with our own data (figures 1(a) and (2) respectively; note that  $B_{m'}^{EV}$  curves are missing in figure 2 since no detailed evaporation data are available in [1]).



**Figure 1: Comparison of the  $R_{m'}$  and  $R_n$  relative weights against the HF size  $m'$  (fig. 1(a) and (b) respectively; see definitions (5) and (5a) in I). Full dots: our proton results; crosses: proton results from Reinköster et al [1] (label 'R'); open triangles: Xe<sup>8+</sup> results from Martin et al [4] (label 'M'); other open symbols: Ar<sup>8+</sup> results from Chen et al [2] (label 'C').**

An excellent agreement is found for the  $R_{m'}$  ratios for both parent ion charges  $r = 3$  and  $4$  (fig. 1(a)) while the agreement for  $B_{m'}^{AF}$  strongly depends on the value of  $r$  which is considered (fig. 2).  $B_{m'}^{AF}(C_{60}^{4+})$  values agree with each other (fig. 2(b)) while a large discrepancy appears for  $B_{m'}^{AF}(C_{60}^{3+})$  (fig. 2(a)) which is explained by very different relative intensities of evaporation and fission channels in both works (1- and 2-stop signals in the acquisition data respectively); indeed, the ratio  $\frac{\sum I_{m'}^{EV}}{\sum I_{n,m'}^{AF}}$  of total evaporation over total AF is equal to about 18.5 and 3.6 in ref. [1] and in the present work respectively. In order to test whether these discrepancies come from the detection efficiency corrections which must be applied when comparing 1-and 2-stop events, we compare AF and stable ion intensities, the latter having the same charge as the AF parent ion (note that this is also a 1-stop signal as evaporation); a discrepancy for  $r = 3$  data is again observed but it is significantly reduced (fig. 3(a)), the ratio between both data at  $m' = 50$  being equal to 2.1 instead of 3.6 in the previous comparison (fig. 2(a)). Agreement between  $C_{60}^{4+}$  results is better, the ratio between total evaporation and total AF being equal to 0.93 and 0.44 in [1] and in the present work respectively; as a consequence, the  $r = 4$  branching ratios presented in figure 2(b) agree reasonably with each other as already noted.

As relative intensities do not significantly depend on the collision velocity, as shown in [1], we can extend our comparison to the  $m'$  dependence of the evaporation channel for  $C_{60}^{2+}$  and  $C_{60}^{3+}$  parent ions. Data have been published by Tsuchida et al [14] and by Reinköster et al [15] but at a collision velocity which is significantly larger than the present one (3.5 instead of 0.66 au). These relative intensities, calculated with respect to the stable ion having the same charge, are found to be in reasonable agreement with each other (fig. 3(b) and confirm the weak dependence on the collisional velocity found in [1].

In summary, available proton data are in reasonable agreement when intensities of ions having the same charge, AF relative weights (fig. 1(a)) or relative weights for evaporation with respect to the stable ion (fig. 3(b)), are compared. On the other hand, when comparing branching ratios for ions having different charges, AF and evaporation or AF and stable ions large discrepancies with ref. [1] are observed for  $r = 3$  (fig. 2(a) and 3(a)). This probably means that the observed disagreement results from the detection efficiency correction which has been applied to the  $C_{60}^{3+}$  data in [1] when comparing 1-and 2-stop events.

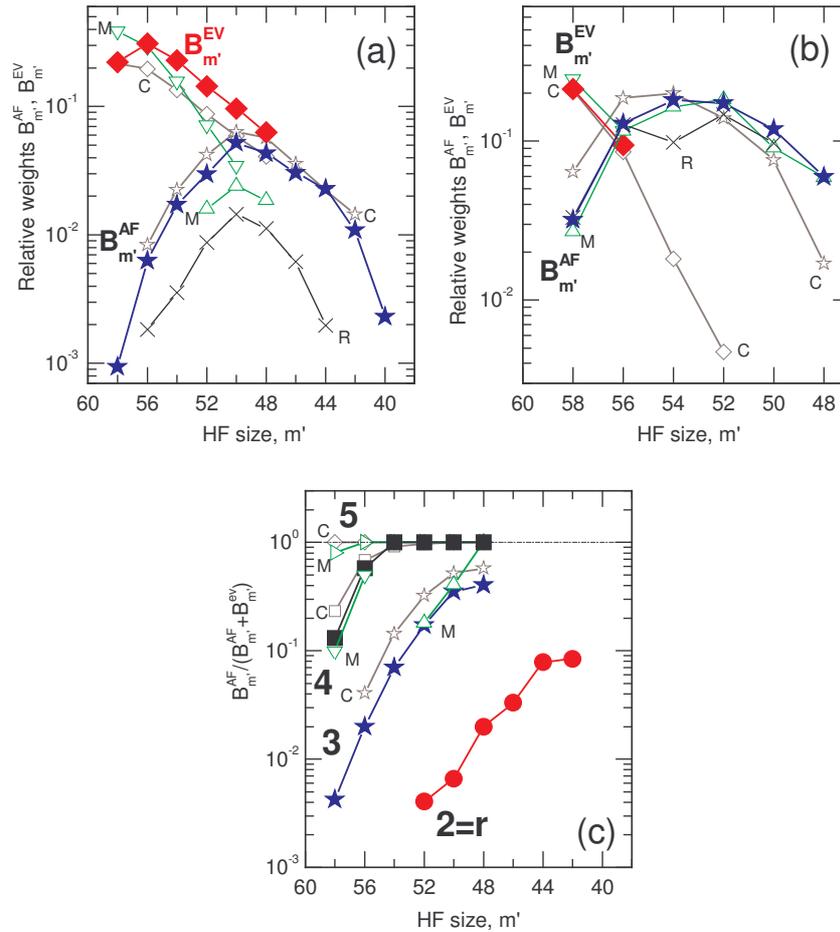


Figure 2: Comparison of the  $B_{m'}^{AF}$  and  $B_{m'}^{EV}$  branching ratios for AF and evaporation against the HF size  $m'$  (see relations (7) and (7a) in I), for the following  $C_{60}^{r+}$  parent ions: (a)  $C_{60}^{3+}$ , (b)  $C_{60}^{4+}$ . In (c) are compared the evolutions of the AF relative weight  $B_{m'}^{AF} / (B_{m'}^{AF} + B_{m'}^{EV})$  against  $m'$ . The same symbols as in figure 1 are used.

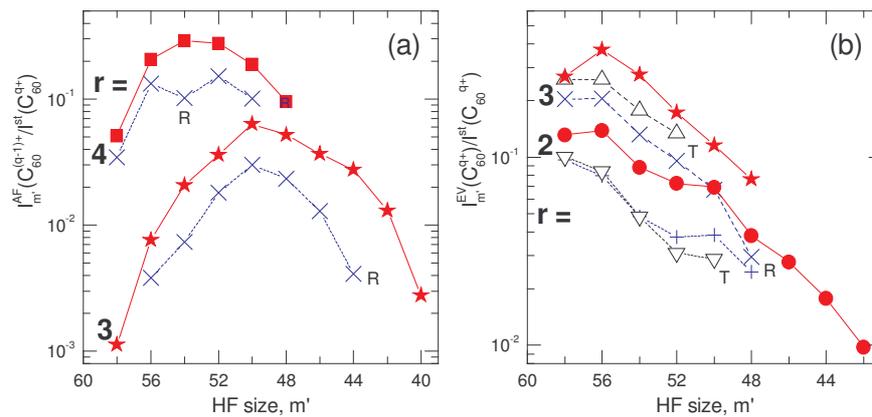


Figure 3: Comparison of HF distributions for proton collisions. (a) Relative weights for AF of  $C_{60}^{q+}$  parent ions ( $r = 3$  and  $4$ ) giving  $C_m^{(r-1)+}$  HF's and normalized to the intensity IST of stable ions having the same charge  $r$  as the parent ion for AF. Full symbols: present results at  $v_{coll} = 0.66$  au ; crosses: data of Reinköster et al at  $v_{coll} = 1$  au [1] (label 'R'). (b) The same as in (a) for evaporation of  $C_{60}^{q+}$  parent ions ( $r = 2$  and  $3$ ) but the other proton data are obtained at  $v_{coll} = 3.5$  au . Full symbols: present results at  $v_{coll} = 0.66$  au; open triangles: from Tsuchida et al [14] (label 'T'); crosses: from Reinköster et al [15] (label 'R').

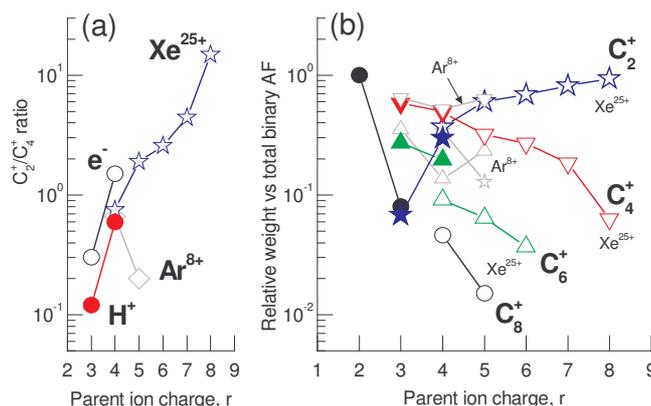
### 3. Other collisional systems

#### 3.1 Electron impact

The experiments of the Innsbruck group concern the *metastable* unimolecular fragmentation of the fullerene ions which is observed by mass spectrometry (time delays typically around 10  $\mu$ s), the parent ions being prepared by electron impact ionization of a  $C_{60}$  vapour. Therefore the relative importance of the unimolecular AF channels are waited for to be different in both data; however some similarities exist as it will be shown.

The  $C_2^+/C_4^+$  ratios extracted from the spectra of Senn et al [16] and reported in figure 4(a) confirms the increase with  $r$  observed in our experiment. Both ratios are however larger than ours, a discrepancy also observed for the  $C_2^+/C_6^+$  ratio for  $r = 3$  which is equal to about 0.7 (from figure 15 in [17]), instead of 0.25 in our data. In both data sets  $C_4^+$  and  $C_6^+$  emissions predominate over the  $C_2^+$  one for  $r = 3$ ; on the other hand a result reverse to ours (and to those obtained with multicharged ions, see below) is obtained for  $r = 4$  (ratio  $> 1$ ).

The evolution of the  $C_2^\circ$  and  $C_2^+$  branching ratios against the charge  $r$  of the parent ion has been studied by Scheier et al [18]; as their ratios are not directly comparable with ours we arbitrarily normalize their  $C_2^+$  ratios to unity for  $r = 7$ ; their renormalized data are plotted in figure 9(a) in I (dotted lines with label 'S'). The  $r$  dependence they observed confirm our findings. First a weak evolution of the  $C_2^\circ$  emission for  $r = 3$  and 4 followed by a stronger decrease at larger  $r$  values. Their relative weight for the  $C_2^+$  emission for  $r = 3$  is much smaller (about  $7.10^{-6}$ ) than ours but the general trends are in nice agreement. The  $C_2^\circ/C_2^+$  ratio is about the same as in our work for  $r = 4$ .



**Figure 4: Comparison of relative weights for unimolecular processes in various collisional systems. (a):  $C_2^+/C_4^+$  ratio. Full circles: present proton data; open stars:  $Xe^{25+}$  data from [5]; open circles: electron impact data from [16]; open diamonds:  $Ar^{8+}$  data from [2]. (b): Branching ratios for unimolecular AF processes calculated with respect to the total binary process. Full symbols: present proton results. For other data, the projectile ion is specified near the curves. Stars:  $C_2^+$ ; reversed triangles:  $C_4^+$ ; triangles:  $C_6^+$ ; circles:  $C_8^+$ .**

#### 3.2 Multicharged ions

Much more detailed data have been obtained by the group of Lyon with multicharged ions which will allow a more thorough comparison of several parameters. The time range within which fragmentation is observed is comparable to ours: 0.5  $\mu$ s for  $C_{60}^+$  in [3] with  $Ar^{8+}$  projectile and probably the same for the other collisional systems. Primary mechanisms involved in the production of excited fullerene parent ions are very different in proton and multicharged ion collisions: ionization, single capture and transfer-ionization in the present collisional system, while pure multiple capture processes occur at large distances with low velocity  $Ar^{8+}$  ( $v_{coll} = 0.24$  ua) [2],  $Xe^{8+}$  (0.20 ua) [4],  $Xe^{25+}$  (0.17 ua) [5] or  $Xe^{30+}$  (0.30 ua) projectiles [6]. Therefore a quantitative comparison between both groups of data is valuable to give more insight on the mechanisms which govern AF or evaporation. It is necessary to emphasize that data available in ref. [2, 5, 6] have been obtained by the

authors by selecting processes where 2 electrons are stabilized on the projectile ( $s = 2$ ), i.e., multiple capture processes<sup>40</sup>; at least for  $\text{Ar}^{8+}$  and  $\text{Xe}^{30+}$  these data are representative of the *total* AF and evaporation reactions since these processes are negligible when correlated to other  $s$  values (see note 1 for  $\text{Ar}^{8+}$  and figure 2 in ref. [6] for  $\text{Xe}^{30+}$ ).

It is worth adding that the present quantitative comparison was made possible because we calculated the various parameters presented in the following from the intensity tables published by the authors (unless otherwise specified).

### 3.2.1 $\text{Ar}^{8+}$ data

Data published by Chen et al [2] are the only ones which are available for a detailed quantitative comparison ( $r \geq 3$ ); the authors discuss some of their  $r = 4$  evaporation and individual AF channels in another paper [3].

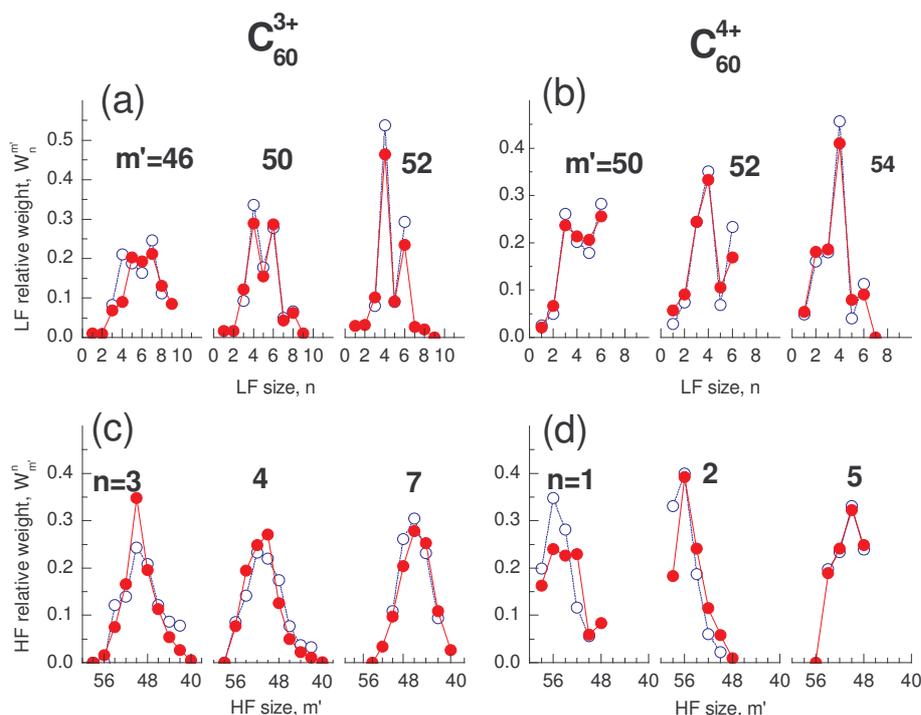
We have already mentioned that AF data for  $\text{Ar}^{8+}$  or proton impact behave in the same way when the parent ion charge  $r$  increases (fig. 3 in I). Going further we can compare various LF and HF size distributions. Unexpected and remarkable similitudes for both the distribution shapes and, even more surprising, the  $W_n^{m'}$ ,  $W_m^n$  relative weights (see the definitions (4a) and (4b) of these ratios in I), are observed (fig. 5(a),(b) and (c),(d) respectively). Note that no normalization was used in this comparison. Of course this agreement induces the one found for the averaged fragment sizes plotted in figure 7 of part I; in particular the non-linearity of  $\langle n_{m'} \rangle$  for  $r = 3$  and 4 and the oscillation amplitudes of  $\langle m'_n \rangle$  with  $n$  are the same as in our data (fig. 7(c) and (d) respectively in I).

Very similar values are also obtained for the  $R_{m'}$  and  $R_n$  total relative weights (fig. 1(a) and (b) respectively, label 'C'; see definition (5a) in I); all the oscillations of the  $R_n$  ratio observed in our data are nicely reproduced by the argon results (fig. 1(b)). The  $\text{Ar}^{8+}$  data also confirm that values at maximum are independent of  $r$ , a behaviour roughly confirmed by the  $\text{C}_{60}^{5+}$  results published by these authors (fig. 1(a); only AF processes giving  $\text{C}_{m'}^{4+}$  fullerene ions are selected, see [2]).

As concerns the comparison of AF and pure evaporation processes developed with the help of the total branching ratios  $B_{m'}^{\text{AF}}$  and  $B_{m'}^{\text{EV}}$  (fig. 2(a)-(c); see definitions (7a) and (7) respectively in I), almost identical results are again obtained. It is seen in figure 2(c) that the  $(B_{m'}^{\text{AF}} / B_{m'}^{\text{AF}} + B_{m'}^{\text{EV}})$  ratio strongly evolves with the HF size  $m'$  and the parent ion charge  $r$ . The evaporation process is more and more restricted to heavier  $m'$  values when  $r$  increases and seems to disappear completely for  $r = 5$  following the  $\text{Ar}^{8+}$  data (see also [21]; the latter result will be discussed hereafter when comparing with the  $\text{Xe}^{8+}$  data). This  $r$ -dependence reflects the relative evolutions of the dissociation energies and fission barrier heights, the latter becoming lower than the dissociation energies when decreasing  $m'$  and increasing  $r$ .

When considering the unimolecular processes alone, the  $\text{Ar}^{8+}$  data confirm the predominance of the  $\text{C}_2^\circ$  evaporation over AF and the evolution with  $r$  of the  $\text{C}_4^+$  and  $\text{C}_6^+$  AF channels (fig. 9(a) in I). However a strong discrepancy is observed for the  $\text{C}_2^+$  branching ratio which is found to decrease when  $r$  increases instead of the reverse in our results as well as in the electron impact data of Scheier et al [18], the latter behaviour being in agreement with the decrease of the fission barrier when  $r$  increases (fig. 9(b) in I). The  $\text{C}_4^+$  channel is also found to dominate the  $\text{C}_2^+$  one for  $r = 4$ , as in our proton work. Finally we note that the slow variation with  $r$  of the  $\text{C}_2^\circ$  channel seen in figure 9(a) (I) precludes a *complete* disappearing of the evaporation channel for  $r > 4$  as often reported [2] (see below), a conclusion also verified by the data of Scheier et al [18] who detect a  $\text{C}_2^\circ$  emission up to  $r = 6$ .

<sup>40</sup> Data published in [2, 6] correspond to the transfer of more than two electrons into multiexcited configurations of the projectile, followed by emission of several electrons in autoionization cascades; finally, only two electrons remain attached to the projectile ( $s = 2$ ) in configurations which are stable against autoionization (see [19]). In ref. [20] as well as in [6], AF and evaporation lines (fullerene ion lines) are only seen for  $s = 2$  TOF spectra.  $s = 1$  spectra only show  $\text{C}_{60}^{1+}$  lines whereas the  $s > 2$  ones are only concerned by multifragmentation. Therefore, the  $s = 2$  data used in the comparison with the present results are representative of the total evaporation and AF process and our comparison is meaningful.



**Figure 5:** Comparison of size distributions  $W_n^{m'}$  and  $W_{m'}^n$  (definitions (4a) and (4b) respectively in I) measured in proton (present work) and  $\text{Ar}^{8+}$  collisions [2]. (a) and (b): LF size distributions correlated to the specified HF size  $m'$ . (c) and (d): HF size distributions correlated to the specified LF size  $n$ . (a) and (c):  $\text{C}_{60}^{3+}$  parent ions; (b) and (d):  $\text{C}_{60}^{4+}$  ions. Full dots: present proton results; open dots:  $\text{Ar}^{8+}$  data from [2].

### 3.2.2 $\text{Xe}^{8,25,30+}$ data

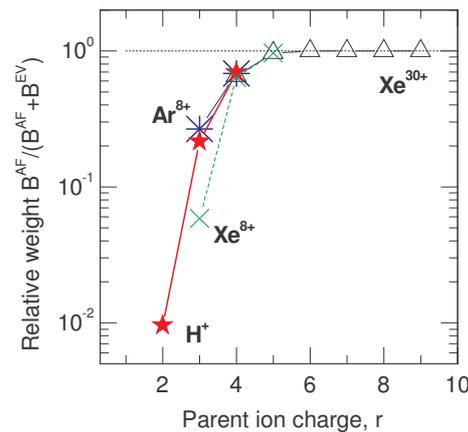
In order to get more insight in the often remarkable quantitative agreement between proton and  $\text{Ar}^{8+}$  data, we have extended our quantitative comparison, when possible, to the results obtained by Martin et al [5, 6] with  $\text{Xe}^{q+}$  ( $q = 8, 25$  and  $30$ ) projectiles.

HF size distributions, summed over the LF sizes and measured in collisions with  $\text{Xe}^{8+}$  projectiles (2 electrons remain attached to the projectile after the collision, see note 1), are available for  $r = 3$  to 5 parent ion charges [4]. It is known from the studies of capture processes by multicharged ions that the ion core does not play an important role for ions having the same charge; therefore it can also be thought that the target molecule is left with about the same internal energy in  $\text{Xe}^{8+}$  and  $\text{Ar}^{8+}$  collisions and, hence, that the same fragmentation patterns must be observed in both collisional systems, a comparison not made by the authors. Branching ratios for AF and evaporation are compared in figures 2(a)-(c) (label 'M'); a very good general agreement is indeed found with  $\text{Ar}^{8+}$  data and also with our proton data (fig. 2(a) to 2(c)). For  $r = 4$  the quantitative agreement with our proton values is remarkable (fig. 2(b)); for  $r = 3$ , the  $B_m^{\text{AF}}$  ratio is about a factor of two smaller than the proton and  $\text{Ar}^{8+}$  ones but it seems that incomplete data have been published by the authors which only concern the more probable AF channels (fig. 2(a)). The comparison of AF relative weights in figure 2(c) attenuates this discrepancy and indicates that the same evolution with  $r$  is observed. It is worth mentioning that evaporation of neutrals by  $\text{C}_{60}^{5+}$  parent ions is seen with  $\text{Xe}^{8+}$  projectiles contrarily to the  $\text{Ar}^{8+}$  case, but is restricted to  $m' = 58$ , a result which confirms the trend of the  $\text{C}_2^\circ$  unimolecular process previously discussed (fig. 9(a) in I).

Detailed results concerning the unimolecular processes have been reported in [5] for collisions with  $\text{Xe}^{25+}$  ions and  $r > 3$  parent ions. They allow to have a more thorough understanding on the disagreement between our  $\text{C}_2^+$  data and the  $\text{Ar}^{8+}$  ones discussed in the previous section (fig. 9(a) in I). The  $\text{C}_2^+/\text{C}_4^+$  ratios measured with  $\text{Xe}^{25+}$  projectiles (fig. 4(a)) are in remarkable agreement with our proton values for  $r = 4$  and show the same trend, a regular and strong increase with the parent ion charge from  $r = 3$  to 8 (note the logarithmic scale). This finding is in strong contrast with the

behaviour of the  $\text{Ar}^{8+}$  data (fig. 4(a)). A more general comparison with the  $\text{Xe}^{25+}$  results can be developed through the relative weights for binary AF channels, disregarding the evaporation one (fig. 4(b)); they reveal new trends. While the  $\text{C}_2^+$  ratio, both in  $\text{Xe}^{25+}$  and proton results, increases with  $r$  and tends to unity for the largest  $r$  values, all the other ratios show a strong decrease when  $r$  increases, the faster the heavier the fragment. These behaviours reflect a faster decrease of the  $\text{C}_2^+$  fission barrier with respect to the other ones, a result which is not corroborated by the behaviour of the estimated  $\text{C}_n^+$  ( $n = 2, 4$  and  $6$ ) barrier fissions shown in I (fig. 9(b)); this discrepancy may be ascribed to the fact that the KER values measured in [16, 22] which have been used in the estimation of the barrier fissions do not apply to our collisional system (see the related discussion in section 6.2 in I). Note again in figure 4(b) the very good quantitative agreement between the proton and  $\text{Xe}^{25+}$  relative weights for  $\text{C}_2^+$  and  $\text{C}_4^+$  ( $r = 4$ ). In contrast, the behaviour of the  $\text{Ar}^{8+}$  data with  $r$  is not so clear and is often in disagreement with the previous ones; this is particularly true for the  $\text{C}_2^+$  ones whose trend contradicts the previous ones but also for the  $\text{C}_6^+$  ones which shows an increase from  $r = 4$  to  $5$  not corroborated by the  $\text{Xe}^{25+}$  data.

With the help of published  $\text{Xe}^{30+}$  data [6] branching ratios  $B^{\text{AF}}/(B^{\text{AF}}+B^{\text{EV}})$  between *total* evaporation and AF ( $B^{\text{EV}} = \sum_{m'} B_{m'}^{\text{EV}}$  and  $B^{\text{AF}} = \sum_{n,m'} B_{n,m'}^{\text{AF}}$ , respectively)<sup>41</sup> can be tested and, moreover, the  $r$ -dependence clearly determined (fig. 6). A remarkable quantitative agreement and continuity is observed between  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ar}^{8+}$ ,  $\text{Xe}^{8+}$  and  $\text{Xe}^{30+}$  data, the same value being obtained in particular for  $r = 4$ ; as before (fig. 2(a) a discrepancy is observed with the too small value of the  $\text{Xe}^{8+}$  ratio for  $r = 3$ ). These ratios illustrate once more that the very fast relative increase of AF when  $r$  increases from  $r = 2$  to  $5$  and the complete extinction of the neutral evaporation process for parent ions having charge  $r > 5$ .



**Figure 6: Comparison of total relative weight  $B^{\text{AF}}/(B^{\text{AF}}+B^{\text{EV}})$  for AF, with  $B^{\text{AF,EV}} = \sum_{m'} B_{m'}^{\text{AF,EV}}$ , against the parent ion charge  $r$ . Full stars: present proton data; asterisks:  $\text{Ar}^{8+}$  from [2] ; open triangles:  $\text{Xe}^{30+}$  from [6] ; crosses:  $\text{Xe}^{8+}$  from [4] .**

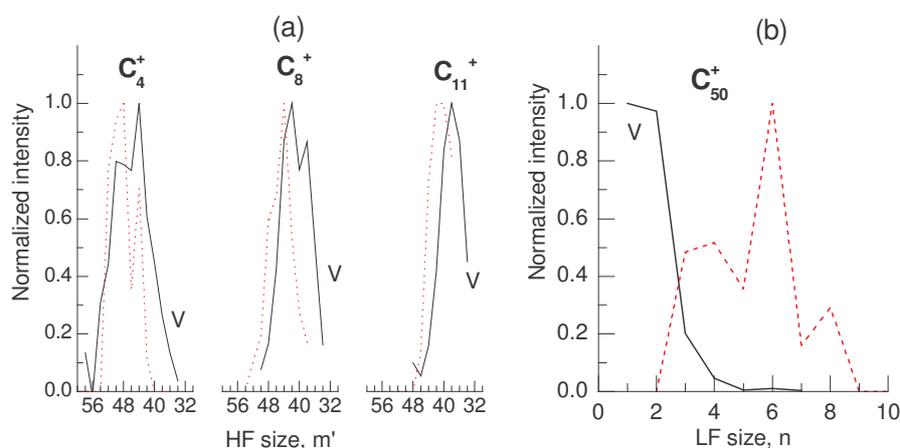
### 3.3 Reverse collisions

A few quantitative data exist for these very different collisional systems. We have already mentioned in I that peaking of the HF distributions on  $m' = 44$  for  $\text{C}_{60}^{2+}$  parent ions (fig. 5(a) in I) was the same as the one reported by Hvelplund et al in  $\text{C}_{60}^{2+} + \text{He}$  collisional system at 300 keV.

Some detailed mass distributions of charged fragments detected in coincidence have been published by Vandenbosch for the  $\text{C}_{60}^- + \text{H}_2$  collision at 75 keV [8, 23] . As these experiments are not multistop coincidence experiments, from the correlation found between two ions we cannot generally conclude that the missing mass with respect to 60 is only due to neutral emission; however as no correlation involving a HF fullerene ion and *two* charged LFs has ever been observed for low charge

<sup>41</sup> In figure 6 of ref. [6] are plotted branching ratios calculated with respect to the sum of all the processes including the remaining stable  $\text{C}_{60}^{\Gamma+}$  ions and multifragmentation. We recalculate  $B^{\text{EV}}$  and  $B^{\text{AF}}$  from these data.

parent ions (see introduction in I) we can safely conclude that the data published by this author concern the AF process discussed in the present paper. Since two monocharged ions were detected, the parent ion is necessarily  $C_{60}^{2+}$ . The LF distribution correlated to  $C_{50}^+$  and some HF ones correlated to specific LFs ( $n = 4, 6$  and  $11$ ) were reported by this author; all of them were roughly reproduced by a statistical model in which it was assumed that a primary binary fragmentation is followed by a further fission of both ions. These distributions, normalized to unity at maximum for the need of comparison, are compared with our  $C_{60}^{2+}$  results in figure 7. A reasonable agreement is found for the HF distributions (fig. 7(a)) which confirms the shift of the  $m'$  distributions towards smaller  $m'$  values when  $n$  increases as already noted by Vandenbosch and reproduced by his statistical model [8]. On the other hand a strong discrepancy is found for the LF distribution (fig. 7(b)) which was found to be dominated by the  $n = 1, 2$  emission [8]; the  $n$ -dependent transmission correction applied by the author to the data cannot explain such a difference since even the uncorrected distribution peaks at  $n = 2$ , a value which is very far from our  $n_{\max} = 6$  result; this discrepancy remains unexplained.

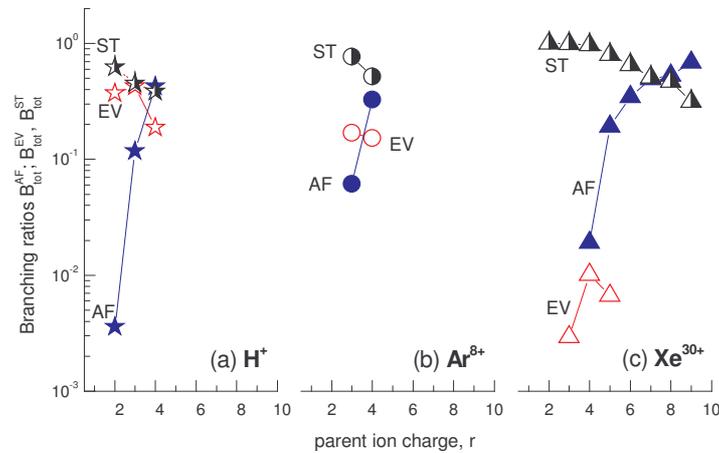


**Figure 7: Comparison of some normalized AF distributions (unity at maximum) for  $C_{60}^{2+}$  parent ions. Dashed lines: present proton results; full lines:  $C_{60}^{2+}+H_2$  collisional system [8]. (a): HF distributions for  $C_4^+$ ,  $C_8^+$  and  $C_{11}^+$ . (b): LF distribution for  $m' = 50$ .**

#### 4. Discussion and conclusion

The above comparisons reveal that the structure of the evaporation and AF spectra (shape and relative weights) as well as the branching ratios between them do not depend on the collisional system and hence on the total amount of deposited energy. The agreement which has been found means that the parent ions which are produced in these different collisional processes - different projectiles, collision velocities and excitation mechanisms - have a similar small amount of internal energy which has been deposited in soft collisions at large impact parameters (large deposited energies are correlated with multifragmentation processes, not considered here). In other words by studying evaporation and AF processes soft collisions are selected. Probabilities are however very different in these collisional systems; in particular the absolute cross sections are much smaller in collisions with protons than with multicharged ions since the multiple capture process which dominates the interaction with the latter always occurs at large  $b$  values and a small *total* amount of energy is deposited in the molecule, as often reported [13]. With protons, the maximum amount of energy is deposited at impact parameters which are smaller than the molecule radius [15, 24] and contributes to other processes (multifragmentation). These differences explain that more stable ions are produced with multicharged ions than with protons. As a consequence all the relative weights which can be formed by including a comparison with these stable ions must be very different (by adding the stable ion intensity in relation (7) in I we may define new branching ratios noted  $B_{\text{tot}}$  in the following). This is indeed verified in figure 8 where the quantities  $B_{\text{tot}}^{\text{EV}}$ ,  $B_{\text{tot}}^{\text{EV}}$  and  $B_{\text{tot}}^{\text{ST}}$ , the latter designating the relative weight for stable ions, are plotted. Note for example in figure 8(c) that evaporation becomes negligible with  $Xe^{30+}$

projectiles whereas production of stable ions is the only channel for  $r < 5$  parent ion charges, results which are in strong contrast with the proton or even the  $\text{Ar}^{8+}$  ones (fig. 8(a) and (b) respectively) which do not differ by more than a factor of two from each other.



**Figure 8: Comparison of  $B_{\text{tot}}^{\text{AF, EV, ST}} = \frac{\sum_{n, m'} I_{n, m'}^{\text{AF, EV, ST}}}{\left( \sum_{n, m'} I_{n, m'}^{\text{AF}} + \sum_{m'} I_{m'}^{\text{EV}} + I^{\text{ST}} \right)}$  branching ratios which contain the stable fullerene ion signal  $I^{\text{ST}}$  in the normalization factor. Full dots, AF process; open dots: pure evaporation process; half full dots: remaining stable  $\text{C}_{60}^{r+}$  ions. (a): present proton results; (b):  $\text{Ar}^{8+}$  data from ref. [2, 3]; (c):  $\text{Xe}^{30+}$  data calculated from figure 9 of ref. [6] (see text).**

In summary, as long as events arising within the same  $(\text{C}_{60}^{r+})^*$  excited parent ion are compared, all the data - branching ratios between evaporation and AF, n-distributions, averaged fragment sizes - are found to be independent of the primary collisional process.

## References

- [1] Reinköster, A. et al. 2003 Radiation Physics and Chemistry **68** 263-7
- [2] Chen, L. et al. 1999 Physica Scripta **T80** 209-11
- [3] Chen, L. et al. 1999 Phys. Rev. A **59** 2827-35
- [4] Martin, S. et al. 1998 Phys. Rev. A **57** 4518-21
- [5] Martin, S. et al. 2002 Phys. Rev. A **66** 063201
- [6] Martin, S. et al. 2000 Phys. Rev. A **62** 022707
- [7] Van Orden, A. and Saykally, R.J. 1998 Chem. Reviews **98** 2313-58
- [8] Vandenbosch, R. 1999 Phys. Rev. A **59** 3584-7
- [9] Rice, O.K. and Ramsperger, H.C. 1927 J. Am. Chem. Soc. **49** 1617-29
- [10] Kassel, K.S. 1928 J. Phys. Chem. **32** 225-42
- [11] Opitz, J. and Huber, B.A., in Proceedings *Similarities and differences between atomic nuclei and clusters. Toward a Unified Development of Cluster Science*, 1998), ed. Springer, AIP Conference Proceedings, Vol. 416, p. 422-5.
- [12] Bergen, T. et al. 1999 Rev. Sci. Instr. **70** 3244-53
- [13] Plagne, L. and Guet, C. 1999 Phys. Rev. A **59** 4461-9
- [14] Tsuchida, H. et al. 1998 J. Phys. B **31** 5383-91
- [15] Reinköster, A. et al. 2001 Phys. Rev. A **64** 023201
- [16] Senn, G., Märk, T.D. and Scheier, P. 1998 J. Chem. Phys. **108** 990-1000
- [17] Scheier, P. et al. 1996 Int. Review in Physical Chemistry **15** 93-131
- [18] Scheier, P., Dünser, B. and Märk, T.D. 1995 J. Phys. Chem. **99** 15428-37
- [19] Benoit-Cattin, P. et al. 1988 J. Phys. B **21** 3387-416

- [20] Bernard, J. et al. 1997 *Physica Scripta* **T73** 286-8
- [21] Scheier, P. et al. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2654-7
- [22] Senn, G. et al. 1997 *Chem. Phys. Letters* **266** 276-82
- [23] Vandenbosch, R. et al. 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1821-4
- [24] Moretto-Capelle, P. et al. 2001 *J. Phys. B* **34** L611-6

## 6.3 Multifragmentation : distributions de taille et multiplicité

De la même façon que nous nous sommes intéressés à la distribution de taille des fragments émis par fission asymétrique, l'évolution des tailles des fragments de multifragmentation a été étudiée pour le système  $\text{He}^{2+}\text{-C}_{60}$ .

Les distributions de taille ont montré une dépendance en fonction de l'énergie de collision et de la multiplicité (nombre de fragments chargés émis, limité à 5 dans cette étude). Les fragments sont d'autant plus petits que l'énergie de collision ou la multiplicité sont importantes.

Les sections efficaces relatives sont également mesurées. L'émission de 2 et 3 fragments chargés sont toutes deux équivalentes et sont toujours les voies dominantes. Elles décroissent cependant avec l'augmentation de la vitesse de collision, alors que les processus à plus forte multiplicité augmentent.

*Désignation de la publication:*

« Multifragmentation of  $\text{C}_{60}$  induced by  ${}^4\text{He}^{2+}$  impact ( $E < 60$  keV/a.m.u.) and investigated by a multi-correlation technique » [195], publiée en 2003 dans *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 205 pages 656-660.

**MULTIFRAGMENTATION OF C<sub>60</sub> INDUCED BY <sup>4</sup>HE<sup>2+</sup> IMPACT  
(E < 60 KeV/AMU) AND INVESTIGATED BY A  
MULTICORRELATION TECHNIQUE**

A.Rentenier, P.Moretto-Capelle\* , D.Bordenave-Montesquieu and A.Bordenave-Montesquieu

*LCAR-IRSAMC , UMR 5589 CNRS-Université Paul Sabatier,  
118 rte de Narbonne, 31062 TOULOUSE Cédex, France*

**Abstract**

In this communication, the C<sub>60</sub> multi-fragmentation induced by <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> ion impact in the (20-240 keV) energy range, is investigated. Using a multistop time-of-flight technique it becomes possible to measure partial spectra corresponding to the simultaneous emission of 2 up to 5 light charged fragments; small charged fragments are found to be accompanied by the emission of at least another one. The fragment size distribution depends on the collisional energy and the multiplicity of emitted charged fragments. It is more peaked on small sizes when the collision velocity or the multiplicity increases. Corresponding relative cross sections are also measured; processes with emission of 2 and 3 charged fragments are always dominant but their relative weights decrease slowly when the collision energy increases.

PACS number(s): 34.50.Bw, 3450.Gb, 36.40.Qv

---

\* corresponding author; email : [pmc@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:pmc@irsamc.ups-tlse.fr)

## 1. Introduction

Molecular fragmentation under ion bombardment has received during the last years a considerable interest. Numerous studies have been devoted to fragmentation of multicharged molecules formed via multi-ionization or multi-electron capture by high [1, 2] and low energy [3] multicharged ions respectively. When looking at large molecules such as  $C_{60}$ , the increase of internal degrees of freedom gives rise to a large variety of fragmentation processes such as evaporation by successive emission of  $C_2$  [4], asymmetric fission when one heavy and one light charged fragments are emitted at the same time [5, 6] and multifragmentation when the molecule explodes into small fragments [7, 8]. It has already been shown that the energy deposited by the projectile in the fullerene during the collision is the crucial parameter to understand the small charged fragment distribution and its dependence on the collision energy and/or the collisional system. In our collision velocity range, a fast energy deposit into the electron cloud first happens within the femtosecond range, then excitation is transferred into vibrational modes via electron-phonon coupling resulting in the molecule fragmentation. D.Bordenave-Montesquieu et al [8] have shown in collisions with monocharged ions such as  $H^+$ ,  $He^+$  and  $H_2^+$  and  $H_3^+$  molecular ions that small fragment yields present very different behaviours depending on the collisional system when plotted versus the collision velocity but obey to the same common law against the energy deposit. The  $He^{2+}$ - $C_{60}$  system has already been investigated by other groups [7, 9, 10]. The Gröningen group [7, 10] has emphasized the importance of multifragmentation processes using high resolution time-of-flight spectroscopy but without multicorrelation techniques. From correlation experiments in other collisional systems by the Bielefeld group [11] it appears that small charged fragments are always accompanied by the emission of at least another one. In the present work  $C_{60}$  multifragmentation occurring under  $^4He^{2+}$  impact is studied using multicorrelation techniques in order to determine the size distribution of small fragments and how it evolves with the number of emitted charged fragments (multiplicity  $k$ ) and the collision energy.

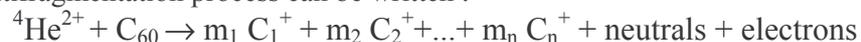
## 2. Experimental technique

The experiment has been performed on our ion accelerator at Toulouse. A pulsed  $^4He^{2+}$  beam impinges on a  $C_{60}$  jet produced by an oven heated at 450 °C. The helium mass is well separated from the  $H_2^+$  one because of the quality of our beam line (the mass over charge ratios for  $^4He^{2+}$  and  $H_2^+$  are very near and equal to 2.0007 and 2.0151 respectively) [12]. Ions produced during the collision are extracted and analyzed by a second order focusing Time-Of-Flight (TOF) cell [13]; then, they are accelerated on a multi-channel plate (MCP) detector. The extraction voltage is pulsed with a rise time equal to 10 ns, the corresponding trigger being delayed by a suitable amount with respect to the beam pulse. Due to extraction and post-acceleration, ions arrive at the multichannel plates with an energy equal to 5 qkeV, where q is the fragment charge. Detection efficiency is increased by using a polarized grid in front of the MCP detector to prevent secondary electrons emitted by the first plate from escape [14]. In order to minimize dead time, the first ion triggers a multistop module (Fast Comptek, 5 ns / channel) while other charged fragments and/or delayed beam signal serve as stop(s). Delay, mixing and synchronization of signals are done by two Ortec CO 4020 modules. Data are stored in an event by event mode in a micro-computer. TOF spectra have been corrected for detection efficiency and for contamination from higher multiplicity spectra when only some of the fragments are detected; for example, a 3-stop event can result from a true emission of 3 ions, or 4 ions if one of them remains undetected [6].

## 3. Results and discussion

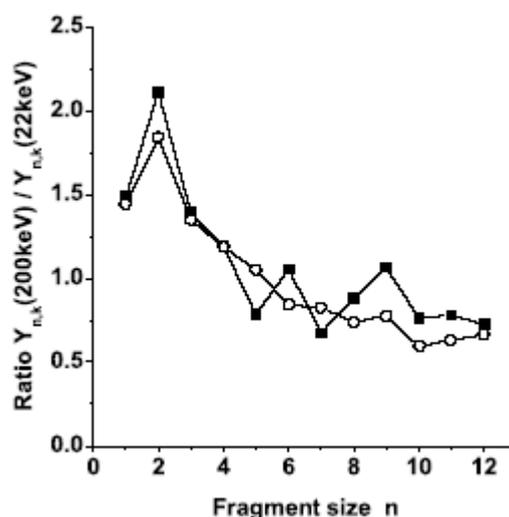
### 3.1. Small fragment yield and multiplicity

The multifragmentation process can be written :



where  $m_n$  is the number of fragments emitted with size  $n$ ;  $m_n$  is restricted to values 0 or 1 since we cannot detect with our apparatus simultaneous emission of several ions having the same size, because of a dead time of about 20 ns. Neutrals are not detected. The total number of ions which are emitted (multiplicity) is given by,  $k = \sum_{n=1-12} m_n$ .  $k=1$  processes were found to be negligible in agreement with the result already reported of ref. [11].

The fragment yield is defined as  $Y_{n,k} = I(C_n^+, k) / \sum_n I(C_n^+, k)$  where  $I(C_n^+, k)$  is the intensity of the  $C_n^+$  line in the TOF spectrum when  $k$  charged fragments are emitted. Behaviour of the multifragmentation against the collision velocity is first illustrated in figure 1 by plotting the ratio  $[Y_{n,k}(200 \text{ keV})/Y_{n,k}(22 \text{ keV})]$  against the  $n$  value for two multiplicities ( $k = 2$  and  $4$  in figure 1). For both  $k$  values, an increase of more than a factor of two of this ratio when the fragment size decreases is observed, indicating clearly that the smallest sizes are favoured at 200 keV with respect to 22 keV. In inclusive mass spectrometry (summation over the multiplicity) [7, 8] the preponderance of small  $n$  values at high collision velocity has been found to be related to the energy deposited by the projectile in the  $C_{60}$  molecule; this is in agreement with another finding for other clusters which shows that the higher the internal energy, the smaller the fragment size [15]. Note that in our energy range the energy deposited in  $C_{60}$ , evaluated from the electronic stopping power calculated with SRIM code [16] for helium ion impact on a carbon foil, increases continuously with the collision velocity; it reaches a maximum at about 600 keV, an energy which is very far from the largest value investigated in the present work.



**Figure 1:** Variation of the ratio  $Y_{n,k}(200 \text{ keV})/Y_{n,k}(22 \text{ keV})$  (see text) against the fragment size  $n$ , for two multiplicities  $k$ : (■),  $k = 2$ ; (○),  $k = 4$ .

The evolution of  $Y_{n,k}$  for  $C^+$  to  $C_{12}^+$  fragments versus the multiplicity  $k$  is given in figure 2 for three collision energies (22, 100 and 200 keV). Yields are found to depend on both multiplicity and collision energy. When the number of emitted fragments increases, less heavy fragments are formed and the smallest ones are favoured. Indeed we observe an increase of the formation of  $C^+$ ,  $C_2^+$  and  $C_4^+$  ions with  $k$ . On the other hand  $C_{10}^+$  to  $C_{12}^+$  heavy fragments are favoured at low multiplicity and their yields decrease continuously when  $k$  increases. The intermediate  $C_5^+$  to  $C_9^+$  yields do not exhibit any strong variation except for the  $C_5^+$  and  $C_7^+$  ion at 200 keV. Emission yields of  $C_3^+$ ,  $C_5^+$  and  $C_7^+$  odd fragments are always found to be the largest, whatever the multiplicity is; this is due to the higher stability of these clusters [17, 18].

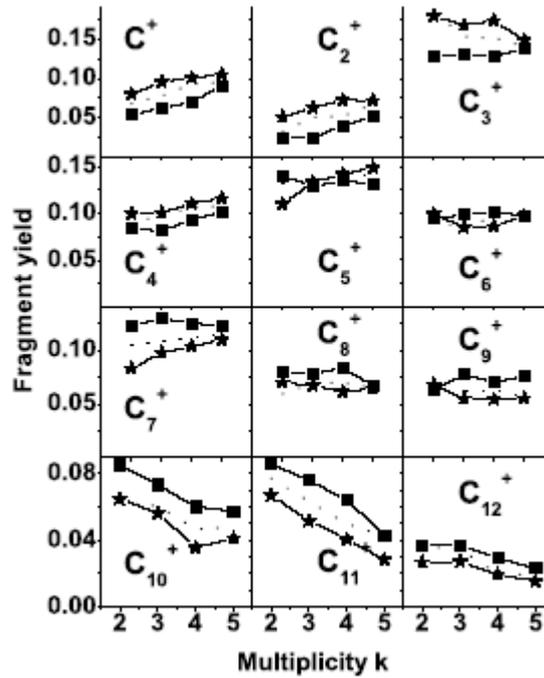


Figure 2: Emission yield  $Y_{n,k}$  for  $C^+$  to  $C_{12}^+$  fragments versus the multiplicity  $k$  (number of emitted charged fragments) at various collision energies: (■), 22keV; (★), 200 keV; (....), 100keV.

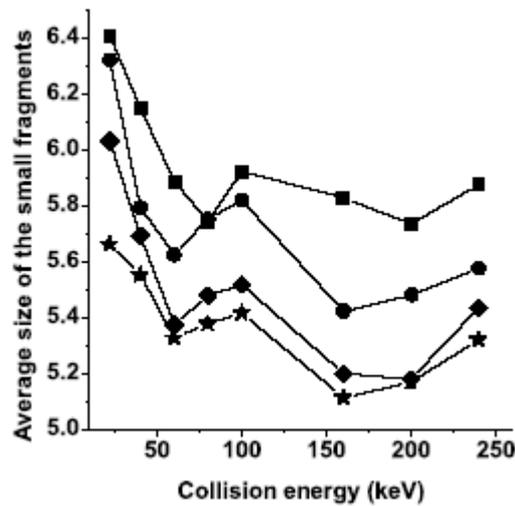


Figure 3: Average size  $\langle n \rangle$  of small fragments (see text) against the collision energy for several multiplicities: (■),  $k = 2$ ; (●),  $k = 3$ ; (▲),  $k = 4$ ; (▼),  $k = 5$ .

In order to put these tendencies on more quantitative grounds, the evolution of the average size  $\langle n \rangle$ , defined as  $\langle n(k) \rangle = \frac{\sum_{n=1-12} n \cdot I(C_n^+, k)}{\sum_{n=1-12} I(C_n^+, k)}$ , is plotted in figure 3 against the collision energy for several multiplicities. A monotonic decrease of  $\langle n \rangle$  is seen when the collision energy increases. Also, at a given collision energy,  $\langle n \rangle$  decreases when the number of emitted charged fragments  $k$  is increased. This behaviour must necessarily be observed in order to keep constant the initial size before fragmentation.

### 3.2. Relative cross sections

Partial relative cross sections  $P_k$  for the simultaneous emission of  $k = 2$  up to 5 ions have also been measured; they are defined as,  $P_k = N_k / \sum_{k=2-5} N_k$  where  $N_k$  is the number of events corresponding to the emission of  $k$  ions ( $N_k$  is also proportional to the corresponding cross section and to the quantity  $\sum_n I(C_n^+, k)$  defined previously, divided by  $k$ ), and the sum is over all the multiplicities we are able to measure.

The evolution of  $P_k$  against the collision energy is displayed in figure 4. Uncertainty is within about  $\pm 20\%$  as indicated by the error bars. It must be noted that  $k$  may give an estimate of the charge of the fullerene ion before multifragmentation provided that i) multiply charged small fragments are neglected (very small signals corresponding to  $C_{2n+1}^{2+}$  ions were indeed found in high resolution mass spectra [19]), and ii) emission of fragments with the same mass ( $n$ -value) which cannot be detected in our apparatus (see above) is neglected.  $P_2$  and  $P_3$  have comparable values and are dominant, mainly at low collision energy; they slowly decrease when the collision energy increases while  $P_4$  and  $P_5$  are always increasing, as the energy deposit does. The latter behaviour could be attributed to an increase of multiionization processes with collision energy. In ref. [7] an increase with the collision velocity of double to quadruple ionization of non-fragmented  $C_{60}^{9+}$  ions was already reported but these data are not comparable with ours: (i) from their definition of the relative cross sections, we cannot deduce the true behaviour of the relative multiionisation cross section; (ii) their double ionization (relative to the  $C_{60}^+$ ) cross section increases even stronger with the collision velocity, a result which contradicts our finding in figure 4. Note that, due to our definition of  $P_k$ , the increase of the branching ratios for  $k = 4$  and 5 implies a decrease of one of the others or both of them.

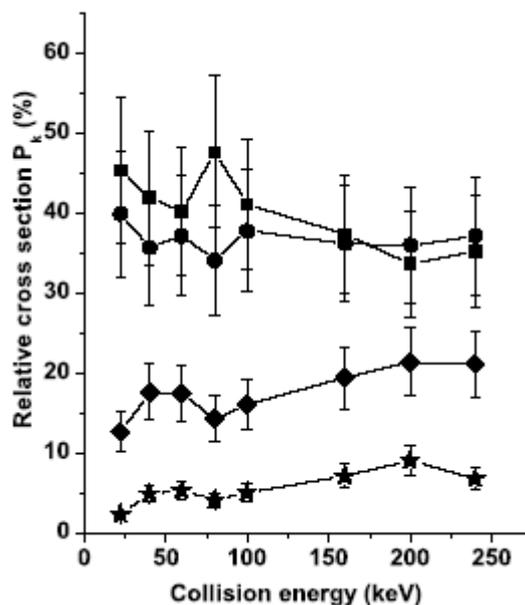


Figure 4: Relative cross section  $P_k$  (see text) for the emission of different numbers of small charged fragments: (■),  $k = 2$ ; (●),  $k=3$ ; (▲),  $k=4$ ; (▼),  $k = 5$ .

### 4. Conclusion

In this communication, the multi-fragmentation pattern produced in  ${}^4\text{He}^{2+} + \text{C}_{60}$  collision, in the 20 to 240 keV energy range, has been investigated. Using a TOF multi-correlation technique, it becomes possible to measure partial spectra corresponding to the simultaneous emission of 2 up to 5 light charged fragments. Our results show that more small fragments are produced when the collision energy or the number of emitted charged fragments increases. These findings as well as the increase

of relative cross sections for the production of 4 and 5 fragments when the collision energy increases can be qualitatively correlated with the energy deposit in the fullerene molecule.

## References

- [1] U. Werner, J. Becker, T. Farr, H.O. Lutz, NIM B **124** (1997) 298-302
- [2] L. Adoui, C. Caraby, A. Cassimi, D. Lelièvre, J.P. Grandin, A. Dubois, J. Phys. B **32** (1999) 631-47
- [3] F. Chandezon, C. Guet, B.A. Huber, D. Jalabert, M. Maurel, E. Monnard, C. Ristori, J.C. Rocco, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3784-7
- [4] P. Scheier, B. Dünser, R. Wörgötter, D. Muigg, S. Matt, O. Echt, M. Foltin, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 2654-7
- [5] P. Scheier, B. Dünser, T.D. Märk, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3368-71
- [6] L. Chen, J. Bernard, A. Denis, S. Martin, J. Désesquelles, Phys. Rev. A **59** (1999) 2827-35
- [7] T. Schlathölter, O. Hadjar, J. Manske, R. Hoekstra, R. Morgenstern, Int. J. Mass Spectr. **192** (1999) 245-57
- [8] D. Bordenave-Montesquieu, P. Moretto-Capelle, A. Bordenave-Montesquieu, A. Rentenier, J. Phys. B **34** (2001) L137-46
- [9] V.V. Afrosimov, A.A. Basalaev, V.P. Belik, Y.V. Maidl, M.N. Panov, O.V. Smirnov, Mol. Mat. **11** (1998) 125-30
- [10] O. Hadjar, T. Schlathölter, R. Hoekstra, R. Morgenstern, Physica Scripta **T80** (1999) 207-8
- [11] A. Reinköster, U. Werner, H.O. Lutz, Europhysics Letters **43** (1998) 653-8
- [12] P. Moretto-Capelle, D. Bordenave-Montesquieu, A. Bordenave-Montesquieu, M. Benhenni, J. Phys. B **31** (1998) L423-30
- [13] J.H.D. Eland, Meas. Sci. Technol. **4** (1993) 1522-4
- [14] B. Deconihout, P. Gerard, M. Bouet, A. Bostel, Applied Surface Science **94/5** (1996) 422-7
- [15] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, Phys. Rev. A **63** (2001) 033202
- [16] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, 1985 *The stopping and ranges of ions in solids*. (New York: Pergamon Press).
- [17] K. Raghavachari, J.S. Binkley, J. Chem. Phys. **87** (1987) 2191-7
- [18] A. Van Orden, R.J. Saykally, Chem. Reviews **98** (1998) 2313-58
- [19] T. Schlathölter, O. Hadjar, R. Hoekstra, R. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 73-6

## 6.4 Energie cinétique des fragments

La nature des fragments produits et l'évolution des différents mécanismes de fragmentation est maintenant connue. L'introduction de l'énergie déposée est un premier pas vers le bilan énergétique des phénomènes de fragmentation. Nous avons à ce propos utilisé cette grandeur pour tenter de caractériser énergétiquement les différentes fragmentations.

Ces estimations ne peuvent être que qualitatives. Un bilan énergétique de l'ensemble des espèces produites est un complément intéressant à ces estimations. La connaissance des énergies cinétiques emportées par les petits fragments est une première étape de ce bilan.

La publication présentée dans cette partie aborde la détermination, à partir des spectres de temps de vol expérimentaux, des distributions en énergie cinétique des petits fragments de carbone (taille inférieure à 12).

Afin de caractériser ces distributions, l'énergie cinétique la plus probable est considérée, permettant ainsi la comparaison avec de précédents résultats. Pour compléter l'analyse, les mesures de la FWHM des distributions sont également montrées.

Quatre conclusions retiennent particulièrement l'attention, à savoir :

- (a) Les énergies cinétiques, quelque soit le fragment, sont indépendantes de la vitesse de collision et de l'énergie déposée ; la cinétique de ces fragments, principalement créés par multifragmentation, est ainsi indépendante de l'excitation initiale et ne dépend alors que de l'explosion coulombienne de la cage  $C_{60}$ .
- (b) Le moment cinétique des fragments est constant pour les fragments de taille supérieure à 2 atomes.
- (c) L'énergie cinétique la plus probable et la FWHM décroissent de manière monotone avec l'augmentation de la masse des fragments ; une loi de type inverse à la masse (loi en  $- (k/m)$ ) est établie pour ces deux grandeurs : un accord qualitatif est obtenu entre le modèle et l'expérience.
- (d) Le comportement parfois particulier des espèces paires ( $C_2^+$ ,  $C_4^+$ ,  $C_6^+$ ) est corrélé avec la prépondérance de la fission asymétrique : ce processus présente une cinétique, mesurée ici, radicalement différente de celle de la multifragmentation.

Les compléments à cet article, présentés en suivant, reviennent sur les détails de la méthode d'extraction des distributions d'énergie cinétique et présentent les mesures d'énergie cinétique moyenne.

*Désignation de la publication:*

« Kinetic energies of charged fragments resulting from multifragmentation and asymmetric fission of  $C_{60}$  molecule in collisions with light monocharged ions (2 to 130 keV) » [145], *publiée en 2003 dans Journal of Physics B, volume 36 pages 1585-1602.*

**Kinetic energies of charged fragments resulting from multifragmentation and asymmetric fission of  $C_{60}$  molecule in collisions with monocharged ions (2 to 130 keV)**

A. Rentenier, D. Bordenave-Montesquieu, P. Moretto-Capelle  
and A. Bordenave-Montesquieu

*Laboratoire CAR-IRSAMC,*

*UMR 5589 CNRS - Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne*

*31062 Toulouse Cédex, France*

**Abstract**

Multifragmentation and asymmetric fission of  $C_{60}$  molecule induced by  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  and  $He^+$  ions at medium collision energies (2 to 130 keV) are considered. Momenta and kinetic energies of  $C_n^+$  fragment ions ( $n = 1-12$ ) are deduced from an analysis of time-of-flight spectra. In multifragmentation processes, momenta are found to be approximately constant when  $n > 2$ , a behaviour which explains that the most probable kinetic energy as well as the width of the kinetic energy distributions are found to be inversely proportional to the fragment size  $n$ ; both momenta and kinetic energies are independent of velocity and nature of the projectile, and hence of the energy deposit. A specific study of the asymmetric fission shows that kinetic energies of  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  fragments are also independent of the collision velocity and projectile species; a quantitative agreement is found with values deduced from KER measurements by another group in electron impact experiments and the observed decrease when the mass of the light fragment increases is also reproduced. A quantitative comparison of asymmetric fission and multifragmentation for the  $n = 2, 4$  and  $6$  fragment ions shows that kinetic energies in asymmetric fission exceed that in multifragmentation, a result which explains the oscillations observed when momenta or kinetic energies of fragments are plotted against the  $n$ -value. The asymmetric fission yield is also found to scale with the energy deposit in the collision velocity range extending below the velocity at maximum of the electronic stopping power; except for protons, it remains negligible with respect to multifragmentation as soon as the total energy deposit exceeds about 100 eV.

PACS numbers: 34.50.Gb, 36.40.Qv, 36.40.Wa

## 1. Introduction

In a previous paper [1] collisions of light monocharged  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  and  $He^+$  ions with a  $C_{60}$  target were studied by detecting recoil ions in coincidence with the emitted electrons. Double ionization, evaporation associated with the  $C_{60}^{2+}$  ion and multifragmentation yields were found to scale with the stopping cross section, which is proportional to the energy deposited in the molecule. Stopping power of the  $C_{60}$  molecule was assumed to be equivalent to that of a thin carbon foil target, an assumption already used by many authors. This assumption was proved to be valid by a subsequent calculation [2]. In the present paper we focus on the measurement of kinetic energies for light  $C_n^+$  fragments ( $n = 1$  to 12) and on the interplay of multifragmentation and asymmetric fission processes for the first even  $n$  values. Kinetic energies have already been studied by authors with different techniques: photodissociation [3], collisions with electrons [4-8] and highly or weakly charged heavy ions ([9-12] and [13-15] respectively). Discussion of these results will appear in the following when comparing with our own data. In the present work we consider collisions with light monocharged ions (hydrogenic  $H_k^+$  with  $k = 1$  to 3, and  $He^+$  ions) at low to medium collision velocities (0.14 to 2.3 au).

## 2. Experimental method

### 2.1 Apparatus

The experimental apparatus is the same as in our previous work [16] and will be shortly recalled. A mass analysed ion beam collides with an effusive  $C_{60}$  target produced by an oven heated at about 450°C. Recoil ions and electrons created in the collision are extracted into opposite directions by a continuous 500 V.cm<sup>-1</sup> electric field perpendicular to the incident ion beam direction. Electrons are detected by a channeltron whereas positive recoil ions penetrate a time-of-flight (TOF) cell. Two TOF cells have been used successively. The first one (cell 1) has allowed the measurement of target ions (stop signal) TOF spectra in coincidence with electrons (start signal), as in our previous work [1], to characterize the multifragmentation process. A new one (cell 2) has been designed having second order time focusing [17], with a higher time resolution, to study the asymmetric fission and correlations between charged fragments. In that case the start signal is given by the projectile beam pulse. The latter measurements are not made in coincidence with the electron emission but a comparison between both data remains valid because all the processes which are studied in the multicoincidence multistop experiment are accompanied by a multiionization of the fullerene molecule. After post-acceleration to 3 qkeV in order to achieve a better detection efficiency, especially for slow  $C_{60}^+$  fragments, charged fragments are detected by a multichannel plate (MCP) detector. It has been verified that the extraction electric field is high enough to collect the greatest part of the ions whatever the emission direction is. As an example Figure 1 shows the calculated collection efficiency of cell 1 versus the fragment kinetic energy. It is observed that it is equal to about 100 % for fragment energies up to 5 eV; it decreases slightly (it is still equal to about 85 % at 10 eV) and reaches 40 % for an emission energy equal to 20 eV. This collection efficiency is independent of the ion mass and is only limited by the detection solid angle and the extraction electric field. The dependence of the MCP detection efficiency on the ion charge need not be considered here because all the ions under study have the same charge, equal to unity.

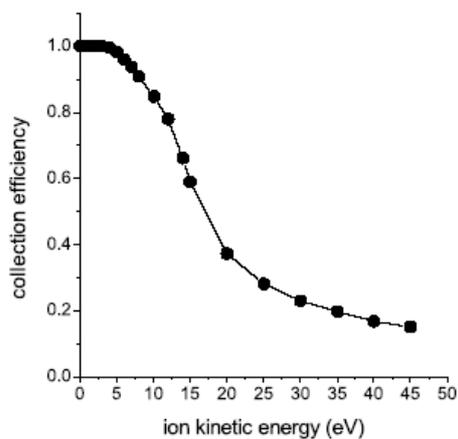


Figure 1: Calculated collection efficiency of the TOF cell (cell 1) as a function of the fragment ion kinetic energy.

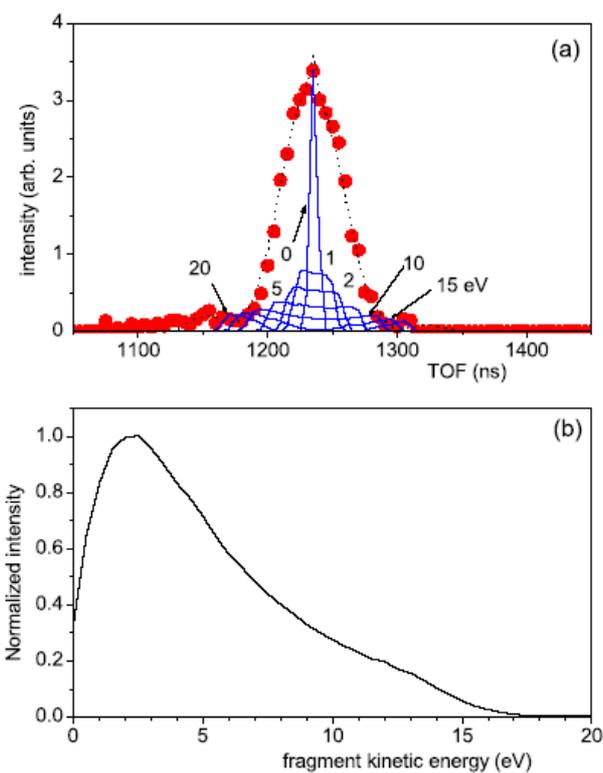


Figure 2: (a) Comparison of  $C_3^+$  TOF spectrum measured in collision with 100 keV  $He^+$  ions (full dots) with calculated one (dotted line); various kinetic energy components are also indicated (thin lines) (see text). (b)  $C_3^+$  kinetic energy distribution (KED) deduced from the fit shown in (a).

## 2.2 Analysis of TOF spectra for charged fragments

The following analysis concerns the extraction of kinetic energy distributions (KEDs) from the multifragmentation TOF spectra (no coincidence between charged fragments). Extracting KEDs from these TOF spectra requires a calculation of ion trajectories inside the collision zone and through the TOF cell (made with the help of the SIMION program) together with a Monte-Carlo simulation of TOF distributions for ions taking any desired kinetic energy value within a given energy range, calculation which assumes an isotropic ion emission. In this way virtual TOF spectra  $T(\text{tof}, E)$  are calculated for each fragment ion at fixed values of its kinetic energy  $E$ ; such a distribution is shown in figure 2(a) in the case of  $C_3^+$  ions with  $E$  ranging from 0 to 20 eV. Then the measured TOF spectrum  $T(\text{tof})$  is described by a weighted sum of calculated TOF spectra:  $T(\text{tof}) = \sum_E F(E) \cdot T(\text{tof}, E)$ ,  $F(E)$

being the weight of the corresponding calculated  $T(\text{tof}, E)$  spectrum at a given kinetic energy of the fragment, i.e.,  $F(E)$  gives the energy distribution we are looking for. Inversion of this matrix to get  $F(E)$  was done using the iterative technique described in ref. [18, 19 and references given therein]. A kinetic-energy distribution is estimated, which is transformed into a TOF distribution after each iteration in order to be compared with the experimental profile; iteration is stopped when the experimental spectrum appears well fitted by the virtual one. From the time line widths we also extract an estimation of ion momenta.

Examples of fitted TOF distribution and corresponding kinetic energy distribution (KED) are illustrated in figures 2(a) and 2(b) respectively, for a  $C_3^+$  fragment proceeding from a collision with a 100 keV  $He^+$  projectile.

In the case of the asymmetric fission study (coincidence between charged fragments), we didn't try to apply the previous analysis because statistics was not good enough. We only directly measure line widths to estimate momenta and kinetic energies of fragments.

## 3. Multifragmentation results and discussion

A multifragmentation process occurs when enough energy is deposited in the molecule which subsequently explodes; singly-charged fragments  $C_n^+$ , with  $n = 1$  up to at least  $n = 19$ , are emitted. Observation was limited here to  $n \leq 12$  because larger clusters could not be distinguished from the overlapping  $C_{60-2m}^{4+}$  evaporative sequence (with  $m > 1$ ,  $m$  being the number of evaporated neutral  $C_2$  molecules), neglecting the contribution of higher charges.

### 3.1 Energy deposit

As it is well known the multifragmentation process is essentially governed by the amount of internal energy deposited in the  $C_{60}$  molecule during the collision. In [2] we have calculated the average electronic energy  $\langle E_{C_{60}} \rangle$  deposited by a proton and determined the corresponding electronic stopping cross section. A remarkable finding was that the  $C_{60}$  molecule really behaves as a carbon foil whose equivalent thickness can be estimated in the following way. The average electronic energy  $\langle E_C \rangle$  deposited in a carbon target of thickness  $\delta x$  can be expressed as  $\langle E_C \rangle = (dE/dx) \cdot \delta x$  where  $(dE/dx)$  is the electronic stopping power given by  $dE/dx = n \cdot S_C$ , with  $n$  the target density and  $S_C$  the electronic stopping cross section; therefore  $\langle E_C \rangle = n \cdot S_C \delta x$ . If one replaces  $\langle E_C \rangle$  by  $\langle E_{C_{60}} \rangle$ , the equivalent thickness of the carbon target is given by  $\delta x = \langle E_{C_{60}} \rangle / n S_C$ . Extracting  $S_C$  values for proton impact from experimental values tabulated in [20] (see also [1]), and taking a carbon density equal to  $2.253 \text{ g.cm}^{-3}$ , as used in SRIM code [21], we can plot the evolution of  $\delta x$  against the proton velocity (figure 3). It appears that the equivalent thickness  $\delta x$  is almost constant over the velocity range of interest and the mean value is equal to  $\delta x = 6.7 \text{ \AA}$ , value which is just twice the thickness of the  $C_{60}$  cage shell ( $3.35 \text{ \AA}$  [22]). So, the assumption often made in the literature that the interaction of an ion with the  $C_{60}$  cage is equivalent to a penetration of a double  $3.35 \text{ \AA}$ -thick carbon foil at small enough impact parameters is well verified. This equivalent thickness will be used in the following to estimate the energy deposit of ions other than the hydrogenic ones.

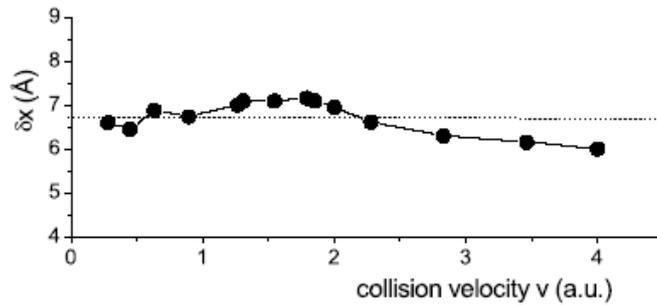


Figure 3: Determination of the equivalent thickness  $\delta x$  of a carbon foil as a function of the proton velocity; the density  $n$  is taken equal to  $2.253 \text{ g.cm}^{-3}$ .

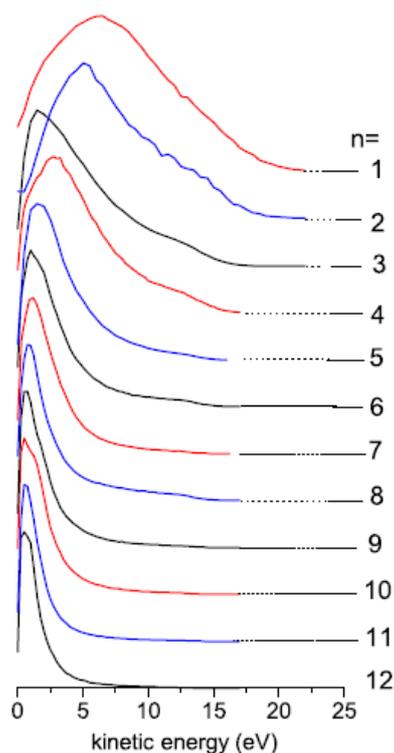
The total energy deposited by a proton is the sum of the electronic part considered before and the nuclear part which becomes noticeable at the lowest velocities considered in this work. Knowing the equivalent thickness of a carbon target from the previous determination, the nuclear part of the deposited energy is deduced from the nuclear stopping power calculated with SRIM code. For  $\text{H}_2^+$  ( $\text{H}_3^+$ ) we have supposed, as in [1], that  $\text{H}_2^+$  ( $\text{H}_3^+$ ) molecule acts as 2(3) protons having the same velocity so that the deposited energy is two (three) times the one for proton; the scaling law found in [1] shows that this is a good approximation. The energy deposited by a  $\text{He}^+$  projectile was determined from the experimental values of the electronic stopping cross sections tabulated in [20], the nuclear part being calculated with the help of SRIM code as already mentioned.

### 3.2 Collision velocity and energy deposit dependences

From the analysis of  $\text{C}_n^+$  ( $n = 1-12$ ) line shapes we extract KEDs, as described in section 2. As an example, KEDs obtained under  $\text{H}_2^+$  impact (collision velocity equal to 0.89 au) are reported in figure 4; similar results are obtained for other projectiles. The width of these distributions increases when the fragment size  $n$  decreases whereas the most probable kinetic energy (at maximum of the distribution) shifts towards higher values. Such a behaviour was already observed in many experiments: in multiple capture processes at low collision velocity [11, 12] or in multiionization processes at large velocities [9, 10]. Note that KEDs were found to be peaked at 0 eV kinetic energy in ref. [9] whereas in more recent work of the same group, for 1.5 MeV  $\text{Li}^+$  and 6 MeV  $\text{Si}^{3+}$  impact [10], KEDs were found to behave as ours and were no longer peaked at 0 eV.

It is worth noting in figure 4 the particular behaviour of  $\text{C}^+$  and  $\text{C}_2^+$  distributions which are much broader than those of heavier fragments and shifted towards higher energies (see also [11]). Recent data of Tomita et al [12] show, in collisions with low velocity  $\text{Xe}^{25+}$  ions, that  $\text{C}^+$  and  $\text{C}_2^+$  kinetic energy distributions are strongly dependent on the number  $s$  of electrons stabilized on the projectile and shift towards higher kinetic energies when  $s$  increases, i.e. when the number  $r$  of electrons ionized from the target increases<sup>42</sup>; these observations are a signature of a Coulomb explosion of the fullerene ion. This finding, combined with the fact that the production yield of small mass fragments (particularly  $\text{C}_1^+$ ) increases sharply with the target charge  $r$  (this was discussed for example in our earlier experiment [11]), explains the behaviour of the present  $\text{C}^+$  and  $\text{C}_2^+$  distributions: under impact of monocharged ions, the  $\text{C}_{60}$  molecule is multiionized ( $r < 6$  values have been observed in the present experiment), then broadening and shift of the kinetic energy distributions when  $n$  decreases simply result from a summation over  $r$  values. This explanation also applies to our previous finding [11].

<sup>42</sup> In collisions with low velocity multicharged ions multiple electron capture is the preponderant process.  $r$  electrons are extracted from the target and transferred into a multiexcited autoionizing state of the multicharged ion which subsequently relaxes emitting  $n$  electrons. The relation between these quantities is given by  $r = s + n$ , where  $s$  is the number of electrons remaining attached to the ion at the end of the autoionizing cascade. When  $r$  increases, capture occurs into lower states and length of the autoionizing cascade is reduced; so  $s$  also increases.

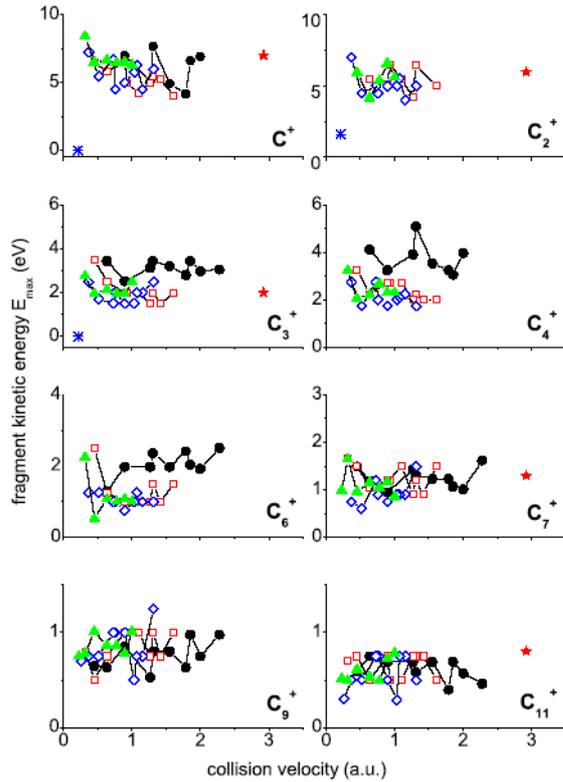


**Figure 4: Examples of kinetic energy distributions (KEDs) for  $C_n^+$  fragments measured in  $H_2^+ + C_{60}$  collision at  $v = 0.89$  a.u. Note that kinetic energy zero values are shifted as indicated on the right side near the  $n$  values.**

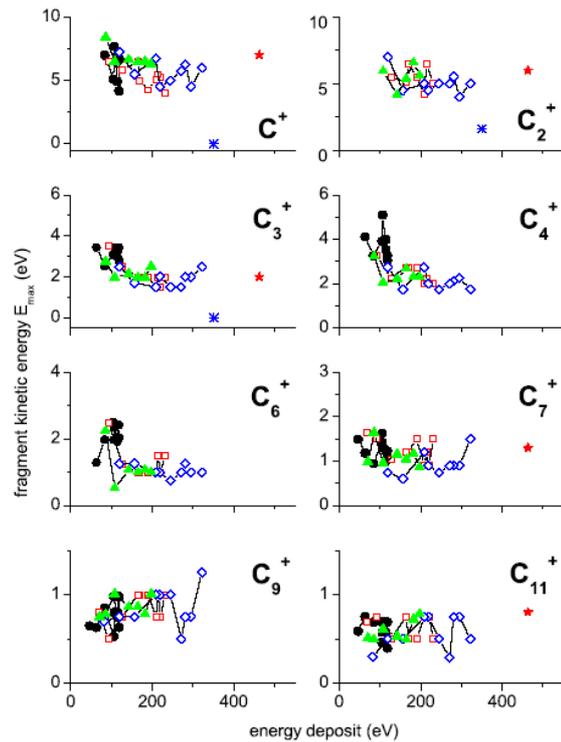
It could be imagined that increasing the excitation energy deposited in the molecule would not only lead to an increase of the multifragmentation yield but also of the fragment kinetic energies. To test this idea, Hadjar et al [14] compared, in coincident electron-ion experiments, data obtained with  $N^{2+}$  and  $Ne^{2+}$  ions whose multifragmentation cross sections are high and low respectively. They did not observe any difference in the TOF peak widths and therefore concluded that kinetic energies of fragments are independent of the deposited energy for projectiles having the same charge, the excitation energy only influencing the fragment ion production. Figure 5 shows the variation of the most probable kinetic energy  $E_{max}$  (at maximum of KED) of  $C_n^+$  fragments as a function of projectile velocity. As the uncertainty is about 25 % one can consider that, for a given size  $n$ , kinetic energies take almost identical values which are independent of the projectile species. However, we note that  $C_4^+$  and  $C_6^+$  values obtained by proton impact are significantly higher (fig. 5; see the following discussion). The most probable kinetic energies are also independent of the collision velocity; such a behaviour was already mentioned by Cheng et al [23] in high velocity collisions with  $Xe^{18+}$  ions but in a more restricted velocity range (11.1 to 13.6 au). As a further test we consider data obtained by other authors with monocharged ions in various collision conditions. Values obtained by Majima et al [10] for 1.5 MeV  $Li^+$  ions ( $v = 2.9$  a.u) are found to be in very nice agreement with ours (Fig. 5). On the other hand values measured by Schlathöler et al [13] with  $O^+$  ions at lower collision velocities (0.21 au), are much smaller (see values reported for  $n = 1$  to 3 in figure 5: note that for  $n = 1$  and 3, kinetic energies given by these authors are almost equal to zero; this explains that the ordinates of figures for  $C^+$  and  $C_3^+$  fragments are slightly shifted), and seem to indicate a dependence on the collision velocity at low velocity values, and hence on the energy deposit. To verify the consistency of all these data, we plot them against the energy deposit in figure 6. Total deposited energies (electronic and nuclear stopping powers) for lithium and oxygen ions were calculated with SRIM code using an equivalent thickness of the target equal to 6.7 Å (double crossing of the  $C_{60}$  shell, see the previous sub-section). The good agreement of our own values with those of ref. [10] is worth to be noted once again. We also note that  $C_4^+$  and  $C_6^+$  proton data behave now roughly like the corresponding other hydrogenic or helium data and that kinetic energies of these ions increase by a factor of more than two below about 100-130 eV energy deposits. The latter behaviour will be discussed further in the next sections. In this

new plot oxygen data, which appear at intermediate energy deposits, are clearly not compatible with all the other ones, even if the oxygen energy deposit values are uncertain due to the large contribution of the nuclear stopping power; for  $C^+$  and  $C_3^+$  ions our results and those of Majima et al give values of about 6 and 2 eV respectively instead of almost zero values as found in ref. [13] (fig. 6). These values are probably underestimated by the authors (see also hereafter the discussion of figure 7(a)).

From the above results we can conclude safely that the most probable kinetic energies of fragments issued from multifragmentation processes are independent of projectile species (monocharged ions), collision velocity and energy deposit, whereas the multifragmentation yields are on the other hand strongly dependent on the energy deposit [1]. The latter conclusion agrees with the one of Hadjar et al [14] but it has been deduced in the present work from direct measurements in a large collision energy range with different monocharged ions.



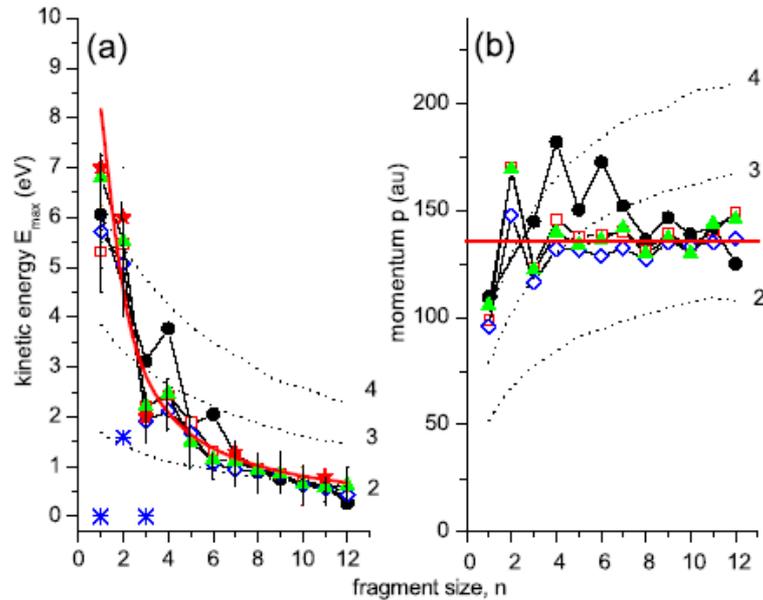
**Figure 5:** Most probable kinetic energies  $E_{\max}$  (KED maximum) of the fragment ions as a function of the collision velocity. Present results:  $H^+$  ( full circles),  $H_2^+$  (open squares),  $H_3^+$  (open diamonds),  $He^+$  (full triangles). Other data:  $Li^+$  (full stars,  $0.21 \text{ MeV}\cdot\text{amu}^{-1}$ ) from [10];  $O^+$  (asterisks,  $1.15 \text{ keV}\cdot\text{amu}^{-1}$ ) from [13].



**Figure 6:** As in figure 5 against the energy deposit.

### 3.3 Fragment size dependence

We will now characterize the behaviour of the fragment kinetic energy distributions along the  $C_n^+$  series ( $n = 1$  to  $12$ ). The fragment size dependence of the most probable kinetic energies  $E_{\max}$  and the full widths at half maximum (FWHM) of the kinetic energy distributions are reported in figures 7(a) and 8 respectively. Only values averaged over the collision velocities are given; typical scattering of the data around the averaged value when the collision energy varies is indicated by vertical bars on  $H_3^+$  data. Once again we observe that  $E_{\max}$  and FWHM values are independent of the projectile species. Both of them strongly decrease with  $n$ .  $Li^+$  data [10] are once more found to be in very good agreement with our own values whereas discrepancies with  $O^+$  data [13] are confirmed (Fig. 7(a)); the latter values are much smaller than ours or those of ref. [10] and do not follow the same decay law.



**Figure 7: (a): Most probable kinetic energies  $E_{\max}$  of the  $C_n^+$  fragment ions as a function of the  $n$  value. Data symbols: as in figure 5. Dotted curves: results from a very simple Monte-Carlo simulation of the Coulomb explosion (see text); numbers indicate the number of charged fragments which are considered. Heavy line:  $E_{\max}$  absolute value given by relation (A-6) taking  $p_{1/2}=p_0$  (see text). (b): Momenta of  $C_n^+$  fragment ions deduced from the time widths at half maximum of the TOF lines. Symbols and curves have the same meaning as in (a) except for the horizontal line which shows the result of a fit of the  $n > 2$  data (without taking into account the  $n = 2, 4$  and  $6$  values) giving the constant momentum  $p_0$  value (see text).**

In order to understand the decrease of the most probable kinetic energy  $E_{\max}$  with  $n$ , we also have a look at the half width at half maximum (HWHM) of the TOF lines  $\Delta t_{1/2} \cong \frac{p_{1/2}}{q E_{\text{ext}}}$  ( $q$ ,  $E_{\text{ext}}$  and

$p$  designate the fragment ion charge, the extraction field and the modulus of the momentum along the TOF cell axis respectively) to determine the behaviour of the momentum  $p$  with  $n$ , assuming an isotropic emission (Fig. 7(b)). The broadening by the apparatus function as estimated from the width of the  $H_2O^+$  line (due to residual gas) was found to be less than 10% of the total width of  $C_n^+$  lines ( $n > 2$ ) and was neglected. As no clear dependence on the collision energy was found, an averaged width  $\Delta t_{1/2}$  is given. The striking result is that  $p$  is found to be a constant above  $n = 2$  ( $p_{1/2} = p_0$ ).

$p(C_1^+)$  values are always smaller (Fig. 7(b)), an observation which agrees with the findings of Cederquist et al [24] in other collision conditions who note that the  $C_1^+$  line was narrower than the other  $C_n^+$  ones. From the observed behaviour when  $n > 2$  we can state that the kinetic energy equal to  $p_0^2/2m$ ,  $m$  being the fragment mass, must be inversely proportional to the  $n$ - (mass-) value. By fitting the momentum values above  $n = 2$  we extract the constant  $p_0$  value:  $p_0 = 135.5$  au (plotted as an horizontal line in figure 7(b)). The relation between  $p_0$  and  $E_{\max}$  is established in the annex. It is shown that the maximum  $E_{\max}$  of the energy distribution is equal to  $E_{\max} = 0.72 p_{1/2}^2 / 2m$  (relation (A-6)); this relation will be called a  $(k/n)$  law in the following, with  $k$  being a constant), expression which is compared in figure 7(a) with our direct  $E_{\max}$  measurements, taking  $p_{1/2} = p_0$ . A remarkable quantitative agreement is found. Constant  $p(n)$  values as well as a  $(k/n)$  law for  $E_{\max}$  along the  $C_n^+$  series, were already mentioned by Cheng et al [23] in high energy collisions with 420 to 625 MeV  $Xe^{18+}$  and  $Xe^{35+}$  ions, without giving a more thorough analysis. To be complete we must add that  $k$  takes very different values in these two collisional systems:  $k = 60$  eV in [23] whereas it takes a value almost ten times lower in our experiment, probably because of the very different initial charges of the fullerene ions before explosion. Instead of an exponential decay of  $E_{\max}$  as reported by Tomita et al [12] with  $Xe^{25+}$  ions at low collision velocity ( $v = 0.3$  a.u), it should be understood that their results also behaves as  $k/n$

(with  $k \approx 60$  eV as in [23]), a law which is a consequence of a Coulomb explosion of the multicharged fullerene ion  $C_{60}^{r+}$ . To verify this point a very simple simulation was developed for  $r = 2$  to 4 values. In a first model we suppose that charges are repelling each other strongly and are located at the highest (equal) distance from each other on the  $C_{60}$  sphere: for  $r = 2$  the two charges lie on a diameter, for  $r = 3$  on an equilateral triangle and for  $r = 4$  on a tetrahedron [25]. The number of particles fixes their relative positions and the kinetic energy release (KER) value which do not depend on the mass particle,

$$\text{KER} = \sum_{j > i} \frac{1}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|}$$

where  $\vec{R}_i$  represents the position vector of charge  $i$ .

Sizes of monocharged fragments are chosen randomly between  $n = 1$  to 12 and the classical coupled equations of motion are solved numerically, the initial velocity of the fragments being taken equal to zero. Equations are solved until the potential energy of the system becomes equal to less than 0.5% of the total kinetic energy. Values of kinetic energies and momenta of fragments are stored, and for each fragment size an averaged kinetic energy and momentum is calculated by summing over all the contributions of other fragments. The result is reported in figures 7(a) and (b) as dotted lines. This very simple model gives a correct estimation of the momentum imparted to the fragments and indicate that the momentum first increases quickly with  $n$ , for small  $n$  values, and then more slowly for larger  $n$  values; it cannot describe the remarkable constant value which was measured. The calculated most probable kinetic energy also roughly behaves like the experimental data, decreasing with  $n$ , but more slowly (Fig. 7(a)). In a second model charges were located in the vicinity of each other at a distance equal to the C-C bond (1.44 Å); this model gives the same type of behaviour with  $n$  but momenta values are much higher than the experimental ones; results of this simulation are not reported in the figures. Comparison of both simulations seems to indicate that (i) the behaviour with  $n$  shown in figure 7(b) is indeed a consequence of a Coulomb explosion, (ii) the measured constant momentum value seems to favour a symmetric distribution of charges on the molecule cage instead of a local accumulation. It will be considered in the following that the  $(k/n)$  law is a signature of multifragmentation processes.

Finally, we want to point out once more the particular behaviour of even fragments ( $n = 2, 4$  and 6). Proton data in figure 7(b) show a sawtooth behaviour for small  $n$  values, momenta of even fragments being larger than those of the neighbouring ions, whatever the projectile species and collision energy are; the  $n = 2$  value is missing for protons due to a too weak  $C_2^+$  signal, but the oscillation is confirmed for  $n = 2$  by data obtained with other projectiles. Related oscillations on the kinetic energy curves in figure 7(a) are damped out by division of the momenta by the mass value; this is particularly true for the  $n = 2$  one which almost disappears in figure 7(a) compared with figure 7(b). The repetitive observations made for these  $C_n^+$  ions (fig. 5 to 7) indicate that another mechanism different from multifragmentation contributes, probably an asymmetric fission, which produce ions with different kinetic energies. This point will be examined more thoroughly in the following section.

The FWHM value  $\Delta E_{1/2}$  is the second parameter which is used to characterize the kinetic energy distributions (Fig. 8). Again averaged values are given since FWHM were found to be independent of the collision velocity. This figure shows that they are also independent of projectile species, a result confirmed by a comparison with the data of Majima et al obtained with 1.5 MeV  $Li^+$  ions [10] which are again found in very nice agreement with our values. The behaviour of the FWHM values with  $n$  looks like the one observed for  $E_{\max}$  (figure 7(a)) in agreement with relation (A-7) given in the annex which indicates that FWHM values must also vary as the inverse of the mass (or  $n$  value) provided that  $p_{1/2}$  is a constant (it was indeed found to be constant above  $n=2$  in figure 7(b), and equal to  $p_0$ ; see above). The quantity  $\Delta E_{1/2} = 2.59 \frac{p_{1/2}^2}{2m}$  is plotted in figure 8 (dotted line) taking  $p_{1/2} = p_0$ .

Apart from a multiplying factor equal to 0.6, which has been introduced to get a quantitative agreement and which is not understood, a  $(k'/n)$  law ( $k'$  is a constant) again reproduces very nicely the observed  $n$ -dependence of the FWHM of the kinetic energy distributions.

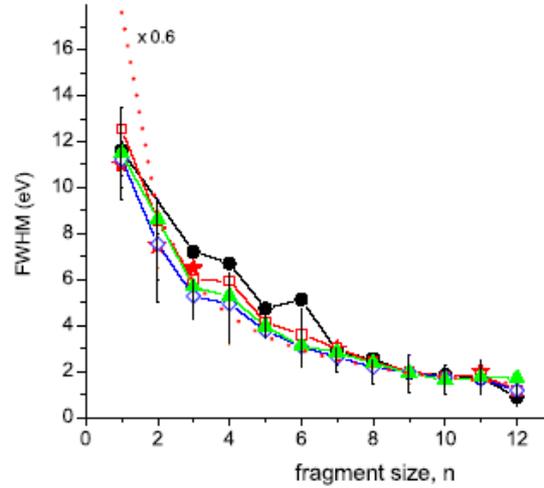


Figure 8: Full widths at half maximum (FWHM), averaged over the collision velocity, of  $C_n^+$  kinetic energies distributions (KED) as a function of the size  $n$ . Data symbols: as in figure 5. Some vertical bars are given to indicate the scattering of the data when the collision velocity varies. Dotted curve shows the absolute value of  $\Delta E_{1/2}$  calculated taking  $p_{1/2} = p_0$  (relation A-7) (see text).

We will now study the asymmetric fission as a possible source of  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  ion formation to see whether it can explain the particular behaviour noted in figures 5 to 7.

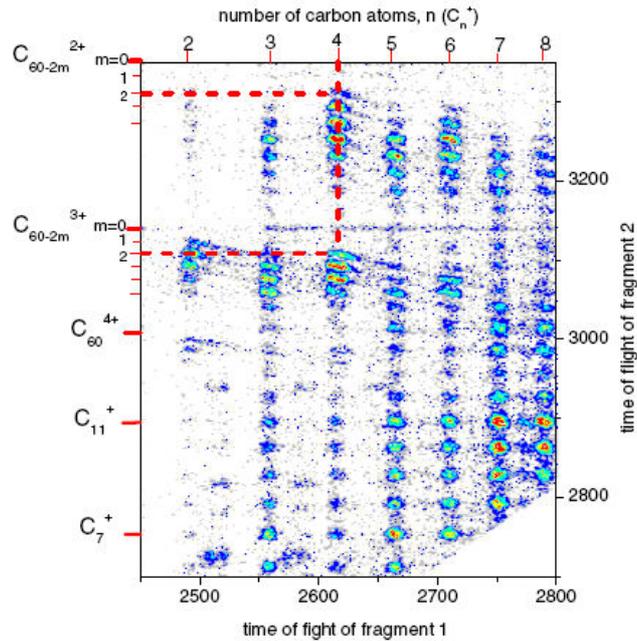
#### 4. Charged fragment coincidences and asymmetric fission

The asymmetric fission (AF) written as,



with  $m' = 2(n+m)$ ,  $n = 1$  to 3 and  $m \geq 0$  and  $r$  varying from 2 to 5 in the present experiment, has been studied using multistop coincidences between charged fragments.

A single experiment gives all the information we need to compare asymmetric and multifragmentation processes. Spectra have been measured with the second TOF cell mentioned in section 2. An example of 2D correlation spectra between two ions obtained in collision with 80 keV protons is displayed in figure 9. As it is well known, spot shapes already allow to identify the fragmentation mechanisms. Elongated ones, with well-defined slopes, are the signature of two-body asymmetric fission processes, some correlations being identified in the figure, whereas more symmetric spots at the bottom right hand side of the figure are the signature of multifragmentation processes (correlation between light fragments only).



**Figure 9: Example of partial 2D coincidence TOF spectra showing the correlation between two charged fragments and obtained in  $H^+ + C_{60}$  collision at 80 keV. Elongated and circular spots identify two-body asymmetric fission and multifragmentation processes respectively (see text). Examples of correlation between ions issued from an asymmetric fission are indicated by dotted lines.**

From such a spectrum we can obtain by a projection on the horizontal axis a TOF spectrum (S1) for light charged fragments correlated to only one heavy fullerene ion and issued from an asymmetric fission process. From a summation over all the correlations ( $\geq 2$ ) we produce a total TOF spectrum (S2) for light fragments correlated to all the ions (light or heavy), similar to the non-coincident TOF spectra displayed in [1], and issued from asymmetric fission as well as multifragmentation processes. By a comparison of line intensities in these two kinds of TOF spectra we can deduce the AF relative weights. The ratio  $\tau_{2n}(\text{AF})$  used to characterize the AF contribution to the emission of a fragment  $C_{2n}^+$ , is defined as,

$$\tau_{2n}(\text{AF}) = C_{2n}^+(\text{AF}) / C_{2n}^+ \quad (\text{with } n = 1 \text{ to } 3) \quad (2)$$

where  $C_{2n}^+(\text{AF})$  and  $C_{2n}^+$  are integrals of the  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  or  $C_6^+$  peaks in S1 and S2 spectra respectively. Figure 10 shows the behaviour of  $\tau_{2n}(\text{AF})$  for  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  ions as a function of the projectile velocity (Fig. 10(a) to (c) respectively) and the energy deposit (figures 10(d) to (f) respectively), for all the projectiles considered in the present work.

The first striking finding is that whereas  $\tau_{2n}(\text{AF})$  values strongly scatter when plotted against the collision velocity (see in particular the behaviour of the proton data with respect to the other ions in figures 10(a) to (c)), a nice scaling with the energy deposit is found (Fig. 10(d) to (f)). This confirms the importance of the amount of energy deposited in the molecule in determining various production yields [1] and in characterizing the molecule stability after ion impact<sup>43</sup>. In the  $v < v_M$  range ( $v_M$ ,

<sup>43</sup> As noted earlier [1] this scaling only works for velocities smaller than  $v_M$  (collision velocity at maximum of the electronic stopping power); in the proton case, which is the only case where our data extends to velocities  $v > v_M$ , a hook behaviour is observed which indicates a departure from the scaling law (the same should be observed for other projectiles but at too large velocities for our accelerator; the turning back point at

collision velocity at maximum of the electronic stopping power),  $\tau_{2n}$ (AF) decreases quickly when the energy deposit increases indicating that for large enough energy deposit values, multifragmentation becomes dominant with respect to the asymmetric fission in the production of these ions (see also the behaviour of the multifragmentation yield in [1]). More generally, we can say that  $\tau_{2n}$ (AF) is minimum around  $v_M$  and gains in importance when  $|v - v_M|$  increases ( $v < v_M$  and  $v > v_M$  velocity ranges). In the proton case we can see that even at the minimum value (i.e., near 120 eV of total deposited energy) the asymmetric fission remains significant and equal to about 30% in the case of  $C_2^+$  and  $C_4^+$  ion production (Fig. 10(d) and (e) respectively) whereas for  $C_6^+$  ions  $\tau_{2n}$ (AF) decreases much faster and the asymmetric fission contribution becomes negligible at  $v = v_M$  (Fig. 10(f)). We can also note that in some cases, at low enough energy deposit values, particularly for protons, the asymmetric fission yield exceeds the multifragmentation one (Fig. 10(e) and (f)).

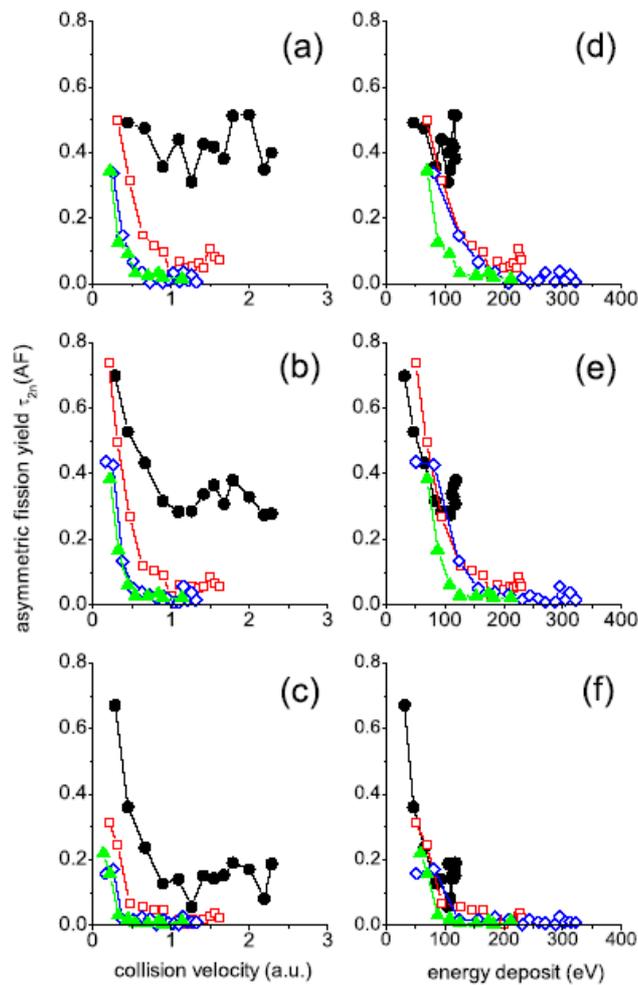


Figure 10: Relative contribution of asymmetric fission to the  $C_{2n}^+$  peak production, deduced from coincidence events between two charged fragments (see text). (a) to (c) for  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  fragment ions respectively, as a function of projectile velocity. (d) to (f) for  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  ions as a function of energy deposit. Data symbols: as in figure 5.

$v = v_M$  is just reached for  $H_2^+$  ion, see for example figure 10 (d)). This departure from the scaling law is a consequence of the ion dependence of the maximum value of the electronic stopping power curves.

From the TOF line widths, kinetic energy values  $E_{AF}$  are deduced for  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  ions issued from asymmetric fission. When plotted against the projectile velocity (figure 11) we observe that fragment energies are independent of the projectile species and velocities. As a further test we compared our data with those of Senn et al obtained using 200 eV electron impact [8]. In this work the parent  $C_{(60-m')^{r+}}$  ion is identified and  $KER(r,m')$  values have been measured for  $C_2^+$  and  $C_4^+$  fission channels.  $KER$  values were found to increase with  $r$ ,  $m'$  and the light fragment mass [8]. Our data result from a summation of the heavy ion partner contributions and hence from a sum over  $r$  and  $m'$  values. Assuming that these  $KER(r,m')$  values apply to our experiments, this comparison was made by weighting the kinetic energies  $E(r,m')$  deduced from them (within the assumption that evaporation of neutrals happens first) by the intensities  $I(r,m')$  measured in our coincidence experiments. The following averaged  $\langle E \rangle$  values, which can be compared with our data shown in figure 11, were then calculated:  $\langle E \rangle = \sum_{r,m'} I(r,m')E(r,m') / \sum_{r,m'} I(r,m')$ . This was only made at a single collision velocity

equal to about 1.2 au but for all the collisional systems (different  $I(r,m')$  values); only the main contributions of  $C_{60}^{r+}$  parent ions with  $r = 3$  and 4, have been considered. As about the same  $\langle E \rangle$  values are obtained whatever the projectile is, only a mean value is reported in figure 11 (asterisks) for  $C_2^+$  and  $C_4^+$  fragments ( $\langle E \rangle = 6.1_{-0.1}^{+0}$  and  $5.2 \pm 0.1$  eV respectively). A remarkable good agreement is observed between these  $\langle E \rangle$  values and our kinetic energy measurements<sup>44</sup>. From this comparison we deduce that the kinetic energy of a given fragment, as measured in the present experiment, is fully determined by  $KER$  values, which are considered since the beginning as independent of the collisional system and collisional velocity, and branching ratios. Then, the fact that our own data are independent of both parameters must imply that branching ratios also vary weakly with these collisional parameters, a property which remains to be verified in a future study. These  $\langle E \rangle$  values also reproduce the decrease of the kinetic energies when the mass of the light fragment increases (fig. 11), at least for  $C_2^+$  and  $C_4^+$  ions. This behaviour is not related to the  $KER(r,m')$  values, which behave in the reverse order as mentioned above, but to the branching ratios. As the  $\langle E(C_2^+) \rangle$  value is nearer  $KER$  values for  $C_{60}^{4+}$  while  $\langle E(C_4^+) \rangle$  is closer  $KER(C_{60}^{3+})$ , the observed decrease of the kinetic energies with increasing  $n$  is explained by the fact that fission of  $C_{60}^{4+}$  and  $C_{60}^{3+}$  parent ions favour the emission of  $C_2^+$  and  $C_4^+$  ions respectively, a conclusion which agrees with the findings of Senn et al [8] (see also [26, 27]).

In Table 1 are compared kinetic energies measured in asymmetric fission ( $E_{AF}$ ) and multifragmentation ( $E_{MF}$ ) processes. The  $E_{MF}$  values are estimated by interpolation using a  $(k/n)$  fit of data shown in figure 7(a), fit which excludes the  $n = 2, 4$  and 6 values contaminated by the asymmetric fission (note that for protons, while no direct measurement of  $C_2^+$  kinetic energy was available because of too weak signals in TOF spectra measured with cell 1 (fig. 5 and 6), an estimation of the multifragmentation kinetic energy can be nevertheless extracted by interpolation from data of figure 7(a)). The large kinetic energies ( $6.5 \pm 2.5$  eV) found for  $C_2^+$  ions are in good agreement with values already reported by Opitz et al [28] (5-10 eV). The larger values found for the asymmetric fission compared to the multifragmentation case explain the small oscillations observed in figures 7 as well as the anomalies noted in figures 5 and 6 for the even fragments. That  $E_{AF} > E_{MF}$  is probably due to a larger Coulomb repulsion between charged fragments in the asymmetric fission channel because of the production of multicharged heavy fullerene fragments when  $r > 2$ .

<sup>44</sup> The agreement reported in ref. [13] from a direct comparison of  $C_2^+$  kinetic energies measured in collisions with  $O^{q+}$  ions [13] with  $KER$  values reported in ref. [5] is meaningless because data of ref. [13] concern mainly multi-fragmentation processes, as discussed previously. Also, data of ref. [13] result from a summation over contributions of various heavy ion partners (various charges and masses).

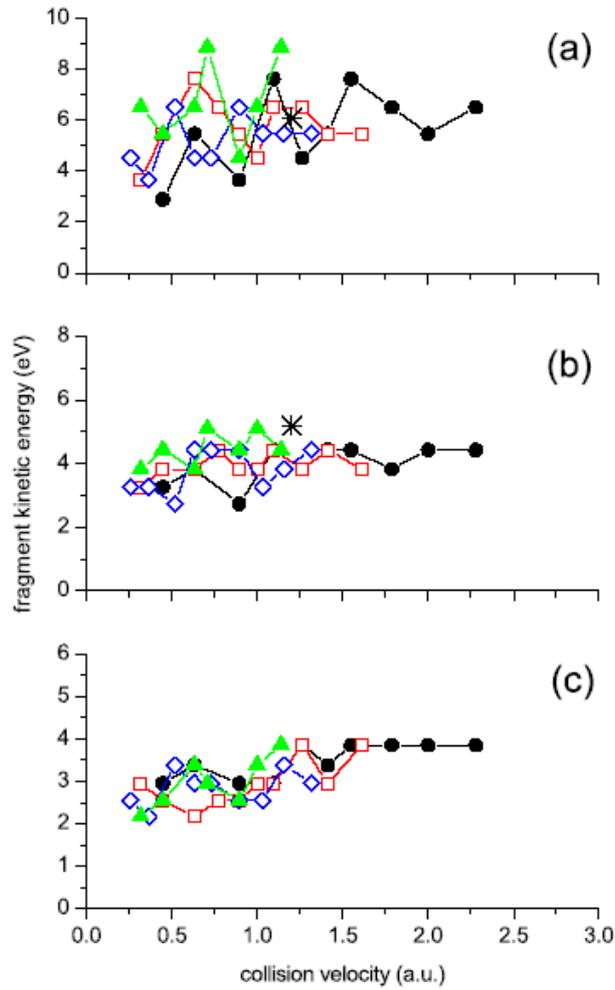


Figure 11: Kinetic energies of  $C_{2n}^+$  fragments issued from an asymmetric fission: a)  $C_2^+$ , b)  $C_4^+$ , c)  $C_6^+$ . Present results:  $H^+$  (full circles, 40 keV);  $H_2^+$  (open squares, 80 keV);  $H_3^+$  (open diamonds, 120 keV);  $He^+$  (full triangles, 130 keV); data deduced from KER measurements under electron impact [8] (asterisks; only given for  $C_2^+$  and  $C_4^+$  ions; see text).

	$C_2^+$		$C_4^+$		$C_6^+$	
	$H^+$	$H_2^+, H_3^+, He^+$	$H^+$	$H_2^+, H_3^+, He^+$	$H^+$	$H_2^+, H_3^+, He^+$
$E_{MF}$ (eV)	4.2	$3.75 \pm 0.15$	2.4	$1.75 \pm 0.25$	1.5	$1.25 \pm 0.25$
$E_{AF}$ (eV)	$6 \pm 2$	$6.5 \pm 2.5$	$4 \pm 1$	$4 \pm 1$	$3.5 \pm 0.5$	$3 \pm 1$

Table 1: Comparison of kinetic energies of  $C_2^+$ ,  $C_4^+$  and  $C_6^+$  fragment ions for asymmetric fission ( $E_{AF}$ ) and multifragmentation ( $E_{MF}$ ). These values are extracted from figures 11 and 7(a) respectively.

## 5. Conclusion

In conclusion, kinetic energy distributions of  $C_n^+$  charged fragments ( $n = 1$  to 12) proceeding from multifragmentation of the  $C_{60}$  molecule induced by monocharged light ions are measured and found to be independent of projectile mass, collision velocity and consequently energy deposit. The most probable kinetic energies as well as the widths of the distributions present a fast decrease when  $n$  increases; they behave as  $(k/n)$  where  $k$  is a constant. These behaviours are related to the momenta values imparted to the ions in the multifragmentation process which are found to be constant above  $n = 2$  for odd fragments. For even fragments ( $n = 2, 4$  and 6) enhanced momenta and kinetic energies are measured, particularly in the proton case, which are due to contributions of asymmetric fission processes. A multistop correlation technique used to study more specifically this fission process indicate that kinetic energies of these ions are indeed found to be larger than in multifragmentation; also, in some cases, the asymmetric fission yield may even exceed the multifragmentation one. In addition, the asymmetric fission yield was found to scale with the energy deposit.

## Annex

*Relation between the half-width at half maximum (HWHM)  $\Delta t_{1/2}$  of a TOF spectrum line having a Gaussian shape and the energy  $E_{max}$  (at maximum) and full width at half maximum (FWHM)  $\Delta E_{1/2}$  of the corresponding energy distribution.*

As shown by our line shape analysis of our TOF spectra, TOF lines centred at  $t_0$  have a Gaussian shape  $S(t, t_0)$ , the broadening by the apparatus function being assumed to be negligible (section 3.2):

$$S(t, t_0) = A \exp\left(-\frac{t - t_0}{\Delta t_{1/2}} \ln 2\right)^2 \quad (\text{A-1})$$

where  $\Delta t_{1/2}$  is the HWHM of the TOF line ( $S = A/2$  for  $(t - t_0) = \Delta t_{1/2}$ );  $(t - t_0) = \frac{p}{q E_{ext}}$ ,  $p = p_z$  being the momentum component of the ion along the TOF cell axis  $z$ ,  $q$  its charge and  $E_{ext}$  the extraction field.

$$S(p_z) = A \exp\left(-\frac{p}{\Delta t_{1/2} q E_{ext}} \ln 2\right)^2 \quad (\text{A-2})$$

Introducing the HWHM value  $p_{1/2}$ , (A-2) can be put in the following form,

$$S(p_z) = A \exp\left[-\left(\frac{p}{p_{1/2}}\right)^2 \ln 2\right] \quad (\text{A-3})$$

The relation between  $p_{1/2}$  and the parameters  $E_{max}$  and  $\Delta E_{1/2}$ , which are used in the text to characterize the kinetic energy distribution attached to the TOF line under consideration, can now be established following Schäfer et al [29]. The norm conservation between the elements of the distributions in the energy and momentum spaces implies that,

$$N(E) dE = 2p dS \quad (\text{A-4})$$

Then, it can be easily demonstrated that,

$$N(E) = 2p \frac{dS}{dE} = 2m \frac{dS}{dp} \equiv \sqrt{E} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{mE}{p_{1/2}^2}\right) \quad (\text{A-5})$$

using  $E = p^2/2m$ . This energy distribution  $N(E)$  is such that the energy at maximum  $E_{max}$  is equal to,

$$E_M = \frac{1}{2 \ln 2} \frac{p_{1/2}^2}{2m} = 0.72 \frac{p_{1/2}^2}{2m} \quad (\text{A-6})$$

and its FWHM value  $\Delta E_{1/2}$  is given by,

$$\Delta E_{1/2} = \frac{1.796}{\ln 2} \frac{p_{1/2}^2}{2m} = 2.59 \frac{p_{1/2}^2}{2m} \quad (\text{A-7})$$

the factor 1.796 being obtained from a numerical calculation of the FWHM of the  $N(E)$  distribution.

## References

- [1] Bordenave-Montesquieu, D. et al. 2001 J. Phys. B **34** L137-46
- [2] Moretto-Capelle, P. et al. 2001 J. Phys. B **34** L611-6
- [3] Hohmann, H. et al. 1995 Z. Phys. D **33** 143-51
- [4] Dünser, B., Scheier, P. and Märk, T.D. 1995 Chem. Phys. Letters **236** 271-6
- [5] Scheier, P., Dünser, B. and Märk, T.D. 1995 Phys. Rev. Lett. **74** 3368-71
- [6] Senn, G. et al. 1997 Chem. Phys. Letters **266** 276-82
- [7] Muigg, D. et al. 1998 J. Chem. Phys. **108** 963-70
- [8] Senn, G., Märk, T.D. and Scheier, P. 1998 J. Chem. Phys. **108** 990-1000
- [9] Itoh, A. et al. 1997 NIM B **129** 363-8
- [10] Majima, T. et al. 2001 Physica Scripta **T92** 179-81
- [11] Moretto-Capelle, P., Bordenave-Montesquieu, D. and Bordenave-Montesquieu, A. 2001 Physica Scripta **T92** 57-60
- [12] Tomita, S. et al. 2002 Phys. Rev. A **65** 053201
- [13] Schlathölder, T., Hoekstra, R. and Morgenstern, R. 1998 J. Phys. B **31** 1321-31
- [14] Hadjar, O. et al. 2001 Phys. Rev. A **63** 033201
- [15] Afrosimov, V.V. et al. 2002 Physics of the Solid State **44** 509-10
- [16] Bordenave-Montesquieu, A. et al. 2000 J. Phys. B **33** L357-65
- [17] Wiley, W.C. and McLaren, I.H. 1955 Rev. Sci. Instr. **26** 1150-7
- [18] Caraby, C. 1997, Caen: Caen. p. 231.
- [19] Sampoll, G. et al. 1992 Phys. Rev. A **45** 2903-14
- [20] Paul, H. 2000 Internet address: <http://www.unilinz.ac.at/fak/TNF/atomphys/STOPPING/welcome.htm>
- [21] Ziegler, J.F. 1997 Radiation Effects and Defects in Solids **141** 455
- [22] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Eklund, P.C. 1996 *Science of fullerenes and carbon nanotubes*: Academic Press).
- [23] Cheng, S. et al. 1996 Phys. Rev. A **54** 3182-94
- [24] Cederquist, H. et al. 2000 Phys. Rev. A **61** 022712
- [25] Scheier, P., Dünser, B. and Märk, T.D. 1995 J. Phys. Chem. **99** 15428-37
- [26] Chen, L. et al. 1999 Physica Scripta **T80** 209-11
- [27] Rentenier, A. et al. 2003 J. Phys. B in preparation
- [28] Opitz, J. et al. 1999 Phys. Rev. A **59** 3562-8
- [29] Schäfer, K. et al. 1991 Z. Phys. D **21** 137-43

### **Complément 1 : Mesure des énergies cinétiques. Méthode de traitement**

Le traitement se partage en deux étapes distinctes.

La première est une simulation de la trajectoire des ions dans la cellule de temps de vol. Le programme résout les équations fondamentales de la dynamique dans chacune des zones du spectromètre : extraction, focalisation et dérive (cf. chapitre 2 pour plus de détails) ; le temps de vol et la trajectoire de l'ion sont ainsi calculés. La connaissance de la trajectoire permet de savoir si l'ion arrive sur le détecteur (galette à micro-canaux) ; le temps de vol permet de bâtir le spectre de temps de vol de l'ion.

La difficulté de ce type de simulation est la connaissance des champs électriques réels dans les différentes zones d'accélération. Pour la focalisation, le champ a été considéré comme constant. Pour l'extraction, une simulation réalisée grâce à SIMION a permis de déterminer une forme analytique du champ électrique :

$$E_e = A_1 + A_2 z + A_3 z^2$$

Par une méthode Monte-Carlo, les spectres de temps de vol sont ainsi bâtis énergie par énergie cinétique initiale et par espèce ionique (cf. figure 2 du papier). Pour une espèce ionique, l'ensemble des ces spectres énergétiques forme la matrice de transfert temps de vol-énergie cinétique (notée M). D'un point de vue matricielle, le temps de vol s'exprime :

$$\{T\} = [M]\{E\}$$

où T est le temps de vol expérimental de taille  $n_T$  (nombre de points expérimentaux), E la distribution en énergie associée de taille  $n_E$  (taille de la base en énergie). Le spectre de temps de vol est une combinaison linéaire de la distribution en énergie.  $\{T\}$  est connue expérimentalement,  $\{E\}$  est ce que l'on cherche à déterminer.

La deuxième étape consiste à inverser la matrice M pour déterminer E. En effet :

$$\{E\} = [M]^{-1}\{T\}$$

Deux problèmes s'opposent à une inversion directe. Premièrement, la matrice M n'est pas une bijection de l'espace des temps de vol vers les énergies, comme on peut le voir sur la figure 2a : un temps de vol peut correspondre à plusieurs énergies cinétiques. Deuxièmement, le déterminant de M est en général proche de zéro : toute inversion directe est alors instable. De nombreuses techniques numériques existent pour résoudre cette difficulté : nous avons choisi la méthode de Scofield.

C'est une méthode itérative qui a déjà été décrite en détail auparavant pour le même type d'application [196, 197]. L'idée est de remplacer la matrice de transfert inverse par sa transposée multipliée par une matrice d'ajustement calculée pas à pas : à l'ordre 0, on pose :

$$\{E\}^{(0)} = D^{(0)} ([M]^t \{T\}) \text{ avec } D^{(0)} = I, \text{ la matrice unité.}$$

On calcule ensuite :  $([M]^t \{T\})^{(0)} = [M]^t [M] \{E\}^{(0)}$

qui sera utilisé pour calculer successivement les éléments (k,l) de la matrice D à l'ordre (i) :

$$D_{kl}^{(i)} = \frac{E_k^{(i-1)}}{M_{kl}^t T_1^{(i-1)} \delta_{kl}}$$

Alors :  $\{E\}^{(i)} = D^{(i)} ([M]^t \{T\})$ .

Pour stopper l'itération, il faut trouver une condition de convergence. Pour cela on compare la matrice expérimentale T avec la matrice issue du calcul à l'ordre (i) :

$$\{T_{\text{cal}}\} = [M]\{E\}^{(i)}$$

On cherche à minimiser  $\chi^2$ , l'écart quadratique entre les éléments de matrice k de  $T_{\text{cal}}$  et T :

$$\chi^2 = \frac{1}{|n_T - n_E|} \sum_{k=1}^{n_T} (T_{\text{cal},k} - T_k)^2$$

La construction de la matrice de transfert par une simulation de la trajectoire des électrons présente une propriété remarquable : les spectres simulés tiennent compte, dans la mesure de l'exactitude de la simulation, de l'efficacité de détection en fonction de l'énergie cinétique d'émission. Les distributions d'énergie cinétique sont donc indépendantes de l'efficacité de détection de la cellule.

### Complément 2 : Energie cinétique moyenne

Dans l'article, ont été présentés les résultats concernant l'énergie cinétique la plus probable et la largeur à mi-hauteur. Ce complément s'attache à présenter les résultats sur l'énergie cinétique moyenne des fragments, dernière grandeur caractéristique des distributions en énergie cinétique des petits fragments de carbone.

L'énergie cinétique moyenne est montrée Figure 118 en fonction de l'énergie déposée par petits fragments. Comme pour les deux autres grandeurs, aucune dépendance ne se dégage : l'énergie cinétique moyenne est constante en fonction de l'énergie déposée. Le même constat s'impose en fonction de la vitesse de collision (non montrée).

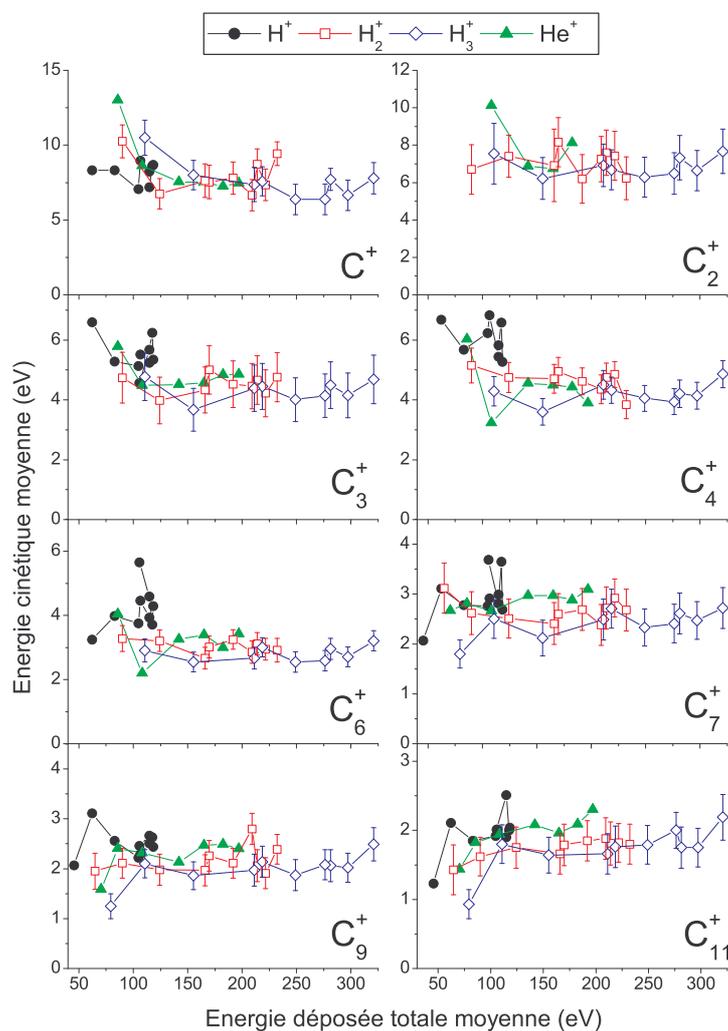


Figure 118 Energie cinétique moyenne des fragments en fonction de l'énergie déposée.

Lorsque l'énergie cinétique moyenne est présentée en fonction de la masse des fragments (Figure 119), on retrouve le comportement particulier des fragments pairs ( $m=2,4,6$  et même peut-être 8) et la loi en  $(k/m)$ , propriétés déjà observées avec l'énergie cinétique la plus probable et la FWHM.

Pour l'énergie la plus probable et la largeur à mi-hauteur, un modèle simple avait été employé pour comprendre la dépendance de ces grandeurs en fonction de la taille des fragments. On peut reprendre ce calcul simple (détaillé dans l'appendice de l'article) pour l'énergie cinétique moyenne.

En suivant la même notation que l'appendice de l'article, l'énergie moyenne s'exprime :

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} EN(E)dE}{\int_0^{+\infty} N(E)dE}$$

ce qui donne après intégration :

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2 \ln 2} \frac{p_{\frac{1}{2}}^2}{2m} = \left( 1,803 p_{\frac{1}{2}}^2 \right) \frac{1}{m}$$

La loi en (k/m) est ainsi aussi vraie pour  $\langle E \rangle$ . En prenant  $p_{\frac{1}{2}} = p_0 = 135,5 \text{ u.a.}$ , on a :

$$\langle E \rangle = \frac{40,9}{m}$$

avec  $\langle E \rangle$  en eV et m en atome de carbone. A titre de comparaison :  $E_M = \frac{8,17}{m}$  et  $\Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{29,3}{m}$ .

Bien que donnant la bonne dépendance, cette loi surestime l'énergie moyenne. En multipliant la loi initiale par 0,45, l'expérience est exactement reproduite sauf pour  $m=1$ . La nécessité de ce facteur correctif est inexplicable ; le problème est similaire avec la FWHM qui nécessite un facteur différent (0,6 cf. article), alors que  $E_M$  est parfaitement reproduite par la loi initiale.

Ainsi  $\langle E \rangle$  et  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  dévient des lois théoriques, alors que l'énergie cinétique la plus probable est parfaitement reproduite. En fait, les formules analytiques ne sont valables que si l'on suppose une efficacité de détection de 100 %. La forme gaussienne des pics de temps de vol est une observation expérimentale : elle tient compte de l'efficacité de détection réelle. La dérivation de la gaussienne (équation A.4 du papier) pour obtenir la distribution en énergie n'est correcte que si les petits éléments  $dE$  et  $dp$  dessinent des rectangles (figure 2 de [198]) ; si l'efficacité de détection n'est pas de 100 %, les composantes énergétiques du temps de vol ne sont plus constantes et présentent des creux<sup>45</sup> : la formule de dérivation n'est alors plus valable. La figure 1 de l'article montre l'efficacité de détection telle qu'elle est estimée par le programme d'analyse : jusqu'à 8 eV, plus de 90 % de détection, ensuite la chute de collection est rapide avec l'énergie cinétique des fragments. Ainsi,  $E_M$  a des valeurs ( $<8$  eV) où l'efficacité est de presque 100 % : la formule analytique est donc valable ;  $\langle E \rangle$  et  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  sont

des grandeurs dépendant de l'ensemble de la distribution énergétique : la distribution au-delà de 8 eV est sous-estimée, l'énergie moyenne et la largeur à mi-hauteur les sont alors également. La présence ou non de facteurs correctifs est donc due à la non prise en compte dans l'analyse formelle du défaut de collection. Cependant, les dépendances de chacune de nos grandeurs (loi en (k/m)) sont exactement reproduites, ce qui tend à montrer une démarche globalement valable.

Enfin, l'écart spécifique des données expérimentales du  $C^+$  avec la loi est visible sur toutes les grandeurs. On comprend pourquoi lorsque l'on remarque que la valeur moyenne du moment cinétique  $p_0$  n'est plus adaptée à  $C^+$ , qui a un moment cinétique nettement inférieur (104,5 u.a., 25% inférieur à  $p_0$ ). Les lois en (k/m) ne sont en effet valables que si l'on suppose  $p_{1/2}$  constant avec la masse des fragments, assertion valable uniquement pour  $m = 2$ .

<sup>45</sup> Comme le montre la figure 2a de l'article, le pic de temps de vol se creuse en son centre  $t_0$ .

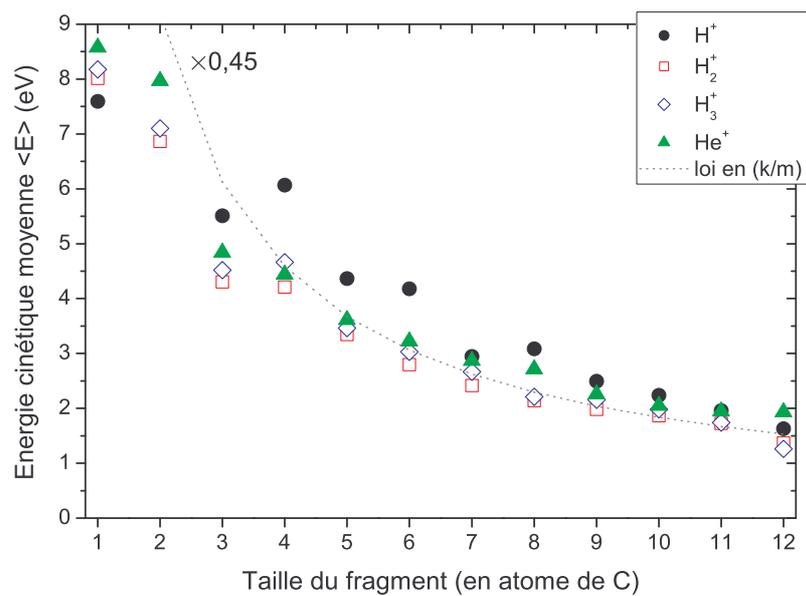


Figure 119 Energie cinétique moyenne des fragments de carbone C<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-12).

## 6.5 Fragmentation du $C_{60}$ et théorie de la percolation

Nous avons remarqué, au §6.1, que les tailles typiques des agrégats produits évoluaient de la formation de fullerènes pour de faibles excitations, vers celle de petits agrégats de carbone pour de plus fortes énergies. La théorie de la percolation, qui décrit des systèmes ayant une évolution similaire à celle-ci (présence d'agrégats infinis ou dissociation totale du système), peut apparaître comme un bon outil pour analyser la fragmentation du  $C_{60}$ . Nous pouvons grâce à elle déterminer la présence d'un comportement critique de la fragmentation du  $C_{60}$ .

X. Campi [199] et W. Bauer [200] ont tous deux développé des méthodes similaires d'extraction des exposants critiques à partir de résultats expérimentaux par un traitement événement par événement. Leur travail a porté sur la fragmentation de noyaux atomiques. Ces deux méthodes sont basées sur la théorie de percolation qui s'est montrée très efficace pour modéliser la fragmentation des noyaux atomiques mais aussi des agrégats moléculaires [201-203].

### *Théorie de la percolation et moments*

La percolation par lien [204] envisage un système *infini* de points connectés à  $d$  dimensions. L'état du système est défini la probabilité  $p$  de casser un lien. Si  $p=0$ , aucun lien n'est brisé ; si  $p>0$ , des liens se cassent et des clusters isolés peuvent apparaître. Lorsque cette probabilité  $p$  est supérieure à une probabilité dite critique  $p_c$ , il n'y a plus d'agrégats infinis dans le réseau : tout le système est fragmenté en un ensemble de petits agrégats. On parle de *transition de percolation*.

Pour caractériser l'état du système en fonction de  $p$ , il est habituel d'utiliser les moments :

$$M_k(\varepsilon) = \sum_m^{\varepsilon=p-p_c} m^k n(m, \varepsilon) \quad (6.6a)$$

où  $m$  est une taille d'agrégat et  $n(m, \varepsilon)$  la multiplicité de cet agrégat [204] :

$$n(m, \varepsilon) \propto m^{-\tau} e^{-c\varepsilon} \quad \text{avec } c \propto |p - p_c|^{\frac{1}{\sigma}} \quad (6.6b)$$

où  $\sigma$  et  $\tau$  sont des exposants critiques caractéristiques de la dimension du système étudié. La somme sur  $m$  court sur tous les agrégats de taille finie. Lorsque  $p=p_c$ ,  $n(s, 0) \propto m^{-\tau}$ , on obtient la loi de distribution de masse utilisée dans de nombreux cas pour déterminer l'exposant critique  $\tau$  [14, 192].

Lorsque  $p \sim p_c$  ( $\varepsilon \sim 0$ ), dans un réseau infini, les moments d'ordre  $k>1$  divergent et se comportent comme une puissance de  $\varepsilon$  :

$$M_k \stackrel{\varepsilon \approx 0}{\propto} |\varepsilon|^{-\mu_k} \quad (6.7a)$$

Les exposants  $\mu_k$  sont appelés *exposants critiques* ; en utilisant les expressions 6.6a et 6.6b (et en changeant la somme de 6.6a par une intégration sur  $m$ ), on obtient une loi générale exprimant tous les exposants critiques  $\mu_k$  comme une fonction de  $\sigma$  et  $\tau$  [204] :

$$\mu_k \stackrel{k>1}{=} \frac{k+1-\tau}{\sigma} \quad (6.7b)$$

Une telle évolution des  $M_k$  est appelée *comportement critique*.

On peut distinguer deux exposants critiques particuliers. Le moment d'ordre 2, proportionnel à la moyenne, définit l'exposant critique  $\gamma$  :  $\gamma = \mu_2$ . La fraction de liens appartenant au réseau infini définit l'exposant critique  $\beta$  :

$$P \stackrel{p < p_c}{\propto} \varepsilon^\beta \quad \text{avec } \beta = \frac{\tau - 2}{\sigma} \quad (6.8a)$$

valable uniquement pour  $p < p_c$ , puisque lorsque  $p > p_c$  il n'y a plus d'agrégats infinis. Dans ce dernier cas, on peut toujours étudier le fragment le plus lourd :

$$P \stackrel{p > p_c}{\propto} \varepsilon^{-(\gamma + \beta)} \quad (6.8b)$$

L'étude des systèmes réels, tels les agrégats atomiques ou noyaux nucléaires, qui sont bien sûr de taille finie, demande quelques aménagements. L'agrégat *de taille infinie* devient un agrégat dont la taille et la structure sont très proches de l'agrégat parent : dans le cas du  $C_{60}$ , on peut classer dans cette catégorie tous les agrégats fullerènes  $C_{60-2n}$ . Lorsque l'on étudie le fragment le plus lourd, ce fragment est alors le fragment le plus lourd non fullerène.

### **Analyse événement par événement : deux méthodes**

L'étude de nos données passe par une analyse événement par événement de corrélation. Un événement de corrélation se définit par l'ensemble des espèces collectées au cours d'une seule et unique collision (cf. chapitre 2 pour plus de précisions).

On définit un événement de corrélation noté  $j$  par :  $j = \{m_1, m_2, m_3, \dots, m_i, \dots, m_L\}$  où  $m_i$  est la taille de l' $i^{\text{ème}}$  fragment détecté et  $L$  la multiplicité de  $j$ . Pour cet événement de corrélation  $j$ , le moment d'ordre  $k$  se définit par :

$$M_k^{(j)} = \sum_m m^{k_1^{(j)}}(s) \quad (6.9)$$

où  $l^{(j)}(m)$  est la multiplicité de l'agrégat de taille  $m$  dans l'événement ( $\sum_m l^{(j)}(m) = L^{(j)}$ ).

Chaque événement de corrélation correspond à un certain  $\varepsilon$ , que nous ne pouvons déterminer expérimentalement. Cependant, en considérant le comportement autour du point de percolation (relation 6.7a et 6.7b) le rapport des logarithmes des moments quelconques d'ordre  $k$  et  $k'$  ( $k, k' > 1$ ) s'exprime en fonction de  $\tau$  :

$$\frac{\ln M_k^{(j)}}{\ln M_{k'}^{(j)}} \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} \frac{\mu_k \ln \varepsilon}{\mu_{k'} \ln \varepsilon} = \frac{\mu_k}{\mu_{k'}} = \frac{k+1-\tau}{k'+1-\tau} \quad (6.10)$$

Ainsi autour du point critique, la théorie de percolation prévoit que les logarithmes des moments adoptent un comportement linéaire. On s'aperçoit également que la pente dépend du paramètre critique  $\tau$ , que l'on peut ainsi déterminer en utilisant n'importe quel moment d'ordre supérieur à 1.

Cette méthode est celle adoptée par W. Bauer [200]. Dans la théorie standard de percolation, le système est infini, et la somme des moments (relation 6.6a) court sur tous les agrégats de taille finie. Bauer fait ainsi remarquer qu'il est nécessaire dans le traitement des données expérimentales de sommer en excluant tout agrégat étant de l'ordre de la taille du système initial. Il introduit une masse passe-bas de coupure égale au maximum à la moitié de la masse de l'agrégat initial ( $m_{\text{passe-bas}} \leq m_{\text{cible}}/2$ ) pour s'affranchir de toute « influence » de l'agrégat « infini ». L'introduction de cette masse de coupure est indispensable pour observer la transition de percolation (cf. figure 4 de [200]).

X. Campi [199] a lui défini une méthode légèrement différente. Il a choisi d'utiliser des moments normalisés  $S_k$  :

$$S_k^{(j)} = \frac{M_k^{(j)}}{M_1^{(j)}} \quad (6.11)$$

Le rapport des logarithmes est similaire à 6.9 (puisque  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \ln \varepsilon = -\infty \Rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sigma \ln M_1^{(j)}}{\ln \varepsilon} = 0$ ) :

$$\frac{\ln S_k^{(j)}}{\ln S_{k'}^{(j)}} \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} \frac{\mu_k - \sigma \frac{\ln M_1^{(j)}}{\ln \varepsilon}}{\mu_{k'} - \sigma \frac{\ln M_1^{(j)}}{\ln \varepsilon}} \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} \frac{\mu_k}{\mu_{k'}} = \frac{k+1-\tau}{k'+1-\tau} \quad (6.12)$$

Pour s'affranchir de l'agrégat infini, X. Campi propose une règle plus simple que W. Bauer : ne pas inclure dans le calcul des moments l'agrégat le plus lourd de chaque événement de corrélation. Cependant, X. Campi propose d'étudier l'évolution de la taille  $P$  de ce fragment le plus lourd en fonction du moment d'ordre 2 :

$$\frac{\ln P^{(i)}}{\ln S_2^{(i)}} = \begin{cases} -\frac{\beta}{\gamma}(p < p_c) \\ 1 + \frac{\beta}{\gamma}(p > p_c) \end{cases} \quad \text{avec } \gamma = \mu_2 = \frac{3-\tau}{\sigma} \quad (6.13a-b)$$

Cette représentation a en effet l'avantage de distinguer les événements sous-critiques ( $p < p_c$ ) et sur-critiques ( $p > p_c$ ), c'est-à-dire avant et après la transition de percolation.

W. Bauer critique l'utilisation par X. Campi des fragments les plus lourds car ils sont les moins bien détectés<sup>46</sup>. Dans notre cas, nous connaissons nos efficacités de détection (cf. chapitre 2) et corrigeons nos spectres expérimentaux en fonction de celle-ci. Nous ne devrions donc pas rencontrer de problèmes de cet ordre là.

### Méthode de traitement

Le principe de traitement des résultats expérimentaux est le suivant.

La première étape consiste à déterminer les masses des fragments détectés. Grâce à un programme informatique, chaque espèce d'un événement de corrélation, identifié par son temps de vol, est transformée en masse, grâce la relation (voir chapitre 2, §2.3.1.1) :

$$T_0 = a\sqrt{\frac{m}{q}} + b \Leftrightarrow m = q\left(\frac{T_0 - b}{a}\right)^2$$

où  $T_0$  est le temps de vol au centre de chaque pic.  $a$  et  $b$  sont déterminés pour chaque expérience sur le spectre total inclusif. La détermination de  $q$  est ambiguë. Si  $m/q$  est supérieur à 15 ou 20 (selon les cas, voir la suite), le fragment est supposé fullerène et une charge maximale lui est assignée de telle manière que  $m$  n'exécède pas 60 ; par exemple : si  $m/q=29$  alors  $q=2$ , c'est un  $C_{58}^{2+}$  ; si  $m/q=16$  alors  $q=3$ , c'est un  $C_{48}^{3+}$  (que l'on suppose alors beaucoup plus prépondérant que  $C_{32}^{2+}$ ) ...etc... La masse limite 20 (ou 15) est choisie si la chaîne évaporative du  $C_{60-2n}^{3+}$  apparaît négligeable (ou pas) sur le spectre total. Cette méthode rend incertaine la détermination des masses 16,17,18 et 19 ainsi que la reconnaissance de la chaîne évaporation du  $3+$  : cependant, ce fait est de faible importance si l'on remarque grâce aux mesures de section efficace et aux distributions de taille (Figure 113) la très faible abondance de ces espèces. Pour s'assurer que la mesure des masses est plausible, le programme vérifie que la somme des masses sur chaque événement de corrélation est inférieure à 60 atomes de carbone.

La seconde étape de l'analyse est la sélection des événements de corrélation exploitables pour le calcul des moments. En effet, on ne peut effectuer une analyse grâce aux moments que si l'on détecte tous les fragments émis. Comme nous ne détectons pas les neutres émis (cf. chapitre 2), la somme totale des ions détectés dans un événement de corrélation est bien souvent inférieure à 60. Pour contourner le problème, j'ai choisi de ne conserver que les événements dont la masse totale est supérieure ou égale à 56 atomes de carbone. J'attribue ensuite la masse manquante à un seul et unique neutre non détecté ; par exemple :  $m_{tot}=58$  donc  $m_{neutre}=2$ ,  $m_{tot}=56$  donc  $m_{neutre}=4$  ... etc ... Cette partie du traitement est la plus discutable puisque cette supposition peut paraître sans fondement. Cependant, cette approximation n'a qu'une influence très faible sur la valeur des moments.

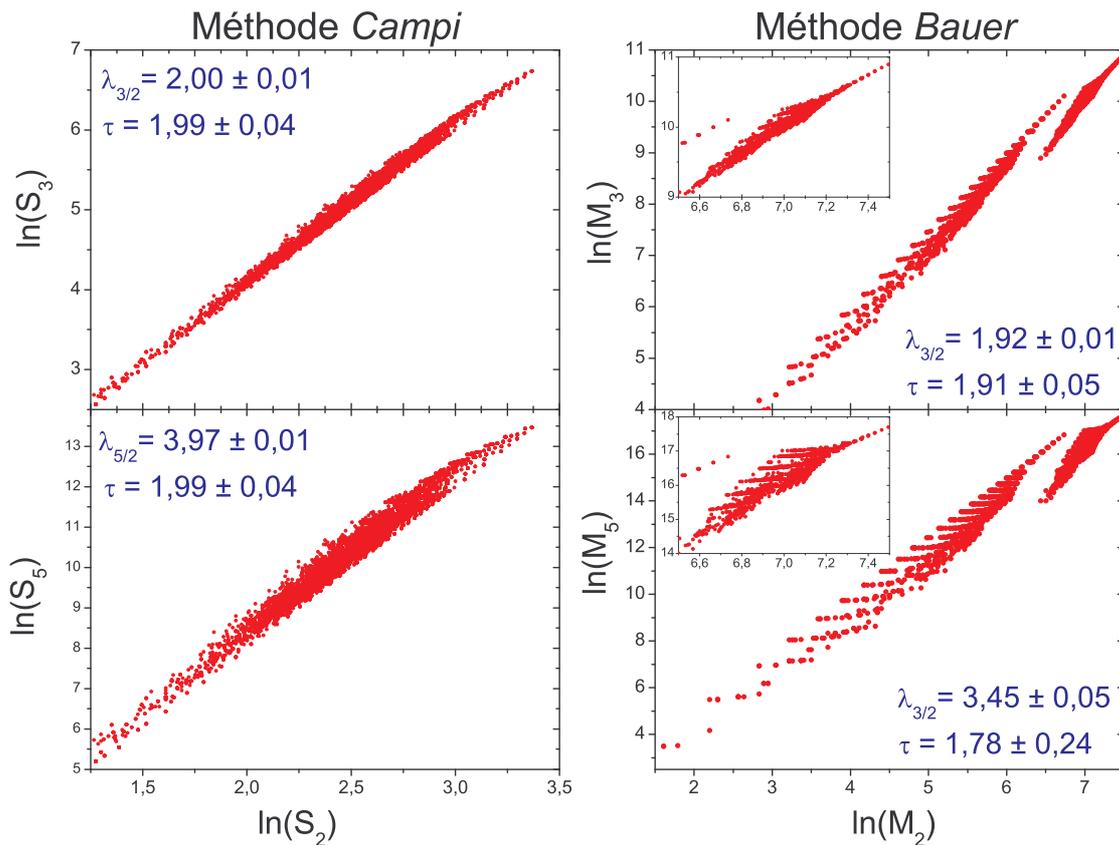
Une fois les masses déterminées et les événements de corrélation sélectionnés, la dernière étape est le calcul des moments d'ordre 0 à 5 en appliquant la formule 6.9, selon les méthodes *Campi* et *Bauer* expliquées plus haut. L'analyse selon la méthode *Campi* supprime systématiquement du calcul des moments l'agrégat le plus lourd dans l'événement de corrélation. Pour la méthode *Bauer*, j'ai choisi de considérer comme agrégat « infini », tous les fragments identifiés comme fullerènes ( $C_{60-2n}^{q+}$ ), du fait de leur structure commune particulière de cage fermée très proche du  $C_{60}$  initiale : ce qui donne une masse de coupure à 20 atomes de carbone.

<sup>46</sup> Les fragments les plus lourds arrivent sur le détecteur avec la vitesse la moins grande ce qui génère un signal électronique de détection plus faible et donc plus susceptible d'être indiscernable du bruit. Bauer parle ici dans le cadre de la physique nucléaire mais cette remarque est également valable dans notre cas dans une certaine mesure (voir chapitre 2 pour plus de détails).

### Comportement des moments

Le traitement décrit plus haut a été appliqué pour quatre différents systèmes : trois à la vitesse 1,26 u.a. ( $H^+$  à 40 keV,  $H_2^+$  à 80 keV,  $H_3^+$  à 130 keV) et  $He^+$  à 130 keV. Les deux méthodes détaillées plus haut ont été employées sur chacun de ces systèmes.

Sur la Figure 120, les logarithmes des moments d'ordre 3 et 5 sont tracés en fonction du logarithme du moment d'ordre 2 et pour les deux méthodes envisagées ; chaque point représente un événement. La première remarque est qu'il n'y a pas de dépendance du système : chaque système donne une représentation qui se confond avec les autres (c'est pourquoi sur la Figure 120 les différents systèmes ne sont pas différenciés). Ceci montre que la nature des voies de désexcitation du  $C_{60}$  est indépendante du système collisionnel : on retrouve les mêmes événements de corrélation quel que soit le projectile. Ce sont les intensités respectives de ces voies qui changent avec le système.



**Figure 120** Logarithme des moments d'ordre 3 et 5 en fonction du logarithme du moment d'ordre 2 pour divers systèmes collisionnels et deux méthodes de traitement.

Gauche = méthode de Campi [199] ; droite = méthode de Bauer [200] . Sur les graphes de type Bauer, un agrandissement est réalisé sur les événements critiques.

Les pentes  $\lambda$  de chacune de ces courbes (voir texte) donnent accès au paramètre critique  $\tau$ . Sur les graphes de type Campi, on remarque une légère courbure de la représentation pour les grands moments : effet attribué à la taille finie du système par l'auteur.

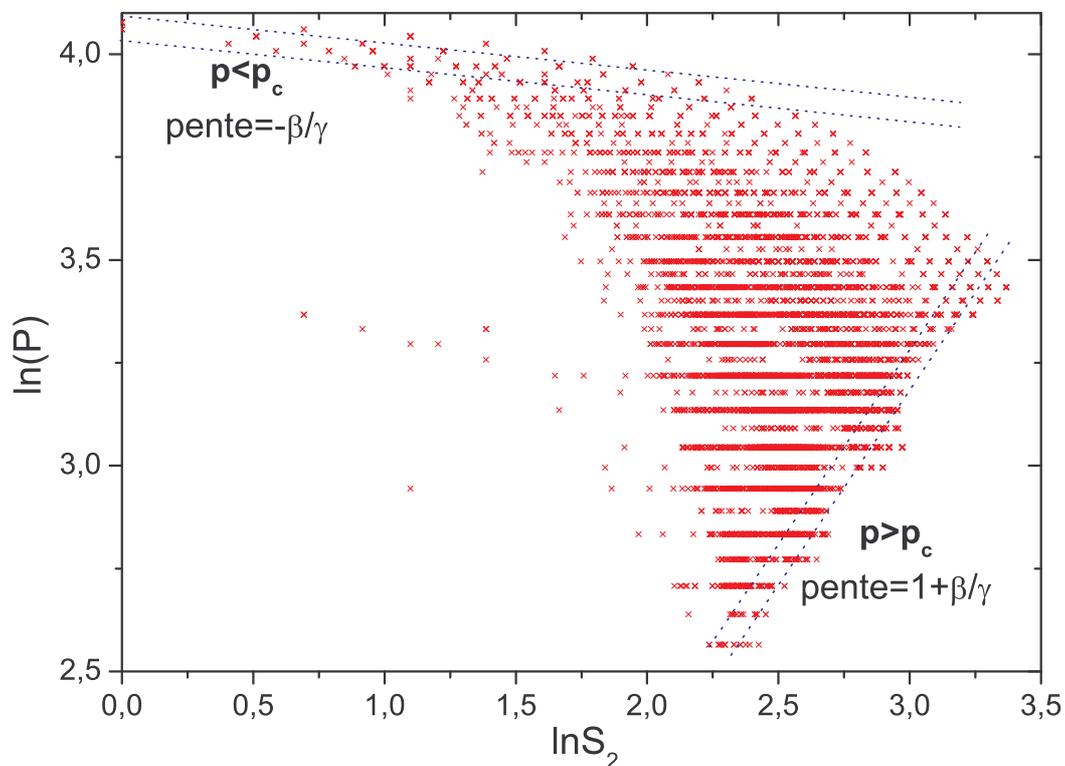
Les deux méthodes ne donnent pas exactement le même type de graphes. Ce que nous observons ici est parfaitement cohérent avec ce que les auteurs des méthodes avaient obtenu sur des noyaux atomiques (pour comparaison, cf. [199] et [200]). La méthode *Campi* montre un comportement simple avec des graphes clairement linéaires. On remarque toutefois une légère courbure de la représentation pour les grands moments : pour X. Campi [199], cet effet est lié à la taille finie du système. La méthode *Bauer* génère des graphes plus complexes. Deux composantes se distinguent : pour *Bauer*, la partie se détachant, dans la zone aux plus grands moments, est celle des événements autour du point critique (sur la Figure 120, un agrandissement sur cette partie est montré

en encart). Cette partie présente un comportement globalement linéaire, bien que de curieuses structures apparaissent : elles sont attribuées par l'auteur à la taille finie du système.

Les comportements linéaires des moments d'ordre 3 et 5 en fonction du moment d'ordre 2 sont cohérents avec la prédiction de la théorie de percolation (équation 6.10 et 6.12). On peut donc parler d'un comportement critique de type percolation pour la fragmentation du  $C_{60}$ . Un tel comportement critique avait déjà été mis en évidence dans la fragmentation des agrégats d'hydrogène [203, 205] .

Dans le cadre de l'analyse de Campi, il est habituel de représenter le fragment le plus lourd en fonction du moment d'ordre 2, représentation qui est parfois appelée *Campi Scatter Plot*. On peut ainsi distinguer les événements sous-critiques et sur-critiques (relations 6.13). La Figure 121 montre le résultat (que l'on pourra comparer à l'analyse de X. Campi [199] ).

On retrouve ainsi les deux branches caractéristiques de cette représentation : (i) les événements sous-critiques ( $p < p_c$ ) qui se caractérisent par la présence de fullerène (P les plus grands) et une multiplicité de 2 dont la pente est égale à  $-\beta/\gamma$  (équation 6.13a) ; (ii) les événements sur-critiques ( $p > p_c$ ) sans présence de fullérènes et à forte multiplicité (jusqu'à 5 ou 6) avec une pente égale à  $1 + \beta/\gamma$  (équation 6.13b). Les points situés entre ces branches correspondent aux événements proches du point critique.



**Figure 121** Masse du plus gros fragment de l'évènement de corrélation en fonction du moment normalisé d'ordre 2 (méthode *Campi*).

Les plus grandes masses correspondent aux évènements où la fragmentation est faible ( $p < p_c$ ) ; les fragmentations les plus importantes ( $p > p_c$ ) se traduisent par de plus petits agrégats plus nombreux et donc les  $S_2$  les plus importants.

### *Estimation de l'exposant critique $\tau$*

Grâce à une analyse graphique des figures présentées ci-avant, il est possible d'estimer le paramètre critique  $\tau$ .

Les équations 6.10 et 6.12 nous donnent la relation entre la pente  $\lambda$  des courbes de la Figure 120 et le paramètre  $\tau$  :

$$\lambda_{\frac{k}{2}} = \frac{\ln M_k}{\ln M_2} = \frac{\ln S_k}{\ln S_2} = \frac{k+1-\tau}{3-\tau} \Rightarrow \tau = \frac{3\lambda_{\frac{k}{2}} - (k+1)}{\lambda_{\frac{k}{2}} - 1} \quad (6.14)$$

Les résultats de la mesure de  $\lambda$  et  $\tau$  sont montrés sur la Figure 120 dans chacun des cas.

Comme nous l'avons vu, cette formule n'est valable que pour  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Dans la méthode *Bauer*, les événements autour du point de percolation, se détachent pour les logarithmes les plus importants : c'est pour cela qu'il faut mesurer la pente sur la partie supérieure de la représentation (montrée par un agrandissement sur la Figure 120). X. Campi suggère, quant à lui, de mesurer la pente sur tous les événements, qui comme nous le voyons ne présente pas de rupture.

Selon la méthode *Campi*,  $\tau$  est mesuré presque égale à 2 dans les deux cas. Selon la méthode *Bauer*, les deux mesures sont sensiblement différentes (autour de 1,9 et 1,7). L'ensemble des mesures dégage tout de même une tendance vers une valeur de  $\tau$  très proche de 2. La valeur que nous obtenons est très proche de celle d'un réseau de percolation à 2D où  $\tau=2,06$  (cf. Tableau 8).

Méthode	$\tau$	$\sigma$
percolation 3D (réseau infini)	2,2	0,45
percolation 2D (réseau infini)	2,06	0,43
étude présentée ici sur le C <sub>60</sub>	~ 2	-

**Tableau 8 Valeurs des exposants critiques théoriques  $\tau$  et  $\sigma$  pour différents phénomènes de transition.**

Les exposants critiques ne dépendent pas du type de réseau mais de la dimension de celui-ci. Certaines de ces valeurs ont été trouvées dans [204].

On peut vérifier cette estimation de  $\tau$  en mesurant les pentes des branches sous-critiques et sur-critiques de la Figure 121. En effet, grâce aux équations 6.13 et 6.8, on établit :

$$\gamma = \frac{3-\tau}{\sigma} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\tau-2}{\sigma}$$

Pour  $\tau \sim 2$ , ces relations deviennent :

$$\gamma \approx \frac{1}{\sigma} \Rightarrow \begin{cases} -\frac{\beta}{\gamma} \approx 0 \\ 1 + \frac{\beta}{\gamma} \approx 1 \end{cases} \quad (6.15)$$

Pour un réseau de percolation à 2D ( $\tau=2,06$  et  $\sigma=0,43$ , cf. Tableau 8), les valeurs théoriques des pentes, selon les données sont respectivement (i)  $-\frac{\beta}{\gamma} = -6,38 \cdot 10^{-2}$  et (ii)  $1 + \frac{\beta}{\gamma} = 1,06$ .

La mesure de ces deux pentes sur la Figure 121 est délicate, car les points sont très dispersés et la statistique basse. En ne considérant que les points les plus extrêmes (cf. les lignes pointillées sur la Figure 121), on détermine des pentes égales à (i)  $-5,7 \cdot 10^{-2}$  et (ii)  $0,97$ .

Ces mesures, à envisager qualitativement, sont cohérentes avec une valeur de  $\tau$  proche de 2 (cf. relations 6.15), et de celle relative à un réseau de percolation à 2D ( $\tau=2,06$  cf. Tableau 8). Les atomes de carbone dans le C<sub>60</sub> se répartissent en effet sur la surface de la sphère formée par la molécule : celle-ci possède effectivement un volume mais sa structure la rend plus proche d'une surface d'un point de vue dimensionnel, ce qui semble cohérent avec  $\tau \sim 2$  (l'incertitude de la méthode graphique employée ne permet une meilleure précision sur  $\tau$ ).

### *Autres mesures pour le $C_{60}$*

Le paramètre critique  $\tau$  peut être déterminé grâce à la distribution de masse des fragments produits grâce à la loi  $N_m \propto m^{-\tau}$  [14, 34, 192, 193] ( $N_m$  = probabilité de présence de l'espèce à  $m$  atomes), comme le montre l'équation 6.6b. Cette loi n'est valable qu'autour du point de percolation.

En utilisant cette loi, les études sur le  $C_{60}$ , en collision avec des ions multichargés, de LeBrun et al. [14], de Cheng et al. [193] et de Reinköster et al. [34] ont donné respectivement des exposants de 1,6, 1,3 et de 2. Ces mesures ne peuvent cependant pas être associées à des exposants critiques, et ce pour deux raisons : l'absence de détection des neutres qui fausse alors la répartition et la mesure réalisée sur des spectres totaux, c'est-à-dire des spectres intégrés sur l'ensemble des paramètres d'impact et donc pas uniquement autour du point de percolation.

En conclusion, nous retiendrons ici essentiellement ces trois points : (i) le comportement linéaire des moments est cohérent avec la théorie de percolation, (ii) ce comportement montre l'existence d'un comportement critique dans la fragmentation du  $C_{60}$ , (iii) la valeur du paramètre critique  $\tau$  est estimée voisine de 2.

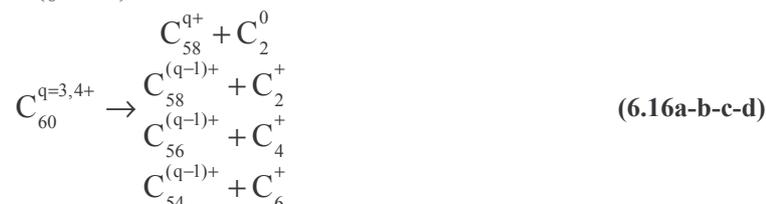
## 6.6 Energies d'activation et température

En préambule, je rappelle que nous avons étudié les sections efficaces des mécanismes d'évaporation et de fission asymétrique dans le chapitre 4, §4.3 et 4.4 :

$$C_{60}^{q+} \rightarrow C_{60-2n}^{q+} + \sum C_2^0$$

$$C_{60}^{q+} \rightarrow C_{60-2n}^{(q-1)+} + C_p^+ + \sum C_m^0$$

En complément de l'étude de ces mécanismes, nous avons extrait quatre réactions particulières dont nous avons mesuré les sections efficaces (§4.4.2) :



Ces mécanismes spécifiques ont été appelés évaporation directe (6.16a) et fission « super » asymétrique (6.16b-c-d). Je rappelle que ce schéma est basé sur l'hypothèse de l'absence ou le faible poids de l'émission de neutres autres que  $C_2^0$  (cette hypothèse est discutée aux §4.3 et §6.2)

Ces quatre voies de dissociation sont en compétition : l'énergie déposée, répartie dans les degrés de liberté internes du  $C_{60}$ , engendre une excitation qui commande la fragmentation. L'excitation de la molécule après la collision est quantifiée par la mesure de la température. Il est possible de mesurer indirectement la température d'un agrégat en analysant ses modes de fragmentation et notamment l'intensité des différentes voies de dissociation possibles [206]. L'analyse quantitative des quatre voies de dissociation 6.16 peut être ainsi un outil de mesure de la température des  $C_{60}$  multichargés (dans notre cas 3 et 4 fois).

### 6.6.1 Rapports de branchement

On peut avoir une vision différente et plus quantitative de l'évolution de ces différentes voies de fragmentation en mesurant leurs rapports de branchement :

$$p_x(q) = \frac{\sigma_x(q)}{\sum_x \sigma_x(q)} \quad (6.17)$$

où x fait référence aux voies de fission évoquées ci-dessus : e = évaporation (6.16a), n = émission  $C_n^+$  avec n=2 (6.16b), 4 (6.16c), 6 (6.16d).

Les rapports de branchement (Figure 122) sont évidemment conformes aux hiérarchies déjà observées avec les sections efficaces. Leur comportement en fonction de la vitesse de collision diffère, cependant, de celui des sections efficaces. L'évaporation présente ainsi une décroissance rapide suivie d'un plateau. Les voies de fission asymétrique présentent chacune la même variation qui est l'exacte négatif de celle-ci : une augmentation suivie d'un plateau.

#### *Comportement avec l'énergie déposée*

La comparaison des deux représentations (vitesse/énergie déposée, voir Figure 122) ne montre pas de différence notable. On peut tout au plus noter qu'à  $q=3$ , la représentation en énergie déposée regroupe les points aux basses énergies.

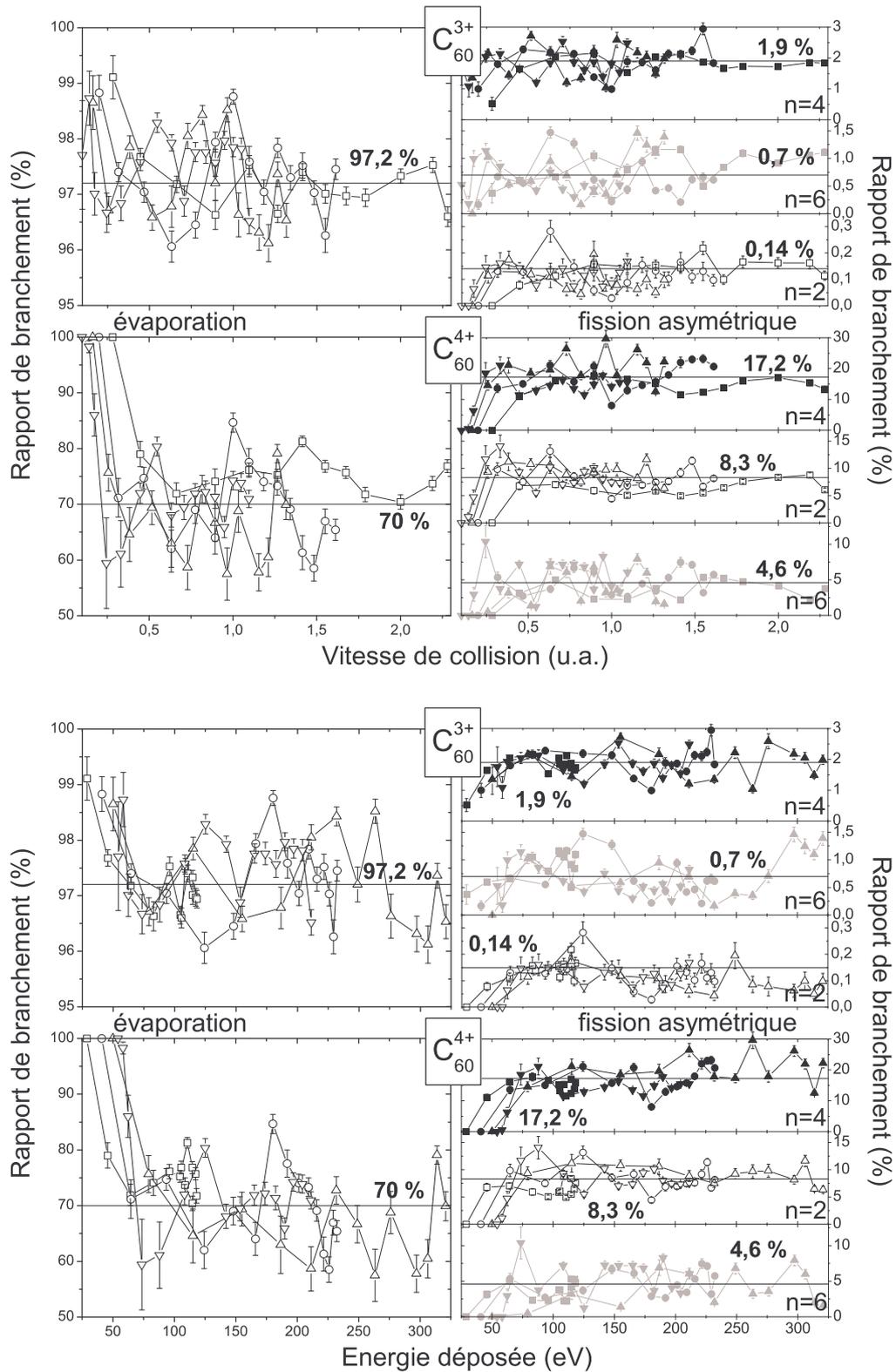


Figure 122 Evolution des rapports de branchement du  $C_{60}^{3,4+}$ .

En fonction de la vitesse de collision (en haut) et de l'énergie déposée (en bas) : à droite pour l'évaporation, à gauche pour les trois voies de fission asymétrique observées ( $C_{2+}$  points ouverts,  $C_{4+}$  points pleins noirs,  $C_{6+}$  points pleins gris). Les lignes verticales et les chiffres signalent la moyenne des rapports de branchement sur le plateau.

Légende : carré =  $H^+$  ; rond =  $H_2^+$  ; triangle =  $H_3^+$  ; triangle inversé =  $He^+$ .

La présence d'un plateau, sur chacune des voies, signale un régime stationnaire entre les différentes voies de fragmentation : chacune des voies est peuplée de manière équivalente, même avec l'augmentation de l'énergie déposée. Ce fait est à comparer avec le comportement différent observé avec les sections efficaces absolues (cf. chapitre 4, § 4.3 et 4.4) où aucun plateau n'était observé.

Cette dépendance (augmentation/diminution et plateau) est commune aux deux états de charge analysés. Cependant, la valeur pour laquelle le plateau est atteint change de manière importante :

- (I) à  $q = 3$ , la moyenne du plateau est de 97 % pour l'évaporation; les trois voies de fission asymétrique sont donc négligeables ; on retrouve la hiérarchie déjà observée : la voie de  $C_4^+$  est prépondérante (1,9 %), puis la voie  $C_6^+$  (0,7 %) et enfin  $C_2^+$  (0,2 %).
- (II) à  $q=4$ , la moyenne du plateau est maintenant de 70 % pour l'évaporation; la voie  $C_4^+$  est toujours la plus importante (17,2 %) mais la voie  $C_2^+$  (8,3 %) devient, de manière très significative, plus importante que la voie  $C_6^+$  (4,6 %).

On constate ici clairement que la hausse de la charge initiale induit une augmentation d'intensité des voies de fission asymétrique, c'est-à-dire des voies dans laquelle il y a perte d'une charge pour le fullerène. La tension coulombienne résultant de la présence de charge répartie dans le fullerène parent est un facteur d'instabilité, favorisant ainsi l'éjection de fragments chargés (modèle type goutte-liquide). On retrouve ainsi les conclusions plus générales réalisées en se basant sur la mesure de sections efficaces totales par processus (voir chapitre 3, partie sur la fission asymétrique totale et dans ce chapitre partie 6.1 en page 178), où celles relatives à l'évaporation diminuaient avec l'augmentation de la charge initiale pour devenir de plus en plus comparables à celles de la fission asymétrique.

En outre, l'inversion significative de la prépondérance des voies  $C_2^+$  et  $C_6^+$ , lorsque la charge initiale passe de 3 à 4, semble montrer une tendance à la diminution de la taille des fragments émis par fission asymétrique. Ce simple constat ne suffit pas pour établir une conclusion définitive et il serait nécessaire d'analyser les autres états de charge initiaux. Sur l'ensemble des résultats expérimentaux, ces états de charge n'ont pas montré de fission « super » asymétrique à  $q=2$  ; à  $q=5$  (non montré) le manque de statistique et surtout l'absence d'observation possible du mécanisme avec certains projectiles (voir chapitre 3, partie sur la fission asymétrique) rend toute analyse difficile : il semblerait néanmoins que la voie  $C_2^+$  devienne la voie prépondérante devant toutes les autres voies de fission, confirmant ainsi la tendance de la diminution de la masse du fragment émis par fission asymétrique avec la hausse de la charge du parent. Toutefois, ce résultat reste qualitatif.

### ***Ordres de grandeur : hiérarchie des énergies d'activation***

Les ordres de grandeur de ces rapports de branchement permettent d'établir une hiérarchie des énergies d'activation pour les différents processus. Lorsque l'état de charge augmente, l'évaporation directe baisse de 30 % environ ; au contraire, les voies de fission « super » asymétrique augmentent : d'un facteur 2 pour  $C_4^+$  et  $C_6^+$ , et d'un facteur 10 pour  $C_2^+$ . On constate ainsi que l'émission du  $C_2^+$  devient plus importante que celle du  $C_6^+$  lorsque la charge passe de 3 à 4. On voit donc ici que les énergies d'activation d'un processus évolue avec la charge initiale  $q$ , contrairement à ce qu'avait supposé certains auteurs pour effectuer des simulations [25, 66] . Pour les deux autres processus, les sections efficaces d'évaporation restent les plus importantes, et ont donc les énergies d'activation les plus basses pour les deux états de charge, comme l'émission d'un  $C_4^+$  qui est toujours la voie de fission symétrique la plus probable.

On peut ainsi dégager trois propriétés des énergies d'activation du  $C_{60}^{q=3,4+}$  :

- $E_a = E_a(q)$
- $q=3 : E_a(e) < E_a(4) < E_a(6) < E_a(2)$
- $q=4 : E_a(e) < E_a(4) < E_a(2) < E_a(6)$

Un autre point intéressant est la similitude des comportements entre les trois voies de fission asymétrique comparées à la voie évaporative. En raisonnant en terme d'énergies d'activation, on peut avancer que les énergies d'activation des voies de fission sont plus proches entre elles qu'elles ne le sont chacune de celle pour l'évaporation ; c'est-à-dire mathématiquement :

$$\forall n, n', n'' : |E_a(n) - E_a(e)| > |E_a(n') - E_a(n'')|$$

### 6.6.2 Méthode d'analyse

Les rapports de branchement et les sections efficaces absolues des voies de désexcitation nous ont permis d'observer certaines des propriétés des énergies d'activation de ces voies, et en particulier leur hiérarchie. Nous allons voir maintenant comment on peut aller vers une détermination plus qualitative des énergies d'activation, notamment en passant par la mesure de la température de l'agrégat parent.

#### *Formule d'Arrhénius*

L'évolution avec le temps du nombre d'espèce  $N$  dans un état  $\alpha$  quelconque est une différence entre son peuplement et son dépeuplement :

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = k_\alpha N_{\alpha+1} - k_{\alpha-1} N_\alpha$$

où  $k_\alpha$  est appelé taux de peuplement de l'état  $\alpha$ . Dans le cas précis de l'évaporation directe et de la fission « super » asymétrique, le  $C_{60}$  est l'état initial, il n'y a donc pas de peuplement :  $N_{\alpha+1} = 0$ .

La formule d'Arrhénius est souvent utilisée pour formaliser de façon simple le taux de peuplement  $k$  d'une voie des voies de dissociation (voir Introduction) :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6.18)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la voie de dissociation,  $T$  la température de l'espèce parente, et  $A$  le pré-facteur qui peut dépendre de la température ou de la taille du parent selon les formalismes. A noter que l'expression de type Arrhénius est une forme particulière de l'expression RRK (voir Introduction), dont l'équivalence est possible si  $E_a \ll E_i$  l'énergie interne du parent.

#### *Mesure de la température et intensités des voies de désexcitation*

Si l'on prend la relation 6.19 pour les constantes de relaxation des quatre voies observées, le rapport de ces constantes, qui est égal au rapport des rapports de branchement  $p_x$  (relation 6.17), permet d'exprimer le rapport température sur énergie d'activation indépendamment de la connaissance du pré-facteur :

$$\frac{k_x}{k_{x'}} = \frac{p_x}{p_{x'}} = \frac{\sigma_x}{\sigma_{x'}} = \exp\left(-\frac{E_a(x) - E_a(x')}{k_B T}\right) \quad (6.19)$$

où  $\sigma_x$  et  $\sigma_{x'}$  sont les sections efficaces mesurées des voies de fragmentation  $x$  et  $x'$  sur les spectres en corrélation. Nous l'avons vu au début du chapitre 3, ces sections efficaces sont des intensités normalisées ; le rapport des sections efficaces est donc égal au rapport des intensités des voies (nombre de coups détectés sur les spectres en corrélation), que nous noterons  $I$  :

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_{x'}} = \frac{I_x}{I_{x'}}$$

Ainsi, à partir de 6.20, la température est donnée par l'expression suivante :

$$k_B T = -\frac{E_a(x) - E_a(x')}{\ln\left(\frac{I_x}{I_{x'}}\right)} \quad (6.20)$$

Les énergies d'activation de l'ensemble des voies analysées ne sont pas ou très mal connues. Il est alors préférable de parler de température relative, terme qui est sans grandeur :

$$\tilde{T} = \frac{k_B T}{E_a(x) - E_a(x')} = \frac{k_B T}{\Delta E_a} \quad (6.21)$$

On exprime ainsi une grandeur proportionnelle à la température du  $C_{60}$  multichargé avant la fragmentation (car les énergies d'activation sont des propriétés intrinsèques du  $C_{60}$ ) simplement en fonction des intensités mesurées expérimentalement :

$$\tilde{T} = -\frac{1}{\ln\left(\frac{I_x}{I_{x'}}\right)} \quad (6.22)$$

Cette grandeur évolue comme la température en fonction des paramètres collisionnels.

Nous avons observé la présence de quatre voies de fragmentation et, pour chaque groupe de deux voies, nous mesurons une température relative : on obtient pour la même température  $T$  de l'agrégat parent, six mesures de température relative  $\tilde{T}$  indépendantes. Toutes les températures relatives doivent être cohérentes entre elles : les mêmes dépendances, pour être confirmé, doivent être observées pour les six différentes mesures.

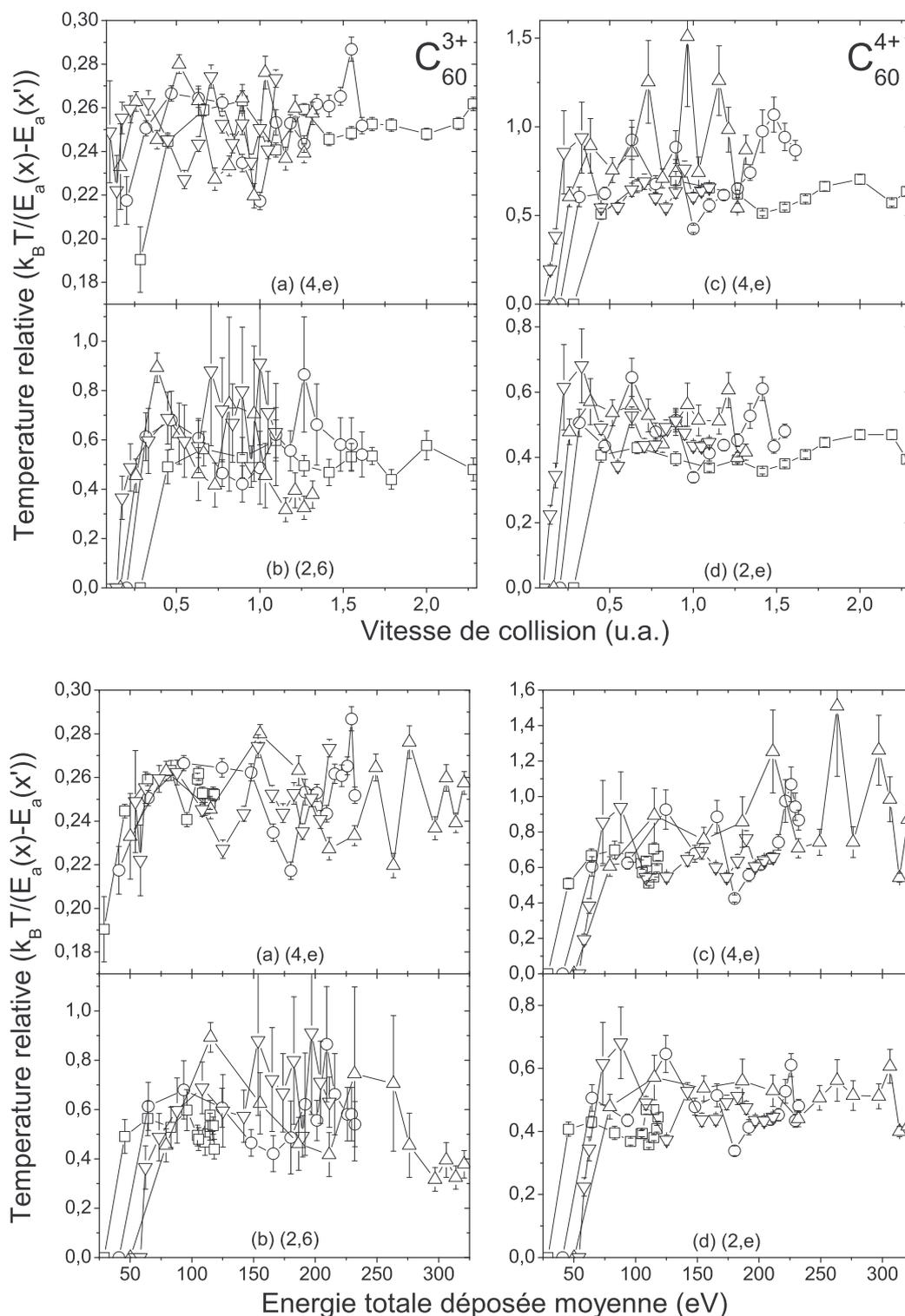
### 6.6.3 Température relative

Sur la Figure 123, nous avons tracé les six courbes (quatre sont seulement montrées) de température (relative), respectivement, du  $C_{60}^{3+}$  et  $C_{60}^{4+}$  (en fonction de la vitesse de collision et de l'énergie déposée).

Pour chacun des deux états de charge et pour chacune des courbes, on remarque un comportement similaire : une augmentation de la température suivie d'un plateau.

Comme pour les rapports de branchement, les courbes de température relative ne montrent pas de comportement différent ou de loi d'échelle entre les deux représentations proposées. Pour le graphe (a) (4,e), à faible énergie déposée, tous les projectiles ont une température relative très proche. Dans une moindre mesure, c'est le cas pour toutes les températures relatives. Cependant, d'un point de vue quantitatif, la dispersion des points de mesure (tous projectiles confondus) autour du plateau est du même ordre de grandeur pour les deux représentations proposées.

Il faut noter que notre analyse en température est de toute façon indépendante de la représentation adoptée.



**Figure 123** Exemples de courbes de température relative du  $C_{60}^{3+}$  (à droite) et du  $C_{60}^{4+}$  (à gauche) en fonction de la vitesse de collision (en haut) et de l'énergie déposée (en bas).

Entre parenthèses sont notées les deux voies utilisées pour la mesure de la température : e = évaporation et n = émission d'un  $C_n^+$ . Les lignes pleines signalent la température relative moyenne du plateau et les lignes pointillées les dispersions de ces moyennes.

Légende des projectiles :  $\square = H^+$  ;  $\circ = H_2^+$  ;  $\triangle = H_3^+$  ;  $\nabla = He^+$ .

**Courbes moyennes**

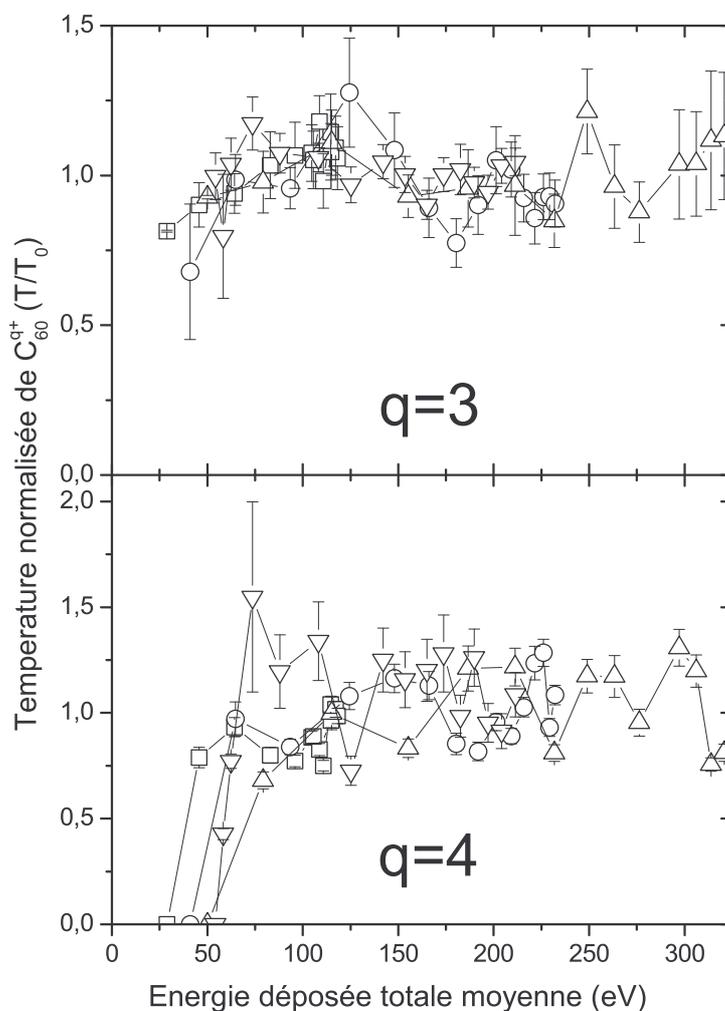
La température sur le plateau  $\tilde{T}_0$  est une grandeur intéressante :

$$\tilde{T}_0(q) = \frac{k_B T_0}{\Delta E_a} \quad (6.23)$$

Sur la Figure 123, les valeurs moyennes de  $\tilde{T}_0$  au plateau sont signalées par des lignes pleines et leurs dispersions par des lignes pointillées. Il est possible, en effet, de normaliser chacune de nos courbes par la température relative au plateau  $\tilde{T}_0$ , ce qui est équivalent à normaliser nos courbes par rapport à la température absolue au plateau  $T_0$  :

$$\frac{\tilde{T}(q)}{\tilde{T}_0(q)} = \frac{\frac{k_B T}{\Delta E_a}}{\frac{k_B T_0}{\Delta E_a}} = \frac{T}{T_0}$$

A partir de toutes ces courbes normalisées, une courbe moyenne a été bâtie pour chaque état de charge initial (Figure 124). Ces courbes permettent de faire disparaître les fluctuations locales. On peut ainsi dégager et comparer plus directement le comportement de la température des deux états de charge.



**Figure 124** Température normalisée du  $C_{60}^{3+}$  (en haut) et du  $C_{60}^{4+}$  (en bas) en fonction de l'énergie déposée moyenne.

Légende :  $\square = H^+$  ;  $\circ = H_2^+$  ;  $\triangle = H_3^+$  ;  $\nabla = He^+$ .

La température du  $C_{60}^{3+}$  est très constante sur toute la gamme d'énergie déposée : on remarquera tout de même une baisse significative aux faibles énergies déposées. Pour le  $C_{60}^{4+}$ , la température part de 0 (pas de fragmentation) pour ensuite monter rapidement et atteindre un plateau à partir de 150 eV pour tous les projectiles. Obtenir une température de 0 pour une énergie déposée non nulle montre la présence d'un seuil à atteindre pour que les réactions se produisent. L'énergie déposée moyenne n'est alors pas un paramètre satisfaisant.

En effet, au cours du chapitre (§ 6.1.2), de manière qualitative, un état des lieux des énergies nécessaires aux différents types de fragmentation : des zones énergétiques avaient été associées à chacun des processus. L'énergie déposée moyenne n'est en effet pas totalement adaptée, puisque l'ensemble des énergies considérées dans le calcul de la moyenne n'est pas liée strictement à l'évaporation et à la fission asymétrique. La présence du plateau peut alors être un artefact, puisque l'énergie déposée moyenne ne peut être reliée avec certitude avec l'augmentation de l'excitation induisant ces deux mécanismes. La remise en cause de la présence du plateau est d'une grande importance, puisqu'un plateau dans une courbe calorifique signale une transition de phase [185, 191, 207-209]. Rappelons, en effet, que Campbell et al. [185] ont mis en évidence une transition de phase entre « des distributions entièrement composées de fragments fullerènes vers des distributions entièrement composées de petits fragments » : le plateau de la courbe calorifique (signalant la transition) était observée entre 80 et 225 eV. Nous avons remarqué que ce résultat présentait des analogies fortes avec le taux de dissociation asymétrique (voir Figure 111).

#### 6.6.4 Energies d'activation

La température au plateau (relation 6.23) est inversement proportionnelle à la différence des énergies d'activation  $\Delta E_a$ . Les différences d'énergie d'activation sont ainsi accessibles à un facteur près. Le Tableau 9 rassemble toutes les mesures de différence d'énergie d'activation pour les deux états de charge étudiés. On remarquera tout particulièrement la grande similarité des valeurs numériques sur l'ensemble des projectiles. On peut également voir le changement de signe qui apparaît pour  $E_a(2)-E_a(6)$  entre les deux états de charge.

Pour la suite, je prendrai les valeurs moyennes des différences d'énergie d'activation relatives, données dans le Tableau 9, comme références lors des comparaisons et des applications numériques.

$\Delta E_a$	$\frac{1}{\tilde{T}_0(q)} = \frac{\Delta E_a}{k_B T_0}$							
	q=3				q=4			
	$H_{n=1,2,3}^{q+}$	$He^+$	$He^{2+}$	Moy.	$H_{n=1,2,3}^{q+}$	$He^+$	$He^{2+}$	Moy.
$E_a(2)-E_a(4)$	2,74	2,75		2,74	0,75	0,48		0,68
$E_a(2)-E_a(6)$	1,85	1,44		1,75	-0,82	-0,79		-0,81
$E_a(6)-E_a(4)$	0,73	1,18	0,85	0,84	1,37	0,94		1,26
$E_a(2)-E_a(e)$	6,77	6,77		6,77	2,12	2,31	2,39	2,21
$E_a(4)-E_a(e)$	3,98	4,02	3,98	3,99	1,27	1,73	1,70	1,45
$E_a(6)-E_a(e)$	4,87	5,28	4,55	4,89	2,78	2,89	3,24	2,89
R				1,7				1,5
Chen [25]								3,50
Diáz [22, 23]				0,72				

**Tableau 9 Energies d'activation relatives.**

Les données issues de collisions avec  $He^{2+}$ , non montrées jusqu'à présent, sont incomplètes pour cause de manque de statistiques sur certaines voies de dissociation. Les données  $H_{n=1,2,3}^{q+}$  ont été regroupées pour plus de lisibilité au vu de leur grande similarité ; dans le calcul des moyennes, un poids de trois a donc été attribué à ces données. Le facteur R (équation 6.25) est également donné pour comparaison avec les résultats précédents d'énergies d'activation.

### Cohérence des mesures

Pour vérifier la cohérence de l'ensemble de nos mesures, on peut combiner les différences d'énergie d'activation. En effet, les égalités suivantes doivent être vérifiées :

$$\begin{aligned}
 E_a(2) - E_a(4) &= K_1 = K_2 + K_3 = K_4 - K_5 \\
 E_a(2) - E_a(6) &= K_2 = K_1 - K_3 = K_4 - K_6 \\
 E_a(6) - E_a(4) &= K_3 = K_1 - K_2 = K_6 - K_5 \\
 E_a(2) - E_a(e) &= K_4 = K_2 + K_6 = K_1 + K_5 \\
 E_a(4) - E_a(e) &= K_5 = K_4 - K_1 = K_6 - K_3 \\
 E_a(6) - E_a(e) &= K_6 = K_3 + K_5 = K_4 - K_2
 \end{aligned}
 \tag{6.24}$$

Le Tableau 10 présente les résultats de ces recombinaisons. On constate la grande cohérence des énergies d'activation, qui sont, je le rappelle, basées sur la mesure de plusieurs intensités de pic décorréliées. Par conséquent, ce résultat nous assure de la cohérence des mesures de température et d'énergie d'activation réalisées.

	$H_{n=1,2,3}^{q+}$		$He^+$		$He^{2+}$	
	q=3					
$K_1$	2,58	2,79	2,62	2,75		
$K_2$	2,01	1,90	1,57	1,49		
$K_3$	0,89	0,89	1,31	1,26		0,57
$K_4$	6,72	6,72	6,72	6,77		
$K_5$	3,98	4,15	4,02	4,10		3,70
$K_6$	4,71	4,92	5,20	5,33	4,82	
	q=4					
$K_1$	0,55	0,85	0,15	0,58		0,69
$K_2$	-0,62	-0,66	-0,46	-0,58		-0,85
$K_3$	1,57	1,50	1,27	1,15		1,54
$K_4$	1,95	2,02	2,10	2,21		
$K_5$	1,37	1,41	1,83	1,94		
$K_6$	2,64	2,94	2,68	3,10		

**Tableau 10** Combinaisons des énergies d'activation relatives du Tableau 9 dans le but de vérifier la cohérence de nos mesures.

Les combinaisons suivent les relations données dans le texte : pour chaque projectile, la première (seconde) colonne correspond à la première (seconde) relation de 6.24.

### Comparaison entre les mesures : expérience et théorie

Nous comparons ici nos mesures de différence d'énergie d'activation avec les calculs réalisés par Chen et al. [25] sur l'état de charge 4. Par comparaison, entre des simulations basées sur la modélisation de type RRK des taux de peuplement et leurs résultats expérimentaux sur l'évaporation et la fission « super » asymétrique par collision avec  $Ar^{8+}$ , ils ont déterminé les énergies d'activation de l'émission  $C_4^+$  et  $C_2^+$ , et l'énergie interne du  $C_{60}^{4+}$  avant dissociation. A noter que l'émission du  $C_6^+$  est négligée bien que mesurée à 20 % de l'ensemble des voies fission ; ce n'est pas le cas de nos expériences avec un pourcentage très proche de 15 %. Comme paramètre de départ des calculs, les auteurs ont pris l'énergie d'activation pour l'évaporation,  $E_a = 7,06$  eV, déterminée par Wörgötter et al. [67] mais pour  $q=1$ . Comme avec nos observations, c'est l'évaporation qui est la voie prépondérante, puis l'émission  $C_4^+$  (7,20 eV) et  $C_2^+$  (7,55 eV) ; l'énergie interne est estimée être une distribution gaussienne centrée à  $E_i = 65$  eV et de largeur 12 eV.

En réalisant le rapport suivant :

$$R = \frac{E_a(2) - E_a(e)}{E_a(4) - E_a(e)} \quad (6.25)$$

on compare directement les valeurs numériques des différences d'énergie d'activation pour  $q=4$  : avec les évaluations de Chen et al.,  $[R = 3,50]$  ; nos valeurs donnent  $[R = 1,45]$  (voir également Tableau 11).

La différence est donc réelle entre les deux mesures expérimentales. Ces estimations d'énergie d'activation de Chen et al. [25] sont basées sur des assertions auparavant possibles mais considérées maintenant comme très improbables. Le pré-facteur, du modèle RRR, utilisé ( $1,6 \cdot 10^{15}$ ) est inférieur d'au moins un facteur  $10^4$  aux dernières estimations ( $10^{19}$ - $10^{21}$ ) [54, 55, 157]. De plus, l'énergie d'activation de l'évaporation considérée de Wörgötter et al. [67] a été mesurée non seulement pour l'état de charge 1, mais aussi selon une méthode (expliquée dans l'introduction) basée sur la connaissance du facteur Gspann qui à l'époque était sous-estimée (voir Introduction) : cette valeur n'est donc plus adaptée. Ces deux valeurs ne peuvent donc être considérées comme des références. De manière analogue, nos mesures sont fortement liées à la modélisation choisie (ici de type Arrhenius) qui doit être critiquée [56, 210, 211].

Ainsi, ce que nous retiendrons surtout ici est l'accord qualitatif évident entre les deux seules analyses expérimentales de ce type sur les barrières d'activation du  $C_{60}$  multichargé.

Réaction	q=2 $E_f - E_i$	q=3			q=4 $E_a$
		$E_f - E_i$ (*)	KER	$E_a$	
$C_{58}^{q+} + C_2^0$	10,19 [22]	8,83	0,44 [212]	9,27	7,06 [67]
$C_{58}^{(q-1)+} + C_2^+$	12,17 [22]	8,46	3,89 [213]	12,35	7,55 [25]
$C_{56}^{(q-1)+} + C_4^+$	13,06 (*)	9,46	4,07 [213]	13,53	7,20 [25]
$C_{54}^{(q-1)+} + C_6^+$	13,66 (*)	10,18	4,05 [213]	14,23	
R				0,72	3,5
R (nos résultats)				1,7	1,5

**Tableau 11 Energies d'activation expérimentales (q=4) et théoriques (q=3) (cf. texte).**

Les énergies d'activation  $E_a$  sont déterminées par la formule 6.26 ;  $E_f - E_i$  est la différence d'énergie entre l'état final et initial (cf. Figure 125 et équation 6.26) ; le KER est l'énergie cinétique dépensée lors de la fragmentation. L'astérisque signale les valeurs extrapolées à partir des résultats de Díaz-Tendero et al. [17].

Une autre comparaison est possible, mais avec des résultats de calculs théoriques. Díaz-Tendero et al. [22] ont calculé, par la méthode B3LYP, les énergies totales des fullerènes  $C_{60-2n}^{q+}$  pour  $n$  compris entre 0 et 5, et  $q=0,1,2$ , dans le but de déterminer les énergies nécessaires pour l'évaporation  $C_2^0$ , l'émission  $C_2^+$  et  $C_2^{2+}$ . En utilisant les résultats précédents de cette même équipe sur les énergies totales des petits fragments de carbone [23], il est possible d'étendre ces résultats vers les processus d'émission  $C_4^+$  et  $C_6^+$ .

En effet, les énergies d'activation sont données par la différence des énergies totales de la molécule initiale avec la somme des énergies totales des produits finaux [22] sommée avec le KER (pour *kinetic energy release*) de la réaction (cf. Figure 125) :

$$E_a = E_f - E_i + KER = [E(C_{m-2n}^{(q-r)+}) + E(C_{2n}^{r+})] - E(C_m^{q+}) + KER \quad (6.26)$$

avec ( $r=0$  ;  $n=1$ ) pour l'évaporation et ( $r=1$  ;  $n=1,2,3$ ) pour la fission « super » asymétrique.

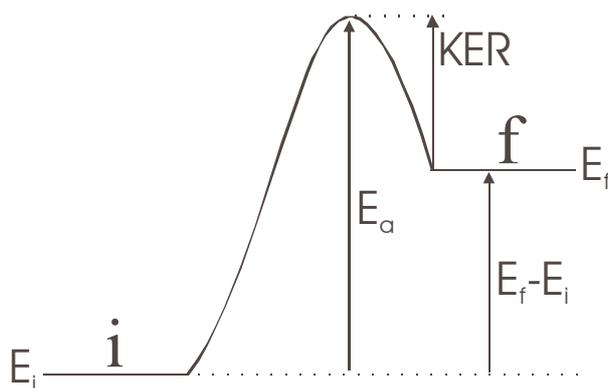


Figure 125 Définition de l'énergie d'activation d'une réaction.

Lorsque le système évolue de l'état initial *i* d'énergie  $E_i$  vers état final *f* d'énergie  $E_f$ , l'énergie d'activation  $E_a$  est dépensée au minimum.

Certains auteurs préfèrent parler d'énergie d'activation lorsque le KER est nul et de barrière d'activation dans le cas contraire : ce sont deux termes équivalents.

Les calculs de Díaz-Tendero et al. [22] donnent aussi les énergies totales des fullerènes de charge  $q=0-2$ . Ces calculs ont été menés sur l'ensemble des géométries des isomères de fullerènes possibles. Au départ, le  $C_{60}$  est considéré sous deux isomères : le premier est la forme icosaédrique standard (la plus stable) et le second est la transformation Stone-Wales (SW) [1] du premier (1,72 eV plus haute). A ces deux isomères, une unité  $C_2$  est extraite, menant à deux isomères du  $C_{58}$  liés par une transformation SW et quasi dégénérés en énergie (énergies déterminées par le calcul B3LYP). De ces deux isomères, les fullerènes de taille inférieure ( $n \leq 56$ ) sont déterminées en extrayant des unités  $C_2$  de pentagones adjacents<sup>47</sup> (justifié par une tension forte des liens  $\sigma$  entre ces pentagones). Comme il existe différents pentagones adjacents, toutes les possibilités sont explorées menant à plusieurs isomères. Pour compléter l'approche, chacun de ses isomères subit une transformation SW pour déterminer d'autres isomères stables. Parmi tous ces isomères d'un fullerène de taille  $n \leq 56$ , seul le plus stable est considéré pour la perte de  $C_2$  suivante.

Pour résumer, Díaz-Tendero et al. ont considéré les deux isomères SW du  $C_{n=60,58}$  et n'ont ensuite gardé que les isomères les plus stables pour  $C_{50 \leq n \leq 56}$ , isomères obtenus par modélisation de la perte successive de  $C_2$ . Ce schéma de calcul a été mené jusqu'à l'état de charge 2 et la taille 50 atomes de carbone.

Pour déterminer les énergies totales de l'état de charge 3, à partir des données de Díaz-Tendero et al. [22], la seule donnée manquante est l'énergie totale du  $C_{60}^{3+}$ . Les potentiels d'ionisation du  $C_{60}$  ont été de nombreuses fois étudiés (cf. bibliographie donnée dans l'Introduction) ; une dépendance linéaire a été mise en évidence :

$$PI(z) = w + \frac{27,2}{R_0} z$$

Pour être cohérent avec les données B3LYP, les deux premiers PI du  $C_{60}$  calculés par Díaz-Tendero et al. [22] doivent être considérés ; grâce à ces deux valeurs, nous obtenons les paramètres  $w = 3,91$  eV et  $R_0 = 8,42$  Å, ce qui nous permet d'estimer le troisième PI du  $C_{60}$  à 13,60 eV. Grâce à ce potentiel que l'on ajoute à l'énergie totale du  $C_{60}^{2+}$  donnée par Díaz-Tendero et al. [22], on obtient une valeur cohérente B3LYP de l'énergie totale du  $C_{60}^{3+}$ .

<sup>47</sup> Un  $C_{60}$  est constitué d'hexagones entouré de pentagones ; pour tous les isomères les fullerènes de taille inférieure, on retrouve des pentagones combinés à des chaînes constituées au minimum de 4 atomes de carbone [22].

Pour l'énergie d'activation de l'évaporation, les auteurs avancent une nécessaire modification due à la difficulté de correctement modéliser le dimère  $C_2^0$  par un calcul B3LYP<sup>48</sup> :

$$E_a(e) = E_a^{B3LYP}(e) - 1,12 \text{ eV}$$

Les énergies d'activation déduites pour les quatre voies étudiées sont données Tableau 11. A noter que les relations d'ordre (supérieur ou inférieur) entre les énergies d'activation sont indépendantes de la valeur de l'énergie totale du  $C_{60}^{3+}$ .

Enfin, le KER de chaque réaction étudiée ici est disponible grâce aux nombreuses mesures réalisées par l'équipe d'Innsbruck [212, 213]. Les valeurs des KER sont données dans le Tableau 11, ainsi que leur somme avec les énergies totales déduites des calculs de Díaz-Tendero et al. [22].

Par cette méthode, on obtient les énergies d'activation suivantes à  $q=3$  :  $E_a(e) = 9,27 \text{ eV}$ ,  $E_a(2) = 12,35 \text{ eV}$ ,  $E_a(4) = 13,53 \text{ eV}$ ,  $E_a(6) = 14,23 \text{ eV}$ .

On remarque immédiatement que, si l'évaporation est la voie prépondérante (comme dans les expériences), c'est l'émission  $C_2^+$  qui doit prédominer sur celle de  $C_4^+$  et enfin  $C_6^+$ . Les résultats expérimentaux (étude présentée ici et [25]) ne sont donc pas en accord avec les déductions des résultats théoriques.

### Discussion

Le travail entrepris par les théoriciens a été un gros travail d'investigation sur l'ensemble des isomères possibles. Cependant, les énergies totales des fullerènes considérés dans mes estimations sont celles des fullerènes les plus stables. Il est possible que les isomères des fullerènes formés par les fragmentations 6.16 ne soient pas les plus stables en énergie. Il est d'ailleurs possible qu'expérimentalement, plusieurs isomères de fullerènes soient formés pour une même fragmentation. Ce dernier point remet en cause la détermination des énergies d'activation par la mesure des intensités expérimentales puisque celle-ci suppose la formation d'un seul isomère. Dans le cas contraire, la mesure expérimentale serait alors une moyenne pondérée des énergies d'activation possibles sur l'ensemble des isomères formées.

Si l'on considère que les fullerènes ne sont formés exclusivement que de pentagones et d'hexagones, il existe par exemple 924 isomères du  $C_{56}$ . Théoriquement, le nombre de pentagones adjacents est un grand facteur d'instabilité. Par conséquent, le nombre d'isomères stables se trouve considérablement réduits : pour  $C_{56}$ , Díaz-Tendero et al. [22] en conservent 5. Cependant, d'un point de vue expérimental, il ne peut être exclu que beaucoup plus d'isomères soient suffisamment stables sur les temps typiques d'observation (pour nous 1  $\mu\text{s}$  pour  $C_{60}^+$ ).

Cette remarque est bien sûr tout aussi valable pour les petits agrégats de carbone. Par exemple, le  $C_2^+$  a un seul isomère qui est 6,9 eV plus élevée en énergie [23]. Dans le chapitre 4 (§ 4.4.2), nous avons mis en évidence la présence de  $C_4^+$  cyclique dans les réactions de fission « super » asymétrique de type 6.16c. L'isomère cyclique du  $C_4^+$  le plus stable a une énergie totale supérieure de 5,1 eV par rapport à l'isomère linéaire (qui est le plus bas énergétiquement). D'après la formule 6.26, la prise en compte d'isomères énergétiquement plus élevés augmente d'autant l'énergie d'activation. Avec les deux exemples donnés ici, cette augmentation est déjà de l'ordre de 50 % par rapport aux valeurs les plus basses :  $E_a(2) = 19,25 \text{ eV}$ ,  $E_a(4) = 18,63 \text{ eV}$ . On remarque d'ailleurs que ces énergies d'activation sont cohérentes avec les observations expérimentales.

Il serait alors nécessaire de déterminer les énergies d'activation pour toutes les combinaisons d'isomères possibles. Rien qu'en ne prenant en compte que les isomères les plus stables déterminés par Díaz-Tendero et al. [22], le nombre de combinaisons est considérable. Ce travail n'a pas encore été mené, mais c'est sans doute dans l'analyse des isomères des fullerènes que se trouve la conciliation entre théorie et expérience.

<sup>48</sup> La correction est estimée par les auteurs par comparaison avec d'autres méthodes de calculs connues pour être très précises pour  $C_2^0$ .

### 6.6.5 En conclusion

Une dernière remarque peut être faite. Nos mesures des différences d'énergie d'activation montrent une diminution avec l'état de charge, dans le cas où nous acceptons la supposition que les températures au plateau  $T_0$ , pour  $q=3$  et  $q=4$ , sont équivalentes : l'écart entre les barrières d'activation de chaque mécanisme décroîtrait lorsque la charge augmente. On peut exprimer cette relation par :

$$T_0|_{q=3} \approx T_0|_{q=4} \Rightarrow \Delta E_a(q=3) > \Delta E_a(q=4), \forall \Delta E_a$$

Les calculs de Díaz-Tendero et al. [17] montrent ce comportement entre les états  $q=1$  et  $q=2$  pour les énergies d'activation de l'évaporation et de l'éjection du  $C_2^+$ .

#### *Relations d'ordre des énergies d'activation avec la charge*

L'augmentation de la charge est susceptible d'influer sur la fragmentation, en la facilitant grâce à la tension coulombienne générée. On peut alors imaginer que les énergies d'activation pour un processus donné diminuent avec l'augmentation de la charge du fullerène parent.

Théoriquement, cette particularité se démontre aisément. On a vu précédemment comment les énergies d'activation sont déterminées en fonction des énergies totales (relation 6.26) :

$$E_a = -E(C_m^{q+}) + [E(C_{m-2n}^{(q-r)+}) + E(C_{2n}^{r+})] + KER$$

Pour un même processus, la différence d'énergie d'activation, pour deux états de charge différents  $q$  et  $q'$  ( $q < q'$ ), s'écrit :

$$\begin{aligned} E_a(q) - E_a(q') &= [-E(C_m^{q+}) + E(C_m^{q'+})] - [-E(C_{m-2n}^{(q-r)+}) + E(C_{m-2n}^{(q'-r)+})] + [KER(q) - KER(q')] \\ &\Rightarrow E_a(q) - E_a(q') = PI(C_m^{q+}) - PI(C_m^{q'+}) + [KER(q) - KER(q')] \end{aligned}$$

Dans nos cas d'évaporation directe et de fission « super » asymétrique, l'état initial est un  $C_{60}$  de charge  $q$  :

$$E_a(q) - E_a(q') = PI(C_{60}^{q+}) - PI(C_{60-2n}^{(q-r)+}) + [KER(q) - KER(q')]$$

On sait que le  $C_{60}$  est le fullerène le plus stable : à même degré d'ionisation, ces potentiels d'ionisation sont supérieurs à ceux des autres fullerènes, ainsi :

$$PI(C_{60}^{q+}) - PI(C_{60-2n}^{(q-r)+}) > 0$$

De plus, le KER d'une réaction augmente avec l'augmentation de l'état de charge d'un des fragments produits [213] :

$$q < q' \Rightarrow KER(q) - KER(q') > 0$$

Alors pour un même un processus, quelque soit  $n$  et  $r$  :

$$q < q' \Rightarrow E_a(q) > E_a(q')$$

Expérimentalement, Matt et al. [214] avaient trouvé une telle évolution pour l'évaporation de  $C_{60}^+$  et  $C_{60}^{2+}$ , où  $E_a(C_{60}^+) > E_a(C_{60}^{2+})$ , même si les valeurs sont d'un facteur deux inférieur aux valeurs maintenant admises. Dans un autre article [55], en utilisant la mesure de la distribution d'énergie cinétique et le facteur Gspann comme proposé par Klots (voir Introduction), Matt et al. ont observé la dépendance opposée pour  $q=1,2,3$ , mais avec des différences équivalentes aux barres d'erreur.

#### *Propriétés générales des énergies d'activation*

Nous avons ainsi montré par cette étude que les relations d'ordre entre les énergies d'activation du  $C_{60}^{q=3,4+}$  évoluaient avec les états de charge. Si l'évaporation est la voie dominante pour ces deux états de charge, suivi de l'émission d'un  $C_4^+$ , l'émission d'un  $C_2^+$  devient prépondérante devant l'émission d'un  $C_6^+$ , lorsque  $q$  passe de 3 à 4.

Il est également apparu que la voie évaporation diminuait en importance devant l'ensemble des voies de fission asymétrique lorsque l'état de charge du parent augmente. Nous montrons ainsi que l'état de charge de la molécule parent est une grandeur essentielle pour la prépondérance des voies de fragmentation.

Enfin, la température des  $C_{60}^{q=3,4+}$ , mesurée grâce à un modèle d'Arrhénius, a montré une faible évolution sur notre gamme de vitesse ou d'énergie déposée, puisqu'un plateau s'étend sur une très large majorité de notre gamme.

Je formalise ici mathématiquement l'ensemble des comportements observés et déduits sur les énergies d'activation de l'évaporation directe et de la fission « super » asymétrique du fullerène chargé trois et quatre fois (réactions 6.16) :

- les énergies d'activation sont dépendantes de la charge : pour  $C_{60}^{q+}$ ,  $\forall q, E_a \Rightarrow E_a = E_a(q)$
- pour  $q=3$  :  $E_a(e) < E_a(4) < E_a(6) < E_a(2)$
- pour  $q=4$  :  $E_a(e) < E_a(4) < E_a(2) < E_a(6)$
- $q < q' \Rightarrow E_a(q) > E_a(q')$
- $\forall n, n', n'' : |E_a(n) - E_a(e)| > |E_a(n') - E_a(n'')|$  pour  $q=3$  et 4
- $T_0|_{q=3} \approx T_0|_{q=4} \Rightarrow \Delta E_a(q=3) > \Delta E_a(q=4), \forall \Delta E_a$

### ***Critique de la méthode et extension possible***

L'utilisation de la formule d'Arrhénius est en elle-même critiquable : d'autres expressions plus sophistiquées existent. De plus, la formule d'Arrhénius ou RRK envisage la fragmentation d'un système comme un ensemble de voies possibles où chacune se voit associer une probabilité. Cette approche statistique n'est pas réaliste puisqu'un système excité ne prend qu'une seule voie de fragmentation et n'en voit pas plusieurs. Elle reste toutefois une approximation valide, au vu des énergies en jeu<sup>49</sup>, et facilement applicable.

Une extension possible, à ce modèle, est l'introduction de l'énergie libre<sup>50</sup> c'est-à-dire de l'entropie. Bréchnignac et al. [210, 211] avaient tenté de mettre en évidence l'importance de considérer l'entropie dans l'étude de la fragmentation d'agrégats de  $Sr_{19}^{3+}$  et  $K_{54}^{3+}$ . Dans la formule d'Arrhénius, en remplaçant l'énergie d'activation par l'énergie libre [211], les résultats théoriques ont semblé montrer un meilleur accord avec les expériences. Les agrégats  $Sr_{19}^{3+}$  étudiés dans [211] par l'équipe de C. Bréchnignac sont relativement de petite taille comparée au fullerène  $C_{60}$ . L'entropie, étant, pour schématiser, proportionnelle à la taille du système, est sans doute encore plus importante pour le fullerène.

<sup>49</sup> Les énergies d'activation des quatre processus étudiés sont toujours très inférieures aux énergies déposées moyennes.

<sup>50</sup> Énergie libre  $F$  :  $F = E + TS$  où  $E$  est l'énergie,  $T$  la température,  $S$  l'entropie.

# Chapitre 7. CONCLUSION

---

J'ai présenté dans ce manuscrit la première étude complète de la dynamique du  $C_{60}$  excité par impact d'ions monochargés.

En premier lieu, la première mesure des sections efficaces absolues des différents processus de désexcitation (ionisation, capture, évaporation, fission asymétrique et multifragmentation) a été effectuée. L'évolution des différents processus sur toute notre gamme de vitesse ( $0,1 \leq v \leq 2,5$  u.a.) et d'énergie déposée a ainsi pu être établi.

L'ionisation et la capture ont montré une indépendance de la nature du projectile lorsque leurs sections efficaces sont représentées avec la vitesse de collision. Ce résultat est en accord avec les nombreux traitements théoriques de ces phénomènes, qui placent la comparaison entre la vitesse du projectile et la vitesse orbitale de l'électron au centre du problème.

La recherche de lois d'échelle pour les sections efficaces des processus de fragmentation - et en particulier la multifragmentation - a montré l'importance de l'énergie totale déposée, un paramètre quantitatif de l'excitation énergétique de la molécule après la collision.

La spectroscopie des électrons à  $35^\circ$ , à la fois simple et en corrélation avec les ions de recul, a également été menée sur le  $C_{60}$ .

Les spectres d'électrons mesurés ont montré, quel que soit le système collisionnel, une structure dominante piquée à haute énergie (5-20 eV), contrairement à toutes les études existantes sur des cibles atomiques ou moléculaires. La caractérisation de cette structure (maximum, moyenne et largeur à mi-hauteur) n'a montré aucune similitude avec des processus standards (ECC, collision binaire ...). Toutefois, le comportement aux hautes énergies électroniques correspond à une loi empirique de Rudd énoncé pour des cibles atomiques : ce résultat semble établir l'universalité de cette loi.

Pour espérer comprendre la présence de cette structure atypique, une simulation CTMC (*Classical Trajectory Monte-Carlo*) et un calcul quantique ont été entrepris : cette structure s'expliquerait ainsi par un puits de potentiel qui empêche les électrons de trop faible énergie d'être ionisé. Ce puits est lié aux composantes sphériques du potentiel du  $C_{60}$  et à la présence de fort moment angulaire.

Les spectres d'électrons en corrélation avec les ions de recul ont mis en lumière une connexion entre l'énergie interne de la molécule après la collision et l'énergie cinétique des électrons éjectés.

En se basant sur les sections efficaces absolues, des taux d'abondance des processus de fragmentation les uns par rapport aux autres ont été élaborés.

Ces taux, corrélés avec l'évolution des distributions en taille des fragments chargés détectés suivant l'énergie déposée, ont, dans certains cas, montré de fortes analogies avec une courbe calorifique du  $C_{60}$ . Une transition existe entre une phase où la cage fullerène est conservée (ionisation, évaporation et fission asymétrique) et une phase où seuls de petits agrégats de carbone sont produits (multifragmentation).

Nous avons également vu que la distribution de taille des fragments était fortement liée à l'énergie déposée moyenne. Ce dernier résultat apparaît comme un résumé de toutes nos études sur l'influence de l'énergie déposée.

### *Perspectives*

L'extension de la mesure des sections efficaces absolues de la multiplicité des événements de multifragmentation vers d'autres projectiles permettraient de compléter l'étude relative déjà entreprise sur  $\text{He}^{2+}$ - $\text{C}_{60}$ .

Le calcul quantique sur les sections efficaces d'émission électronique, actuellement en développement, a montré l'existence de résonances de forme. Une étude expérimentale spécifique devra être menée pour confirmer l'existence de telles structures.

# ANNEXE : ÉQUILIBRE DE CHARGE

---

## *Origine du problème*

La base de données SRIM 2003 [159] donne uniquement des pouvoirs d'arrêt. Le pouvoir d'arrêt se définit comme la perte d'énergie du projectile par unité de longueur du matériau cible traversé. C'est une grandeur issue des études d'interaction ions-surface et très adaptée à ce domaine. Dans notre étude du C<sub>60</sub>, nous préférons parler en terme d'énergie déposée. Le passage énergie déposée-pouvoir d'arrêt est possible par la relation suivante :

$$E_{\text{dep}} = \frac{dE}{dx} \partial x \quad (\text{A.1})$$

qui nécessite la connaissance de la grandeur  $\delta x$  qui est l'épaisseur du milieu cible considéré. Dans le chapitre 3, nous avons déterminé cette grandeur  $\delta x$  pour le C<sub>60</sub> égale à 6,7 Å. C'est en utilisant cette valeur que nous avons déterminé toutes les énergies déposées nucléaires des projectiles employés et surtout l'énergie déposée électronique de He<sup>+</sup> (cf. chapitre 3).

La valeur de cette épaisseur  $\delta x$  est importante. En effet, les données de pouvoir d'arrêt accessibles par SRIM 2003 [159] ne sont valables que si le projectile atteint sa charge d'équilibre lors de l'interaction avec la cible. En conséquence, l'estimation de l'énergie déposée à partir des pouvoirs d'arrêt de SRIM ne peut être valable que si  $\delta x$  est suffisamment importante pour que la charge d'équilibre soit atteinte.

Le but est donc ici de déterminer si  $\delta x = 6,7 \text{ \AA}$  est dans cette limite de validité.

## *Méthode d'analyse*

Lorsqu'un faisceau incident d'intensité  $I_0$  traverse un milieu homogène de densité  $n$  et de longueur  $\ell$ , l'intensité  $I$  du faisceau sortant s'exprime par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-n\sigma_{\text{tot}}\ell}$$

où  $\sigma_{\text{tot}}$  est la section efficace de collision totale.

Par analogie, l'intensité du faisceau en un point  $x$  du milieu traversé est donné par :

$$I(x) = I_0 e^{-n\sigma_{\text{tot}}x}$$

La dérivée de  $I(x)$  par rapport à  $x$  donne l'évolution de l'intensité du faisceau en tous points du milieu traversé :

$$\frac{dI(x)}{dx} = -n\sigma_{\text{tot}} I(x)$$

que l'on peut exprimer par :

$$\frac{dI(x)}{ndx} = -\sigma_{\text{tot}} I(x)$$

Nous bâtissons ainsi des équations couplées nous donnant l'évolution du faisceau incident en fonction des différentes réactions possibles avec la cible. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés

aux projectiles  $H^+$  et  $He^+$  dans une cible de carbone (c'est la densité qui spécifie la nature fullerène de la cible, comme dans le chapitre 3).

Pour l'hydrogène, les réactions possibles sont :

- la capture :  $H^+ \rightarrow H^0$ , de section efficace  $\sigma_c$ .
- le « stripping » :  $X^0 \rightarrow X^+ + e^-$ , de section efficace  $\sigma_s$ .

La double capture produisant un projectile négatif est négligée pour notre de gamme de vitesse (0,1–2,3 u.a.). Les équations couplées sont alors :

$$\begin{cases} \frac{dI[H^+]}{n \, dx} = -\sigma_c I[H^+] + \sigma_s I[H^0] \\ \frac{dI[H^0]}{n \, dx} = -\sigma_s I[H^0] + \sigma_c I[H^+] \end{cases} \quad (\text{A.2a})$$

Pour l'hélium, qui porte deux électrons dans son état neutre, le nombre de réactions est plus important :

- la capture :  $He^+ \rightarrow He^0$  et  $He^{2+} \rightarrow He^+$
- le « stripping » :  $He^0 \rightarrow He^+$  et  $He^+ \rightarrow He^{2+}$
- la double capture :  $He^{2+} \rightarrow He^0$
- le double « stripping » :  $He^0 \rightarrow He^{2+}$

Pour la suite les sections efficaces de ces réactions seront notées  $\sigma_{qp}$  pour la réaction  $He^{q+} \rightarrow He^{p+}$ .

On obtient ainsi un ensemble de trois équations couplées.

$$\begin{cases} \frac{dI[He^+]}{n \, dx} = +\sigma_{01} I[He^0] - (\sigma_{10} + \sigma_{12}) I[He^+] + \sigma_{21} I[He^{2+}] \\ \frac{dI[He^0]}{n \, dx} = -(\sigma_{01} + \sigma_{02}) I[He^0] + \sigma_{10} I[He^+] + \sigma_{20} I[He^{2+}] \\ \frac{dI[He^{2+}]}{n \, dx} = +\sigma_{02} I[He^0] + \sigma_{12} I[He^+] - (\sigma_{21} + \sigma_{20}) I[He^{2+}] \end{cases} \quad (\text{A.2b})$$

### **Sections efficaces de capture et de « stripping » : règle de Bragg**

Il n'existe pas toujours de sections efficaces de capture et de « stripping » sur le carbone sur toute notre gamme de vitesse. Dans ce cas-là, la règle de Bragg est utilisée.

La règle de Bragg, qui est une règle empirique, dit que, quel que soit le processus, la section efficace d'un processus sur une molécule est équivalente à la somme des sections efficaces de ces constituants. Ainsi par exemple, la section efficace de capture du  $CO_2$  est, d'après la règle, égale à :

$$\sigma_c(CO_2) = \sigma_c(C) + 2\sigma_c(O)$$

Dans la majorité des cas où cette règle a pu être vérifiée, elle est apparue satisfaisante. A noter également que dans le chapitre 3 sur l'énergie déposée, nous avons montré que la section efficace d'arrêt du  $C_{60}$  était équivalente à la section efficace d'arrêt de 60 atomes de carbone (§ 3.1.1).

Ainsi en utilisant cette règle, il a été possible d'estimer les sections efficaces de capture et de « stripping » pour l'hydrogène et l'hélium sur du carbone. Les Figure 126 et Figure 127 montrent les sections efficaces considérées pour la résolution des équations couplées A.2a et A.2b.

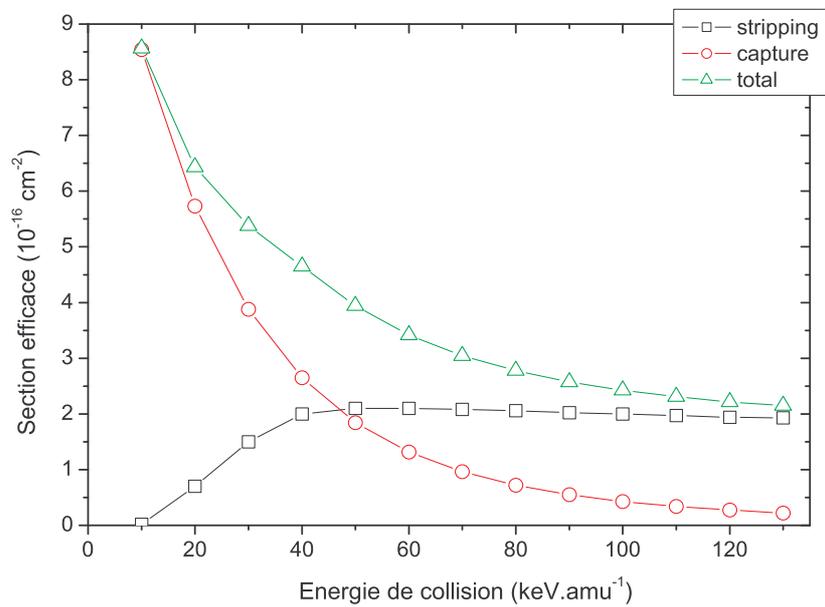


Figure 126 Sections efficaces de capture de  $H^+$  et de « stripping » de  $H^0$  sur C.

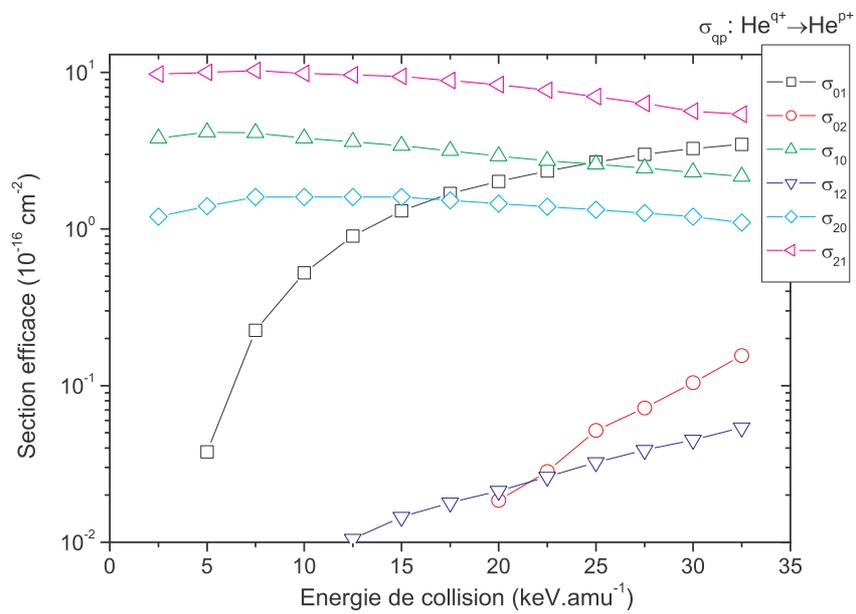


Figure 127 Sections efficaces des réactions possibles de  $He^0$ ,  $He^+$ ,  $He^{2+}$  sur C.

### Résultat : distance de charge d'équilibre

Les équations couplées A.2a et A.2b sont résolues numériquement pour différentes vitesses de collision. Les sections efficaces prises pour le calcul sont celles des Figure 126 et Figure 127. La densité de la cible est prise égale à  $n=1,13 \cdot 10^{23}$  atomes.cm<sup>-3</sup> comme dans le chapitre 3 (où ce choix est expliqué § 3.1.1).

Les équations A.2a sont résolues pour un faisceau incident de H<sup>+</sup>, c'est-à-dire pour les conditions initiales :  $I[H^+] = I_0$  et  $I[H^0] = 0$ . Pour les équations A.2b, le faisceau initial est He<sup>+</sup> ; les conditions initiales sont alors :  $I[He^+] = I_0$  et  $I[He^0] = I[He^{2+}] = 0$ .

La Figure 128 montre la fraction de charge  $F^+$  pour l'hydrogène en fonction de l'épaisseur de la cible et pour diverses énergies de collision qui couvrent entièrement notre gamme de vitesse expérimentale. La fraction de charge  $F^+$  est le pourcentage de H<sup>+</sup> dans le faisceau :

$$F^+ = \frac{I(H^+)}{I(H^+) + I(H^0)} \quad (\text{A.3a})$$

A 6,7 Å, sur toute la gamme de vitesse explorée,  $F^+$  est pratiquement à l'équilibre. Aux incertitudes des sections efficaces près, nous considérons que la charge d'équilibre est atteinte par H<sup>+</sup> avec le C<sub>60</sub> sur notre gamme de vitesse. Cependant, à 6,7 Å, nous sommes en limite de validité : la charge d'équilibre est atteinte juste autour de cette valeur particulièrement pour les hautes vitesses. L'utilisation des données de SRIM 2003 dans ce cas est donc limite. Je rappelle toutefois que pour H<sup>+</sup> nous n'utilisons les données de SRIM que pour déterminer le pouvoir d'arrêt nucléaire qui est négligeable sur notre gamme de vitesse par rapport au pouvoir d'arrêt électronique.

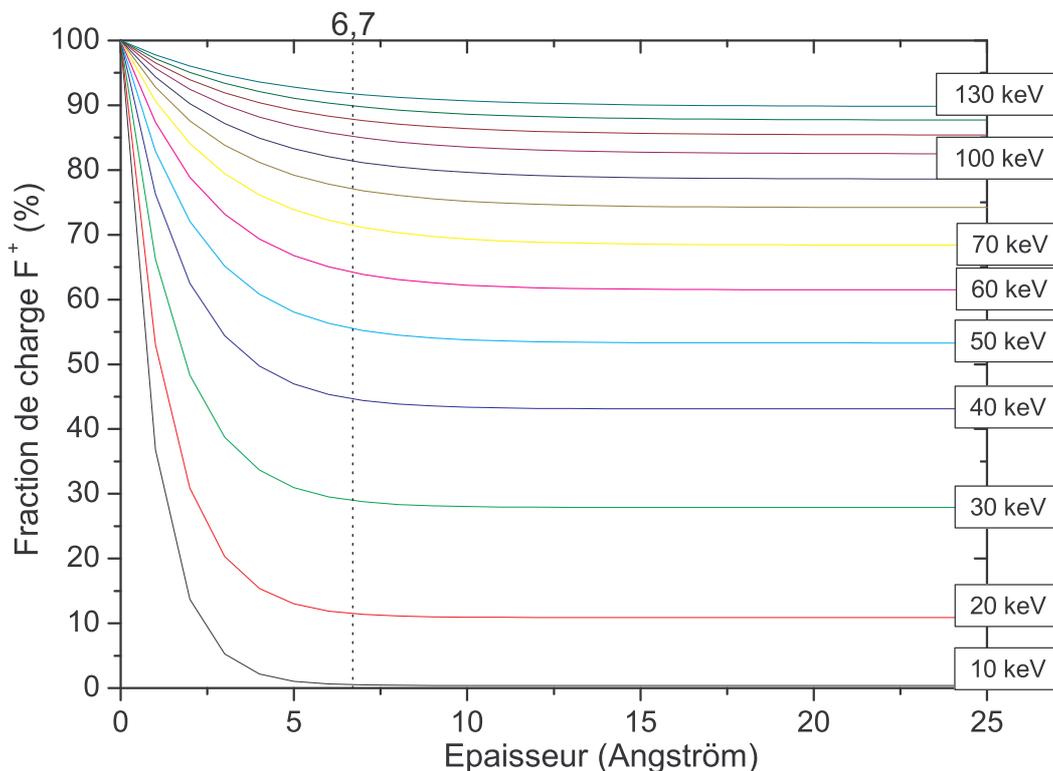


Figure 128 Fraction de charge  $F^+$  de H<sup>+</sup> en fonction de l'épaisseur de la cible de C et pour des énergies de collision allant de 10 à 130 keV.

La ligne verticale pointillée signale 6,7 Å, l'épaisseur équivalente du C<sub>60</sub> (cf. chapitre 3).

La Figure 129 montre les fractions de charge  $F^0$ ,  $F^+$  et  $F^{2+}$  pour un faisceau de  $\text{He}^+$  à 130 keV sur une cible de C en fonction de l'épaisseur de la cible. Les fractions de charge sont définies comme dans la formule A.3a :

$$F^{q+} = \frac{I(\text{He}^{q+})}{I(\text{He}^{2+}) + I(\text{He}^+) + I(\text{He}^0)} \quad (\text{A.3b})$$

La charge d'équilibre est atteinte autour de 4 Å ce qui est nettement inférieure au 6,7 Å du  $\text{C}_{60}$ . Comme le cas à 130 keV est le plus critique (nous le voyons Figure 127 les sections efficaces de presque tous les processus sont à leur maximum), on peut considérer que l'équilibre de charge est atteint pour un faisceau de  $\text{He}^+$  interagissant avec un  $\text{C}_{60}$ , sur toute notre gamme de vitesse.

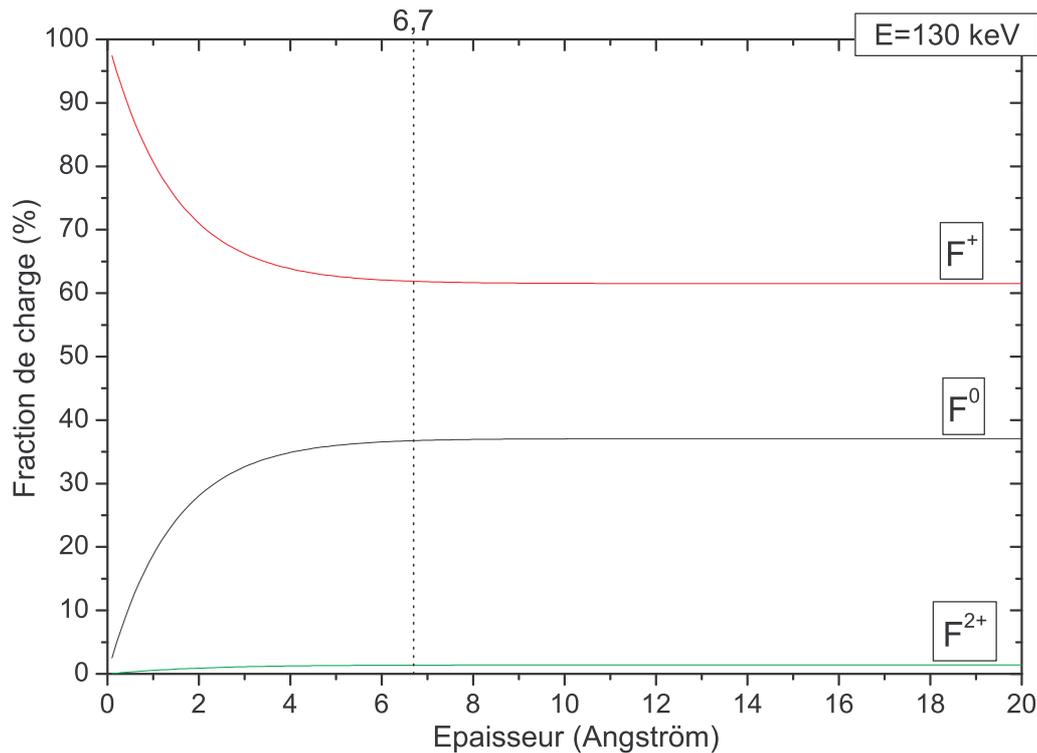


Figure 129 Fractions de charge de  $\text{He}^0$ ,  $\text{He}^+$  et  $\text{He}^{2+}$  pour un faisceau incident de  $\text{He}^+$  à 130 keV sur du C.

### Conclusion

L'utilisation des résultats de la base de données SRIM 2003 pour les pouvoirs d'arrêt est justifiée par cette étude. Il a été, en effet, montré que des faisceaux de  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$  atteignent leur état de charge d'équilibre pour l'épaisseur équivalente du  $\text{C}_{60}$  (6,7 Å). Or, cette condition de validité est celle des données de SRIM 2003.

La formule A.1 peut donc être appliquée avec des pouvoirs d'arrêt à l'équilibre de charge et une épaisseur équivalente de 6,7 Å.



# INDEX DES FIGURES

---

FIGURE 1	EXEMPLES DE STRUCTURES GEOMETRIQUES PROCHES DU $C_{60}$ .	9
FIGURE 2	SIMULATION DU TUBE ACCELERATEUR AVEC UN FAISCEAU DE PROTON A 11 KEV. ...	10
FIGURE 3	SIMULATION DE LA CHAMBRE DE COLLISION.	10
FIGURE 4	APPLICATIONS UTILISANT LE $C_{60}$ .	15
FIGURE 5	LE FULLERENE $C_{60}$ EST CONSTITUE D'HEXAGONES ET DE PENTAGONES.	16
FIGURE 6	EXEMPLES D'AGREGATS.	18
FIGURE 7	SPECTRES TOTAUX DE COLLISIONS ATOME- $C_{60}$ .	20
FIGURE 8	EXEMPLE DE L'EVAPORATION DU $C_{60}^+$ .	21
FIGURE 9	FIGURES DE CORRELATION ENTRE IONS DE RECUIL POUR DES COLLISIONS ATOME- $C_{60}$ .	23
FIGURE 10	COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE DES POTENTIELS D'IONISATION DU $C_{60}$ .	27
FIGURE 11	ENERGIES D'ACTIVATION EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE M DE L'ION PARENT CHARGE 4 FOIS [25]	31
FIGURE 12	EVOLUTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION POUR L'EVAPORATION DES FULLERENES $C_N^+$ EN FONCTION DE LEUR TAILLE ( $46 \leq N \leq 78$ ) [62]	32
FIGURE 13	MESURES EXPERIMENTALES DES SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION DE FULLERENES.	33
FIGURE 14	SECTIONS EFFICACES EXPERIMENTALES DU SYSTEME $He^{2+} - C_{60}$ [52, 74, 75]	34
FIGURE 15	COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE DES ETATS ADIABATIQUES DU SYSTEME ( $C_{60} - He$ ) $^{2+}$	37
FIGURE 16	SECTIONS EFFICACES THEORIQUES DE SIMPLE (SC) ET DOUBLE (DC) ECHANGE DE CHARGE DE $He^{2+} + C_{60}$ [76]	38
FIGURE 17	COLLISION AVEC EJECTION D'UN ELECTRON.	39
FIGURE 18	EXEMPLES DE SPECTRES D'ELECTRONS PRESENTANT DES STRUCTURES TYPIQUES ET BIEN CONNUES (REPRIS DE [82])	41
FIGURE 19	SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS EMIS A $35^\circ$ PAR LA COLLISION $^{18}O^{8+} \rightarrow C_{60}$ A 4,4 KEV/AMU.	43
FIGURE 20	DESCRIPTION D'UNE RESONANCE DE FORME SELON TROIS CAS DE L'ENERGIE ELECTRONIQUE.	45
FIGURE 21	SPECTRES DE PHOTOELECTRON POUR UNE ENERGIE D'EXCITATION COMPRISE ENTRE 21 ET 108 eV [106]	46
FIGURE 22	SPECTRE DE MASSE ILLUSTRANT LA SEPARATION DES FAISCEAUX D'IONS $^4He^{2+}$ ET $H_2^+$	50
FIGURE 23	SCHEMA DE LA LIGNE DE FAISCEAU.	51

FIGURE 24 PHOTOGRAPHIE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL. ....	52
FIGURE 25 ILLUSTRATIONS SUR LA PULSATION DU FAISCEAU. ....	53
FIGURE 26 RELATION ENTRE LA DUREE DU PULSE FAISCEAU ET LA DUREE DU SIGNAL DE COMMANDE ELECTRONIQUE. ....	54
FIGURE 27 COMPARAISON DES MESURES DE PRESSION DE VAPEUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. ....	57
FIGURE 28 ILLUSTRATION DE LA CHAMBRE DE COLLISIONS. ....	58
FIGURE 29 SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE A DEUX CHAMPS. ....	59
FIGURE 30 CABLAGE DES ELECTRODES DE GARDE DE LA ZONE D'EXTRACTION. ....	63
FIGURE 31 ILLUSTRATION DU COMPORTEMENT DES GALETTES A MICRO-CANAU. ....	64
FIGURE 32 COUPE TRANSVERSE DU SPECTROMETRE DE TEMPS DE VOL A DEUX CHAMPS DES ELECTRONS. ....	65
FIGURE 33 EFFICACITE DE DETECTION DE LA CELLULE DE TEMPS DE VOL DES ELECTRONS, CALCULEE GRACE A UNE SIMULATION MONTE-CARLO. ....	65
FIGURE 34 SCHEMA ILLUSTRANT LE MONTAGE ET LE PRINCIPE DE L'ANALYSEUR MIROIR CYLINDRIQUE UTILISE POUR ANALYSER EN ENERGIE LES ELECTRONS EJECTES PAR COLLISION AVEC LE C <sub>60</sub> . ....	66
FIGURE 35 TEMPS DE VOL DES ELECTRONS DANS LE CMA EN FONCTION DE LEUR ENERGIE. ....	67
FIGURE 36 ILLUSTRATIONS DU PRINCIPE DE SECTION EFFICACE. ....	68
FIGURE 37 EVOLUTION DE L'EFFICACITE DE DETECTION DE LA CELLULE DE TEMPS DE VOL DES IONS EN FONCTION DU CHAMP EXTRACTEUR. ....	70
FIGURE 38 EVOLUTION DE L'EFFICACITE DE DETECTION IONIQUE EN FONCTION DE LA POST- ACCELERATION. ....	71
FIGURE 39 EVOLUTION DE L'EFFICACITE DE DETECTION GRACE AU DISPOSITIF DE REPULSION DES ELECTRONS SECONDAIRES [135] ....	72
FIGURE 40 EFFICACITE DE DETECTION ELECTRONIQUE DE LA CELLULE DE TEMPS DE VOL. ....	73
FIGURE 41 COMPARAISON DES SPECTRES MESURES AVEC DES SPECTRES DE SECTIONS EFFICACES ABSOLUES CONSIDERES COMME REFERENCE. ....	75
FIGURE 42 EFFICACITE DE DETECTION DU CMA. ....	76
FIGURE 43 TRAJECTOIRE DU FAISCEAU PROJECTILE DE 11 keV DANS LA ZONE DE COLLISION SOUS UN CHAMP D'EXTRACTION CONTINUE, SIMULEE GRACE AU LOGICIEL SIMION. ....	77
FIGURE 44 ETUDE DU DELAI DE DECLENCHEMENT DE L'EXTRACTION. ....	79
FIGURE 45 SCHEMA DE L'ETAPE DE TRAITEMENT ELECTRONIQUE EN MODE DE FONCTIONNEMENT OPTIMISE POUR LES EXPERIENCES EInCo ET InCo. ....	81
FIGURE 46 SCHEMA DE L'ELECTRONIQUE POUR LE FONCTIONNEMENT DU CMA. ....	82
FIGURE 47 CABLAGE POUR LES CORRELATIONS IONS DE REcul ET ELECTRONS DEFINIS EN ENERGIE (DU CMA). ....	83
FIGURE 48 ILLUSTRATION DE LA CORRECTION EN EFFICACITE DE DETECTION ET EN CORRELATIONS TRONQUEES AVEC LA CORRECTION D'UN SPECTRE D'EVENEMENT A 1 ION DETECTE. ....	85
FIGURE 49 DEFINITION DES GRANDEURS UTILISEES DANS LE CALCUL D'ENERGIE DEPOSEE. ....	89
FIGURE 50 DISTRIBUTIONS DE L'ENERGIE DEPOSEE ELECTRONIQUE PAR LES PROTONS DANS LE C <sub>60</sub> . ....	90
FIGURE 51 ILLUSTRATION DE LA DEPENDANCE EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION DE L'ENERGIE DEPOSEE QUI EST PRESENTEE ICI POUR DIFFERENTS PARAMETRES D'IMPACT FIXES (EN U.A.). ....	91
FIGURE 52 SECTION EFFICACE D'ARRET DU C <sub>60</sub> PAR ATOME DE CARBONE. ....	92
FIGURE 53 EPAISSEUR EQUIVALENTE DE LA FEUILLE DE CARBONE ΔX EN FONCTION DE LA VITESSE DU PROTON. ....	93

FIGURE 54 ENERGIE ELECTRONIQUE MOYENNE DEPOSEE PAR UN HYDROGENE SUR UN C <sub>60</sub> EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES METHODES DE CALCULS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX. ....	94
FIGURE 55 COMPARAISON ENTRE L'ENERGIE DEPOSEE ELECTRONIQUE ET NUCLEAIRE POUR L'IMPACT D'UN PROTON. ....	95
FIGURE 56 ENERGIE MOYENNE DEPOSEE PAR UN HELIUM SUR UN C <sub>60</sub> EN FONCTION DE L'ENERGIE DE COLLISION. COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES METHODES DE CALCULS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX. ....	97
FIGURE 57 COMPARAISON DES SPECTRES DE TEMPS DE VOL DE COLLISIONS AVEC LE C <sub>60</sub> DE H <sub>n=1,2,3</sub> <sup>+</sup> / He <sup>+</sup> . ....	99
FIGURE 58 COMPARAISON QUANTITATIVE DE TAUX RELATIFS EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION ET DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	101
FIGURE 59 TAUX RELATIFS DE PRODUCTION DE C <sub>p=1,7,11</sub> <sup>+</sup> EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION ET DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	102
FIGURE 60 SPECTRES TOTAUX DES COLLISION H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>60</sub> A 20 KEV ET H <sup>+</sup> +C <sub>60</sub> A 100 KEV.....	104
FIGURE 61 SECTION EFFICACE DE FORMATION DU C <sub>60</sub> <sup>2+</sup> NON FRAGMENTE. ....	106
FIGURE 62 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES σ <sup>q+</sup> POUR LA PRODUCTION DES FULLERENES AVEC LE SYSTEME COLLISIONNEL H <sup>+</sup> +C <sub>60</sub> EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION.....	107
FIGURE 63 SPECTRE DE TEMPS DE VOL DES FULLERENES PRODUITS PAR LA COLLISION H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + C <sub>60</sub> A 110 KEV.....	109
FIGURE 64 SECTIONS EFFICACES σ <sub>60</sub> <sup>q+</sup> (PRODUCTION DE C <sub>60</sub> <sup>q+</sup> STABLE) EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION.....	111
FIGURE 65 SECTION EFFICACE DE PRODUCTION DU C <sub>60</sub> <sup>2+</sup> STABLE EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION ET DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	112
FIGURE 66 COMPARAISON ELECTRON-PROTON DES SECTIONS EFFICACES σ <sub>60</sub> <sup>q+</sup> EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION.....	113
FIGURE 67 COMPARAISON PROTON-ELECTRON DES SECTIONS EFFICACES ABSOLUES σ <sub>e</sub> <sup>q</sup> D'EVAPORATION DU C <sub>60</sub> <sup>q+</sup> EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION ET DE LA CHARGE Q. ....	114
FIGURE 68 TAUX D'IONISATION T <sub>1</sub> EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	115
FIGURE 69 EVOLUTION DES SECTIONS EFFICACES DE CAPTURE σ <sub>60</sub> <sup>+</sup> (c) (POINTS OUVERTS) ET D'IONISATION σ <sub>60</sub> <sup>+</sup> (i) (POINTS PLEINS) EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION.....	116
FIGURE 70 TAUX D'IONISATION T <sub>1</sub> POUR L'EVAPORATION DU C <sub>60</sub> <sup>+</sup> .....	118
FIGURE 71 SECTIONS EFFICACES DE CAPTURE ET IONISATION DE DISSOCIATION (FORMATION DE ∑ <sub>n</sub> C <sub>60-2n</sub> <sup>+</sup> ). ....	119
FIGURE 72 SPECTRE DE TEMPS DE VOL DES SEQUENCES EVAPORATIVES DU SYSTEME H <sup>+</sup> + C <sub>60</sub> A 60 KEV.....	120
FIGURE 73 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES σ <sub>e</sub> <sup>q</sup> DE FRAGMENTATION DE C <sub>60</sub> <sup>q+</sup> PAR EVAPORATION, EN FONCTION DE L'ENERGIE DE COLLISION ET DE LA CHARGE Q POUR LES PROJECTILES H <sub>n=1,2,3</sub> <sup>+</sup> / He <sup>+</sup> . ....	121

FIGURE 74 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES $\sigma_e^q$ DE FRAGMENTATION DE $C_{60}^{q+}$ PAR EVAPORATION, EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION ET DE LA CHARGE Q POUR LES PROJECTILES $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .....	123
FIGURE 75 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES $\sigma_e^q$ DE FRAGMENTATION DE $C_{60}^{q+}$ PAR EVAPORATION, EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE ET DE LA CHARGE Q POUR LES PROJECTILES $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .....	124
FIGURE 76 SPECTRE « A DEUX DIMENSIONS » DU SYSTEME $H^+ + C_{60}$ A 80 KEV.....	125
FIGURE 77 SPECTRES DE TEMPS DE VOL DES AGREGATS DE CARBONE $C_p^+$ CORRELES AUX FULLERENES $\sum_n C_{60-2n}^{(q-1)+}$ .....	126
FIGURE 78 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE FISSION ASYMETRIQUE TOTALE $\sigma_{fa}^q$ PAR PROJECTILES, EN FONCTION DE L'ENERGIE DE COLLISION.....	127
FIGURE 79 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE FISSION ASYMETRIQUE TOTALE $\sigma_{fa}^q$ , PAR ETAT DE CHARGE INITIALE Q, EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	129
FIGURE 80 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES DE FISSION ASYMETRIQUE TOTALE $\sigma_{fa}^q$ , PAR ETAT DE CHARGE INITIALE Q, EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	129
FIGURE 81 SPECTRES DE FRAGMENTATION DE L'ION $C_{60}^{4+}$ ( $H^+ \rightarrow C_{60}$ A 80 KEV).....	132
FIGURE 82 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES POUR L'EVAPORATION DIRECTE ET LA FISSION « SUPER » ASYMETRIQUE AUX ETATS DE CHARGE INITIAUX Q=3 ET 4 EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION.....	133
FIGURE 83 SECTIONS EFFICACES ABSOLUES POUR L'EVAPORATION DIRECTE ET LA FISSION « SUPER » ASYMETRIQUE AUX ETATS DE CHARGE INITIAUX Q=3 ET 4 EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	134
FIGURE 84 SPECTRE DE TEMPS DE VOL DE LA MULTIFRAGMENTATION DU SYSTEME $He^+ \rightarrow C_{60}$ A 100 KEV.....	136
FIGURE 85 SPECTRE DE TEMPS DE VOL INTEGRE SUR LES EVENEMENTS A 5 IONS CORRELES, POUR LE SYSTEME $He^+ \rightarrow C_{60}$ A 100 KEV. ....	136
FIGURE 86 SECTIONS EFFICACES DE MULTIFRAGMENTATION $\sigma_m$ EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	137
FIGURE 87 SECTIONS EFFICACES DE MULTIFRAGMENTATION $\sigma_m$ EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	139
FIGURE 88 SECTIONS EFFICACES DES PROCESSUS DE FRAGMENTATION DU $C_{60}$ POUR $H_{n=1,2,3}^+ / He^+$ .....	140
FIGURE 89 SECTIONS EFFICACES D'EVAPORATION $\sigma_e$ ET DE FISSION ASYMETRIQUE $\sigma_{fa}$ SOMMEES SUR L'ETAT DE CHARGE EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE ET DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	141
FIGURE 90 SECTIONS EFFICACES DES PROCESSUS DE FRAGMENTATION DU $C_{60}$ POUR $H^+$ PAR ETAT DE CHARGE.....	142
FIGURE 91 SECTIONS EFFICACES TOTALES DE COLLISION EN FONCTION DE L'ENERGIE DE COLLISION. ....	143
FIGURE 92 SECTIONS EFFICACES EXPERIMENTALES D'ECHANGE DE CHARGE ENTRE $He^{2+}$ ET $C_{60}$ [74] .....	146

FIGURE 93 COMPARAISON EXPERIENCE-THEORIE DES SECTIONS EFFICACES ABSOLUES D'ÉCHANGE DE CHARGE ENTRE $\text{He}^{2+}$ ET $\text{C}_{60}$ EN FONCTION DE L'ÉNERGIE DE COLLISION.	148
FIGURE 94 SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS EMIS A $35^\circ$ PAR LES COLLISIONS $\text{H}_n^+, \text{He}^+ \rightarrow \text{C}_{60}$ ..	153
FIGURE 95 ENERGIE LA PLUS PROBABLE DES DISTRIBUTIONS ELECTRONIQUES A $35^\circ$ EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	154
FIGURE 96 ENERGIE MOYENNE ET LARGEUR A MI-HAUTEUR DES DISTRIBUTIONS ELECTRONIQUES A $35^\circ$ EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	155
FIGURE 97 SECTION EFFICACE D'IONISATION A $35^\circ$ D'ANGLE D'ÉMISSION EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	156
FIGURE 98 STRUCTURE A 50 eV DES SPECTRES D'ELECTRONS A 100 ET 120 keV DU PROTON. .....	157
FIGURE 99 SPECTRES D'ELECTRONS EXPERIMENTAUX COMPARES AUX POSITIONS THEORIQUES DES PICS ECC ET BEA. ....	159
FIGURE 100 DEPENDANCE AUX HAUTES ENERGIES ELECTRONIQUES DE LA SECTION EFFICACE DOUBLEMENT DIFFERENTIELLE. ....	160
FIGURE 101 PENTE DES SPECTRES D'ELECTRONS A HAUTE ENERGIE EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION. ....	161
FIGURE 102 POTENTIELS EFFECTIFS VUS PAR UN ELECTRON AU VOISINAGE D'UN $\text{C}_{60}$ DANS LE CAS D'UN POTENTIEL CENTRAL. ....	164
FIGURE 103 COMPARAISON ENTRE L'EXPERIENCE ET LES CALCULS POUR L'ÉMISSION ELECTRONIQUE DU SYSTEME $\text{H}^+ - \text{C}_{60}$ A 100 keV. ....	165
FIGURE 104 SPECTRES D'ELECTRONS EN CORRELATION AVEC LES IONS DE RECUIL DANS LA COLLISION $\text{H}_3^+ - \text{C}_{60}$ . ....	166
FIGURE 105 SPECTRES ELECTRONIQUES ASSOCIES A L'IONISATION, L'ÉVAPORATION ET LA FISSION ASYMETRIQUE DE $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_{60}$ A 60 keV. ....	168
FIGURE 106 SPECTRES ELECTRONIQUES ASSOCIES A LA PRODUCTION DE $\text{C}_{60}^{q=1,2,3+}$ .....	169
FIGURE 107 SPECTRES D'ELECTRONS CORRELES A LA MULTIFRAGMENTATION. ....	170
FIGURE 108 COMPARAISON SPECTRES D'ELECTRONS EXPERIMENTAUX ET CALCUL QUANTIQUE MONTRANT LA DEPENDANCE DE L'ÉMISSION ELECTRONIQUE AVEC LE PARAMETRE D'IMPACT. ....	172
FIGURE 109 DECALAGE DU MAXIMUM DE L'ÉNERGIE INTERNE MOYENNE D'UN $\text{C}_{60}^+$ APRES COLLISION AVEC UN PROTON COMPAREE A L'ÉNERGIE DEPOSEE MOYENNE PAR UN PROTON DANS LE $\text{C}_{60}$ (CF. TEXTE). ....	174
FIGURE 110 SECTIONS EFFICACES DE MULTIFRAGMENTATION DU PROTON EN FONCTION DE L'ÉNERGIE INTERNE CALCULEE A PARTIR DE L'ÉNERGIE DEPOSEE MAXIMALE ET POUR DIFFERENTS ETATS DE CHARGE. ....	175
FIGURE 111 TAUX DE DISSOCIATION ASYMETRIQUE $\tau_{\text{DA}}$ (CF. TEXTE) EN FONCTION DE L'ÉNERGIE DEPOSEE. ....	179
FIGURE 112 ÉVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN FONCTION DE L'ÉNERGIE DEPOSEE. .....	180
FIGURE 113 DISTRIBUTIONS DE TAILLE POUR DIFFERENTES ENERGIES DEPOSEES ET PROJECTILES. .....	181
FIGURE 114 TAUX DE FISSION ASYMETRIQUE $\tau_{\text{fa/e}}^q$ EN FONCTION DE L'ÉTAT DE CHARGE ET DE L'ÉNERGIE DE COLLISION : PROPORTION DE FISSION ASYMETRIQUE DANS LA DESEXCITATION DES $\text{C}_{60}$ MULTICHARGES. ....	183
FIGURE 115 COMPARAISON DU TAUX DE FISSION ASYMETRIQUE $\tau_{\text{fa/e}}^q$ ENTRE DEUX EXPERIENCES. ....	184

FIGURE 116 TAUX DE FISSION ASYMETRIQUE COMPAREE A L'EVAPORATION $\tau_{fa/e}$ EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION ET DE L'ENERGIE DEPOSEE.....	186
FIGURE 117 TAILLE MOYENNE DES AGREGATS EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE MOYENNE. ....	188
FIGURE 118 ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DES FRAGMENTS EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE. ....	251
FIGURE 119 ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DES FRAGMENTS DE CARBONE $C_n^+$ (N=1-12).....	253
FIGURE 120 LOGARITHME DES MOMENTS D'ORDRE 3 ET 5 EN FONCTION DU LOGARITHME DU MOMENT D'ORDRE 2 POUR DIVERS SYSTEMES COLLISIONNELS ET DEUX METHODES DE TRAITEMENT.....	257
FIGURE 121 MASSE DU PLUS GROS FRAGMENT DE L'EVENEMENT DE CORRELATION EN FONCTION DU MOMENT NORMALISE D'ORDRE 2 (METHODE <i>CAMPI</i> ). ....	258
FIGURE 122 EVOLUTION DES RAPPORTS DE BRANCHEMENT DU $C_{60}^{3,4+}$ .....	262
FIGURE 123 EXEMPLES DE COURBES DE TEMPERATURE RELATIVE DU $C_{60}^{3+}$ (A DROITE) ET DU $C_{60}^{4+}$ (A GAUCHE) EN FONCTION DE LA VITESSE DE COLLISION (EN HAUT) ET DE L'ENERGIE DEPOSEE (EN BAS). ....	266
FIGURE 124 TEMPERATURE NORMALISEE DU $C_{60}^{3+}$ (EN HAUT) ET DU $C_{60}^{4+}$ (EN BAS) EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE MOYENNE. ....	267
FIGURE 125 DEFINITION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION D'UNE REACTION. ....	271
FIGURE 126 SECTIONS EFFICACES DE CAPTURE DE $H^+$ ET DE « STRIPPING » DE $H^0$ SUR C.....	279
FIGURE 127 SECTIONS EFFICACES DES REACTIONS POSSIBLES DE $He^0$ , $He^+$ , $He^{2+}$ SUR C. ....	279
FIGURE 128 FRACTION DE CHARGE $F^+$ DE $H^+$ EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DE LA CIBLE DE C ET POUR DES ENERGIES DE COLLISION ALLANT DE 10 A 130 KEV.....	280
FIGURE 129 FRACTIONS DE CHARGE DE $He^0$ , $He^+$ ET $He^{2+}$ POUR UN FAISCEAU INCIDENT DE $He^+$ A 130 KEV SUR DU C.....	281

# INDEX DES TABLEAUX

---

TABLEAU 1 CONSTANTES STRUCTURELLES DU $C_{60}$ [1] .....	17
TABLEAU 2 POTENTIELS D'IONISATION DU $C_{60}$ (EN eV).....	26
TABLEAU 3 VALEURS D'ENERGIES D'ACTIVATION (EN eV) POUR L'EVAPORATION D'UN $C_2^0$ A PARTIR D'UN $C_{60}^{q+}$ PARMIS LES PLUS RECENTES. ....	30
TABLEAU 4 ENERGIES DE DISSOCIATION (EN eV) DES $C_n^{q+}$ (Q=0-2, N=52-60) [22] .....	32
TABLEAU 5 LES DIFFERENTES EXPERIENCES REALISEES AU COURS DE CETTE THESE SUR LE $C_{60}$ . .....	83
TABLEAU 6 SECTIONS EFFICACES MOYENNES DE FORMATION DU $C_{60}^{2+}$ NON FRAGMENTE. ....	106
TABLEAU 7 ENERGIES ELECTRONIQUES MOYENNES, MAXIMALES ET LARGEURS DES SPECTRES D'ELECTRONS POUR DIFFERENTS MECANISMES COLLISIONNELS DANS LE SYSTEME $H_3^+ \rightarrow$ $C_{60}$ A 60 keV.....	171
TABLEAU 8 VALEURS DES EXPOSANTS CRITIQUES THEORIQUES $\tau$ ET $\sigma$ POUR DIFFERENTS PHENOMENES DE TRANSITION.....	259
TABLEAU 9 ENERGIES D'ACTIVATION RELATIVES.....	268
TABLEAU 10 COMBINAISONS DES ENERGIES D'ACTIVATION RELATIVES DU TABLEAU 9 DANS LE BUT DE VERIFIER LA COHERENCE DE NOS MESURES. ....	269
TABLEAU 11 ENERGIES D'ACTIVATION EXPERIMENTALES (Q=4) ET THEORIQUES (Q=3) (CF. TEXTE).....	270



# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. and Eklund, P.C. 1996 *Science of fullerenes and carbon nanotubes*: Academic Press).
- [2] Krätschmer, W. et al. 1990 *Nature* **347** 354-8
- [3] Smalley, R.E. 1992 *Accounts of Chemical Research* **25** 98-105
- [4] O'brien, S.C. et al. 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 220-30
- [5] Bethune, D.S. et al. 1990 *Chem. Phys. Letters* **174** 219-22
- [6] Luffer, D.R. and Schram, K.H. 1990 *Rapid Comm. in Mass Spectrometry* **4** 552-6
- [7] Wilson, L.J. 1999 *Electrochemical Society Interface* **8** 24-8
- [8] Wilson, L.J. et al. 1999 *Coordination chemistry reviews* **192** 199-207
- [9] Wang, Y., Tománek, D. and Ruoff, R.S. 1993 *Chem. Phys. Letters* **208** 79-85
- [10] Türker, L. and Erkoç, S. 2003 *J. of Molecular Structure (TheoChem)* **638** 37-40
- [11] Park, S., Srivastava, D. and Cho, K. 2001 *Nanotechnology* **12** 245-9
- [12] Johnson, R.D., Meijer, G. and Bethune, D.S. 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 8983-4
- [13] Tsuchida, H. et al. 1999 *J. Phys. B* **32** 5289-97
- [14] Lebrun, T. et al. 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3965-8
- [15] Lykke, K.R. 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1354-7
- [16] Raghavachari, K. and Binkley, J.S. 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2191-7
- [17] Diaz-Tendero, S. 2002, *Universidad Autonoma de Madrid: Madrid.* p. 129.
- [18] Scheier, P. et al. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2654-7
- [19] Xu, C.H. and Scuseria, G.E. 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 669-72
- [20] Serra, S., Sanguinetti, S. and Colombo, L. 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 2151-5
- [21] Marcos, P.A. et al. 1999 *Eur. Phys. J. D* **6** 221-33
- [22] Diaz-Tendero, S., Alcamí, M. and Martín, F.. 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5545-57
- [23] Diaz-Tendero, S., Martín, F.. and Alcamí, M. 2002 *J. Phys. Chem.* **106** 10782-9
- [24] Boese, A.D. and Scuseria, G.E. 1998 *Chem. Phys. Letters* **294** 233-6
- [25] Chen, L. et al. 1999 *Phys. Rev. A* **59** 2827-35
- [26] Scheier, P. et al. 1996 *Int. Review in Physical Chemistry* **15** 93-131
- [27] Chen, L. et al. 2001 *Phys. Rev. A* **64** 031201
- [28] Rentenier, A. et al. 2003 *J. Phys. B* in preparation
- [29] Martin, S. et al. 2002 *Phys. Rev. A* **66** 063201
- [30] Nakai, Y. et al., in *Proceedings 21 ICPEAC*, (Sendai (Japan), 1999), p. 686.
- [31] Chen, L. et al. 1999 *Physica Scripta* **T80** 209-11
- [32] Matt, S. et al. 1996 *Hyperfine Interactions* **99** 175-91
- [33] Scheier, P. et al. 1999 *Eur. Phys. J. D* **9** 91-4
- [34] Reinköster, A. et al. 2002 *J. Phys. B* **35** 4989-97
- [35] Demuro, R.L., Jelski, D.A. and George, T.F. 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 10603-5
- [36] Dünser, B., Scheier, P. and Märk, T.D. 1995 *Chem. Phys. Letters* **236** 271-6

- [37] Senn, G. et al. 1997 Hyperfine interactions **108** 95-105
- [38] Cederquist, H. et al. 2003 Phys. Rev. A **67** 062719
- [39] Tomita, S. et al. 2003 Phys. Rev. A **67** 063204
- [40] Seifert, G., Vietze, K. and Schmidt, R. 1996 J. Phys. B **29** 5183-92
- [41] Zhang, B.L. et al. 1993 Phys. Rev. B **48** 11381-4
- [42] Yoo, R.K., Ruscic, B. and Berkowitz, J. 1992 J. Chem. Phys. **96** 911-18
- [43] Steger, H. et al. 1992 Chem. Phys. Letters **194** 452-6
- [44] Javahery, G. et al. 1993 Chem. Phys. Letters **204** 467-72
- [45] Boltalina, O.V. et al. 2000 J. Am. Chem. Soc. **122** 9745 -9
- [46] Zimmerman, J.A. et al. 1991 J. Chem. Phys. **94** 3556-62
- [47] Bastug, T. et al. 1997 Phys. Rev. B **55** 5015-20
- [48] Yannouleas, C. and Landman, U. 1994 Chem. Phys. Letters **217** 175-85
- [49] Thumm, U. 1995 J. Phys. B **28** 91-101
- [50] Wörgötter, R. et al. 1994 J. Chem. Phys. **101** 8674-9
- [51] Afrosimov, V.V., Basalaev, A.A. and Panov, M.N. 1996 Technical Physics **41** 412-7
- [52] Afrosimov, V.V. et al. 1998 Technical Physics **43** 358-60
- [53] Matt, S. et al. 2001 Chem. Phys. Letters **348** 194-202
- [54] Reinköster, A. et al. 2001 Phys. Rev. A **64** 023201
- [55] Matt, S. et al. 1999 Chem. Phys. Letters **303** 379-86
- [56] Klots, C.E. 1991 Z. Phys. D **20** 105-9
- [57] Andersen, J.U., Bonderup, E. and Hansen, K. 2001 J. Chem. Phys. **114** 6518-25
- [58] Kolodney, E., Tsipinyuk, B. and Budrevich, A. 1995 J. Chem. Phys. **102** 9263-75
- [59] Deng, R. and Echt, O. 2002 Chem. Phys. Letters **353** 11-8
- [60] Matt, S. et al. 1999 European Mass Spectrometry **5** 477-84
- [61] Stanton, R.E. and Newton, M.D. 1988 J. Phys. Chem. **92** 2141-5
- [62] Tomita, S. et al. 2001 Phys. Rev. Lett. **87** 073401
- [63] Nakai, Y. et al. 2001 Phys. Rev. A **64** 043205
- [64] Hansen, K. and Echt, O. 1997 Phys. Rev. Lett. **78** 2337-40
- [65] Eckhoff, W.C. and Scuseria, G.E. 1993 Chem. Phys. Letters **216** 399-404
- [66] Opitz, J. et al. 2000 Phys. Rev. A **62** 022705
- [67] Wörgötter, R. et al. 1996 J. Chem. Phys. **104** 1225-31
- [68] Laskin, J. et al. 1998 Int. J. Mass Spectr. **177** L9-13
- [69] Barran, P.E. et al. 1997 Int. J. Mass Sp. and Ion Proc. **168** 127-33
- [70] Tsuchida, H. et al. 1998 J. Phys. B **31** 5383-91
- [71] Matt, S. et al. 1996 J. Chem. Phys. **105** 1880-96
- [72] Tarnowski, V. et al. 1998 J. Phys. B **31** 3043-8
- [73] Itoh, A. et al. 1999 J. Phys. B **32** 277-86
- [74] Afrosimov, V.V. et al. 1998 Fullerene Science and Technology **6** 393-403
- [75] Afrosimov, V.V. et al. 1998 Mol. Mat. **11** 125-30
- [76] Ruiz, L.F. et al. 2002 Int. J. Quantum Chemistry **86** 106-13
- [77] Politis, M.F. et al. 1998 Phys. Rev. A **58** 367-76
- [78] Puska, M.J. and Nieminen, R.M. 1993 Phys. Rev. A **47** 1181-6
- [79] Martins, J.L., Troullier, N. and Weaver, J.H. 1991 Chem. Phys. Letters **480** 457-60
- [80] Mcdaniel, W., Mitchell, J.B.A. and Rudd, M.E. 1993 *Atomic Collisions. Heavy particle projectiles*: Wiley).
- [81] Stolterfoht, N., *Excitation in energetic ion-atom collisions accompanied by electron emission*, in *Structure and collisions of ions and atoms*, Sellin, I.A., Editor. 1978, Springer-Verlag. p. 155-99.
- [82] Toburen, L.H. 1979 IEEE Transactions on Nuclear Science **NS-36** 1056-61
- [83] Toburen, L.H. and Wilson, W.E. 1972 Phys. Rev. A **5** 247-56
- [84] Rudd, M.E. and Jorgensen, T. 1963 Phys. Review **131** 666-75
- [85] Crooks, G.B. and Rudd, M.E. 1970 Phys. Rev. Lett. **25** 1599-601
- [86] Rudd, M.E. and Bolorizadeh, M.A., in Proceedings *14 ICPEAC*, (1985), North-Holland, Amsterdam, p. 528.

- [87] Rudd, M.E. and Macek, J.H., eds. *Mechanisms of electron production in ion-atom collisions*. Case Studies in Atomic Physics. Vol. 3. 1972, North-Holland. 47-136.
- [88] Macek, J.H., in Proceedings 13<sup>th</sup> ICPEAC, (Berlin, 1983), ed. Eichler, J., Hertel, I.V., and Stolterfoht, N., North-Holland, 1984, p. 317-30.
- [89] Duncan, M.M. and Menendez, M.G. 1976 Phys. Rev. A **13** 566-70
- [90] Yamazaki, Y. and Oda, N. 1984 Phys. Rev. Lett. **52** 29-32
- [91] Gross, M. and Guet, C. 1996 Phys. Rev. A **54** R2547-50
- [92] Plagne, L. and Guet, C. 1999 Phys. Rev. A **59** 4461-9
- [93] Bordenave-Montesquieu, A. et al. 2000 J. Phys. B **33** L357-65
- [94] Depaola, B.D. et al. 1995 J. Chem. Phys. **103** 10413-6
- [95] Brédy, R. et al. 2001 Physica Scripta **T92** 141-3
- [96] Olson, R.E. 1983 Phys. Rev. A **27** 1871-8
- [97] Meckbach, W. et al. 1986 Phys. Rev. Lett. **57** 1587-90
- [98] Rudd, M.E., Jorgensen, T. and Volz, D.J. 1966 Phys. Review **151** 28-31
- [99] Olson, R.E. et al. 1987 Phys. Rev. Lett. **59** 36-9
- [100] Bernardi, G.C. et al. 1989 Phys. Rev. A **40** 6863-72
- [101] Gay, T.J., Gealy, M.W. and Rudd, M.E. 1990 J. Phys. B **23** L823-8
- [102] Bernardi, G. et al. 1990 J. Phys. B **23** L829-30
- [103] Irby, V.D. et al. 1993 Phys. Rev. A **47** 2957-63
- [104] Moretto-Capelle, P. et al. 1996 J. Phys. B **29** 2007-20
- [105] Piancastelli, M.N. 1999 J. Electron Spectr. and Related Phenomena **100** 167-90
- [106] Liebsch, T. et al. 1996 J. Electron Spectr. and Related Phenomena **79** 419-22
- [107] Colavita, P. et al. 2001 Phys. Chem. Chem. Phys. **3** 4481-7
- [108] Venuti, M. et al. 1999 J. Chem. Phys. **111** 4589-97
- [109] Stolterfoht, N. 1994 J. Electron Spectr. and Related Phenomena **67** 309-39
- [110] Drexler, C.G. and Dubois, R.D. 1996 Phys. Rev. A **53** 1630-7
- [111] Krummacher, S. et al. 1993 Phys. Rev. B **48** 8424-9
- [112] Karvonen, J. et al. 1997 J. Chem. Phys. **106** 3466-72
- [113] Langereis, A. et al. 2001 Phys. Rev. A **63** 062725
- [114] Bertsch, G.F. et al. 1991 Phys. Rev. Lett. **67** 2690-3
- [115] Niemann, D. et al. 1998 NIM B **146** 70-5
- [116] Bréchnignac, C., *Alkali clusters*, in *Clusters of atoms and molecules. I*, Haberland, H., Editor. 1995, Springer. p. 255-87.
- [117] Calvayrac, F., Reinhard, P.G. and Suraud, E. 1999 Eur. Phys. J. D **9** 389-92
- [118] Schlipper, R. et al. 1998 Phys. Rev. Lett. **80** 1194-7
- [119] Aksela, S. et al. 1995 Phys. Rev. Lett. **75** 2112-5
- [120] Hertel, I.V. et al. 1992 Phys. Rev. Lett. **68** 784-7
- [121] Hunsche, S. et al. 1996 Phys. Rev. Lett. **77** 1966-9
- [122] Gordeev, Yu.S., Mikushkin, V.M. and Shnitov, V.V. 2000 Mol. Mat. **13** 1-12
- [123] Ali, R. et al. 1995 NIM B **96** 545-9
- [124] Rohmund, F. et al. 1996 J. Phys. B **29** 5143-61
- [125] Abrefah, J. et al. 1992 Applied Physics Letters **60** 1313-4
- [126] Mathews, C.K. et al. 1992 J. Phys. Chem. **96** 3566-8
- [127] Jaensch, R. and Kamke, W. 2000 Mol. Mat. **13** 163-72
- [128] Piacente, V. et al. 1995 J. Phys. Chem. **99** 14052-7
- [129] Larsson, M.O. et al. 1998 Int. J. Mass Spectr. **177** 51-62
- [130] Schwartz, S.H. et al. 2001 Phys. Rev. A **63** 013201
- [131] Cederquist, H. et al. 2000 Phys. Rev. A **61** 022712
- [132] Thumm, U. et al. 1997 Phys. Rev. A **56** 4799-806
- [133] Wiley, W.C. and McLaren, I.H. 1955 Rev. Sci. Instr. **26** 1150-7
- [134] Eland, J.H.D. 1993 Meas. Sci. Technol. **4** 1522-4
- [135] Deconihout, B. et al. 1996 Applied Surface Science **94/5** 422-7
- [136] Risley, J.S. 1972 Rev. Sci. Instr. **43** 95-103
- [137] Rudd, M.E. et al. 1992 Rev. Mod. Physics **64** 441-90

- [138] Moretto-Capelle, P., Bordenave-Montesquieu, D. and Bordenave-Montesquieu, A. 2000 J. Phys. B **33** L539-46
- [139] Shah, A.V. et al. 1983 J. Chem. Phys. **79** 1099-100
- [140] Mathur, D. et al. 1992 J. Phys. B **25** 2997-3008
- [141] Matsuo, T. et al. 1988 Chemical Phys. **121** 93-8
- [142] Moretto-Capelle, P., Bordenave-Montesquieu, D. and Bordenave-Montesquieu, A. 2000 J. Phys. B **33** L735-42
- [143] Rudd, M.E., Toburen, L.H. and Stolterfoht, N. 1976 Atomic Data and Nuclear Data Tables **18** 413-32
- [144] Rudd, M.E., Toburen, L.H. and Stolterfoht, N. 1979 Atomic Data and Nuclear Data Tables **23** 405-42
- [145] Rentenier, A. et al. 2003 J. Phys. B **36** 1585-602
- [146] Hohmann, H. et al. 1995 Z. Phys. D **33** 143-51
- [147] Muigg, D. et al. 1998 J. Chem. Phys. **108** 963-70
- [148] Itoh, A. et al. 1997 NIM B **129** 363-8
- [149] Bordenave-Montesquieu, D. et al. 2001 J. Phys. B **34** L137-46
- [150] Moretto-Capelle, P. et al. 2001 J. Phys. B **34** L611-6
- [151] Lindhard, J. and Winther, A. 1964 Mat. Fys. Medd. K Dan. Vidensk. Selsk. **34**
- [152] Puska, M.J. and Nieminen, R.M. 1983 Phys. Rev. B **27** 6121-8
- [153] Hadjar, O. et al. 2001 Phys. Rev. A **63** 033201
- [154] Schlathölder, T. et al. 1999 Phys. Rev. Lett. **82** 73-6
- [155] Schlathölder, T. et al. 1999 Int. J. Mass Spectr. **192** 245-57
- [156] Kunert, T. and Schmidt, R. 2001 Phys. Rev. Lett. **86** 5258-61
- [157] Lifshitz, C. 2000 Int. J. Mass Spectr. **198** 1-14
- [158] Paul, H. 2000 Internet address: <http://www.uni-linz.ac.at/fak/TNF/atomphys/STOPPING/welcome.htm>
- [159] Ziegler, J. and Biersack, J.P. 2003 Internet address: <http://www.srim.org/>
- [160] Ferrell, T.L. and Ritchie, R.H. 1977 Phys. Rev. B **16** 115-24
- [161] Itoh, A. and Tsuchida, H. 2002 NIM B **195** 216-23
- [162] Schiwietz, G., Grande, P.L. and De Azevedo, G.M. Internet address: <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>
- [163] Grande, P.L. and Schiwietz, G. 2002 NIM B **195** 55-63
- [164] Grande, P.L. and Schiwietz, G., in Proceedings 21 ICPEAC, (Sendai (Japan), 1999), American Institute of Physics, Vol. 500, p. 595-605.
- [165] Opitz, J. and Huber, B.A. 2001 Physica Scripta **165**-7
- [166] Arista, N.R. 2000 NIM B **164-5** 108-38
- [167] Ray, E. et al. 1992 NIM B **69** 133-41
- [168] Farizon, M. et al. 1992 Phys. Rev. A **45** 179-83
- [169] Eckardt, J.C. et al. 1978 J. Phys. C: Solid State Phys. **11** L851-5
- [170] Zarour, B. et al. 2000 J. Phys. B **33** L707-14
- [171] Walch, B. et al. 1994 Phys. Rev. Lett. **72** 1439-42
- [172] Dünser, B. et al. 1995 Phys. Rev. Lett. **74** 3364
- [173] Dubois, R.D. and Toburen, L.H. 1985 Phys. Rev. A **31** 3603-11
- [174] Reinköster, A. 2003 *communication privée*
- [175] Kidun, O. and Berakdar, J. 2002 Surface Science **510** 662-5
- [176] Kidun, O. and Berakdar, J. 2002 Physics of the solid state **44** 596-7
- [177] Wien, K. 1992 NIM B **65** 149-66
- [178] Wünsch, R. et al. 1998 NIM B **146** 82-7
- [179] Neugebauer, R. et al. 1999 NIM B **154** 325-9
- [180] Neugebauer, R. et al. 1999 Phys. Rev. B **59** 11113-6
- [181] Diaz-Tendero, S. et al., in Proceedings 23 ICPEAC, (Stockholm, 2003), ed. Schuch, R., p. We187.
- [182] Diaz-Tendero, S. et al. 2002 private communication
- [183] Martin, S. et al. 1998 Phys. Rev. A **57** 4518-21
- [184] Scheier, P. et al. 1998 Int. J. Mass Sp. and Ion Proc. **172** L1-6

- [185] Campbell, E.E.B., Raz, T. and Levine, R.D. 1996 Chem. Phys. Letters **253** 261-7
- [186] Pereira, J.A.M., Bitensky, I.S. and Da Silveira, E.F. 1998 Int. J. Mass Sp. and Ion Proc. **174** 179-91
- [187] Niemann, D. et al. 1998 Phys. Rev. Lett. **80** 3328-31
- [188] Rudd, M.E. 1981 IEEE Transactions on Nuclear Science **ns-28** 1135-8
- [189] Schiwietz, G. 1990 Phys. Rev. A **42** 296-306
- [190] Kim, S.G. and Tománek, D. 1994 Phys. Rev. Lett. **72** 2418-21
- [191] Gobet, F. et al. 2001 Phys. Rev. Lett. **87** 203401
- [192] Ouaskit, S. et al. 1994 Int. J. Mass Sp. and Ion Proc. **29** 141-6
- [193] Cheng, S. et al. 1996 Phys. Rev. A **54** 3182-94
- [194] Reinköster, A. et al. 2003 Radiation Physics and Chemistry **68** 263-7
- [195] Rentenier, A. et al. 2003 NIM B **205** 656-60
- [196] Caraby, C. 1997, Caen: Caen. p. 231.
- [197] Sampoll, G. et al. 1992 Phys. Rev. A **45** 2903-14
- [198] Schäfer, K. et al. 1991 Z. Phys. D **21** 137-43
- [199] Campi, X. 1986 J. Phys. A **19** L917-21
- [200] Bauer, W. 1988 Phys. Rev. C **38** 1297-303
- [201] Belkacem, M., Latora, V. and Bonasera, A. 1995 Phys. Rev. C **52** 271-85
- [202] Gobet, F. 2001, Université C. Bernard Lyon I: Lyon.
- [203] Gobet, F. et al. 2001 Phys. Rev. A **63** 033202
- [204] Stauffer, D. and Aharong, A. 1994 *Introduction to percolation theory*. revised 2<sup>nd</sup> edition ed: Taylor and Francis).
- [205] Farizon, B. et al. 1998 Phys. Rev. Lett. **81** 4108-11
- [206] Schmidt, M. et al. 2001 Phys. Rev. Lett. **87** 203402
- [207] Bauer, W. 2001 Nuclear Physics A **681** 441c-50c
- [208] Gross, D.H.E. 2001 Nuclear Physics A **681** 366c-73c
- [209] Bréchnignac, C. et al. 2002 Phys. Rev. Lett. **89** 203401
- [210] Bréchnignac, C. et al. 1996 Phys. Rev. Lett. **77** 251-4
- [211] Bréchnignac, C. et al. 1998 Phys. Rev. Lett. **81** 4612-15
- [212] Matt, S. et al. 1999 Int. J. Mass Spectr. **185/7** 813-23
- [213] Senn, G. et al. 1997 Chem. Phys. Letters **266** 276-82
- [214] Matt, S. et al. 1997 Int. J. Mass Sp. and Ion Proc. **167/8** 753-9